



# CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. A. BINZ, BERLIN

SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Die  
**Luftstickstoff-Industrie**

mit Berücksichtigung der chilenischen Industrie  
und des Kokereistickstoffs

Von

Dr.-Ing. Bruno Waeser

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Mit 145 Figuren im Text



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH  
1932

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1932  
Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1932  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1932

ISBN 978-3-662-34328-9      ISBN 978-3-662-34599-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-34599-3



## Vorwort.

Die 1. Auflage dieses Buches, deren Vorarbeiten bis in den November 1913 zurückgingen, kam Ende 1922 heraus. Sie hat eine so freundliche Aufnahme in der Fachwelt gefunden — eine englische Ausgabe hat *Fyleman* 1926 besorgt —, daß es mir eine Genugtuung ist, eine Neuauflage erscheinen lassen zu dürfen. Ich habe versucht, die früheren Irrtümer auszumerzen, die ihre Erklärung darin finden, daß mir die allgemeinen Verhältnisse Deutschlands und die Währungszerrüttung während der Jahre 1919—1922 größere Informationsreisen oder Beschaffung umfangreicher ausländischer Originale nicht gestatteteten. Die Pflicht, 8490 neue Veröffentlichungen (ab Herbst 1922!), Patente oder Handelsnotizen inhaltlich berücksichtigen zu müssen, nötigte mehr als je zur straffsten und kürzesten Textfassung, um den Gesamtumfang der heutigen Wirtschaftslage entsprechend tunlichst klein zu halten. Ich habe daher sehr vieles aus der 1. Auflage nicht übernommen oder zusammengestrichen, durchweg langatmige Zitate durch gedrängte Übersichten ersetzt, habe häufig gute Originalabbildungen sprechen lassen und geglaubt, auf die Beigabe besonderer Literatur- oder Patentregister verzichten zu sollen. Die Abkürzungen entsprechen im wesentlichen den Din-Normen bzw. dem Kurztitelverzeichnis technisch-wissenschaftlicher Zeitschriften. Das Schrifttum ist bis Anfang April 1932 voll berücksichtigt. Statistische Zahlen und einzelne wichtigste Arbeiten fanden bis Juli 1932 Aufnahme. Um der Sache willen habe ich die Ergebnisse eigener Untersuchungen rückhaltlos mitgeteilt und stets dann Kritik geübt, wenn mir eine solche der Weiterentwicklung zu nützen schien.

Ich habe im Laufe der Jahre so viel Erfreuliches über die Art meiner Darstellung gehört, daß ich auch dieses Mal auf Konstruktions- und Baustoff-Fragen, auf die wirtschaftliche Entwicklung sowie auf Rentabilitäts- und Absatzprobleme ausführlich genug eingegangen bin, um mein Buch auch für den Apparatebauer und den Kaufmann zu einem nützlichen Ratgeber werden zu lassen.

Auf der geschilderten Grundlage bemühte ich mich, gestützt auf die jahrelangen Erfahrungen meiner eigenen Betriebs- und Beratungstätigkeit, in neutraler und gewollt knapper Darstellung ein getreues Bild der wesentlichen Verfahren der heutigen Stickstoffindustrie zu zeichnen. Namhafte Firmen und hervorragende Fachleute des In- und Auslandes haben mich dabei in so ganz außergewöhnlichem Maße mit wertvollem Rat und neuestem Material unterstützt, daß mir leider der Raum verbietet, sie einzeln aufzuzählen.

Ich muß mich darauf beschränken, ihnen summarisch meinen herzlichsten Dank auszudrücken, in den ich mit Vergnügen auch den Verlag *Otto Spamer* einschließe. Ich betone gern, daß ich die in dieser wertvollen Hilfe liegende Anerkennung wohl zu schätzen weiß und weiter anstreben werde, das vorliegende Werk zu einer lebendigen Chronik und einem hoffentlich nützlichen Handbuch auszubauen. Für alle Mitteilungen oder Vorschläge und jede Kritik in dieser Richtung bin ich stets dankbar.

Strausberg b. Berlin, Juli 1932

Dr.-Ing. *Bruno Waeser*.

## Inhaltsübersicht

	Seite
Vorwort . . . . .	V
Inhaltsübersicht . . . . .	VII
I. Kurzer geschichtlicher Abriß der Entwicklung der Stickstoffindustrie im allgemeinen und der Luftstickstoffindustrie im besonderen . . . . .	1
II. Wirtschaftlich-technischer Überblick. Die Stickstoffindustrie der verschiedenen Länder . . . . .	4
1. Die Absatzgebiete der Stickstoffindustrie im allgemeinen . . . . .	4
2. Die Stickstoffindustrie Deutschlands . . . . .	5
a) Allgemeines . . . . .	5
b) Die Kalkstickstoffindustrie . . . . .	11
c) Die Ammoniaksynthese nach <i>Haber-Bosch</i> . . . . .	22
d) Salpetersäure aus Ammoniak, nach Lichtbogenverfahren und in Explosionsflammen . . . . .	31
e) Aluminiumnitrid- und Cyanidverfahren (ausgenommen Entcyanisierung von Gasen der Trockendestillation der Kohle) . . . . .	36
f) Kokerei und Nebenproduktstickstoff . . . . .	37
g) Koksofengas als Rohstoff der Ammoniaksynthese . . . . .	42
h) Die Ausnutzung weiterer Wasserstoffquellen. Die Kraftversorgung . . . . .	67
i) Die <i>Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.</i> , Berlin. Düngersorten und -preise. Düngewirksamkeit der verschiedenen Stickstoff-Formen. Misch- und Voldünger. Nährstoffverhältnis. Agrikulturehemische Fragen. Formgebung der Düngemittel. Marktlage. Preisentwicklung für technische Stickstoffprodukte. Zukunftsaussichten . . . . .	70
k) Die internationalen Abmachungen auf dem Stickstoffgebiet . . . . .	87
3. Die chilenische Salpeterindustrie und ihre wichtigsten Arbeitsmethoden . . . . .	92
4. Die Stickstoffindustrie der nordischen Staaten . . . . .	102
5. Die Stickstoffindustrie Frankreichs, Belgiens und der Niederlande . . . . .	108
6. Die Stickstoffindustrie Großbritanniens . . . . .	128
7. Die Stickstoffindustrie der Schweiz, Italiens und Spaniens . . . . .	139
8. Die Stickstoffindustrie in Polen, in der Tschechoslowakei, in Sowjetrußland und den Randstaaten . . . . .	145
9. Die Stickstoffindustrie in Österreich, Ungarn, Rumänien, Jugoslawien und sonstigen europäischen Staaten . . . . .	151
10. Die Stickstoffindustrie der Verein. Staaten von Nordamerika und Kanadas . . . . .	154
11. Die Stickstoffindustrie im sonstigen Nord- und Südamerika . . . . .	171
12. Die Stickstoffindustrie in Japan und im übrigen Asien . . . . .	172
13. Die Stickstoffindustrie in Afrika und Australien . . . . .	176
14. Die Weltstickstoffindustrie . . . . .	178

	Seite
III. Die technisch wichtigsten Verfahren der Stickstoffindustrie . . . . .	187
1. Kurzer Überblick über die Methoden der Nebenproduktindustrie . . . . .	187
2. Die Rohgase der Ammoniaksynthese . . . . .	203
3. Die Ammoniaksynthese . . . . .	249
a) Kurzer Abriß der theoretischen Grundlagen . . . . .	249
b) Die <i>Haber-Bosch</i> -Synthese . . . . .	259
c) Das <i>Claude</i> -Verfahren . . . . .	267
d) Das <i>Casale</i> -Verfahren . . . . .	275
e) Das <i>Fausser</i> -Verfahren . . . . .	280
f) Das <i>NEC</i> -Verfahren . . . . .	284
g) Das <i>Mont Cenis</i> -Verfahren . . . . .	287
h) Sonstige Methoden der katalytischen Drucksynthese des Ammoniaks . . . . .	291
i) Betriebsapparaturen und Betriebskontrollen . . . . .	298
k) Rentabilitätsvergleiche . . . . .	305
l) Einige Verwendungsgebiete für Ammoniakgas, Ammoniakwasser und flüssiges Ammoniak . . . . .	310
4. Die Kalkstickstoffindustrie (Calciumcyanamid) . . . . .	312
5. Die Nitrid- und Cyanidverfahren . . . . .	339
6. Die Gewinnung von Salpetersäure . . . . .	351
a) Kurzer Überblick über die Methoden der Salpeterzersetzung . . . . .	351
b) Die Lichtbogenverfahren; Salpetersäure in Explosionsflammen . . . . .	352
c) Die Ammoniakverbrennung . . . . .	359
d) Die Kondensation der Stickoxyde . . . . .	379
e) Konzentrierte Salpetersäure . . . . .	411
f) Gestehungskosten . . . . .	417
7. Die Salze des Ammoniaks bzw. der Stickstoffsäuren und sonstige Stickstoffverbindungen . . . . .	419
Alphabetisches Namenverzeichnis . . . . .	483
Alphabetisches Sachverzeichnis . . . . .	503

## I. Kurzer geschichtlicher Abriß der Entwicklung der Stickstoffindustrie im allgemeinen und der Luftstickstoffindustrie im besonderen.

Wir haben den weiten Weg, der die Arbeiten *Torricellis* (1643), *Otto von Guericke*s (um 1650) und *Lavoisiers* (1772) einerseits bzw. die ersten Kenntnisse über Feuerwerkerei oder Schwarzpulverherstellung (*Berthold Schwarz* um 1300) andererseits mit der heutigen Stickstoffindustrie verbindet, bereits in der I. Auflage vorliegenden Werkes (S. 1 ff.) in seinen Hauptphasen geschildert<sup>1</sup>. Mit der Entdeckung der Salpeterlager an der Westküste Südamerikas<sup>2</sup> verloren die alten Salpetergärten, Salpeterplantagen usw. rasch an Bedeutung. Dem Portugiesen *Negreiros* sind die südamerikanischen Vorkommen zuerst bekannt geworden; die erste Salpetersiederei entstand jedoch erst zwischen 1809 und 1810/12 auf Veranlassung des in Bolivien ansässigen Deutschen *Thaddäus Haenke*. Weitere wichtige Abschnitte werden durch die Namen *Mariano de Rivero* (1821), *Hect. Bacque* (1826), *Colonel North* (1871 u. folg. Jahre) sowie durch den sog. Salpeterkrieg (Pazifischer Krieg, guerra del pacifico, 1879—1884) zwischen Bolivien, Peru und Chile gekennzeichnet. Chilesalpeter diente zunächst zur Fabrikation von Salpetersäure und von Konversions- oder künstlichem ostindischen Salpeter (*Vorster & Grüneberg*, Staßfurt, benutzten 1863 Chlorkalium zur Umsetzung). In Anwendung der Lehren *Justus von Liebig*s (1840) nahm dann die Landwirtschaft seit den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts rasch steigende Mengen ab. Die, wie wir heute wissen, weitaus verfrühte Warnung, die *Crookes* auf der Jahresversammlung der *British Association for the Advancement of Science*, Bristol 1898, aussprach, gab den Anstoß, die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs verstärkt anzustreben. Ich (*Waeser*) darf mich darauf beschränken, einige Daten aus der Vorgeschichte<sup>3</sup> dieser Verfahren tabellarisch zusammenzufassen:

1704(1710) <i>Dippel</i> , <i>Diesbach</i> , Berlinerblau 1766 <i>Cavendish</i> , Wasserstoff um 1770 <i>Scheele</i> , Stickstoff 1771/1774 <i>Scheele</i> , <i>Priestley</i> , Sauerstoff 1774 <i>Priestley</i> , Reines Ammoniakgas 1776/1777 <i>Lavoisier</i> , Zusammensetzung der Luft, Sauerstoffgehalt der Sal- petersäure 1781 <i>Cavendish</i> , Stickoxyd in elektr. Funken 1782 <i>Scheele</i> , Blausäure	1782 <i>Bergman</i> prägt die Namen Sal- miakgeist und Ammoniak 1783 <i>Lavoisier</i> , Wasserdampferle- gung durch Eisen 1795 <i>Hildebrandt</i> , erster Versuch einer Ammoniaksynthese um 1800 <i>Fourcroy</i> (?), Verpuffung von Ammoniak mit Sauerstoff 1811 <i>Biot</i> , <i>Delaroche</i> , erster Versuch einer Ammoniaksynthese unter Druck
---	---

<sup>1</sup> Vgl. *E. O. v. Lippmann*, Chem.-Ztg. 1922, S. 25, 50, 55.

<sup>2</sup> *A. Binz*, Chem. Industrie und Volksernährung (Berlin 1913), Festrede i. d. Handelshochschule Berlin am 2. Nov. 1912; *Leimbach* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 469—489.

<sup>3</sup> Vgl. *E. v. Meyer*, Geschichte der Chemie. Leipzig 1914; *W. Moldenhauer*. Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920; *A. Mittasch*, Naturwiss. Mh. 1925, S. 205 (*Ullmann's* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 419/420); *Lepsius*, Wirtschaftsheft 1 der Frankf. Ztg., S. 5; *T. P. Hilditch*, Catalytic processes in applied chemistry. New York 1929 (Deutsche Übersetzung von *Naujoks*, Leipzig 1932: „Die Katalyse i. d. angew. Chemie“); *L. Maugé*, Les industries de l'azote, Paris 1929; *Speter*, Chem.-Ztg. 1931, S. 914/15; *Mittasch-Theis*, Von *Davy* usw. bis *Deacon*, Berlin 1932.

- |  |   |
|--|---|
| 1815 <i>Gay-Lussac</i> , Cyan  | 1877 <i>Cailletet, Pictet</i> , Luftverflüssigung   |
| 1823 <i>Döbereiner</i> , erster Versuch einer katalytischen Ammoniaksynthese           | 1878 <i>G. Meyer</i> , Calciumcyanamid  |
| 1824 <i>Mackenzie</i> , Ammoniakverbrennung über Manganoxyden                          | 1884 <i>Ramsay, Young</i> , Ammoniakzersetzung mit Eisen ist unvollständig                              |
| 1828 <i>Desfosses</i> , Cyanidsynthese   | 1892 <i>Moissan, Willson</i> , Carbid im Elektroofen  |
| 1829 <i>Wöhler</i> , Zuschlag von Kieselsäure bei der Phosphatreduktion                | 1895 <i>Frank, Caro</i> , erste Versuche über Carbidazotierung  |
| 1832 Briefwechsel <i>Wöhler/Liebig</i> über Cyanamid                                   | 1895 <i>Linde</i> , technische Luftverflüssigung  |
| 1838 <i>Kuhlmann</i> , Ammoniakverbrennung über Platin                                 | 1901 <i>Le Chatelier</i> , Versuche über Bildung von Ammoniak durch Explosion oder Katalyse             |
| 1838 <i>Bineau</i> , Cyanamid  | 1901 <i>Ostwald</i> , erste größere Versuche über katalytische Ammoniakverbrennung mit Hilfe von Platin |
| 1839 <i>Thompson</i> , erster Versuch zur praktischen Durchführung der Cyanidsynthese  | 1901/02 <i>Bradley, Lovejoy</i> , erste technische Arbeiten über Flammenbogensynthese der Salpetersäure |
| 1851 <i>Cloëz, Cannizzaro</i> , Cyanamid   | 1902 <i>Linde</i> , Rektifikation flüssiger Luft  |
| 1855/56 <i>Schönbein, Liebig</i> , Eisenoxydkatalysatoren für Ammoniakoxydation        | 1904 <i>Perman</i> , katalytische Ammoniakzersetzung und spurenhafte Ammoniakbildung                    |
| 1856 <i>Firmin</i> , erstes Patent über Ammoniakbildung                                | 1904 <i>Haber, van Oordt</i> , thermisches Ammoniakgleichgewicht bei gewöhnlichem Druck                 |
| 1859 <i>Lefèvre</i> , erstes Patent über Salpetersäuresynthese in elektrischen Flammen | 1906 <i>Nernst, Jost</i> , katalytische Ammoniakbildung bei Drucken bis zu 75 at.                       |
| 1862 <i>Wöhler</i> , Calciumcarbid   |   |
| 1862 <i>Briegleb, Geuther</i> , Aluminiumnitrid  |   |
| 1865/1881 <i>Tellier</i> , Patente über Ammoniakbildung an Eisen                       |   |
| 1871 <i>Tessié du Motay</i> , Ammoniak aus Titanitrid und Wasserstoff                  |   |

Gestützt auf diese Grundlagen und umfangreiche Vorarbeiten konnten 1905 die erste Luftsalpetersäureanlage nach *Birkeland-Eyde*, das erste Kalkstickstoffwerk nach *Frank-Caro* und der erste *Polzenius*-Kalkstickstoff-Ofen in Betrieb gesetzt werden. 1908 wurde zuerst Ammoniak nach dem *Ostwald*-Verfahren im großen zu Salpetersäure verbrannt, und ab 1911 kann man vom praktischen Erfolg der Ammoniaksynthese nach *Haber-Bosch* sprechen.

Der Salmiak war schon den Ägyptern und auch das Ammoncarbonat bereits den Alten und den Alchemisten bekannt<sup>1</sup>. Die bedeutungsvollsten Daten aus der Geschichte der Nebenproduktengewinnung bei der Steinkohlenvergasung sind:

Leuchtgasherstellung: *Minkeles* 1784, *Pickel* 1786, *Murdoch* 1792.

Teer aus den Abgasen der Steinkohlenmeiler: 1675, *Dunndonald* 1781.

Verwendung von Steinkohlenkoks in Hochöfen: England 1735, Rheinland-Westfalen 1790, Anblasen des ersten oberschlesischen Kokshochofens am 21. Sept. 1796, erster Kokshochofen an der Saar 1840, erster Kokshochofen im Ruhrrevier 1848.

Destillationskokerei ohne und mit Erfassung der Nebenprodukte: erste Anfänge bei *Dudweiler*<sup>2</sup> im Saargebiet; *Utsch*<sup>3</sup> 1780; 1789 Koksmailer bei Witten; *Coalbrook-*

<sup>1</sup> *von Lippmann*, Chem.-Ztg. 1905, S. 1215; 1919, S. 117, 186.

<sup>2</sup> *Goethe* im 10. Buch von „Dichtung und Wahrheit“.

<sup>3</sup> *Koppers-Mitt.* 1924, Heft 3, S. 69ff.; *Peischer*, Jubil.-Ausgabe Nr. 2 der Dtsch. Bergwerks-Ztg. vom 25. Aug. 1924.

*vale Iron Works* um 1800; 1816 Schacht Josina bei Essen; Feld- bzw. Schaumburger Öfen; 1832 Aufsicht durch die Bergbehörden; 1842 Neubaubeschränkungen bzw. -verbote; erste geschlossene Öfen — Back-, Herd-, Rund- oder Bienenkorböfen — Newcastle 1763; „Berliner“ Ofen im Ruhrgebiet um 1830; „Burgundische“ oder „Glasgower“ Öfen an der Saar um 1832; Öfen von *Appolt* 1855, *Coppée* 1861 und *Otto* 1867; Kühlung und Waschung der Gase, *Knab* 1856; gleichzeitige Gewinnung von Hüttenkoks und entteertem Gas durch *Carvés* 1856 und ab 1866; *Hüssner* 1881.

Es folgten die Ofentypen von *Otto*, *Semet-Solvay*, *Otto-Hoffmann*, *Brunck*, *Koppers* usw., die der Nebenproduktkokerei ihr heutiges Gepräge gaben.

*Dewar*<sup>1</sup> hat zuerst Kohlenwasserstoffe aus den Gasen der Trockendestillation von Steinkohle ausgefroren und ist dadurch mit *d'Arsonval*<sup>2</sup> zum Vorläufer der Verfahren *Linde* (*Bronn*) bzw. *Claude* zur Wasserstoffgewinnung<sup>3</sup> aus solchen Gasen geworden. Die Luftverflüssigung (*Cailletet*, *Pictet*, 1877) ist von *Linde* (1895) und *Claude* (1900) industrialisiert worden. Die Eisen-Wasserdampf-Verfahren gehen auf *Lavoisiers* klassische Versuche (1783) zurück. Auch die Wasserelektrolyse hat in den Beobachtungen von *Deimann*, *van Troostwyk* (1789), *Nicholson*, *Carlisle* und *Simon* alte Vorgänger. Berichte über die katalytische Umsetzung von Wassergas und -dampf finden sich bereits<sup>4</sup> bei *Hembert*, *Henry*, *Read* (1885) sowie bei *Mond* und *Langer* (1888).

Die Entwicklung der Stickstoffindustrie ist ein recht wesentliches Kapitel aus der Kulturgeschichte der Menschheit. Der lange Weg vom griechischen Feuer bis zur modernsten Ammoniakfabrik weiß uns ebenso vieles von der heimlichsten Poesie und der verschwiegensten Romantik unserer chemischen Wissenschaft zu erzählen, wie der ewigkeitsgebundene Stickstoffkreislauf, der sich täglich und stündlich vor unseren Augen erneuert. Das ferne Ziel wird sichtbar, wenn wir den apparativen Aufwand, den wir Menschen notwendig haben, um den Stickstoff binden zu können, mit dem vergleichen, was sich in den Wurzelknöllchen vieler Pflanzen nach unverrückbaren Schöpfungsgesetzen scheinbar mühelos abspielt.

<sup>1</sup> *H. S. Taylor*, *Industrial Hydrogen*, New York 1921. S. 100.

<sup>2</sup> Vortrag *Claude*, 3. März 1930 in Berlin; *Z. angew. Chem.* **43** (1930), 417.

<sup>3</sup> *Bronn*, *Jb. Brennkrafttechn. Ges.* **9** (1928).

<sup>4</sup> *Taylor*, a. a. O. S. 64.

## II. Wirtschaftlich-technischer Überblick. Die Stickstoffindustrie der verschiedenen Länder.

### 1. Die Absatzgebiete der Stickstoffindustrie im allgemeinen<sup>1</sup>.

Die *British Sulphate of Ammonia Federation* und andere Autoren schätzen den Weltverbrauch an gebundenem Stickstoff (t N) wie folgt:

Düngerjahr <sup>2</sup> (1. Juli bis 30. Juni)	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Gesamtverbrauch	1 149 800	1 268 500	1 312 700	1 642 327	1 872 080	1 950 797	1 621 305
Davon für							
Landwirtschaft	1 020 000	1 117 000	1 200 000	1 490 000	1 684 000	1 750 000	1 455 000
Industrie . .	129 800	151 500	112 700	152 327	188 080	200 797	166 305

Im Mittel der Jahre 1923—1931 hat die Landwirtschaft rund 89 Proz. des gesamten Stickstoffabsatzes aufgenommen<sup>3</sup>. Unter Zugrundelegung einiger Veröffentlichungen von *Lepsius*<sup>4</sup> und von *Berr*<sup>5</sup> sowie der Monographie<sup>6</sup> „Die chemische Industrie“, welche 1926 seitens der Fachgruppe Chemie des *Reichsverbandes der deutschen Industrie* für das Komitee B des vorbereitenden Ausschusses der internationalen Wirtschaftskonferenz des Völkerbundes ausgearbeitet wurde, kann man sich ein Bild von der heutigen Sprengstoff- und Teerfarbenproduktion der Erde machen. An flüssigem Ammoniak entfielen 1929 allein auf die USA rund 13 000 t. Trotz der von *Grossmann-Weicksel*<sup>7</sup> aus amerikanischen Quellen entlehnten gegenteiligen Angabe ist der eigentliche Ammoniakverbrauch der Sodaindustrie unbeträchtlich<sup>8</sup>. Beachtlicher ist der Verkauf von Salmiak an die Metall- und Trockenelementindustrie, auf den etwa 12 000 Jahrestonnen N entfallen dürften. Die Mengen Stickstoff, die in Form von NaNO<sub>2</sub>, Cyanalkali oder Eisencyanalkali, Barium- oder Stron-

<sup>1</sup> Allgemein vergleiche *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 14. Aufl., Berlin-Leipzig 1931, S. 736ff. (vgl. aber auch ebenda S. 35—42, 137/38, 206—210, 391ff., 596ff., 653ff.).

<sup>2</sup> Mir (*Waeser*) scheint Düngerjahr logisch richtiger als Düngejahr, denn Düngemittel sind zwar Mittel zum Düngen, aber Düngerjahre sollen Wirtschaftsabschnitte sein.

<sup>3</sup> Guter Gesamtüberblick in den Einzelkapiteln von *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II. Berlin 1931.

<sup>4</sup> Vgl. Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 9.

<sup>5</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Juni 1930, S. 487.

<sup>6</sup> A. a. O. S. 25; vgl. ferner Chem. Ind. **1932**, S. 136.

<sup>7</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 189.

<sup>8</sup> Vgl. *Kirchner*, Die Sodafabrikation nach dem *Solvay*-Verfahren, Leipzig 1930, S. 197; *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 11/12.



tiumnitrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Industrieharnstoff, technischer Salpetersäure usw. auf dem Markte sind, spielen im ganzen eine geringe Rolle. Ähnliches gilt auch für die Verwendung von gereinigtem Ammonsulfat, Ammoniakwasser bzw. Salmiakgeist in den Kunstseide- und Textilfabriken, den Bleichereien und Haushaltungen. Alles in allem dürfte sich ungefähr nachstehende Verteilung des Stickstoff-Weltabsatzes ergeben:

Düngemittelerzeugung . . . . .	89 Proz.
Sprengstoffindustrie . . . . .	6,5 „
Farbenindustrie . . . . .	0,8 „
Kältetechnik und flüssiges Ammoniak . . . . .	1,5 „
Sonstige Abnehmer . . . . .	2,2 „

Allein bezogen auf die Ammoniakindustrie macht der landwirtschaftliche Absatz etwa 87 Proz. aus.

## 2. Die Stickstoffindustrie Deutschlands.

### a) Allgemeines<sup>1</sup>.

Nach den Zahlen in der 1. Auflage vorliegenden Werkes (S. 13ff.) und im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie<sup>2</sup>“ betrug die deutsche Eigenerzeugung an gebundenem Stickstoff 1913 rund 118900 t N, die Chilesalpeterimport 746800 t = 116000 t N und der Gesamtverbrauch<sup>3</sup> 226050 t (185000 t N für die Landwirtschaft, 41050 t N für die Industrie). Der Ausbruch des Weltkrieges (August 1914) änderte die Verhältnisse von Grund aus. Die Chilesalpeterimport hörte auf, der Bedarf der Sprengstoffindustrie vervielfachte sich, 180000 t N, die 1913 in Form von Futtermitteln<sup>4</sup> aus dem Auslande bezogen worden waren, fielen weg, die Viehhaltung und damit die Stallmistversorgung gestaltete sich im Laufe der Zeit rasch ungünstiger, und zum Überfluß wirkten sich die zunehmenden Schwierigkeiten der Kohlenversorgung nachteilig auf das Aufbringen an Nebenproduktstickstoff aus Kokereien bzw. Gasanstalten aus. Die am 26. September 1914 gegründete *Kriegschemikalien-AG.*<sup>5</sup> beschlagnahmte zunächst die in Deutschland erfaßbaren Salpeterreserven (etwa 100000 t Chile- neben 25000 t Norgesalpeter); außerdem mögen an 100000 t Ammonsulfat vorhanden gewesen sein; weitere 32000 t Salpeter kamen aus Antwerpen, Ostende, Gent und Brügge nach Deutschland. Den vereinten Anstrengungen der chemischen Industrie, der *Kriegschemikalien-AG.*, der *Kriegsrohstoffabteilung* sowie des *Waffen- und Munitionsbeschaffungsamtes (Wumba)* gelang es in der Folge, die Stickstoffversorgung Deutschlands bis zu einem gewissen Grade zu sichern (Bewirt-

<sup>1</sup> Vgl. die Statistiken in den Abschnitten II 2 k bzw. II 14 und *Waeser*, Chem.-Ztg. 1932, S. 4, 45, 65, 308.

<sup>2</sup> Berlin 1930, S. 38, 136—142 (*Bueb*), 143—199 (*Bueb, Warmbold*), 200—204 (*Stickstoffsyndikat G. m. b. H.*), 205—211 (*Caro*).

<sup>3</sup> 50000 t Kalkstickstoff = 9800 t N, etwa 1550 t synthet. Ammonsulfat = 750 t N und 35000 t Norgesalpeter = 4500 t N; Norgesalpeterimport 38400 t, Ausfuhr 1000 t.

<sup>4</sup> *Z. angew. Chem.* 1919, II, S. 437.

<sup>5</sup> *Ungewitter*, Ausgewählte Kapitel aus der chem.-industriellen Wirtschaftspolitik 1877—1927, Berlin 1927, S. 336.

schaftungsmaßnahmen, Neubau von Fabriken für Erzeugung von Kalkstickstoff, synthetisches Ammoniak und Salpetersäure). Die Tätigkeit der *Kriegschemikalien AG.* beschränkte sich anfänglich auf die Herstellung von Kunstsalpeter ( $\text{NaNO}_3$ ) aus verdünnter Salpetersäure; um 1915 nahm sie die Gewinnung von konz. Salpetersäure aus  $\text{NH}_3$  und ab 1916 die Fabrikation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  unmittelbar aus der verdünnten Säure auf. Daneben wurde  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auch aus Abfallsalpetersäure bzw. Kalksalpeter und  $\text{KNO}_3$  direkt aus synthetischer Säure erzielt. Die *Kriegschemikalien-AG.* konnte schließlich nicht nur Österreich-Ungarn recht nennenswerte Mengen  $\text{NaNO}_3$  überlassen, sondern zeitweise auch der deutschen Landwirtschaft Kaliammonsalpeter zuweisen. Die Verteilung der stickstoffhaltigen Chemikalien an die zahlreichen Abnehmer der Privatindustrie (8 Verbrauchergruppen: Analyse, Edelmetalle, Chemigraphie, Metallbehandlung, seltene Erden, Wismutsalze, organische Farbstoffe, Verschiedenes) war nicht einfach. Nach Ende des Weltkrieges lag der *Kriegschemikalien-AG.* die Verwertung der Restbestände ob. Den Kunstsalpeter erhielt die Landwirtschaft direkt, während das auch für Düngungszwecke bestimmte Ammonnitrat zunächst mit geeigneten Stoffen (z. B. Knochenmehl) vermischt und der Kalksalpeter sogar erst in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  übergeführt wurde.

Nach Angaben der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung*, der *Nitrum AG.*, der Jahrbücher des *Internationalen Landwirtschafts-Institutes* in Rom, der *Annuaire Lambert*, der Statistischen Jahrbücher für das Deutsche Reich, des Enquete-Berichtes „Die deutsche chemische Industrie“<sup>1</sup> und nach einigen von *C. Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*<sup>2</sup> veröffentlichten Zahlen produzierte Deutschland 1913—1919:

Erzeugung in t N

Jahr	Nebenprodukt= $\text{NH}_3$	Kalkstickstoff	Synth. $\text{NH}_3$ in Oppau/Leuna	Lichtbogen= $\text{HNO}_3$ <sup>3</sup>
1913	108350	9800	750	—
1914	94680	13200	5855	—
1915	69280	14700	12200	—
1916	68220	34000	51000	—
1917	56470	36600	75000	—
1918	53810	35600	?	—
1919	55005	43200	63000	870

*Bueb* und *Warmbold*<sup>4</sup> geben die Kapazität der Anlage Oppau bei Kriegsende zu 50000 Jahrestonnen N an, während die *Leunawerke* noch vor Eintritt des Waffenstillstandes durchschnittlich 250 Tagestonnen  $\text{NH}_3$  leisteten. Es ist höchst bewundernswert, daß es der deutschen Industrie während des

<sup>1</sup> Berlin 1930, S. 154/56.

<sup>2</sup> 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 413.

<sup>3</sup> Entspricht nicht ganz den Tatsachen, weil das Werk Zschornowitz zwischen 1915 bis 1917 eine Zeitlang in Betrieb gewesen ist, und weil auch Rhina während des Weltkrieges gearbeitet hat.

<sup>4</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 149.

Weltkrieges gelang, den riesigen Abrufen der Sprengstoffabriken<sup>1</sup> nachkommen und noch erhebliche Mengen Düngestickstoff liefern zu können. Gegenüber 185000 t N<sup>2</sup> im Düngerjahr 1913/14 konnten der deutschen Landwirtschaft 1914/15 rd. 98000 t, 1915/16 rd. 73000 t, 1916/17 rd. 80000 t, 1917/18 etwa 92000 t und 1918/19 ungefähr 115000 t N zur Verfügung gestellt werden. Der deutsche Dünge-N-Verbrauch entwickelte sich (in t N) wie folgt: 1919/20 = 159000, 1920/21 = 212000, 1921/22 = 300000, 1922/23 = 288000, 1923/24 = 255000, 1924/25 = 340000, 1925/26 = 330000, 1926/27 = 400000, 1927/28 = 390000, 1928/29 = 430000, 1929/30 = 415000, 1930/31 = 345000, 1931/32 etwa 313—318000 (1930/32 ohne Chilesalpeter). Der Chilesalpeter ist 1924/25 mit etwa 1000 t N, 1925/26 mit etwa 3000 t N, 1926/27 mit etwa 2000 t N, 1927/28 mit etwa 7500 t N, 1928/29 mit etwa 15500 t N, 1929/30 mit etwa 16200 t N und 1930/31 mit etwa 12000 t N beteiligt; auf 1931/32 dürften ungefähr 7000 t N entfallen.

Im deutschen Außenhandel<sup>3</sup> spielten vor 1914 nur Chilesalpeter und Ammonsulfat eine erheblichere Rolle:

Jahr	Einfuhr in t		Ausfuhr in t	
	Chilesalpeter	Ammonsulfat	Chilesalpeter	Ammonsulfat
1910	749945	31400	27024	93069
1913	774318	34627	27507	75868

Der Einfuhrüberschuß an Kalksalpeter erreichte 1913 48100 t und der an Ammoncarbonat 547 t; in sonstigen wichtigen Stickstoffprodukten war die deutsche Bilanz mit z. T. beträchtlichen Mengen aktiv: Salmiakgeist (1911) = 820 t, Salmiak (1911) = 4500 t, Ammonnitrat (1912) = 470 t, Cyanalkalien (1913) = 6600 t, Ferrocyanalkalien (1913) = 2300 t, Kaliumnitrat (1913) = 15660 t. Die Ammonsulfatausfuhr hob sich nach Beendigung des Weltkrieges beträchtlich, während die Einfuhr (1925 z. B. 321 t) zur Bedeutungslosigkeit herabsank. Der Export betrug z. B. 1920 = 26094 t, 1922 = 13670 t, 1923 = 119205 t, 1924 = 104355 t, 1925 = 344380 t, 1926 = 464065 t, 1927 = 669881 t. Der Vergleich der Ein- und Ausfuhrziffern ergibt für Chilesalpeter kein einheitliches Bild, weil der synthetische Natronsalpeter unter die gleiche Tarifnummer fällt:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1927	26553 t	60277 t	1929	130381 t	69411 t
1928	113769 t	34422 t			

<sup>1</sup> Ost, Chem. Technol., 15. Aufl., Leipzig 1926, S. 227: Deutschland hat in jedem Kriegsmonat etwa 20 Milliarden Zündhütchen und 20 Millionen Sprengkapseln mit insgesamt 50 t Knallquecksilber verbraucht.

<sup>2</sup> Niederschriften der Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium (z. B. 13. Mai 1931, S. 6).

<sup>3</sup> Lang, Die chemische Industrie im deutschen Außenhandel, im besonderen das Stickstoffproblem; 1931.

Die nächste Tabelle zeigt einige wichtige deutsche Exportziffern für 1928/29 und die übernächste den deutschen Außenhandel 1930 sowie 1931:

	Ausfuhr 1928	Ausfuhr 1929		Ausfuhr 1928	Ausfuhr 1929
Ammoniakwasser,			Phosphorsäure-		
Salmiakgeist . . .	4954,5 t	4974,4 t	salze (z. B.		
Salpetersäure . . .	31 115,3 t	29 112,8 t	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,		
Kohlensaures Ammo-			Ammonphos-		
niak . . . . .	3293,3 t	2880,0 t	phate usw.) .	46 498,0 t	50 831,2 t
Ammonnitrat . . .	12 715,7 t	14 070,7 t	Ammonsulfat .	837 257,2 t	726 813,9 t
Natriumnitrat . . .	34 421,6 t	69 411,2 t	Kalkstickstoff .	363,5 t	1 264,4 t <sup>1</sup>
Kaliumnitrat . . .	23 161,5 t	28 534,6 t	Kalksalpeter,		
Bariumnitrat . . .	1 100,4 t	1 008,9 t	Harnstoff usw.	395 586,3 t	494 336,8 t
Kali- und Natron-			Nitrite . . . .	2 932,1 t	2 900,6 t
blutlaugensalze . .	652,3 t	820,3 t	Salmiak . . . .	35 580,6 t	23 636,9 t
Cyanalkalien . . . .	4 167,5 t	4 077,5 t			

Markenbezeichnung	Einfuhr in t		Ausfuhr in t		Haupt-Empfangsländer
	1930	1931	1930	1931	
Ammoniakwasser,					
Salmiakgeist . . .	509,3	613,1	5 457,4	2 091,7	Niederl., Tschechosl.
Salpetersäure . . .	868,3	710,0	23 269,3	12 236,5	Italien, Niederl., Bel-
					gien, Schweden
Kohlensaures Ammo-					
niak . . . . .	120,8	27,3	2 419,9	2 623,7	Niederl., Japan, Ita-
					lien, Brit.-Indien
Ammonnitrat . . . .	420,0	289,3	9 712,0	7 262,3	Belgien, Brasilien,
					Philippinen
Natriumnitrat . . . .	79 743,2	72 091,3	65 196,3	51 894,6	UdSSR, Japan, Gr.-
	(Chile	(Chile			Britannien, Öster-
	79 643,8)	71 872,2)			reich, Saargebiet
Kaliumnitrat . . . .	67,4	11,8	26 000,2	36 247,3	Frankr., Belgien,
					USA, Italien.
Bariumnitrat . . . .	—	—	865,9	675,0	USA
Kali- und Natronblut-					
laugensalze . . . .	21,2	4,3	550,0	358,7	Japan, Belgien, Groß-
Cyanalkalien . . . .	71,7	140,1	3 652,2	5 019,4	britannien, UdSSR
					USA, Spanien, Ita-
					lien, UdSSR,
					Niederl.
Phosphorsäuresalze					
(z. B. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,					
Ammonphosphate					
usw.) . . . . .	217,4	108,2	36 474,8	23 889,7	UdSSR, USA, Japan,
					Philippinen

<sup>1</sup> Einfuhr 21 400 t.

Markenbezeichnung	Einfuhr in t		Ausfuhr in t		Haupt-Empfangsländer
	1930	1931	1930	1931	
Ammonsulfat . . . . .	44760,8 (Poln. Oberschl. 23783,4)	53871,6 (Belgien 20743,7)	463682,9	664930,0	Japan, China, Frankreich, Dänemark, Belgien, Niederl., Niederl.-Indien, Philippinen, Span.
Kalkstickstoff . . . . .	76,8	29,8	6353,0	378,8	Saargebiet, Frankreich, Italien
Kalksalpeter, Harnstoff usw. . . . .	12927,9 (Norweg. 11650,1)	1361,1 <sup>1</sup>	308982,3	170011,1	USA, Polen, Dänemark, Ägypten, Niederl.
Nitrite . . . . .	—	19,6	2305,1	2738,5	Großbrit., Italien, Frankreich, Niederl., Japan
Salmiak . . . . .	110,2	81,9	21632,9	22799,2	Belgien, Frankreich, Niederlande, Großbritannien

Der Stickstoffinhalt der deutschen Ausfuhr hat 1928 schätzungsweise 320 000 (davon 25 000 t Industriestickstoff), 1929 etwa 280 000 (25 000) und 1930 bzw. 1931 ungefähr je 190 000 (20 000) t N betragen<sup>2</sup>. *Rötgers Zahlen*<sup>3</sup> beziehen sich auf Düngerjahre: 1923/24 = 28 000 t, 1924/25 = 52 000, 1925/26 = etwa 135 000, 1927/28 = 235 000 t, 1928/29 = etwa 270 000 t, 1929/30 = etwa 260 000 t N.

Eine erschöpfende amtliche Produktionsstatistik besteht nicht. Nur für Ammonsulfat und Kalkstickstoff finden sich in den Statistischen Jahrbüchern einige Ziffern. 1928 sind danach in Deutschland 1 575 000 t Ammonsulfat (davon 468 200 t aus Kokereien) und 465 000 t Kalkstickstoff gewonnen worden. Für 1929 bringt die Kokereistatistik nachstehende Übersicht über die deutsche Erzeugung an Nebenprodukt-Ammonsulfat bzw. anderen Ammoniakverbindungen (Preußen, ohne Saargebiet, insgesamt: 518 409 t = 83 096 000 Rm.):

Rheinland-Westfalen . . . . .	479 520 t = 76 851 000 Rm.
Niederschlesien . . . . .	11 936 t = 1 908 000 „
Oberschlesien . . . . .	24 064 t = 3 851 000 „
Sachsen . . . . .	3 216 t = 512 000 „
Übriges Deutschland . . . . .	13 297 t = 2 208 000 „

Insgesamt 532 033 t = 85 330 000 Rm.

Der Stickstoffverbrauch der deutschen Landwirtschaft wird amtlicherseits z. B. für 1929 (1930) wie folgt spezifiziert:

Schwefelsaures und salzsaures Ammoniak<sup>4</sup> einschl. Harnstoff . . . . . = 674 000 t = 142 800 (1930: 110 800) t N

<sup>1</sup> Nur Kalksalpeter und Harnstoff.

<sup>2</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 299; Ind. Eng. Chem. 1929, S. 549.

<sup>3</sup> In *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung u. Düngerlehre*, Bd. II, Berlin 1931, S. 458.

<sup>4</sup> 1911 = 370 000 t, 1921 = 724 300 t, 1922 = 1 237 000 t, 1923 = 615 000 t, 1924 = 880 000 t, 1925 = 818 000 t, 1926 = 813 000 t, 1927 = 844 300 t, 1928 = 737 900 (155 600 t N): Industrielle Produktionsstatistik, Wirtsch. u. Statist., Sonderheft 6, 53 (Berlin 1929); oder in t N: 1913 etwa 90 000, 1925: 172 000.

## Salpeter- und Ammonsalpetersorten

einschl. Nitrophoska . . . . . = 848600 t = 176300 (1930: 186200) t N

Kalkstickstoff . . . . . = 399400 t = 84600 (1930: 86600) t N

Chilesalpeter . . . . . = 95600 t = 14800 (1930: 16700) t N

Bezogen auf Düngerjahre ergibt sich nachstehendes Bild (t N):

Jahr	Ammoniak- sorten	Salpeter und Ammonsalpeter- sorten	Kalkstickstoff	Stickstoffdünger mit mehreren Nähr- stoffen (K <sub>2</sub> O; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Insgesamt
1924/25	206661	66761	52493	14212	334126
1926/27	172913	115279	88343	16448	392983
1928/29	140554	148946	91373	28998	409871

Nach *Annuaire Lambert* 1931, S. 70, hat Deutschland an Stickstoffdüngern verbraucht:

	Natriumnitrat	Kalksalpeter	Ammonsulfat	Kalkstickstoff
1929	275000 t	175000 t	750000 t	450000 t
1930	141000 t	167000 t	748000 t	421000 t

An synthetischem Ammonsulfat wurden 1913: 93000 t, 1923: 825000 t, 1924: 972000 t, 1925: 1150000 t, 1926: 1120000 t, 1927<sup>1</sup>: 1217000 t und 1928: 1106800 t gewonnen. *Rötger*<sup>2</sup> bemerkt dazu: „Auf das synthetische Ammonsulfat entfallen mithin etwa 70 Proz. der Gesamtproduktion; die Welterzeugung an NH<sub>3</sub>-Düngern bezifferte sich für das Düngerjahr 1927/28 auf etwa 870000 t N = etwa 4,35 Mill. t Sulfat.“ Das deutsche Ausbringen an synthetischem NH<sub>3</sub> überhaupt belief sich nach *Rötger*<sup>3</sup> 1913 auf 750 t N, 1914 auf 5855 t N, 1915 auf 12200 t N, 1916 auf 51000 t N, 1917 auf 75000 t N, 1919 auf 63000 t N, 1924 auf 320000 (Welt: 360000) t N, 1926 auf 450000 (Welt: 520000) t N, 1927 auf 530000 (Welt: 720000) t N und 1928 auf 655000 (Welt: etwa 900000) t N. Aus diesen Angaben und den Nachweisungen des Enquete-Berichts „Die deutsche chemische Industrie“<sup>4</sup> läßt sich die deutsche Stickstoffherzeugung annähernd ermitteln:

Jahr	Ammoniak- synthese t N	Nebenprodukt- Industrie t N	Kalkstickstoff t N	Lichtbogen- salpetersäure t N	Zusammen t N
1924	320000	63000	44000	770	428000
1926	450000	79850	84000	990	615000
1927	530000	92000	88000	910	710910
1928	655000	98000	90000	929	844500
1929	602000 (?)	111000	95000	817	809000 (?)
1930	413000 (?)	92000 (?)	110000 (?)	600 (?)	615600 (?)
1931	410000 (?)	69000 (?)	37500 (?)	350 (?)	516850 (?)

Die Nachweisungen des *Annuaire Lambert*<sup>5</sup> weichen zwar in Einzelheiten ab, geben aber im ganzen ein ähnliches Gesamtbild (t):

<sup>1</sup> Einschl. Kokereisulfat rd. 1675000 t.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 465.      <sup>3</sup> A. a. O. S. 457.

<sup>4</sup> Berlin 1930, S. 154ff.

<sup>5</sup> Paris 1931, S. 29, 30, 35.

	1913	1928	1929	1930
Ammonsulfat . . . .	549000	1750000	2200000	1890000
Kalkstickstoff . . . .	48500	435000	450000	415000
Kalksalpeter . . . .	—	398000	550000	357500

Abgesetzt wurden 1928 schätzungsweise 750000, 1929: 700000 und 1930: 570000 t N für landwirtschaftliche sowie industrielle Zwecke im In- und Ausland. Aus den Syndikatsbeteiligungen (s. unten) kann unter Berücksichtigung der Ausfälle und der unbeteiligten Firmen geschlossen werden, daß (1930) 1931 eine deutsche Gesamtkapazität von ungefähr (1,13) 1,21 Mill. Jahrestonnen N vorhanden gewesen ist. Nimmt man nur Mittelwerte an, dann ergeben sich 1175755 t N als Endsumme (vgl. Abschnitte IIc und II 14). Der durchschnittliche Ausnutzungsfaktor berechnet sich für 1930 zu etwa 50,4 bzw. für das Düngerjahr 1929/30 zu ungefähr 61,9 Proz. Auf die IG entfallen einschließlich der Kalkstickstoff-Fabrik Knapsack und der ehemaligen *Mont Cenis*-Anlage Herne-Sodingen über 71 Proz. Im Düngerjahr 1930/31 steht einer deutschen Gesamterzeugung von etwa 550000 t N (?) ein Absatz in Höhe von ungefähr 565000 t N (?) gegenüber (mittlerer Ausnutzungsfaktor<sup>1</sup> rd. 45,5 Proz.; für 1931/32 vermutlich um 40 Proz.). Die deutschen Ammoniakanlagen werden gegenwärtig zu rund 30—40 Proz. produktiv ausgenutzt. Verglichen mit der Weltproduktion ergibt sich alles in allem folgendes Bild<sup>2</sup>:

	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Weltproduktion in t N . .	1724000	2113000	2203540	1694288
Deutsche Produktion in t N	730000 <sup>3</sup>	820000 <sup>4</sup>	700000	550000 (?)
Deutscher Anteil in Proz.	42,34	38,81	31,76	32,5

### b) Die Kalkstickstoffindustrie.

Die Anfänge der deutschen Kalkstickstoffindustrie<sup>5</sup> und damit die der Kalkstickstoffindustrie überhaupt führen in das letzte Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts zurück. Sie sind besonders von *Erlwein*<sup>6</sup> geschildert worden. Er verweist auf die ersten Untersuchungen von *Friedr. Siemens* und *Obach* mit borhaltigen Substanzen und Generatorgas und geht dann weiter auf die Versuche ein, welche von *Siemens & Halske* (ab 1897) mit *Mehner* (später *Voigt*), *Schlutius*, den *Westdeutschen Thomasphosphat-Werken* sowie der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler* vor allem in der leerstehenden *Grabauschen Aluminiumfabrik* in Trotha angestellt wurden. In Anlehnung an ein

<sup>1</sup> Bericht 1930/31 der *Ruhrchemie AG.*: Syndikatsbeschäftigung in Düngestickstoff etwa 36 Proz. stellt; Überproduktion an Ammonsulfat besonders groß; IG-Bericht für 1/1932: Vorschätzung für Inlands-Stickstoffdünger-Absatz 1931/32 = — 12 Proz. gegen 1930/31.

<sup>2</sup> Statistiken der *Brit. Sulphate of Ammonia Federation*; Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 157; *Waeser*, Metallbörse 1931, S. 939/40, Chem.-Ztg. 1932, S. 4, 45, 65, 308; Chem. Ind. 1932, S. 426.

<sup>3</sup> Davon 540000 (Welt 690000) t N durch Ammoniaksynthese.

<sup>4</sup> Davon 630000 (Welt 930000) t N durch Ammoniaksynthese.

<sup>5</sup> Vgl. [Grossmann], *Franck, Makkus, Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931.

<sup>6</sup> Z. angew. Chem. 1903, S. 520, 533, 537; Z. Elektrochem. 1906, S. 551, 665; Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896.

älteres *Mondsches* Verfahren<sup>1</sup> wollte man in einem zylindrischen Elektroofen ( $6 \times 1$  m) aus Soda, Koks und Generatorgas Cyanid erzeugen und dieses mittels Wasserdampf zersetzen. Die erfolgreicheren Arbeiten von *N. Caro* und *Ad. Frank* knüpften an eine kritische Studie von *Caro*<sup>2</sup> über die Cyanidsynthese an. Es gelang ihnen, die von *Moissan*<sup>3</sup> 1894 vergeblich versuchte Carbidazotierung mit dem Ziel durchzuführen (DRP. 88363 vom 31. März 1895; E. P. 15066/1895; F. P. 249539), Cyanide bzw. Blutlaugensalze herzustellen. Das gemeinsam mit *Alb. R. Frank (jun.)* durchstudierte Verfahren (Versuchsanlage der *Dynamit AG. vorm. Alfred Nobel & Co.*, Billwärd, mit  $\text{BaC}_2$ ) befriedigte trotz mancher Verbesserungen (1895/96: DRP. 92587, 95660) technisch zunächst nicht. Etwa zur gleichen Zeit ließ sich *Willson* (E. P. 21997/1895) die Einwirkung von Stickstoff auf flüssiges  $\text{CaC}_2$  oder  $\text{BaC}_2$  im Elektroofen schützen. Im Winter 1895/96 nahm auch *Rothe*<sup>4</sup> bei der Firma *A. Beringer & Söhne*, Berlin-Charlottenburg, Untersuchungen über die Carbidazotierung auf (die deutsche Patentanm. B. 20334 konnte nicht durchgedrückt werden). *Rothe* trat später in die *Elektrochemischen Werke*, Bitterfeld, über und wurde 1897 von der *Dynamit-Ges.* und *Ad. Frank* mit der Leitung ihrer Versuchsanlage betraut. Er legte hier die genauen Reaktionsbedingungen fest und ermittelte, daß  $\text{CaCN}_2$  als Zwischensubstanz entsteht; seine Patentanmeldung (P.-A. 97670, eingeg. 15. Juni 1898, *Dr. Fritz Rothe*, Hamburg) ging auf Grund des Anstellungsvertrages an *Ad. Frank (N. Caro)* über<sup>5</sup>. 1898 wurden *Siemens & Halske* seitens der *Deutschen Bank* veranlaßt<sup>6</sup>, das DRP. 88363 zu begutachten und die Versuchsanlage zu besichtigen<sup>7</sup>. *Siemens & Halske*, die *Deutsche Bank* und *Ad. Frank*, der auch die Rechte von *Caro* einbrachte, gründeten daraufhin am 29. Juli 1899 die *Cyanid-G. m. b. H.*, Berlin<sup>8</sup>, an welcher sich neben der *Chem. Fabr. Kunheim*<sup>9</sup> auch die *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler* beteiligte, indem sie ihr gleichzeitig Chemiker und Arbeitsräume zur Verfügung stellte. *Pfleger* und *Freudenberg* fanden, daß aus  $\text{CaC}_2$  und Stickstoff ausschließlich  $\text{CaCN}_2$  gebildet wird, das durch Schmelzen mit  $\text{NaCl}$  in Cyanid übergeht. *Alb. R. Frank* und etwas später *Freudenberg*<sup>10</sup> regten an, Calciumcyanamid als Düngemittel zu verwenden (Versuche von *Wagner*, Darmstadt). Die *Scheideanstalt*<sup>11</sup>, die unterdessen ihre Cyanidsynthese über Natriummetall entwickelt hatte, schied Mitte 1901 aus<sup>12</sup>. *Siemens & Halske* übernahmen auf den dringenden Rat von *Erlwein* ihren Geschäftsanteil und stellten die Versuchsstation der elektrochemischen Anlage Martinikenfelde bei Berlin zur Verfügung (Betriebsleitung: *Voigt*, Überwachungskommission: *Ad. Frank*, *Erlwein*, *Salzmann* und ab Juni 1906 *Caro*). Auf Grund der zwischen 1902 und 1904 durchgeführten Arbeiten wurde 1905 das erste Kalkstickstoffwerk in Piano d'Orta (Italien)

<sup>1</sup> DRP. 21175 (1882); J. Soc. chem. Ind. 1889, S. 505.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1895, Heft 12/13; Z. angew. Chem. 1906, S. 1569; *Siebner*, Chem.-Ztg. 1913, S. 1057, 1073.

<sup>3</sup> *Waeser*, Fortschrittsbericht, Chem.-Ztg. 1913, Nr. 110ff.

<sup>4</sup> Vgl. *Arndt* in *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 538/9.

<sup>5</sup> DRP. 108971, 116087, 116088; E. P. 25475/1898; F. P. 289828; *Rothe*, Z. angew. Chem. 1903, S. 658; *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte i. d. anorgan.-chem. Industrie, Bd. I, Berlin 1922, S. 1988/89, 2098—2103, 2107.

<sup>6</sup> *Erlwein* führt in Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896, aus, daß die *Dynamit-Ges.* von dem *Frankschen* Verfahren zurückgetreten war, und daß es *Frank* daraufhin *Siemens & Halske* anbot.

<sup>7</sup> Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896, eingehende Prüfung durch *Erlwein*.

<sup>8</sup> Auf diese sind 1905 übertragen: DRP. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087, 116088.

<sup>9</sup> Festschrift „100 Jahre *Kunheim*“, Berlin 1925, S. 37.

<sup>10</sup> Vgl. Fußnote 5 auf S. 11, a. a. O., S. 7 ff.

<sup>11</sup> Gebräuchliche Abkürzung für *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler*.

<sup>12</sup> *Erlwein*, Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896, nennt die durch den Burenkrieg andauernd schlechte Cyanid-Konjunktur als Grund.



errichtet<sup>1</sup>. Im Nov. 1905 trat *Caro* statt *Frank* in den Aufsichtsrat der *Cyanid-Gesellschaft* ein. *Arndt*<sup>2</sup> schreibt: „Seiner hohen wirtschaftlichen Begabung ist wesentlich die Begründung der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.*, Trostberg a. d. Alz, 1908 zu verdanken, deren Leitung er übernahm. Sein größter Erfolg ist die Kriegsgründung der riesigen Stickstoffwerke in Piesteritz (Bez. Halle a. S.) und in Chorzow (Oberschlesien), für welche das Reich 40 Mill. Mk. bereit stellte, und deren Leitung den *Bayerischen Stickstoffwerken* übertragen wurde. Die Propaganda für den Kalkstickstoff ist von dem greisen *Ad. Frank* bis zu seinem Tode<sup>3</sup> mit großem Eifer und Erfolg betrieben worden. Um die Einführung des Kalkstickstoffs in die Landwirtschaft hat sich außer *Wagner*, Darmstadt, besonders *Gerlach*, Bromberg/Posen, verdient gemacht.“

*Erlwein*<sup>4</sup> erwähnt in seinem interessanten Vortrag vor dem Elektrotechnischen Verein (24. April 1906), daß die *Cyanid-Gesellschaft* nach Austritt der *Scheideanstalt* zunächst die Versuche über das Cyankalium-Verfahren erfolgreich zum Abschluß gebracht und sich dann der Frage der Herstellung von Calciumcyanamid als Düngemittel (DRP. 152260 vom 1. Mai 1901) gewidmet habe. Das Erzeugnis wurde im inneren Geschäftsverkehr anfangs *Frank-Pfleger-Masse* (10 bis 20 Proz. N) und ab 1901 Kalkstickstoff (14 bis 23 Proz. N) genannt. Auf sehr breiter Grundlage wurde das sog. *Siemenssche* Direktverfahren durchstudiert, bei dem Kalk-Kohle-Gemische in Elektroöfen azotiert wurden, die im Prinzip unverkennbar den späteren Einsatzöfen verwandt sind. Das starke Sinken der Carbidpreise ließ in der Folge das alte *Frank-Caro*-Verfahren wirtschaftlicher erscheinen. *Erlwein* betont, daß es den vereinten Arbeiten der Techniker der *Cyanid-Gesellschaft* (*Ad. Frank*, *Erlwein*, *Alb. R. Frank*, *Voigt* und *Salzmann*) in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit gelang, Azotierungs- und Stickstoff<sup>5</sup>-Öfen zu konstruieren, welche die Übertragung des Verfahrens in den Fabrikationsbetrieb (*Società Italiana*<sup>6</sup> per la fabbricazione di prodotti azotati ed altre sostanze, Piano d'Orta) erlaubte. Bald nach Aufnahme der normalen Produktion (4000 Jahrestonnen Kalkstickstoff), die Ende 1905 erfolgte<sup>7</sup>, wurde eine Vergrößerung bis zu 20000 Jahrestonnen Kalkstickstoff beschlossen. Bei der *Società Generale per la Cianamide*, Rom, einer Patentverwertungsgesellschaft<sup>8</sup>, waren 1906 *Siemens & Halske*, die *Deutsche Bank* und die *Cyanid-G. m. b. H.* Hauptaktionäre.

Die *Cyanid-G. m. b. H.*, an der außer den schon Genannten noch *Steinthal*, *Hecht*, *Pfeiffer & Co.* usw. beteiligt waren, war zunächst eine reine Studiengesellschaft, welche dann die *Stickstoffwerke G. m. b. H.*, Spandau (Berlin), errichtete, um Cyankalium herzustellen. *Steinthal* bemühte sich besonders um die Gründung der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.*, München, die 1908 unter Führung der *Deutschen Bank* zustande kam (16000 PS Wasserkraft der Alz in Trostberg, Oberbayern; 1915/16 Ausbau der 2. Kraft-

<sup>1</sup> Azotieröfen mit der von *Voigt* angegebenen elektr. Heizung nach DRP. 227854 (sog. Initialzündungspatent) der *Cyanid-G. m. b. H.* (11. Jan. 1907), das im Juli 1926 auf die *Stickstoffwerke G. m. b. H.*, Berlin, übertragen und 1930 erloschen ist.

<sup>2</sup> Vgl. *Arndt* in *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 538/39.

<sup>3</sup> (*Waeser*): *Ad. Frank* wurde am 20. Jan. 1834 in Kloetze (Altmark) geboren und starb am 30. Mai 1916 in Berlin-Charlottenburg.

<sup>4</sup> Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896.

<sup>5</sup> Überleiten von Luft über hochoverhitztes Kupfer.

<sup>6</sup> Hauptbeteiligt waren die *Cyanid-G. m. b. H.* und die *Deutsche Bank*; Wasserkraft der *Pescara* (Abruzzen).

<sup>7</sup> *Erlwein* sagte am 24. April 1906, die Fabrik sei nunmehr seit etwa 5 Monaten in normalem Betrieb.

<sup>8</sup> Über die verwickelten Patentverhältnisse vgl. *Jurisch*, Salpeter und sein Ersatz, Leipzig 1908; *Krauss* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 1. Aufl., Bd. III, Berlin 1916, S. 205 bis 222.

stufe Margaretenberg; 1915 Zweigniederlassung in Berlin, wohin der Sitz schließlich ganz verlegt wurde). Die Anlagen waren zuerst im Geschäftsjahr 1912/13 (Dividende 9 Proz.) in Vollbetrieb; der Kalkstickstoff und das aus ihm gewonnene Ammonsulfat konnten glatt abgesetzt werden (1912/13 Erhöhung des Aktienkapitals auf 8 Mill. Mark; Produktionskapazität 1913/14: 6000 t N = 30000 t Kalkstickstoff; heute: 225000 t Kalkstickstoff). Den glänzenden Aufschwung der deutschen Kalkstickstoffindustrie im Weltkriege und ihre außerordentlichen Verdienste um die Versorgung der deutschen Landwirtschaft mit einem inländischen Dünger habe ich (*Waeser*) bereits in

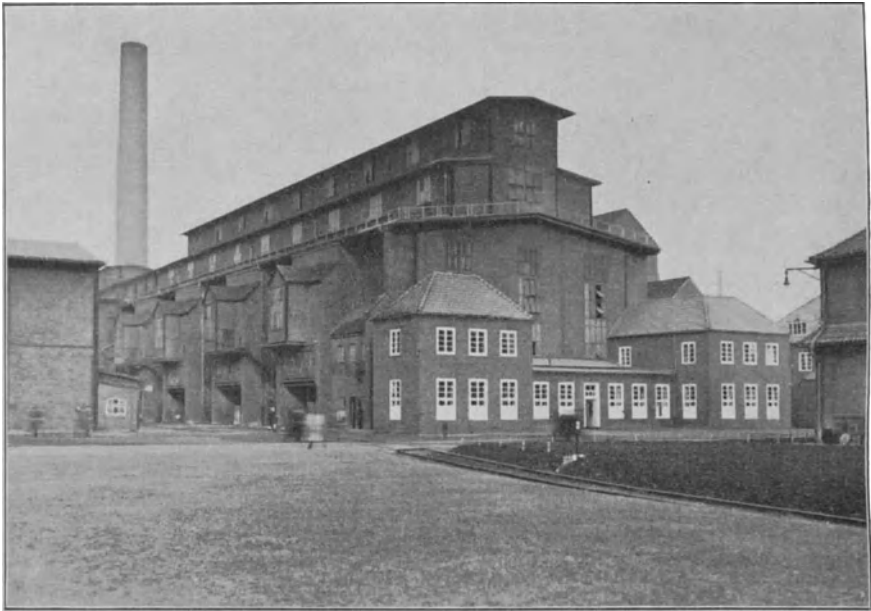


Fig. 1. Karbidofenhaus Piesteritz.

der 1. Auflage vorliegenden Werkes gewürdigt. Nach sehr kurzer Bauzeit (März bis Weihnachten 1915) konnte die erste der neu begründeten Kalkstickstoffanlagen, das *Reichsstickstoffwerk Piesteritz*, in Piesteritz unweit Wittenberg an der Elbe (Fig. 1), den Betrieb 1915/16 voll aufnehmen (Strombelieferung seitens der 25 km entfernten Braunkohlenzentrale Golpa); es folgte später das Werk Chorzow bei Beuthen in Oberschlesien (30000 kW von den *Oberschlesischen Elektrizitäts-Werken*; 30000 kW aus eigener Zentrale). Piesteritz, Jahre hindurch die größte Kalkstickstoffanlage der Welt, hatte ursprünglich 8 Carbidöfen für 330 t täglicher Produktion (28000 bis 30000 t N/Jahr; heutige Kapazität 225000 t Kalkstickstoff). Die Piesteritzer und Chorzower Unternehmen wurden 1920 in Aktiengesellschaften, die *Mitteldeutsche Stickstoffwerke AG.* bzw. die *Oberschlesische Stickstoffwerke AG.*, umgewandelt. Letztere Fabrik fiel am 2. Juli 1922 mit 2 in Betrieb befindlichen Carbid-

öfen an Polen<sup>1</sup>; es ist wegen der Entschädigungsfrage zu einem 6 Jahre dauernden Rechtsstreit zwischen den *Bayerischen Stickstoff-Werken* und dem polnischen Staat gekommen. Der Endtermin stand vor dem Ständigen Internationalen Gerichtshof im Haag am 21. Juni 1928 an. Das Haager Schiedsgericht versagte den deutschen Ansprüchen die Berechtigung wiederum nicht, nachdem es schon im Mai 1926 sowie im Juli und Dezember 1927 den Erwerb des Eigentums am Chorzower Werk durch die *Oberschlesischen Stickstoffwerke* als völkerrechtlich und zivilrechtlich bindend anerkannt hatte; es setzte einen Ausschuß ein, um die Höhe der von Polen zu zahlenden Entschädigung endgültig festzustellen. Zu neuen Verhandlungen, bei denen deutscherseits *Janisch* und polnischerseits *Zawadski* als Beiräte tätig sein sollten, kam es jedoch nicht, und auch das Gutachten des internationalen Sachverständigen-Komitees<sup>2</sup> erübrigte sich, weil direkte Verhandlungen zwischen den *Bayerischen Stickstoff-Werken* bzw. den *Oberschlesischen Stickstoffwerken* und der polnischen Gruppe im Herbst 1928 zu einem Vergleich führten, dem auch die beteiligten Regierungen zustimmten. Soweit öffentlich bekannt geworden ist<sup>3</sup>, sieht das Abkommen Meistbegünstigung für alle deutschen Stickstoffdünger in Polen unabhängig vom Stand der deutsch-polnischen Handelsvertragsverhandlungen vor, ermöglicht einen Erfahrungsaustausch und verpflichtet den polnischen Staat als nunmehrigen Besitzer des Chorzower Werkes zur Zahlung von Lizenzgebühren und Entschädigungssummen, die sich insgesamt über 15 Jahre erstrecken<sup>4</sup>, und die teils der *Bayerische Stickstoffwerke AG.*, teils der *Oberschlesische Stickstoffwerke AG.* zufallen. Polen ist das Recht zuerkannt worden, seine Gegenansprüche mit letzterer Gesellschaft zu verrechnen; etwaige Streitigkeiten sollen von einem besonderen Schiedsgericht geregelt werden.

Der Abschluß dieses Abkommens war nicht zum wenigsten der überragenden Autorität und dem taktischen Geschick von *Caro* zu verdanken, dessen kluge Leitung auch die *internationale Kalkstickstoffverständigung* vom 2. bis 3. Mai 1930 ermöglicht hat. Von dieser selbst wird noch zu sprechen sein.

Bereits vor Ausbruch des Weltkrieges war die *Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke und Chem. Fabriken, G. m. b. H.*, Berlin, gegründet worden, die als Tochtergesellschaft der *Brandenburgischen Karbid- und Elektrizitätswerke AG.*, Berlin, 2000 PS in Mühlthal bei Bromberg ausnutzen sollte. Es ist dort zu einem regelten Betrieb niemals gekommen; die Anlage erwies sich als viel zu klein; sie ist 1914/15 stillgelegt worden. Dagegen ist von Interesse, daß der Geschäftsbericht 1917 der *Deutschen Bank* unter dem Stichwort *Bayerische Stickstoffwerke AG.* ausführt, daß die letztere damals seitens der bayrischen Regierung die Vorkonzession zur Ausnutzung der Wasserkräfte des unteren Inn erhalten hat (rund 200000 PS), und daß 1920 eine neue Gesellschaft,

<sup>1</sup> *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 9.

<sup>2</sup> Ihm gehörten *Hajslund*, *Collett* u. a. Experten an.

<sup>3</sup> Metallbörse 1928, S. 1358, 1441, 2057, 2337, 2478, 2561, 2673; Chem. Ind. 1928, S. 470; 1929, S. 560.

<sup>4</sup> *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 169.

die *Bayerische Kraftwerke AG.*, gegründet worden ist. Einen guten Einblick in die gegenwärtige Struktur des Konzerns der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.*, München-Berlin, gewähren die Darlegungen von Caro<sup>1</sup> vor dem „Ausschuß zur Untersuchung der Erzeugungs- und Absatzbedingungen der deutschen Wirtschaft“ (eingereicht am 7. Dez. 1928, nachgeprüft und ergänzt am 12. Juni 1930). Wir lassen einen kurzen Auszug folgen.

„Unter der Geschäfts- und Betriebsführung der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* stehen die *Mitteldeutsche Stickstoffwerke AG.*, deren Anlagen in Piesteritz bei Wittenberg (Bez. Halle a. S.) ab 1. Jan. 1926 an die *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* verpachtet worden sind, und die *Bayerische Kraftwerke A.-G.*, deren Fabriken sich in Hart-Margaretenberg, Oberbayern, befinden. Die *Bayerischen Stickstoff-Werke* sind ein durchaus selbständiges privates Unternehmen, die *Mitteldeutschen Stickstoffwerke* dagegen gehören dem Reich<sup>2</sup>. Da aber die *Bayerischen Stickstoff-Werke* die gesamten Anlagen der *Mitteldeutschen Stickstoffwerke* gepachtet haben, bekommen diese nur die Pacht, während die Betriebe auf Rechnung der ersteren gehen. Mit dem Pachtvertrage ist ein Kaufrecht verbunden. Die Anlagen der *Bayerische Kraftwerke AG.* werden unter der Geschäfts- und Betriebsführung der *Bayerischen Stickstoff-Werke*, jedoch für Rechnung der dem Reich gehörenden *Bayerischen Kraftwerke* geführt. Seit 1927 besteht zwischen den *Bayerischen Stickstoff-Werken* Betrieb Trostberg und den *Bayerischen Kraftwerken* eine Interessengemeinschaft, die sich gut bewährt hat.“

Die weiteren Ausführungen von Caro erstrecken sich auf die eingeführten Verbesserungen: Herabsetzung des Stromverbrauchs um rd. 40 Proz., Verringerung des Rohstoffbedarfs z. T. bis zu 30 Proz. und Erhöhung des N-Gehalts von 18 Proz. (1913) auf über 23 Proz. Den Kalk liefert die eigene *Donauwerke AG. für Kalkindustrie* (Saal a. d. Donau); Piesteritz bezieht den Kalk von den Harzkalkwerken (Pachtgesellschaft) in Blankenburg bzw. Hüttenrode-Rübeland. Besonders geeigneten Koks (0,5 Proz. H<sub>2</sub>O, 7 Proz. Asche; Energieersparnis) liefert Niederschlesien (Großraumwagen, Pendelzüge). Statt 18 bis 20 kWh früher sind heute im Minimum 10 kWh für 1 kg N auf zuwenden. Durch Mechanisierung und Vergrößerung der Einheiten ist auch der Lohnanteil gesunken, so daß man trotz höherer Stundensätze und Rohstoffpreise billiger arbeiten kann als vor dem Krieg. In Bayern besteht ein eigenes Vorkriegskraftwerk<sup>3</sup>. Die neuausgebauten Wasserkräfte kosten ungefähr das 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 3fache wie vor dem Weltkriege. Die Kalkstickstoffindustrie ist die Grundlage zur Ausnutzung nichtkonstanter Wasserkräfte geworden; die verfügbare Strommenge wechselt beispielsweise im Laufe eines

<sup>1</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 205—211.

<sup>2</sup> (Waeser): Nach Mitteilung von Lenzmann im Haushaltsausschuß des Reichstages (Febr. 1931) haben die Kalkstickstoffwerke 1930 befriedigend gearbeitet, der Absatz sei jedoch in den letzten Monaten gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres um 20 Proz. zurückgeblieben und mache eine große Lagerhaltung notwendig.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1928, S. 470, Geschäftsbericht der *Bayer. Kraftwerke AG.*: Das Caro-Werk dient der Eigenstromerzeugung; Fremdstromlieferer sind *Alzwerke G. m. b. H.* und *Innwerk Bayerische Aluminium A.-G.*

Tages zwischen 5000 und 40000 kW, um dann wieder auf 6000 kW zurückzugehen. Die eigentlichen Betriebskosten belaufen sich für die Wasserkraft auf noch nicht 0,3 Rpf./kWh; es kommt also nur auf die Verzinsung an, denn die Amortisation kann man auf lange Jahre verteilen. Die Zahl der Arbeiter und Angestellten war 1913: 444 + 25 und 1929: 4252 + 541. Die durchschnittlichen Verkaufspreise betragen

Jahr/Düngerjahr	Kalkstickstoff	Karbid
1913	M. 1,14/1 kg N	M. 21,40 frei deutsche Grenze
1927/28	Rm. 0,84 <sup>75</sup> /1 kg N	Rm. 25,00 frei Empfangsstation
1928/29	„ 0,84 <sup>58</sup> /1 kg N <sup>1</sup>	„ 25,00 „ „

Dem *Stickstoff-Syndikat* gehören die *Bayerischen Stickstoff-Werke* seit 1919 an; im Ausland arbeiten sie mit der *Fertilizer Sales Ltd.*, London, zusammen. Carbid wird in kleinen Mengen durch das *Karbid-Syndikat* verkauft. Den Geschäftsberichten<sup>2</sup> der *Bayerische Stickstoffwerke A.-G.* bzw. der *Bayerische Kraftwerke A.-G.* entnehmen wir, daß sich die als Vorführungs- und Beispielswirtschaften wichtigen Pacht- und Eigengüter der *Stickstoff-Land G. m. b. H.*<sup>3</sup> gut entwickelten. Die *Mitteldeutsche Stickstoffwerke A.-G.*, welche an die *Bayerische Stickstoff-Werke A.-G.* verpachtet ist, hat die Erzeugung neuer Düngemittel für Rechnung Dritter — *IG<sup>4</sup> Farbenindustrie A.-G.* —, insbesondere von Phosphorsäure, Nitraten und Nitrophoska, weiter erhöht. Trostberg ist mit einer Kapazität von 225000 Jahrestonnen<sup>5</sup> heute genau so groß wie Piesteritz. Die gesamte Kapazität der Gruppe *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* errechnet sich danach zu über 90000 Jahrestonnen N, was ungefähr dem Absatzkontingent (87000 t N) bei der *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.*<sup>6</sup> (Geschäftsanteil = Rm. 41200) entspricht<sup>7</sup>. Die z. B. im Jahrbuch 1929/30<sup>8</sup> des *Internat. Landwirtsch.-Institutes* und an den meisten sonstigen bereits angezogenen Stellen veröffentlichten Nachweisungen über die deutsche Kalkstickstoffproduktion (1913: 48500 t, 1926: 420000 t, 1927: 440000 t, 1928: 450000 t, 1929: 475000 t, 1930: 570000 t) belegen im Verein mit der Tatsache<sup>9</sup>, daß sich der 1928/29 recht günstige Kalkstickstoffabsatz auch

<sup>1</sup> (*Waeser*) Auf gleicher Basis errechneten sich für 1929/30: Rm. 0,82<sup>58</sup>, für 1930/31: Rm. 0,79<sup>92</sup>, für 1931/32 und Gehaltslage A (ungefähr 20 bis 21 Proz. N): Rm. 0,75<sup>91</sup>, für 1931/32 und Gehaltslage B (ungefähr 23 bis 24 Proz. N): Rm. 0,75<sup>91</sup> zuzüglich etwa 1,03 Rpf. Sondervergütung je 1 kg N; unter Zugrundelegung der ab 1. Jan. 1932 gesenkten Preise berechnen sich statt Rm. 0,75<sup>91</sup> nur Rm. 0,73<sup>91</sup>.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1928, S. 469/70; 1929, S. 560; 1930, S. 429/30; 1931, S. 495/96.

<sup>3</sup> Am 31. Okt. 1931 liquidiert, vgl. Chem. Ind. 1931, S. 1092.

<sup>4</sup> Vgl. *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 116.

<sup>5</sup> *Ullmanns Encyclopädie*, 2. Aufl., Bd. III, Berlin 1929, S. 1—37; *Franck-Makkus-Janke*, a. a. O., S. 77.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428.

<sup>7</sup> Vgl. *Grossmann-Weicksel*, a. a. O., S. 116—118.

<sup>8</sup> Rom 1930, S. 572.

<sup>9</sup> Protokolle der 77. u. 79. Sitzung über allgem. Düngerangelegenheiten im Preuß. Landw.-Minist., S. 6 bzw. 7.

1929/30 auf annähernd gleicher Höhe halten konnte, die überragende Stellung der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* und ihres Verfahrens<sup>1</sup> in der Kalkstickstoff-industrie. Der allgemeine Verbrauchsrückgang, der ab 1930/31 eingetreten ist, hat selbstverständlich auch den Kalkstickstoffabsatz (1931 = — 10 Proz. gegen 1930 oder — 16 Proz. gegen 1929) stark betroffen und zwischen Ende 1931 und Frühjahr 1932 zu zeitweisen Stilllegungen in Piesteritz<sup>2</sup> und Trostberg geführt.

Noch ehe die Anlage Piano d'Orta in Betrieb war, erschienen (1905) die ersten Mengen (310 t) eines Stickstoffkalk genannten Erzeugnisses anderer Herkunft auf dem Markt. *Polzenius*, damals Chemiker der in Liquidation befindlichen *Akkumulatorenwerke Polack*, Frankfurt a. M., hatte festgestellt, daß es durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  gelingt, die Carbidazotierungstemperatur erheblich herabzudrücken. Zur Verwertung dieser Erfindung bildete sich die *Gesellschaft für Stickstoffdünger m. b. H.*, Westeregeln Bez. Magdeburg, auf die auch das grundlegende DRP.<sup>3</sup> 163320 (1. Nov. 1901) lautet. Es kam zu einem Patentstreit mit der *Frank-Caro-Gruppe*, über den wir durch die Diskussion unterrichtet sind, die sich an den bereits zitierten Vortrag von *Erlwein*<sup>4</sup> (Deutsche *Bunsen-Gesellschaft*, Dresden, 21. bis 24. Mai 1906) angeschlossen hat. Die Aussprache, an der sich *Arndt*, *Nernst*, *Krauss*, *Bredig*, *Foerster*, *Hempel*, *Erlwein*, *Goldschmidt*, *Haber* und *Buchner* beteiligten, drehte sich in erster Linie um die Aufklärung der Wirkung von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ <sup>5</sup> usw. (Gutachten von *v. Knorre* u. a.). In einem Schlußwort betonte *Krauss*, daß das Patentamt das *Polzenius*-Patent in 2. Instanz erteilt habe; vorgeführte Versuche hätten bewiesen, daß das fein gepulverte Carbid mit etwa 10 Proz.  $\text{CaCl}_2$  bei ungefähr  $730^\circ$  in 12 bis 14 Stunden 18 Proz. N (als Cyanamid) aufnehmen könne, während sämtliche anderen Gemische noch nicht 1 Proz. absorbierten. Die im Januar 1931 erschienene schöne Festschrift „50 Jahre *AG. Consolidirte Alkaliwerke Westeregeln*“ enthält auf den S. 176—180 eine Reihe wichtiger Daten aus der Frühgeschichte des *Polzenius-Krauss*-Verfahrens. Das erst 1905 erteilte DRP. 163320 war bereits als Anmeldung von einem unter Führung der *Metallgesellschaft*, Frankfurt a. M., stehenden Konsortium (Versuchsanlage Frankfurt a. M.) erworben worden. Unter Vermittlung von *Ladenburg* setzte sich *de Neufville* um die Jahreswende 1903/04 zwecks gemeinsamen Vorgehens mit den *Consolid. Alkaliwerken* in Verbindung, deren technischer Leiter *Krauss*<sup>6</sup> war. In Westeregeln hatte man bereits 1896/98 über Cyanidherstellung aus tierischen Abfällen und Kalilauge gearbeitet und

<sup>1</sup> Die in *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch usw., 14. Aufl., Berlin-Leipzig 1931, S. 137, geäußerte Ansicht über die Vorherrschaft des *Polzenius*-Verfahrens teile ich nicht.

<sup>2</sup> Chem. Fabrik 1931, S. 428; Metallbörse 1931, S. 1970, 1974/5; Chem.-Ztg. 1931, S. 872; Chem. Ind. 1931, S. 1170; vgl. allgemein auch Abschnitt II 2 a.

<sup>3</sup> A. P. 725351, F. P. 323032.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. 1906, Nr. 31.

<sup>5</sup> *Carlson*, F. P. 367198, E. P. 15445/1906, hat sich als erster den Zusatz von  $\text{CaF}_2$  (5 bis 30 Tl.) zum Carbid (100 Tl.) schützen lassen; das DRP. 212706 (26. Juni 1907) von *Caro* bezieht sich auf den Zusatz von Fluoriden bei Darstellung von Cyaniden aus Alkali und Erdalkalioxyden bzw. Carbonaten, Kohle und Stickstoff.

<sup>6</sup> 1902 von den *Höchster Farbwerken* übergetreten.

hatte auch eine Zeitlang den Gedanken verfolgt, in Hamburg eine große Konversionssalpeterfabrik zu errichten. An der im Mai 1904 gegründeten *Gesellschaft für Stickstoffdünger m. b. H.*, Westeregeln, waren die *Consolid. Alkaliwerke* und die *Metallgesellschaft* zu je 50 Proz. beteiligt. Die Kleinanlage Westeregeln (1. Ofen für 1000 kg Stickstoffkalk mit 20 Proz. N je Tag — 2. Ofen für 500 kg — 3. Ofen für 10000 kg — Stickstoff aus Luft und hoch erhitztem Cu) setzte 1905: 310 und 1906: 714 t Stickstoffkalk ab. Dieser blieb zunächst ziemlich leicht zersetzlich, dagegen gelang es bald, sein Stäuben durch Behandeln mit galizischen Petroleumrückständen zu bekämpfen. Nach rechtskräftiger Erteilung des DRP. 163320 strengte die *Cyanid-G. m. b. H.* eine Klage wegen Patentverletzung an. Das Gericht Halberstadt gab der *Ges. f. Stickstoffdünger* in einstweiliger Verfügung auf, ihre Anlage stillzulegen. Schließlich wurde die Weiterführung gegen Hinterlegung von Rm. 30000 gestattet. Am 18. bis 19. Jan. 1908 kam es dann in Mailand zur Einigung mit Vertretern der *Cyanid-Gruppe* und italienischen Beauftragten. 1906 war von Westeregeln aus die *Deutsche Karbid AG.* gegründet

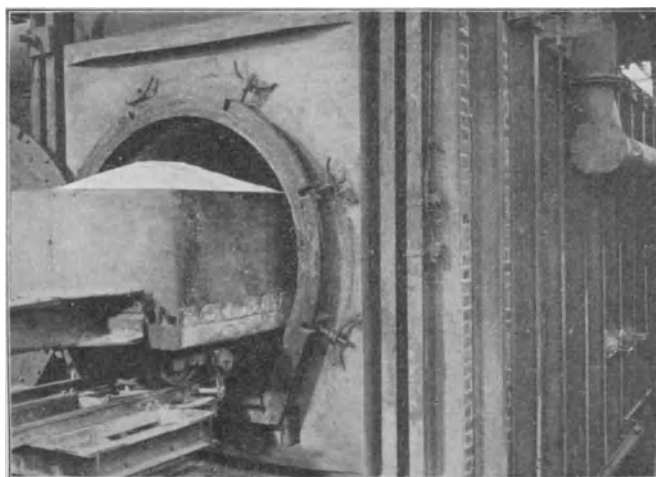


Fig. 2. Kalkstickstoff-Kanalofen des Werkes Knapsack.

worden, die sich der Erbauung neuer Kalkstickstoffwerke widmen sollte. Auf Vorschlag von *Ebeling* wählte man die Grube *Vereinigte Ville* (Braunkohle) bei Knapsack. Die dort von *Krauss* erbaute Kalkstickstoffanlage kam im Frühjahr 1908 in Betrieb. 1909 gingen die *Deutsche Karbid AG.* und die *Ges. f. Stickstoffdünger m. b. H.* in der *AG. für Stickstoffdünger*, Knapsack, auf. Die Westeregelner Apparatur blieb noch 1909 in Betrieb und wurde dann 1910 stillgelegt. *Krauss* (gestorben 16. Mai 1928) schied aus der Verwaltung der *Consolid. Alkaliwerke* aus und widmete sich in der Folge allein der Leitung des Knapsacker Unternehmens. Die *Consolid. Alkaliwerke* verkauften 1911 ihr Aktienpaket an die *Höchster Farbwerke*. Das DRP. 163320 ist im Juni 1912 auf die *AG. für Stickstoffdünger* übertragen worden, die nach wie vor das *Polzenius-Krauss-Verfahren* in Kanalöfen (*Krauss, Staehelin, AG. für Stickstoffdünger*, DRP. 282213/1912, 285699/1913; F. P. 464750; Fig. 2) ausübt. 1909 nur zu einem kleinen Teil der Leistungsfähigkeit beschäftigt, nahm man auch die Fabrikation von Ammoniak bzw.

Ammonsulfat auf<sup>1</sup>. 1913 betrug die Kapazität 25000 t Kalkstickstoff, um im Weltkrieg auf etwa 100000 Jahrestonnen zu steigen. Gemeinsam mit dem *Michelkonzern* rief die *A.-G. für Stickstoffdünger* 1913 die *Mitteldeutsche Stickstoff-Werke G. m. b. H.*, Gr.-Kayna<sup>2</sup> (in der Nähe von Merseburg) ins Leben, die 1914/15 teilweise in Betrieb kam, später stillgelegt wurde und 1920 als 20000-kW-Zentrale an die *Elektrizitätswerk Sachsen-Anhalt AG. (Esag)* überging. Die Beziehungen der *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning AG.*, Höchst a. M., zur *AG. für Stickstoffdünger*, Knapsack, wurden seit 1915 immer enger (Versorgung mit  $\text{NH}_3$  für  $\text{HNO}_3$ -Fabrikation; Alkohol, Aceton und Essigsäure für die Kautschuksynthese usw. aus  $\text{CaC}_2$ ). Von 8 Mill. Rm. Grundkapital sind heute 7928000 Rm. im Besitz der *IG*<sup>3</sup>. Die *AG. für Stickstoffdünger* hat in der Nachkriegszeit nicht immer durchgehend Kalkstickstoff hergestellt, nutzt jedoch gegenwärtig die Syndikatsquote<sup>4</sup> von 22500 t N in durch die Zeitverhältnisse bedingtem Umfange aus<sup>5</sup>. Die Ammoniakanlage ist seit langem außer Betrieb und für völlig andere Zwecke nutzbar gemacht. Die Höhe der Carbid- und Essigsäureproduktion hängt von der Absatzmöglichkeit ab; die Kapazität wird heute jedoch keineswegs erschöpft; Alkohol wird nicht fabriziert, dagegen Natrium und Cyanid hergestellt.

Die 1898 gegründete *Elektrizitäts-Werk Lonza AG.*, Basel, betrieb vor 1914 die Kalkstickstofffabrikation (*Polzenius-Krauss*) nur in ihrer Schweizer Anlage Gampel. Ihre 1913 gegründete reichsdeutsche Tochtergesellschaft<sup>6</sup>, die *Lonza-Werke, Elektrochemische Fabriken, G. m. b. H.*, Waldshut (Baden), hat 1916 zum ersten Male Kalkstickstoff geliefert<sup>7</sup>. 1916 wurde in Spremberg eine 2. Carbidfabrik errichtet. Waldshut gab den gewonnenen Kalkstickstoff 1916—1921 an das Reichsschatzamt ab, das ihn durch die *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* verkaufte. Das Carbid wurde in der Zeit der Zwangsbewirtschaftung von der *Kriegschemikalien AG.* aufgenommen, bis (1920) die deutschen Carbidfabriken unter Mitwirkung der Behörden die *Karbidvereinigung G. m. b. H.*, Berlin, bildeten. Die Produktionshöhe des Waldshuter Werkes hängt von der Energie ab, welche die Schweizer Zentralen abgeben können. Aus den Berichten<sup>8</sup> der *Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG.*, Basel, und ihrer Tochtergesellschaften ist zu ersehen, daß die *Lonza-Werke G. m. b. H.*, Waldshut, den ihr zur Verfügung gestellten Strom, im Geschäftsjahr 1930/31 nicht voll aufnehmen konnte. Der Carbidabsatz in Deutschland hat sich infolge Zunahme der autogenen Metallbearbei-

<sup>1</sup> Vgl. 1. Aufl. vorl. Werkes, Tafel I, S. 314—315.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 94; Die Firma besteht mit dem Sitz in Köln a. Rh. und 20000 Rm. Stammkapital weiter.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 474.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428; Geschäftsanteil = 1300 Rm.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1930, S. 684; 1931, S. 588.

<sup>6</sup> Stammkapital heute 6 Mill. Rm.; gehört voll der *Lonza AG.*, Basel; vgl. Abschn. II 7.

<sup>7</sup> *Friedel* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 212/17.

<sup>8</sup> Chem. Ind. (1930, S. 738) 1931, S. 659.



tung<sup>1</sup> recht günstig entwickelt. Die Waldshuter *Lonza-Werke* verkauften beispielsweise 1926: 77000 t, 1927: 101000 t und 1928: 107000 t; ihre Kalkstickstoffanlage, die in Kanalöfen und mit  $\text{CaF}_2$ -Zusatz arbeitet, hat eine Tageskapazität von rd. 45 t N. Der Verkauf des Kalkstickstoffs erfolgt durch das *Stickstoff-Syndikat*, mit dem im April 1926 eine Verständigung erzielt wurde.

Neben den bisher aufgezählten 4 Kalkstickstoffwerken, deren Erzeugung durch das *Stickstoff-Syndikat* abgesetzt wird, und die sich 1930 der internationalen Kalkstickstoffverständigung angeschlossen hatten, bestehen in Deutschland größere Produktionsstätten nicht. Die *Elektrochemische Gesellschaft m. b. H.*, Hirschfelde i. Sa., die aus einer Carbidfabrik der *Chem. Fabrik von Heyden AG.*, Radebeul-Dresden<sup>2</sup>, hervorgegangen ist, hat eine zu kleine Kapazität, um ins Gewicht fallen zu können (Stickstoffanlage der *Heylandt G. m. b. H.* für 145 cbm N je Stunde). Sonstige Projekte, die an verschiedenen Stellen erörtert worden sind oder noch werden, wurden bisher nicht verwirklicht.

Hinsichtlich Einzelheiten der Carbidindustrie mag es genügen, auf das Werk von *R. Taussig*, Die Industrie des Calciumcarbides, Halle a. S. 1930, zu verweisen.

Die Kalkstickstoffkapazität der Werke Trostberg, Piesteritz, Knapsack und Waldshut beläuft sich rechnerisch auf ungefähr 125000 t N im Jahr. Die wirkliche Produktion ist schon aus dem Grunde geringer, weil sich die Spitzenkräfte nicht konstant ausnutzen lassen. Der Enquete-Bericht „Die deutsche<sup>3</sup> chemische Industrie“ enthält unter anderem nachstehende Ziffern (in t N):

1909	1100	1918	35600	1924	44000
1913	9800	1919	43200	1925	70000
1914	13200	1920	48000	1926	84000
1915	14700	1921	50000	1927	88000
1916	34000	1922	47600	1928	90000
1917	36600	1923	34000	1929	95000

Für 1930 ergeben sich 110000 und für 1931 in unverbindlicher Vorschätzung vielleicht 53000t. Die deutsche Landwirtschaft nahm 1924/25: 52493 t, 1925/26: 65076 t, 1926/27: 88343 t, 1927/28: 89453 und 1928/29: 91373 t N in Form von Kalkstickstoff auf. Der Außenhandel spielt gemeinhin keine Rolle; nur 1929 erreichte der Import infolge der Rückwirkung des sehr strengen Winters auf die Kraftversorgung 21373 t. Ein ausgezeichneter Überblick findet sich außer in der bereits erwähnten Monographie von [Grossmann], *Franck, Makkus und Janke* (Stuttgart 1931) auch bei *Tauss* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 516ff. Die Produktion der vorgenannten 4 Großwerke hat danach 1929: 95491758 kg N betragen. An

<sup>1</sup> Systematische Propaganda und Einrichtung besonderer Schweißerschulen.

<sup>2</sup> Diese ist nach dem Enquete-Bericht (Berlin 1930, S. 471) in Hirschfelde zur Hälfte beteiligt; Chem. Ind. 1930, S. 744.

<sup>3</sup> Berlin 1930, S. 156 u. 195ff.

ungeöltem Kalkstickstoff (Hederichbekämpfung) wurden für die Ernteperiode 1928: 43000 t bzw. 1929: 52000 t verkauft. An der Kalkstickstoff-Welt-erzeugung war Deutschland 1913 zu 26 und 1930 zu etwa 45 Proz. beteiligt.

### c) Die Ammoniaksynthese nach *Haber-Bosch*.

Die Kalkstickstoffindustrie wird an Bedeutung von der historisch jüngeren Ammoniaksynthese<sup>1</sup> weit übertroffen. Wir wollen es dahingestellt sein lassen, inwiefern Anfragen aus der Technik, ob es möglich sei, einen Katalysator zu finden, der die Herstellung des Ammoniaks aus den Elementen im großen gewinnbringend mache, oder Mitteilungen der Brüder *Margulies*, die 1903 die Aufmerksamkeit *Habers* auf das Ammoniakproblem lenkten und dann bis 1907 mit ihm zusammenarbeiteten, bestimmend dafür gewesen sind, daß sich *Haber* und *van Oordt* 1903/1904 die Aufgabe stellten, das Ammoniakgleichgewicht aufs neue festzulegen. Die Ergebnisse ihrer Versuche, die sie in *Z. anorg. allg. Chem.* **43** (1904), 111, und **44** (1905), 341, veröffentlichten, sind sehr bedeutungsvoll. Unter Zugrundelegung stöchiometrischer Stickstoff-Wasserstoff-Gemische bei gewöhnlichem Druck ergaben sich folgende Zahlen für die Volumenkonzentration an  $\text{NH}_3$  über Eisenkatalysatoren:  $27^\circ = 98,51$  Proz. —  $327^\circ = 8,72$  Proz. —  $627^\circ = 0,21$  Proz. —  $927^\circ = 0,024$  Proz. —  $1020^\circ = 0,012$  Proz. Die weitere Rechnung zeigte, daß sich praktisch brauchbare Ammoniakgehalte erst bei Drucken ergaben, an deren allgemeine Verwendungsmöglichkeit in Laboratorium und Betrieb man noch nicht glaubte. Aus diesen Gründen versprach sich *Haber* damals von einer Druckerhöhung nicht viel. *Haber* und *van Oordt* faßten ihre Ansichten dahingehend zusammen, daß es zwecks industrieller Durchführung der Ammoniaksynthese gelingen müsse, einen Beschleuniger zu finden, bei dem Nitrid und Hydrid bereits bei etwa  $300^\circ$  erhebliche Dissoziationsdrucke und -geschwindigkeiten aufweisen.

Bei seinen Bestrebungen, die Richtigkeit des von ihm aufgestellten Wärmetheorems zu prüfen, fand *Nernst* auffallend große Abweichungen beim Ammoniakgleichgewicht. Charakteristisch für die daraufhin von *Nernst* eingeleiteten Versuche ist, daß sie unter erhöhtem Druck ausgeführt wurden. In dem von *Nernst* angegebenen elektrischen Druckofen (Drucke bis 100 at und Temperaturen bis  $1200^\circ$ ) ermittelten *Nernst* und *Jellinek*, daß die ersten *Haber-van Oordtschen* Werte ungefähr 4mal zu hoch waren. Inzwischen hatten auch *Haber* und *Le Rossignol*<sup>2</sup> ihre Arbeitsmethode verbessert und waren zu niedrigeren, unter sich besser übereinstimmenden Zahlen gelangt, welche das *Nernstsche* Theorem bestätigten. Die eingehende Untersuchung, zu der *Jost* von *Nernst* veranlaßt wurde, ist einer der wichtigsten Marksteine in der Entwicklungsgeschichte der Ammoniaksynthese. Die *Nernst-Jostschen* Befunde sind in *Z. Elektrochem.* **13** (1907), 521; **14** (1908), 373, sowie *Z. anorg. allg. Chem.* **57** (1908), 414, veröffentlicht und bilden außerdem den Gegenstand der Berliner Doktordissertation von *Jost* (15. April 1908). Es wurden Drucke bis zu  $74,5$  at und Temperaturen bis  $1040^\circ$  in den Kreis der Betrachtungen einbezogen. Die günstigsten Ergebnisse lieferte nach *Prellinger*<sup>3</sup> hergestelltes Mangan bei  $49,1$  bis  $49,6$  at und  $685^\circ$  ( $= 0,849$  bis  $0,896$  Proz.  $\text{NH}_3$ ). Die gefundenen Zahlen enthielten bereits alle Unterlagen für die später so bedeutungsvoll gewordene Ammoniaksynthese<sup>4</sup>; zur praktischen Verwertung kam es jedoch nicht. Noch glaubte man allgemein, die an sich niedrigen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen und die für die damalige Zeit beträchtlichen Drucke müßten ein solches Verfahren für den Betrieb unbrauchbar machen. *Haber-Le Rossignol*<sup>5</sup> prüften ihre bisher bei gewöhnlichem Druck durchgeführten Gleich-

<sup>1</sup> Vgl. die Arbeiten von *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II, Berlin 1931, S. 430ff., von *Müller* in *Ullmann's Enzyklopädie*, 4. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 363ff. sowie *Mittasch-Theis*, Von *Davy* usw. bis *Deacon*, Berlin 1932.

<sup>2</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40** (1907), 2144.

<sup>3</sup> *Monatshefte Chem.* **14**, 353.

<sup>4</sup> *Maurer*, *Z. anorg. allg. Chem.* 1919, S. 273.

<sup>5</sup> *Z. Elektrochem.* **14** (1908), 181, 513, 688.

gewichtsbestimmungen nochmals bei 30 at nach, indem sie dem Beispiel von *Nernst* folgten, der am 12. Mai 1907 auf der Tagung der *Bunsen*-Gesellschaft in Hamburg über die Untersuchung des Ammoniakgleichgewichts bei höheren Drucken (s. oben) berichtet hatte. Gewisse kleine Unterschiede zwischen den Zahlen von *Haber-Le Rossignol* und *Nernst-Jost* blieben trotzdem bestehen (Volumproz. NH<sub>3</sub>; Druck 1 at):

Temperatur	700°	750°	800°	850°	930°	1000°
<i>Haber-Le Rossignol</i>	0,0221	0,0152	0,0108	0,00906	0,00650	0,00481
<i>Nernst-Jost</i> . . . . .	0,0174	0,0119	0,00867	0,00645	0,00427	0,00320

Es kann hier nicht der Ort sein, um auf weitere Einzelheiten einzugehen, die sich sowohl bei *Moldenhauer* (Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920, S. 136ff.) als auch bei *Haber* [Nobelpreisvortrag, Naturwiss. 10 (1922), 1041<sup>1</sup>] und bei *Nernst* (Theoretische Chemie, Stuttgart 1926, S. 752—754) finden. Erst nachdem *Nernst*<sup>2</sup> (1910) und *Haber*<sup>3</sup> gemeinsam mit *Tamaru*, *Ponmaz* sowie *Maschke* (1914/15) die spez. Wärme des Ammoniaks bei höheren Temperaturen bzw. seine Bildungswärme unter verschiedenen Bedingungen neu bestimmt hatten, ließ sich eine gute Übereinstimmung zwischen Gleichgewichtsmessung und theoretischen Daten erzielen. Ich (*Waeser*) gebe hierüber zunächst einen Überblick über die Werte für die Bildungswärme des Ammoniaks:

<i>Thomson</i> . . . . . gewöhl. Temp.	12000	cal	<i>Haber</i> 0°	10950—11000	cal
<i>Berthelot</i> . . . . . „ „	12200	„	466°	12670	„
Berechnet nach			503°	12700	„
<i>Jost</i> . . . . . 860°	14000	„	554°	12900	„
<i>Haber-Le Rossignol</i> 700—1000°	12000—12800	„	659°	13150	„
<i>Nernst</i> . . . . . 850°	15000	„			

und zitiere im übrigen die bekannte Formel von *Haber*, die der Änderung der Bildungswärme des Ammoniaks mit der Temperatur Rechnung trägt:

$$\log \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = \frac{9591}{4,571 T} - \frac{4,98}{1,985} \log T - \frac{0,00046}{4,571} T + \frac{0,85 \cdot 10^{-6}}{4,571} T^2 + 2,10.$$

Mit ihrer Hilfe kann man die Ammoniakprozentgehalte ermitteln, die sich bei den verschiedenen Temperaturen und Drucken im Gleichgewicht zum stöchiometrischen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch befinden:

t ° C	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}$	Proz. NH <sub>3</sub> im Gleichgewichtszustand bei			
		1 at	30 at	100 at	200 at
200	0,660	15,3	67,6	80,6	85,8
300	0,070	2,18	31,8	52,1	62,8
400	0,0138	0,44	10,7	25,1	36,3
500	0,0040	0,129	3,62	10,4	17,6
600	0,00151	0,049	1,43	4,47	8,25
700	0,00069	0,0223	0,66	2,14	4,11
800	0,00036	0,0117	0,35	1,15	2,24
900	0,000212	0,0069	0,21	0,68	1,34
1000	0,000136	0,0044	0,13	0,44	0,87

Es bleibt das große Verdienst *Habers*, daß er sich durch die augenscheinlich gewaltigen Schwierigkeiten nicht schrecken ließ, sondern sich bemühte, gestützt auf seine Arbeiten

<sup>1</sup> Besonders Fußnote auf S. 1046.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 16 (1910), 96.

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. 20 (1914), 597; 21 (1915), 89, 128, 191, 206, 228, 241; Chem.-Ztg. 1915, S. 24.

aus den Jahren 1903/1905 und 1907/1908 zu einer technisch befriedigenden Lösung des Ammoniakproblems zu gelangen. Sein Grundgedanke war, das stöchiometrische Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch im Kreislauf unter Hochdruck über einen erhitzten, möglichst aktiven Katalysator zu führen und das gebildete Ammoniak unter Druck abzuscheiden. Das erste Abkommen zwischen *Haber* und der *BASF* ist im Frühjahr 1908 zustande gekommen<sup>1</sup> und hat *Haber* die Mittel zur apparativen Durchführung seiner Ideen gesichert. Die mit größter Energie und glücklichstem Erfolge vollendeten Arbeiten gipfelten in folgenden DRP.<sup>2</sup>: 235421 (*BASF* 1908), 238450 (*Haber* 1909; auf *BASF* 1911 übertragen), 223408 (*BASF* 1909), 229126 (*Haber* 1909), 252275 (*BASF* 1909). Der abschließende Bericht an die *BASF* aus dem Jahre 1909/10 ist von *Haber* und *Le Rossignol* in *Z. Elektrochem.* **19** (1913), 53ff., in gekürzter Form veröffentlicht worden. *Haber* hat sein Verfahren am 18. März 1910 vor dem Naturwissenschaftlichen Verein in Karlsruhe demonstriert<sup>3</sup>; die Apparatur ist in der 1. Aufl. des vorliegenden Werkes, S. 358, abgebildet.

Etwa vom Jahre 1910 ab lag der Ausbau des Verfahrens<sup>4</sup> gänzlich in der Hand der *BASF*, Ludwigshafen a. Rh. *Mittasch* schildert in einem Aufsatz, den er der bahnbrechenden Leistung von *Bosch* in der *Chem.-Ztg.* 1931, S. 953—955, widmet, die erste Betätigung der *BASF* auf dem Gebiete der Stickstoffbindung (Verfahren *Schönherr-Hessberger*, Titan-, Silicium-, Aluminiumnitride, 1907 Versuchsfabrikation nach dem Bariumcyanidprozeß von *Marguerite-Sourdeval*). Unter dem Gesichtspunkt, eine für deutsche Verhältnisse geeignete, auf Kohle fußende und höchste Temperaturen vermeidende Methode ausfindig zu machen, hatte sich *Bosch* an diesen Arbeiten schon bald nach 1900 in zunehmendem Maße beteiligt. 1909 betreut ihn *Heinr. v. Brunck* mit der Aufgabe, die Ergebnisse der *Haberschen* Versuche in den Großbetrieb zu übertragen. Es gelang der zähen Energie und der durch nichts zu erschütternden Zuversicht von *Bosch* und Mitarbeitern, die er nachdrücklichst auf das Studium der Eisenkontaktmassen verwies, die apparativen Schwierigkeiten zu überwinden, während gleichzeitig unter Leitung von *Mittasch* in geduldiger, systematischer Forschungstätigkeit diejenigen Fragen gelöst wurden, welche sich hinsichtlich der Katalysatoren sowie der Gasreinigung als ausschlaggebend erwiesen. Bei der praktischen Ausgestaltung des Verfahrens war insbesondere *F. Lappe* mittätig. Die ersten größeren Versuche wurden 1910 mit Hilfe von in einer explosionsicheren Kasematte aufgestellten Apparaturen (10 kg-Maßstab) vorgenommen, die im wesentlichen der *Haberschen* Anordnung entsprachen. Im Juli 1910 wurden die ersten Druckflaschen mit synthetischem Ammoniak gefüllt. Als (1910) die von außen beheizten Stahlkontaktrohre stets von neuem aufrissen, erkannte *Bosch* (*Mittasch*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 953/54), daß die Ursache in einem Herauslösen des Kohlenstoffs aus dem Stahl der Wandung unter Verlust des Perlitgefüges zu erblicken war, und machte im Spätherbst 1910 den Vorschlag, ein wasserstoffbeständiges Futterrohr in den drucktragenden Stahlmantel einzuziehen. Eine vergrößerte Versuchsanlage kam im Herbst 1910 in Betrieb. Sie konnte infolge besserer Konstruktion der Wärmeaustauscher bereits ohne Zusatzheizung arbeiten; die Kondensation des Ammoniaks erfolgte bei ihr nicht mehr, wie bisher, durch Tiefkühlung, sondern durch Druckwassereinspritzung. Anfang 1911 wurden täglich 25 kg, im Juli 1911 dagegen schon 100 kg NH<sub>3</sub> in 24 Stunden gewonnen; die Produktion konnte im Frühjahr 1912 auf 1 Tagedonne Ammoniak gesteigert werden

<sup>1</sup> *C. Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 371.

<sup>2</sup> Vgl. *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte i. d. anorgan.-chem. Industrie, Bd. I, Teil 2, Berlin 1922, S. 1618ff., und Bd. III, 3. Abtlg., Berlin 1930, S. 1495/97; die Patente sind 1925/26/27 erloschen.

<sup>3</sup> *Chem.-Ztg.* 1910, S. 345; 1914, S. 742.

<sup>4</sup> *Bernthsen*, *Chem.-Ztg.* 1912, S. 1133; *Z. angew. Chem.* 1913 I, S. 10; *Bosch*, *Naturwiss.* 1920, S. 867; *Chem.-Ztg.* 1920, S. 721; *Wirtschaftsheft* 1 der *Frankf. Ztg.*, S. 6; *Haber*, *Chem.-Ztg.* 1913, S. 584; 1920, S. 913; *Chem. Ind.* 1920, S. 350; *Naturwiss.* 1922, S. 1048; *Mittasch*, *Naturwiss. Monatsh.* 1925, S. 205; *Herre*, *Chem.-Ztg.* 1914, S. 317, 341; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 372ff.; *Mittasch-Theis*, *Von Davy* usw., Berlin 1932.

und überschritt im August 1913 erstmalig 5 t/Tag. Man war jedoch bereits Ende 1911 so fest von der gesicherten technischen Zukunft und Wirtschaftlichkeit der Hochdrucksynthese überzeugt, daß man die Vorbereitungen zum Bau der Ammoniakfabrik Oppau, einige Kilometer unterhalb Ludwigshafen, in Angriff nahm (Kapazität 30 t  $\text{NH}_3$ /Tag = rd. 9000 t  $\text{NH}_3$ /Jahr = rd. 36000 t Ammonsulfat). Mit der Inbetriebsetzung des Werkes Oppau im September 1913 beginnt die großindustrielle Geschichte der Ammoniaksynthese<sup>1</sup>.

Die grundlegenden DRP. 235421 und 238450 sind nicht nur in Einsprüchen, sondern auch in Nichtigkeitsklagen so viel bekämpft worden, daß sie erst 1917 bzw. 1919 durch Reichsgerichtsbeschuß als endgültig zu Recht bestehend erklärt wurden. *Schönfelder* und *Kalk* haben in den „Berichten der Gesellschaft für Kohlentechnik“ Bd. II (1927), S. 69—95, eine ausgezeichnete Studie über die Patentlage auf dem Gebiete der Ammoniaksynthese in Deutschland veröffentlicht, die indirekt an einen Vortrag von *B. Rassow*<sup>2</sup> über „das Ammoniakverfahren nach *Haber-Bosch* und seine Abarten“ anknüpft. *Rassow* verneinte die Möglichkeit einer (baldigen) freien Benutzung des *Haber-Bosch*-Verfahrens. *Schönfelder* und *Kalk* bezweifeln demgegenüber, daß diese Beurteilung der Rechtslage den wirklichen Verhältnissen hinreichend Rechnung trägt. Nun sind zwar inzwischen sehr wichtige Schutzrechte der *IG* erloschen, manche Bemerkungen von *Schönfelder-Kalk*<sup>3</sup> werden aber trotzdem für den Historiker interessant bleiben, weil sie die Entwicklung der miteinander konkurrierenden späteren Verfahren verständlicher machen. Man wird, so meine ich (*Waeser*), formaljuristisch oder patentrechtlich in der Tat gewisse Grenzen für die Schutzrechte der ersten Erfinder feststellen können, und man wird sich keinesfalls der Erkenntnis verschließen dürfen, daß seitdem eine Reihe von Fortschritten erzielt worden ist. Aber — das verdient immer wieder betont zu werden<sup>4</sup>! — wissenschaftlich, technisch und historisch gebührt der Löwenanteil des Ruhmes den Nobelpreisträgern *Haber* und *Bosch*<sup>5</sup> sowie den Männern der (heutigen) *IG*, die in bahnbrechender Pionierarbeit das Werk Oppau schaffen halfen. Als sich im Sept. 1913 seine Maschinen zum erstenmal drehten, waren sämtliche Unterlagen für die betriebsmäßige Durchbildung der Ammoniaksynthese vorhanden. Keines der später entwickelten Verfahren hat sich, es mag konstruktiv oder apparativ noch so elegant und hinsichtlich mancher Details noch so einfach sein, von dem Grundprinzip der Arbeitsmethode *Haber-Bosch* entfernen können, ein Gemisch von reinem Stickstoff und Wasserstoff durch Katalysatoren der Eisengruppe unter Druck in der Wärme zur Vereinigung zu bringen.

Das Arbeitsergebnis der im September 1913 in Betrieb gekommenen Oppauer Anlage, die 1913 rd. 750 t N erzeugt hat, befriedigte so, daß man nach wenigen Monaten mit der Erweiterung auf die 5fache Produktion begann. Mit Ausbruch des Weltkrieges trat eine grundlegende Veränderung in den Produktionsverhältnissen ein. Man hatte in Oppau, veranlaßt durch *Bosch*, bereits vor 1914 ein Verfahren zur Oxydation von Ammoniak mit Hilfe wohlfeiler und allgemein zugänglicher Kontaktmassen (Eisenoxyd und Wismutoxyd) ausgearbeitet, das nunmehr industriell Verwendung fand<sup>6</sup>. Es zeigte sich ferner, daß die Herstellung von Wasserstoff nach *Linde-Frank-*

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1096: Schon 1913 fanden Verhandlungen zwischen der *BASF* und *St. Gobain* wegen des *Haber-Bosch*-Verfahrens statt, die Anfang 1914 von ersterer abgebrochen wurden.

<sup>2</sup> Referat in Z. angew. Chem. **40** (1927), 67.

<sup>3</sup> A. a. O. S. 75, 79, 80—81, 85—86, 87, 88, 92—93, 94.

<sup>4</sup> Vgl. z. B. *F. A. Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York u. London 1928, S. 87.

<sup>5</sup> Vgl. *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 953—55.

<sup>6</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 149.

*Caro* aus Wassergas (westfälischer Koks) in so großem Maßstabe doch Nachteile hatte. 1914 verhandelte die *Linde*-Gesellschaft<sup>1</sup> mit der *BASF* über Lieferung einer umfangreicheren Anlage zur Verarbeitung von Kokssofengas auf Wasserstoff. Man ging jedoch 1915 zu dem noch heute benutzten Kontaktverfahren (Umsetzung von CO mit Wasserdämpfen und Eisenoxyd-kontakten unter Druckauswaschung der CO<sub>2</sub>) über, das inzwischen von *Wild* entwickelt worden war. Wie wir aus den Vorträgen von *Bosch*<sup>2</sup> auf der 24. Hauptversammlung der *Bunsen*-Gesellschaft (Berlin, 8. bis 10. April 1918) und auf der 86. Tagung deutscher Naturforscher und Ärzte (Bad Nauheim, 19. bis 25. Sept. 1920) wissen, erwies sich auch die Schaffung betriebssicherer und leistungsfähiger Großsättiger, die in 24 Stunden 100 bis

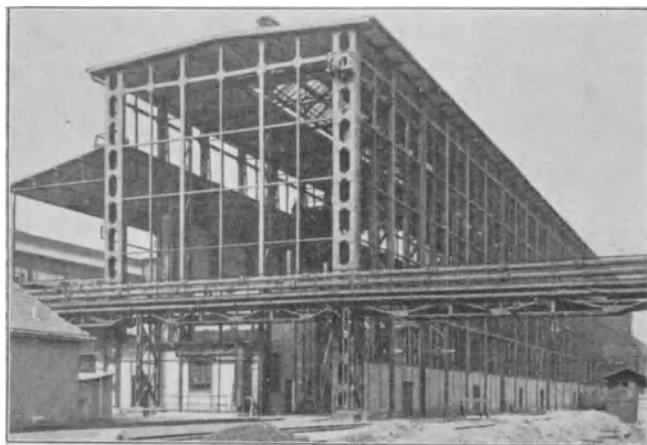


Fig. 3. Hochdruckhaus der *Leunawerke*.

120 t (statt 10 bis 20 t früher) Sulfat aus Schwefelsäure und Ammoniak erzeugen konnten, als schwierig. Die sich bald nach Beginn des Weltkrieges immer kritischer bemerkbar machende Schwefel- und Schwefelsäureknappheit gab Veranlassung zur Errichtung des Werkes Neckarzimmern, wo der Gips<sup>3</sup> des Neckar-

tales in stehenden Öfen mit Kohle reduziert und auf Schwefel verarbeitet werden sollte. Der Mißerfolg der später abgerissenen Fabrik ist bekannt<sup>4</sup>. Auch dem so einfach erscheinenden Verfahren zur Herstellung von Ammonsulfat aus Gips stellten sich in der Praxis zahlreiche Hindernisse in den Weg. Im Mai 1915 wurde die Oppauer Kunstsalpeteranlage in Betrieb genommen, die jedoch erst nach harten Monaten zur Zufriedenheit lief. Ende 1915 hatte die Kapazität des Oppauer Werkes, auf das Jahr bezogen, etwa 26000 t N erreicht; für 1917/18 wurden folgende Leistungsziffern genannt: 10000 t Ammonnitrat, 130000 t Natriumnitrat, 40000 t Salpetersäure (Basis 100 Proz.) und 40000 t Ammoniak. Die wirkliche Produktion<sup>5</sup> hat 1914:

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 24 (1918), 361—369; Z. angew. Chem. 1918 III, S. 242; Chem. Zbl. 1919 II, S. 411; Chem.-Ztg. 1920, S. 721/22.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 1926, S. 169ff.

<sup>4</sup> Vgl. *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. I, Braunschweig 1930 S. 154 ff.

<sup>5</sup> Vgl. auch *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre. Bd. II, Berlin 1931, S. 457.

5855 t N, 1915: 12200 t N und 1916: 51000 t N betragen. Zwecks Sicherung des Stickstoffbedarfs der Munitionsindustrie und Verbesserung der Düngemittelversorgung der Landwirtschaft (*Hindenburg-Programm*) entwarf die *BASF* zusammen mit der Reichsregierung Anfang 1916 den Plan zu einem neuen großen Stickstoffwerk. Der Bau desselben begann am 19. Mai 1916 im Herzen des mitteldeutschen Braunkohlenreviers beim Dörfchen Leuna unweit Merseburg—Corbetha (bei Halle a. S.). Schon am 27. April 1917 konnte das *Ammoniakwerk Merseburg* oder *Leunawerk* (Fig. 3) sein erstes Ammoniak liefern. Das anfängliche Projekt sah eine Jahreskapazität von 30000 t N vor; es wurde jedoch bereits während des Baues eine Erhöhung um 100000 t N beschlossen;

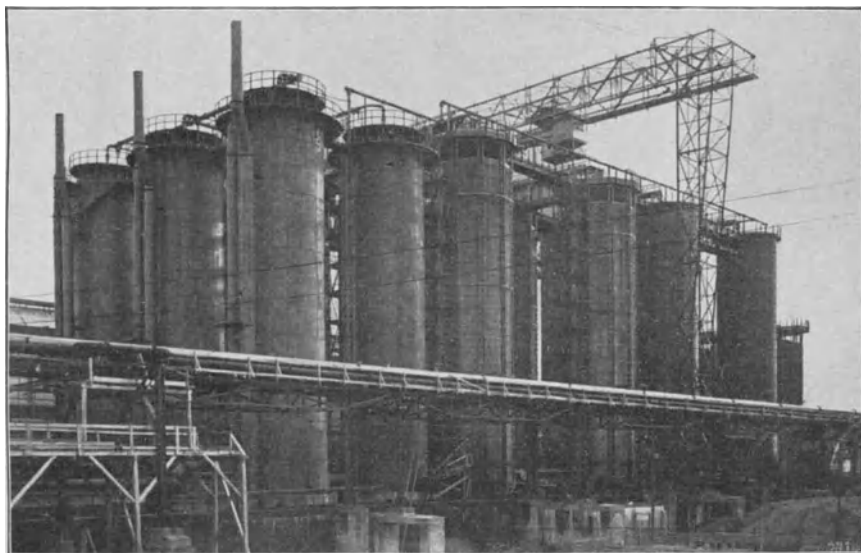


Fig. 4. Absorptionstürme der Salpetersäureanlage Oppau.

noch vor Eintritt des Waffenstillstandes war eine durchschnittliche Tagesproduktion von 250 t  $\text{NH}_3$  erreicht. Unruhen, Streiks und Kohlenmangel brachten dann einen schweren Rückschlag: statt 75000 Jahrestonnen N wie 1917 wurden 1919 in Oppau-Leuna nur 63000 t N gebunden. Das namentlich in den letzten Jahren rasche Ansteigen der Erzeugung bzw. der Produktionskapazitäten ist nicht allein auf die Vergrößerung der Anlagen selbst, sondern sehr wesentlich auch auf Leistungserhöhungen infolge dauernder Betriebsverbesserungen zurückzuführen (1924: 320000 t N, 1925: 350000 t N, 1926: 450000 t N — davon Leuna 1925: 250000 t, 1926: 330000 t). Die Oppauer Fabrik ist am 21. Sept. 1921 von einem schrecklichen Explosionsunglück im Ammonsulfatsalpeterlager heimgesucht worden, die 559 Menschen das Leben kostete<sup>1</sup>. Die Kapazität<sup>2</sup> der Werke Oppau und Leuna belief sich 1927 auf

<sup>1</sup> *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 60/61.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 458; *Ullmann's* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. IX (1932), S. 720.

600000 t N, 1928/29 auf 700000 t N (davon Leuna 570000 t) und 1929/30 bzw. 1930/31 auf normal 750000—800000 bzw. maximal 1012700 t N (davon Oppau etwa 150000 t). Das *Leunawerk* ist die bei weitem größte Stickstoffanlage der Erde; seine Leistung übertrifft die Produktion Chiles erheblich. Die Gesamterzeugung von Oppau (Fig. 4) und Leuna belief sich nach Mitteilung von *Bueb* und *Warmbold* im Enquete-Bericht<sup>1</sup> 1928 auf 640000 t und 1929 auf 550000 t. Die schlechte Lage des Weltstickstoffmarktes hat leider zur Folge gehabt, daß die Produktion der *Leunawerke* gegen Ende 1930 beispielsweise nur 650 Tagestonnen N betrug, d. h. etwa 225000 Jahrestonnen N entsprach<sup>2</sup>, und daß sie sich 1931 weder in Leuna noch in Oppau<sup>3</sup> gebessert, sondern noch weiter verringert hat. Das Kapital der *Ammoniakwerk Merse-*

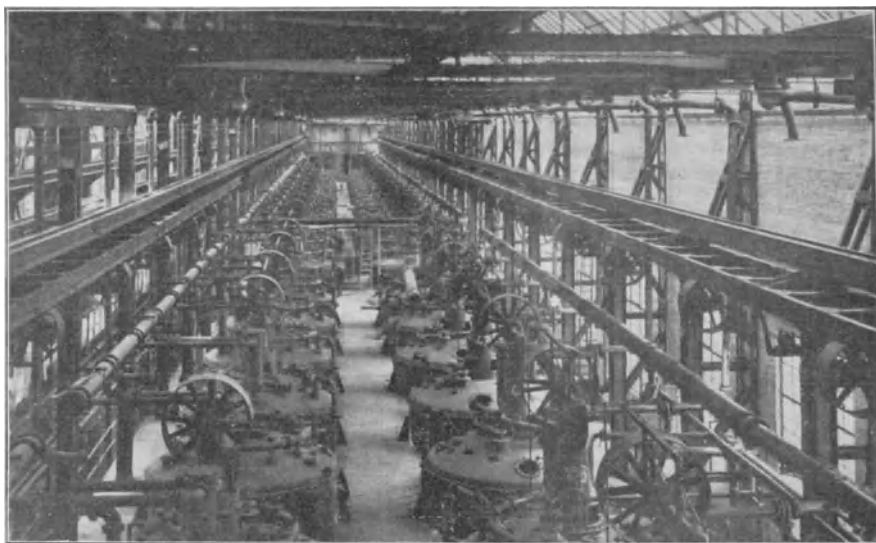


Fig. 5. Inneres der Ammonsulfat-Anlage der *Leunawerke*.

*burg G. m. b. H.* [*Leunawerke*], die 1920 geschaffen wurde<sup>4</sup>, beträgt seit 1. Jan. 1924 Rm. 135000000. Davon entfallen auf die *IG Farbenindustrie*, die sich bekanntlich am 2. Dez. 1925 durch Fusion aus der Interessengemeinschaft der deutschen Teerfarbenfabriken gebildet hat, Rm. 101250000. *Bueb* erwähnt im Enquete-Bericht<sup>5</sup>, daß an den Stickstoffanlagen der *IG* weder das Reich, noch ein Einzelstaat, noch ausländische Länder beteiligt sind. Er weist ferner auf die Schwierigkeit hin, wirklich zuverlässig diejenigen Be-

<sup>1</sup> Die deutsche chemische Industrie, Berlin 1930, S. 150; vgl. dazu auch *W. A. Dyes*, News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 2, S. 22/23.

<sup>2</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1930, Nr. 21, S. 7.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. Chem. Fabrik 1931, S. 263.

<sup>4</sup> Neben Stickstoffprodukten wird vornehmlich Benzin hergestellt; Chem. Ind. 1931, S. 472ff.; 1932, S. 385, 425; Metallbörse 1931, S. 878/79; 1932, S. 527, 601.

<sup>5</sup> A. a. O. S. 136ff.



legschaftsziffern zu nennen, die im Rahmen der IG ausschließlich auf Stickstoffgewinnung und -verarbeitung entfallen (Ende April 1928 etwa 10200 gelernte, 6700 angelernte und 12800 ungelernete Arbeiter = zusammen 29700 Arbeiter und etwa 5600 Angestellte; Ende April 1930 etwa 25000 Arbeiter und 6000 Angestellte). Sehr lehrreich ist die Angabe, daß die Finanzierung der Vorräte und Außenstände im Stickstoffgeschäft der IG 1929 außer den laufenden Mitteln mindestens Rm. 300000000 erfordert habe.

Die IG erzeugt Primärstickstoff in Form von Ammoniakwasser lediglich in ihrer Oppauer Fabrik und in den Leunawerken der *Ammoniakwerk Merse-*

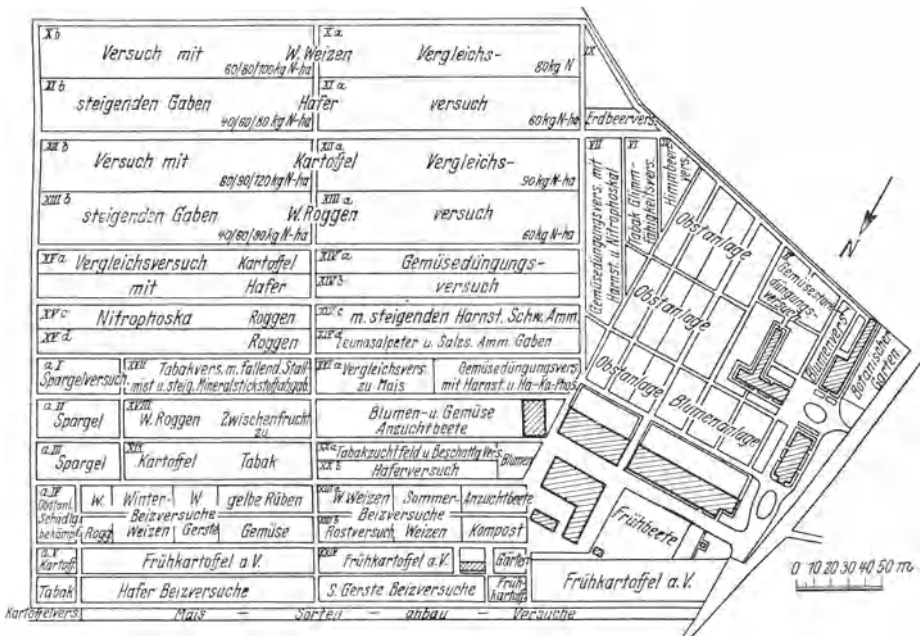


Fig. 6. Übersichtsplan der Versuchsstation Limburgerhof.

burg G. m. b. H. Planmäßig verarbeiten nicht nur diese beiden Betriebe, sondern auch die Anlagen der IG in Wolfen (Bitterfeld), Bitterfeld sowie Höchst, ferner diejenigen der *Chemischen Werke Lothringen G. m. b. H.*, Gerthe (Westf.), und schließlich die von der *Bayerische Stickstoff-Werke AG.* teilweise gepachtete Fabrik in Piesteritz das Ammoniak zu Stickstoffdüngern weiter. Unter diesen nimmt das aus Gips erzeugte Ammonsulfat mit etwa 50 Proz.<sup>1</sup> noch immer die erste Stelle ein, wengleich seine Bedeutung allmählich zugunsten hochwertigerer Dünger zurückgeht. Der nach Oppau gelieferte Gips entstammt, wie schon erwähnt wurde, dem Neckartal, während der für die *Leunawerke* (Fig. 5) bestimmte am Rand des Südharzes bei Niedersachswerfen gebrochen wird. Dem Transport dienen mehrmals täglich verkehrende Pendelzüge, die aus Spezialwagen zusammengestellt sind. Neben Ammonsulfat wer-

<sup>1</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. vom 5. Juni 1929, S. 6.

den von der *IG* salzsaures Ammoniak, Natronsalpeter<sup>1</sup>, Kalksalpeter (seit 1924/25), Harnstoff (seit 1924/25), Leunasalpeter<sup>2</sup>, Kaliammonsalpeter, Harnstoff-Kalksalpeter Calurea, Diammonphos, Leunaphos, Kalkammonsalpeter, Nitrophoska (seit 1. Dez. 1926), Harnstoff-Kali-Phosphor (Ha-Ka-Pho) und Leunakalk (seit Herbst 1925) hergestellt, die als Düngemittel dienen. Ammoniak, (flüssig), Ammoniakwasser, Salmiakgeist, Salpetersäure, Kalisalpeter, Natriumnitrit, Ammoncarbonat bzw. -bicarbonat, Ammonnitrat, Salmiak, Ammonsulphat und Harnstoff werden auch für technische Zwecke abgesetzt. Die Propagierung der neuen Düngemittel ist in mustergültiger Weise organisiert. Ihr dient nicht nur die *Versuchsstation Limburgerhof* (9 km südlich Ludwigshafen; Fig. 6) mit angeschlossenen Gutsbetrieben und eine besondere landwirtschaftliche Abteilung, sondern auch ein Netz von landwirtschaftlichen Beratungsstellen, die seit 1920 geschaffen wurden und sich über ganz Deutschland erstrecken<sup>3</sup>. Im Ausland sind akademisch gebildete Landwirte als Berater tätig.

Dem *Stickstoff-Syndikat* gehört die *IG (BASF)* seit der Gründung im Jahre 1919 an (Absatzquote 753000 Jahrestonnen N oder 843000 t N einschließlich *Norsk Hydro*). Da aber auch die 22500 Jahrestonnen N der *AG für Stickstoffdünger* zum Machtbereich der *IG* gehören, und da ihr ferner der Anteil der Synthese der *Gewerkschaft Mont Cenis* bzw. der gepachtete *Fauser-Betrieb Piesteritz* zuzuzählen ist, erfährt die Einflußsphäre der *IG* eine weitere Stärkung. Erinnern wir uns schließlich daran, daß die *IG* unter anderem an der *Gewerkschaft Auguste Viktoria*<sup>4</sup>, Hüls (Kr. Recklinghausen), und an der *Rheinische Stahlwerke AG*.<sup>5</sup>, Essen (Ruhr), mit ihren nicht unbeträchtlichen Kokereibetrieben beteiligt ist, dann sehen wir, daß die wirkliche Quote der *IG*-Gruppe im *Stickstoff-Syndikat* 75 Proz. überschreiten dürfte. Über die Verknüpfung der *IG* mit der *Norsk Hydro* und der *Gewerkschaft Mont Cenis* wird im einzelnen noch zu sprechen sein. Es genügen hier einige vorläufige Informationen. Die *BASF* hatte bereits zwischen 1906 und 1910/12 zur *Norsk Hydro* in vertraglichen Beziehungen gestanden, die aber nicht das geringste mit jenen Verhandlungen zu tun haben, die im Frühjahr 1927 seitens der norwegischen Gruppe aufs neue angeknüpft wurden. Wie *Aubert*, der Präsident der *Norsk Hydro*, in einem am 30. April 1929 vor der Polytechnischen Gesellschaft in Oslo gehaltenen Vortrag<sup>6</sup> ausführte, handelte es sich für die allein nach dem Lichtbogenverfahren arbeitende *Norsk Hydro* um Nutzbarmachung der Erfahrungen der *IG* zwecks Modernisierung ihrer Werke. Im Oktober 1927 kam eine Vereinbarung auf der Grundlage zustande, daß die *Norsk Hydro* ihre Jahreskapazität durch Neubau einer Ammoniakanlage von 33000 t auf 83000 bis 90000 t N bringen sollte. Die *IG* stellte ihre Erfahrungen und Lizenzen

<sup>1</sup> Oppau und Leuna; vgl. Metallbörse 1931, S. 1938.

<sup>2</sup> Ammonsulfatsalpeter (Leuna-Montan).

<sup>3</sup> Im Januar 1928 waren es 19.

<sup>4</sup> Rm. 16880500 von insgesamt Rm. 18550000.

<sup>5</sup> Rm. 67078000 von insgesamt Rm. 150000000.

<sup>6</sup> Nach „Aftenposten“ bzw. nach Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481.

zur Verfügung; sie (*IG-Chemie*, Basel) erwarb 25 Proz. der neuen *Norsk-Hydro*-Aktien, die zunächst im Betrage von etwa \$ 5000000 begeben wurden<sup>1</sup>; der Verkauf der *Norsk-Hydro*-Produkte auf dem Weltmarkt<sup>2</sup> wurde der *IG (Stickstoff-Syndikat)* überlassen. — Die 1926/27 im Anschluß an die Kokerei der *Gewerkschaft der Steinkohlenzeche Mont Cenis*, Herne-Sodingen, errichtete, am 1. Jan. 1928 in Betrieb genommene Anlage, deren Bau etwa 18 Mill. Rm. erfordert hatte, ist 1930 gegen Zahlung von 22 bis 24 Mill. Rm. an die *IG* übergegangen, die sie stillgelegt hat; es war ihr augenscheinlich in erster Linie um den Besitz des Syndikatsanteils<sup>3</sup> zu tun.

#### d) Salpetersäure aus Ammoniak, nach Lichtbogenverfahren und in Explosionsflammen.

Es war schon erwähnt worden, daß ein Teil des in Oppau-Leuna erzeugten Ammoniaks planmäßig von der *Chemische Werke Lothringen G. m. b. H.*, Gerthe (Westf.), verarbeitet wird. Die ersten Anlagen dieser Fabrik sind für die Geschichte der Stickstoffindustrie aus noch zu schildernden Gründen von besonders starkem Interesse. *W. Ostwald* arbeitet um die Jahrhundertwende über Ammoniakoxydation mittels Platinkatalysatoren<sup>4</sup>. Die 1901 auf dem Gelände Königswusterhausen (bei Berlin) der *Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen*, Neubabelsberg, in größerem Maße durchgeführten Versuche erwiesen die gute Brauchbarkeit des Verfahrens. 1905 nahm die *Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen*, Gerthe bei Bochum i. Westf., Fühlung mit *Ostwald*, um ihn zu Oxydationsversuchen mit ihrem Kokereiammoniak zu veranlassen (1905 Versuchsapparat; 1908 erste Anlage für 25 t Ammoniak im Monat = 150 t Salpetersäure von 36° Bé oder 1,3325 bzw. 52,8 Proz. HNO<sub>3</sub>; mittlere Ausbeute rd. 83 Proz.). Trotzdem mangelte es in Industriekreisen völlig an weiterem Interesse. *Ostwald* hatte inzwischen das Verfahren mit *Brauer* weiter durchgearbeitet. Die in Frankreich, England, der Schweiz, den Ver. Staaten von Nordamerika usw. nachgesuchten Patente<sup>5</sup> wurden ihm erteilt, das deutsche Patentamt lehnte jedoch die Gewährung eines Schutzes wegen der *Kuhlmannschen* Vorveröffentlichung ab. Man war daher in Deutschland gezwungen, die Methode als Geheimverfahren auszuüben. *Ostwald* und *Brauer* richteten eine Versuchsanlage für die *Chem. Fabr. Griesheim-Elektron* ein, teilten Einzelheiten des Laboratoriumsverfahrens den *Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M., mit und übergaben auch der *Berlin-Anhaltischen Maschinenbau AG. (Bamag)*, Berlin, ausführliche Unterlagen mit allen Konstruktionsdetails. Einem Vertreter der letztgenannten Firma wurde Gelegenheit geboten, den Gerther Betrieb einige Tage zu beobachten. Ebenso sind Interessentenkreisen in Frankreich und den USA gewisse Mitteilungen gemacht worden. Beauftragte dieser Gruppen besichtigten Gerthe in Bau und Betrieb. 1910 wurde das Verfahren nach Belgien verpflanzt, wo man es in der 1912/13 von *Duché* erbauten Anlage Vilvorde benutzen wollte, um Ammoniak aus norwegischem Kalkstickstoff zu oxydieren. Diese Versuche fielen ungünstig aus, weil das Ammoniak augenscheinlich nicht genügend vorgereinigt wurde. Erwähnen wir noch, daß das Verfahren auch in England und auf den *vorm. Erzherzoglich Friedrichschen Werken* in Österreichisch-Schlesien durchstudiert worden war, so ist ungefähr alles das gesagt, was über die Entwicklung der Ammoniakverbrennung mit Hilfe von Platinkontakten vor Ausbruch des

<sup>1</sup> *Bosch* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 119; ein Aktienpaket der *IG* befindet sich auch im Besitz der *Norsk Hydro*; vgl. Abschnitt II 4.

<sup>2</sup> Die *Norsk Hydro* erhielt Norwegen und die *IG* Deutschland als alleiniges Absatzgebiet.

<sup>3</sup> Er entspricht einer Kapazität von rd. 24000 Jahrestonnen N.

<sup>4</sup> *Kuhlmann*, Ann. Chim. **29** (1839), 272, 281; **39**, 319.

<sup>5</sup> Z. B. A. P. 858904, E. P. 698/1902, 8300/1902, F. P. 317544, Schwz. P. 25881 usw.

Weltkrieges überhaupt zu sagen ist. *Ostwalds* Ansicht, daß auch noch andere Gründe für Durchbildung dieser wichtigen Methode sprechen könnten, hat sich trotz mannigfacher Veröffentlichungen und Hinweise<sup>1</sup> nicht allgemeiner durchsetzen können. Am Aufschwung der Ammoniakverbrennung während des Weltkrieges haben weder *Ostwald* noch *Brauer* irgendwelchen Anteil gehabt.

Es bleibt das Verdienst von *E. Fischer*, zuerst auf die Schwierigkeit der Salpeterdeckung während des Krieges hingewiesen zu haben. Er machte die amtlichen Stellen Deutschlands auf das Vorhandensein der Anlage Gerthe aufmerksam, von der er, laut Mitteilung an *Hilgenstock (Zeche Lothringen)* unter dem 28. Sept. 1914 zufällig Kenntnis erhalten hatte. Auf seine Anregung begann der Staat mit der *Zeche Lothringen* engere Fühlung zu nehmen, da man dieser Frage eine derart einschneidende Bedeutung nicht beigelegt hatte, wie ihr tatsächlich zukam.

Im Dezember 1914 wurde die *Chemische Werke Lothringen G. m. b. H.* als besondere Gesellschaft mit 10 Mill. M. Kapital gegründet, an der sich das Reich und die *Zeche Lothringen* je zur Hälfte beteiligten. Die neue Anlage, deren Bau durch wiederholte Darlehensgewährung seitens des Reiches auch weiterhin gefördert wurde, ging im Mai 1915 in Betrieb<sup>2</sup>. Sie erzeugte Natriumnitrat, Ammonnitrat und konzentrierte Salpetersäure. Ende 1917 verarbeitete sie täglich 40 Kesselwagen Kokereiammoniakwasser mit 16 bis 18 Proz.  $\text{NH}_3$  (= 100 t  $\text{NH}_3$ ) und gewann daraus u. a. 160 t Kunstsalpeter sowie 100 t Ammonnitrat.

Die *BASF* hat sich im Jahre 1922 an der *Chemische Werke Lothringen G. m. b. H.*, Gerthe, beteiligt (3 Mill. Rm. von 6 Mill. Rm.) und sie Anfang 1932 ganz erworben<sup>3</sup>. Die monatliche Kapazität des Werkes betrug im Frühjahr 1926 (100 Beamte und 600 Arbeiter) 2000 t N. Die primär erzielte dünne Salpetersäure diente damals zur Herstellung von Ammonnitrat, Kaliammonsalpeter, Leunasalpeter<sup>4</sup> und Natriumnitrat. Als sich die *IG* im Sommer 1930 die Anlage Herne-Sodingen der *Gewerkschaft Mont Cenis* angliederte, glaubte die Fachpresse darin die Absicht zu sehen, Gerthe und *Mont Cenis* in Bälde zu einer Einheit zusammenzufassen<sup>5</sup>; alle Kombinationen dieser Art haben sich indessen bisher nicht bestätigt, die *Chem. Werke Lothringen G. m. b. H.* hat im Gegenteil im März 1931 die zeitweise Stilllegung des Betriebes angezeigt.

Während *Ostwald* und *Brauer* zylindrisch gerollte Platinfolien als Katalysatoren benutzten, hat *K. Kaiser* in seinem DRP. 271 517<sup>6</sup> vorgeschlagen, mit feinmaschigen Platinnetzen unter Vorwärmung der Luft zu arbeiten. *Kaiser* errichtete 1912 eine Versuchsanlage (Berlin-Spandau); er führte sein Verfahren wiederholt englischen, französischen und amerikanischen Interessenten vor, ohne daß es größere Verbreitung hätte erlangen können. Die

<sup>1</sup> Z. VDI 1903; Chem.-Ztg. 1903. S. 457; Berg- u. hüttenm. Rdsch. 1906, S. 71; Schwäbischer Merkur 1908; s. auch *Schmidt* u. *Böcker*, Ber. dtsh. chem. Ges. 1906, S. 1366.

<sup>2</sup> *B. Moll* in Werkszeitung der *IG Farbenindustrie*, Werk *BASF*, August 1926, Nr. 8, S. 122—123.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1930, S. 545; 1931, S. 474; Chem. Fabr. 1932, S. 159; der Rest war anfangs Eigentum der *Bergbau AG. Lothringen*.

<sup>4</sup> Ammonsulfatversorgung durch die *DAVV*, Chem. Ind. 1928, S. 772.

<sup>5</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 180 vom 3. Aug. 1930.

<sup>6</sup> Patentdaten nach *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte, Bd. I u. III: Anmeldung K. 42005 vom 1. Sept. 1909, ausgelegt 26. Sept. 1910, erteilt 23. Febr. 1914, im März 1918 auf *Azot G. m. b. H.*, Berlin, übertragen, erloschen 1922; A. P. 987375; E. P. 22325/1909, 2035/1910, 24036/1911; F. P. 419782, 435397.

Behauptung, daß der Umsatz durch Mitoxydation des atmosphärischen Stickstoffs 100 Proz. übersteigen könne, wurde nicht bestätigt; sie beruhte auf einem Analysenfehler<sup>1</sup>.

Erst nach Ausbruch des Weltkrieges schenkte man der Frage der Ammoniakverbrennung aus bereits geschilderten Gründen stärkste Beachtung. *Alb. R. Frank* und *N. Caro* gaben schon frühzeitig mit Platinnetzen arbeitende Verbrennungselemente an, deren Ausführung die *Bamag* übernahm. Vgl. DRP. 303 822—24 (1914), 304 269 (1914) und DRP. 286 991 (1914).

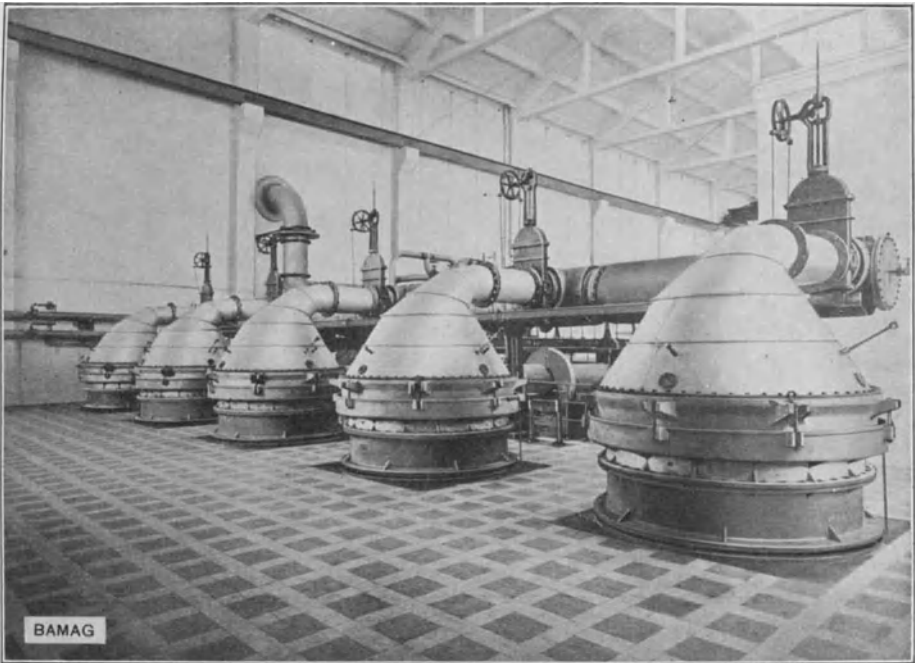


Fig. 7. Ammoniak-Verbrennungsanlage der *Bamag* (9 Elemente der Type V).

Wegen ihrer leichten und sicheren Handhabung im Betrieb und ihrer konstruktiven Vollkommenheit führten sich die *Bamag-Frank-Caro*-Elemente sehr rasch ein. Sie dienten zunächst dazu, die Bleikammeranlagen der Schwefelsäurefabriken<sup>2</sup> mit nitrosen Gasen zu versorgen und setzten sich dann auch in der Stickstoffindustrie derart durch, daß die Monatskapazität von 30 fertigen bzw. im Bau befindlichen Anlagen bereits Ende 1915 100 000 t Salpetersäure überstieg. Die Elemente des *Bamag*-Typs finden heute in hervorragendem Umfang Verwendung.

Wir hatten gesehen, daß die *BASF* schon vor Ausbruch des Weltkrieges

<sup>1</sup> Arbeiten aus dem Pharmaz. Inst. Univ. Berlin 1911, Bd. 8; Chem.-Ztg. 1916, S. 14 u. 112; Ind. Engng. Chem. **11** (1919), 541.

<sup>2</sup> *Schuphaus*, Met. u. Erz **13** (1916), 21.

ein Verfahren zur Ammoniakoxydation über Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakten laboratoriumsmäßig ausgebildet hatte (DRP. 283 824 vom 15. April 1914). Sie begann in Oppau im September 1914 mit dessen Übertragung ins große; die Anlage ging im Mai 1915 in Betrieb, arbeitete jedoch erst nach längerer Anlaufzeit so befriedigend, daß man mit gleichmäßiger Kunstsalpeterproduktion rechnen konnte. Die Betriebe der *IG* benutzen noch gegenwärtig sowohl Platinkontakte als auch wismutoxydhaltige Eisenoxydmassen.

Die *Lurgi G. m. b. H. (Metallgesellschaft)* baut neuerdings Salpetersäureanlagen nach dem Ammoniak-Verbrennungsverfahren *Du Pont*, von dem im Abschnitt III 6 c noch ausführlicher die Rede sein wird.



Fig. 8. Abhitzekessel einer Ammoniak-Verbrennungsanlage der *Bamag* (Tagesleistung etwa 30 t).

Neben der aus Ammoniak gewonnenen synthetischen Salpetersäure hat die mittels des elektrischen Lichtbogens erzielte in Deutschland niemals eine erhebliche Rolle spielen können, weil hier die Kraftverhältnisse von einer ernsthaften Verfolgung derartiger Projekte abhielten. Auf Anregung *H. v. Bruncks* hatte die *BASF* Ende der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts mit Versuchen begonnen, die auf Konstruktion technisch brauchbarer Luftsalpetersäureöfen abzielten. Das von *Schönherr* und *Hessberger* ausgearbeitete Verfahren ist der *BASF* durch eine Reihe von Patenten geschützt (wichtig<sup>1</sup> ist das DRP. 201279 von 1905; Versuchsstation Ludwigshafen für 300 kW; Versuchsfabrik Fiskaa bei Kristianssand in Südnorwegen für 1300 kW im Herbst 1907). Bereits Ende

<sup>1</sup> A. P. 1003299; E. P. 14955/1905, 9279/1906, 20406/1908, 20129/1909, 22715/1909; F. P. 357358, 396375, 410710, 418892 — Elektrotechn. Z. 1909, Heft 16/17.

1906 war es zu einer Vereinbarung mit der *Norsk Hydro* gekommen, die seit 1905 in Notodden arbeitete. Die Hälfte des zum Bau des neuen Rjukan-Werkes notwendigen Kapitals (34 Mill. Kr.) sollte danach von der durch die *BASF* repräsentierten Interessengemeinschaft *BASF—Bayer—Agfa* im Verhältnis ihrer Quoten (43:43:14) aufgebracht werden. Die *BASF*-Gruppe wollte sich durch diesen Vertrag in erster Linie den Bezug von Salpetersäure bzw. Nitriten sichern und sich darüber hinaus die Möglichkeit verschaffen, ihre *Schönherr-Hessberger*-Öfen (elektr. Wirkungsgrad 2—3 Proz.) bequem ins große übertragen zu können. In der Tat sind im Rjukan-Werk neben *Birkeland-Eyde*-Öfen auch einige 1000 kW-Aggregate nach *Schönherr-Hessberger* zur Aufstellung gelangt<sup>1</sup>. Der Ausbau der Ammoniaksynthese veranlaßte die *BASF* später zur Lösung des Vertragsverhältnisses; die Liquidation des Fiskaa-Unternehmens war 1912 nahezu vollendet. Aus einem Vortrag von *Krauch* vor der 2. Internat. Kohlen-Konferenz in Pittsburgh (19. Nov. 1928), der in *Petroleum* **25**, 699—706, abgedruckt ist, geht hervor, daß sich der *Schönherr-Hessberger*-Ofen recht gut zur Herstellung von Acetylen aus einem Methan-Wasserstoff-Gemisch eignet (85—90 l C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> auf 1 kWh; elektr. Wirkungsgrad 35—40 Proz.).

Auch das an Entwicklungsformen aus dem Jahre 1901 anschließende Verfahren von *Pauling*<sup>2</sup> hat in Deutschland nicht festen Fuß zu fassen vermocht, obwohl man die Spitzenenergie des Bahnkraftwerkes Muldenstein bei Bitterfeld (Prov. Sachsen) bereits 1913 in dieser Weise nutzbar machen wollte. Die technische Ausführungsform des *Pauling*-Verfahrens ist im DRP. 198241 (1907) der *Salpetersäure-Industrie G. m. b. H.*, Gelsenkirchen, beschrieben.

Die *AEG* und *Griesheim-Elektron* gründeten 1915 zwei Gesellschaften, um Salpetersäure mit Hilfe der von *Rothe* und *Siebert* ausgebildeten Methode der *Elektrochemische Werke G. m. b. H.*, Berlin, herzustellen (DRP. 206948, 259815, 266117, 268410, 316349; im Okt. 1920 auf die *Nitrum AG.*, Zürich, übertragen). Die *Elektrosalpetar AG.*, Berlin, ging mit ihrem Werk Zschornowitz im Sept. 1916 in Betrieb; sie bezog ihren Strom<sup>3</sup> von der benachbarten Zentrale Golpa, wurde jedoch am 18. Juni 1917 durch eine schwere Explosion in der Tiefkühlanlage zerstört und ist seitdem nicht wieder aufgebaut worden. Die Anlage der *Elektro-Nitrum AG.* wurde in Rhina i. Baden (unweit Laufenburg) errichtet. Sie hat bei einer Jahreskapazität von 2000 t N eine wesentliche Rolle gespielt und ist allein deshalb bemerkenswert, weil sie ab 1917 die einzige Vertreterin des Lichtbogenverfahrens in Deutschland geblieben ist (1919 = 870 t N, 1928 = 929 t N, 1929 = 817 t N, 1930 = 600 (?) t N, 1931 = 350 (?) t N).

Wir haben schließlich noch des interessanten Verfahrens von *Häusser* zu gedenken, dem leider ein bleibender industrieller Erfolg nicht beschieden war. Es gelang *Häusser*, die Druckexplosion von Luft-Gas-Gemischen technisch so zu leiten, daß sich die nitrosen Abgase einwandfrei absorbieren ließen. Die grundlegenden<sup>4</sup> DRP. 216518 (1907) und 232569 (1907) *Häussers* wurden im Sept. 1914 auf die *Stickstoffwerke AG.*, Herringen bei Hamm, und im Aug. 1919 auf *Buff & Lange*, Dortmund, übertragen; das ältere DRP. 218813 (1905) ist bereits 1912 erloschen. Die günstigen Ergebnisse der *Deutschen Stickstoffindustrie G. m. b. H.* im Werk Nürnberg der *Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg* führten 1913 zur Anlage einer Versuchsfabrik auf Zeche *de Wendel* bei Hamm i. Westfalen (*Stickstoffwerke AG.*, Herringen), die während des Weltkrieges nicht nur konzentrierte und dünne Salpetersäure für die Munitionsindustrie, sondern auch Nitritlange der alkalischen Nachabsorption an Farben- und Bleikammer-Schwefelsäure-Fabriken geliefert hat. Die bekannten Schwierigkeiten der Kriegsjahre verzögerten die vorgesehene Vergrößerung bis Anfang 1918. Der riesenhafte Aufschwung der Ammoniaksynthese machte die Verfolgung weitgehender Pläne schon in den nächsten Jahren praktisch unmöglich. Ich (*Waeser*) möchte bereits an dieser Stelle unterstreichen, daß *Häusser* in seiner ab-

<sup>1</sup> Vgl. auch *H. Pauling*, Elektrische Luftverbrennung, Halle a. S. 1929.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 62.

<sup>3</sup> Im Geschäftsjahr 1916/17: 53382708 kWh.

<sup>4</sup> A. P. 961350, 1000332; F. P. 409758, 420112.

schließenden Arbeit [Stahl u. Eisen **41** (1921), 956ff.] auf die Vorteile der Druckabsorption nitroser Gase hingewiesen und eine Berechnung dafür durchgeführt hat.

Die Gewinnung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure spielt in Deutschland keine Rolle mehr. Natriumbisulfat hat infolgedessen aufgehört, ein Nebenprodukt zu sein, und muß u. U. für sich gewonnen werden.

### e) Aluminiumnitrid- und Cyanidverfahren

(ausgenommen Entcyanisierung von Gasen der Trockendestillation der Kohle).

Bezüglich des seit 1905<sup>1</sup> entwickelten Aluminiumnitridverfahrens von *Serpek* können wir uns sehr kurz fassen. Die *Internationale Nitridgesellschaft*, Zürich, errichtete 1908/09 eine Versuchsanlage in Niedermorschweiler bei Dornach (Mülhausen) i. Elsaß, die dann auf die *Société Générale des Nitrures*, Paris, überging. Auch die *BASF* beschäftigte sich um 1909, wie aus ihren zahlreichen Patenten<sup>2</sup> hervorgeht, eingehend mit dem Studium der Bildung und Zersetzung von Aluminiumnitrid. Der Prozeß verlor an Interesse, als die Schwierigkeiten des *Haber-Bosch*-Verfahrens überwunden waren. Um den sonst unvermeidlichen Patentkollisionen aus dem Wege zu gehen, hat die *BASF* auf ihre hierhergehörigen Patente zugunsten der *Soc. Gén. des Nitrures* verzichtet. Letztere Gesellschaft hat dafür der *BASF*<sup>3</sup> eine Ausübungslizenz des *Serpek*-Verfahrens überlassen, das indessen praktische Anwendung nicht gefunden hat.

Cyanverbindungen, die durch direkte Synthese aus elementarem Stickstoff gewonnen worden sind, spielen heute in Deutschland kaum eine Rolle. Es hat zwar zu keiner Zeit an Versuchen (z. B. *Bosch* betr. *Margueritte-Sourdeval*-Verfahren bei der *BASF* 1907) gefehlt, Luftstickstoff durch Alkali- bzw. Bariumcarbonat-Kohle-Gemische<sup>3</sup> usw. oder durch Kohlenstoff und Wasserstoff im Flammenbogen zu binden, aber die bisher erzielten Ergebnisse treten an Bedeutung gegenüber denjenigen Methoden zurück, die von bereits gebundenem Stickstoff ausgehen. Neben den alten, heute im ganzen unwichtigeren Verfahren, welche Produkte der Gasreinigung verwenden oder Schlempe<sup>4</sup> vergasen, finden nicht nur die indirekt-synthetischen Prozesse der Umschmelzung von Kalkstickstoff und der Natriumamidverarbeitung hervorragende Beachtung, sondern es scheint auch, als ob sich die katalytische Überführung von Ammoniak in Blausäure durchsetzen wird. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, daß die deutsche Gesamterzeugung an Cyanverbindungen nur recht klein ist, wenn wir sie mit der Produktion an Düngestickstoff vergleichen. Während des Weltkrieges und in der Folgezeit hat sich ein starker Wettbewerb im zollprotektionistischen Ausland entwickelt, so daß die deutsche Cyan-Industrie, die auf Ausfuhr angewiesen ist, den günstigen Stand von 1913 nicht wieder erreichen konnte. Die deutsche Handelsstatistik läßt diese veränderten Verhältnisse deutlich erkennen:

Ausfuhr an	1913	1929	1930	1931
Cyankalium und -natrium . . . . .	6678 t	4078 t	3652 t	5019 t
Kali- und Natronblutlaugensalz, gelbes und rotes . . . . .	2294 t	820 t	550 t	359 t

Die Ausführungen von *Busemann* im Enquete-Bericht „Die chemische Industrie“ sind in dieser Beziehung von besonderem Interesse. *Busemann*<sup>5</sup> erwähnt, daß die *Scheidanstalt* erst zu Anfang dieses Jahrhunderts (und zwar auf dem Gebiet der Cyansalze) industriell stärker hervorgetreten ist, daß sie heute ihr Cyanid mit Hilfe von Natrium

<sup>1</sup> Z. B. DRP. 181991 vom 21. Juni 1905, erloschen 1915; A. P. 867615; E. P. 13579 (1906); F. P. 367124.

<sup>2</sup> Z. B. DRP. 235300, 235765/66, 235868, 236395, 237436, 243839.

<sup>3</sup> *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 954.

<sup>4</sup> *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 53ff.

<sup>5</sup> A. a. O. S. 342ff.



und Ammoniak gewinnt und im übrigen an einer Gesellschaft beteiligt ist, die Melasse verarbeitet (*Chem. Fabr. Schlempe G. m. b. H.*). Cyansalze finden zur Lösung von Gold und Silber aus den Erzen und bei der Trennung unedler Metalle aus komplexen Erzen Verwendung. Blausäure hat sich als radikales Mittel zur Bekämpfung tierischer Schädlinge bewährt<sup>1</sup>. Wichtig geworden ist die Härtung im Cyansalzbad<sup>2</sup> (an Stelle der alten Einsatzhärtung mit Härtepulvern). Für Ferrocyan sind neue Konkurrenten in Holland und Polen<sup>3</sup> entstanden. Auch der Inlandsmarkt an Cyan- und Ferrocyansalzen wird durch verschiedene ausländische Konkurrenzen bedroht. Die Gefahr ist zur Zeit<sup>4</sup> durch internationale Absprachen einigermaßen gebannt. Die *Scheideanstalt* gehört u. a. der Cyan-, der Ferrocyan- und der Rhodansalzkonvention an.

#### f) Kokerei und Nebenproduktstickstoff<sup>5</sup>.

Die neueste Entwicklungsphase der Stickstoffindustrie Deutschlands ist durch gesteigerte Aktivität der Kokereien<sup>6</sup> gekennzeichnet. Handelt es sich auch nicht um grundlegende Veränderungen in der Technik des Nebenprodukt-Stickstoffs, sondern um Verwertung des Koksofengases für die Synthese, so ist die Stickstoffindustrie damit doch zu ihrem eigentlichen Ausgangspunkt zurückgekehrt. Bis zur Inbetriebsetzung der ersten Luftsalpetersäure- und Kalkstickstoff-Fabriken im Jahre 1905 war das Nebenprodukt-Ammoniak die einzige fühlbare Konkurrenz für den natürlichen Salpeter. Es wäre allerdings falsch, dabei an Wettbewerb im Sinne eines Kampfes zu denken. Der langsamer wirkende Ammonsulfatdünger und der rasche Erfolge zeitigende Salpeter hatten beide gesicherte Absatzgebiete. Wenn auch nicht verkannt werden soll, daß die zielbewußte Aufklärungs- und Werbearbeit den Landwirten die Vorteile der Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak recht wirkungsvoll vor Augen führte<sup>7</sup> und in der Tat die zunehmende Verwendung dieses Düngemittels erheblich förderte, so darf trotzdem nicht übersehen werden, daß die agrikulturchemisch vorgezeichnete Sortenwahl stets für ein Gleichgewicht sorgte, und daß überdies der Anfall an Nebenprodukt-Stickstoff nicht beliebig steigerungsfähig ist<sup>8</sup>, sondern mehr oder weniger durch die Verkaufsmöglichkeiten für Gas und Koks bedingt wird. Die ausschlaggebende Bedeutung dieser Tatsache ist von Fernerstehenden recht häufig übersehen worden, die in manchmal agitatorischen Darlegungen glaubten, die syntheti-

<sup>1</sup> (*Waeser*): Die *Scheideanstalt* ist auch an der *Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H.*, Frankfurt a. M., beteiligt.

<sup>2</sup> (*Waeser*): Die *Scheideanstalt* ist auch an der *Durferfrit-G. m. b. H. für Glüh- und Härtetechnik*, Frankfurt a. M., beteiligt.

<sup>3</sup> (*Waeser*): Nach Metallbörse 1931, S. 184, soll die *IG* neuerdings die Versorgung des polnischen Marktes übernommen haben.

<sup>4</sup> Der Bericht von *Busemann* ist am 11. Dez. 1928 eingereicht und am 18. Juni 1930 nachgeprüft bzw. ergänzt; vgl. auch *Chem. Ind.* 1931, S. 70, 1185.

<sup>5</sup> Vgl. die von *Bertelsmann* und *Schuster* bearbeiteten Kapitel „Kokerei“ und „Leuchtgas“ in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VI (1930), S. 671—707, und Bd. VII (1931), S. 314—353.

<sup>6</sup> Vgl. allgem. die betr. Abschnitte in *Blücher-Lange*, *Auskunftsbuch für die chem. Industrie*, Berlin u. Leipzig 1931.

<sup>7</sup> *Haslacher* im Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, Berlin 1929, S. 263.

<sup>8</sup> *Bueb* und *Warmbold* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 144/45.

sche Stickstoffbindung ablehnen und allein den Ausbau der Kokerei fordern zu sollen.

Die Zahl der Gaswerke<sup>1</sup> in Deutschland wird für 1912/13 auf 1600 bis 1700 geschätzt. Ihre Gaserzeugung betrug etwa 2,733 oder auf das jetzige Reichsgebiet bezogen rd. 2,5 Milld. cbm; für 1925<sup>2</sup> gibt der *Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern* 3,1 Milld. cbm, für 1926<sup>2</sup>: 3,35 Milld. cbm und für 1927<sup>2</sup>: 3,46 Milld. cbm Gas an. 1928 dürfte die Gesamtzahl der Werke mit Steinkohlengaserzeugung 1209 betragen haben; darunter befanden sich 80 Gasanstalten, welche nur Kokereigas bezogen; die einschließlich desselben produzierte Gasmenge belief sich auf ungefähr 3,66 Milld. cbm, so daß auf die Gasanstalten allein rd. 3,16 Milld. cbm entfallen sind. Diese Ziffer entspricht der eigentlichen Gesamtgasproduktion der Gasanstalten. Ich (*Waeser*) schätze, daß sie sich auf etwa 2,1 Milld. cbm Kohlegas und etwa 1,06 Milld. cbm Wassergas bzw. sonstiges Zusatzgas verteilt. Nach dieser Rechnung beträgt der jährliche Koksanfall rd. 4,5 Mill. t, von denen 0,5 Mill. t auf Wassergas verarbeitet werden und 0,4 Mill. t zur freien Verfügung stehen. Das rohe Kohlegas hat etwa 0,5 Vol.-Proz. Ammoniak<sup>3</sup>. 2,1 Milld. cbm Gas enthalten also 7980 t NH<sub>3</sub> oder 6570 t N, was in der Tat befriedigend mit dem Jahreskontingent<sup>4</sup> von 7200 t übereinstimmt, das den Anteil der *Wirtschaftl. Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, AG.*, am *Stickstoff-Syndikat* repräsentiert. Der Verkauf von Stickstoffprodukten spielt demnach für die Gasanstalten nur eine untergeordnete Rolle<sup>5</sup>. Die Überfüllung des Ammoniakmarktes, die Herabsetzung der Preise, die gegenüber der eleganten Herstellung synthetischen Ammoniaks umständliche und teure Fabrikation von Salmiakgeist aus Gaswasser bzw. die verhältnismäßig hohen Unkosten der Schwefelsäurebeschaffung zerstören oftmals jede Gewinnmöglichkeit.

Das Cyangeschäft ist schon aus technischen Gründen zur Bedeutungslosigkeit verurteilt. Die Gasreinigungsmasse<sup>6</sup> war früher als leicht zugänglicher Rohstoff für Herstellung von Cyanverbindungen sehr begehrt. *Bertelsmann*<sup>7</sup> gibt an, daß ihr Gehalt an Berlinerblau 8 bis 12 Proz. betrug, solange man reines Steinkohlengas in Retorten herstellte und die Schwefelreinigung ohne Zusatz von Luft zum Gas bewirkte. Seit Einführung der Großraumöfen

<sup>1</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, Berlin 1929, S. 38, 43, 534.

<sup>2</sup> Einschließlich des ungefähr 10 Proz. betragenden Anteils der Gasfernversorgung.

<sup>3</sup> *K. Th. Volkman*, Chem. Technol. des Leuchtgases, Leipzig 1915, S. 142; *Bertelsmann*, Z. angew. Chem. 1929, S. 754.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428.

<sup>5</sup> *Ost*, Lehrbuch der Chem. Technol., Leipzig 1919, S. 326; Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, S. 534.

<sup>6</sup> *Lamingsche Masse* (1847) aus Eisen (II)-Sulfat, Kalk und Sägespänen — Masse von *Lux* (1881/82) aus Eisen (III)-Hydroxyd von der Bauxitverarbeitung, Soda, Ton, Sand u. dgl., die bevorzugt wird. — Ihre heutige Unwichtigkeit wird durch Ausführungen von *Clemm* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 251/52 und S. 263 unterstrichen, während sich ein Abriß der früheren Entwicklung in der Festschrift „100 Jahre *Kunheim*“, Berlin 1925, S. 37—39, findet.

<sup>7</sup> Z. angew. Chem. 1929, S. 756.

ist der Cyanwasserstoffgehalt des Gases stark zurückgegangen und wird durch Zumischung von Wassergas noch weiter herabgesetzt. Der Luftzusatz zum Gas<sup>1</sup> verursacht außerdem starke Rhodanbildung. Die heutigen Massen enthalten selten mehr als 2 bis 4 Proz. Berlinerblau und 50 bis 55 Proz. Schwefel. Die Schwefelreinigung ist für die Gaswerke zu einem ausgesprochenen Verlustbetrieb geworden. *Knublauch* und *Bueb* haben über Auswaschung des Cyanwasserstoffs durch Aufschlammungen von Eisen (II)-Oxyd-Hydrat gearbeitet. Es gelang, das *Buebsche* Waschverfahren auf vielen Gaswerken einzuführen. Die soeben erwähnten Umstände wirkten sich jedoch auch hier nachteilig aus, und die Cyanwaschung verschwand schon vor dem Krieg völlig aus dem Gaswerksbetrieb. Die *Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke* konnte 1929<sup>2</sup>: 37 500 t schwefel- und blauhaltige Massen den Verbrauchern zuführen. Der gesamte Cyaninhalt berechnet sich zu 338 t N. Die *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* Bd. I, S. 186, 325, Bd. II, S. 26, 51, 54, Bd. III, S. 385, 395 ff., Bd. IV, S. 21 ff. enthalten zahlreiche Beiträge über die Auswaschung von Cyan-(Rhodan-) Verbindungen aus Gasen.

Außerordentlich viel wichtiger ist die Rolle, die das Nebenproduktenammoniak der Kokereien spielt (vgl. Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, Berlin 1929). *Peischer* hat in den *Koppers-Mitt.* 1929, Heft 2, S. 55, eine von *Gollmer*<sup>3</sup> herrührende Kalkulation zitiert, laut welcher auf Großkokereien 390 cbm Gas je Tonne Koks verfügbar sind. Man kann mit einem Gehalt von 8 bis 12 g NH<sub>3</sub> in 1 cbm Kokerei-Rohgas rechnen<sup>4</sup>. Unter Mitbenutzung der im angezogenen Enquete-Bericht, S. 27, nachgewiesenen Zechenkokszerzeugung gelangen wir zu folgender Tabelle (für 1931 geschätzt):

Jahr	Deutsche Zechenkokszerzeugung in Mill. t	Daraus berechnete Gasproduktion in Milld. cbm	Berechneter Stickstoffinhalt dieser Gasmengen in t N
1925	28,4	11,07	86 570
1927	33,2	12,94	101 190
1929	39,4	15,36	120 160
1930	32,5	12,75	99 630
1931	22,8	8,89	69 520

Diese Ergebnisse stimmen annähernd mit Angaben von *Hock*<sup>5</sup>, *Lorenzen*<sup>6</sup>, *Muhlert-Drews*<sup>7</sup> usw. über die Höhe der Kokereigaserzeugung und mit der Festsetzung der kontingentierten Syndikatsbeteiligungen der von der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung G. m. b. H.* (= DAVV) sowie der *Kokswerke und Chem. Fabriken AG.* repräsentierten Kokereien überein. Als

<sup>1</sup> (*Waeser*): *Bertelsmann* erwähnt, daß der erste Vorschlag dieser Art von *Valon* (1888) herrührt.

<sup>2</sup> *Chem. Ind.* 1930, S. 572.

<sup>3</sup> *Stahl u. Eisen* 1929, Heft 5, S. 129.

<sup>4</sup> Vgl. z. B. *Bronn, Z. angew. Chem.* 1929, S. 762, und *Hock, Kokereiwesen*, Dresden-Leipzig 1930, S. 102.

<sup>5</sup> *Hock, Kokereiwesen*, Dresden-Leipzig 1930, S. 3: 10 Milld. cbm Koksofengas.

<sup>6</sup> *Z. angew. Chem.* 1929, S. 768: etwa 11 Milld. cbm Kokereigas.

<sup>7</sup> *Muhlert und Drews, Technische Gase*, Leipzig 1928, S. 379: 9,5 Milld. cbm Kokereigas.

Erzeugungskapazitäten gelten nämlich beim *Stickstoff-Syndikat*<sup>1</sup> etwa 92000 Jahrestonnen N für erstere und etwa 5700 Jahrestonnen N für letztere oder zusammen rd. 97700 t N im Jahr.

1883 betrug die Produktion an Kokerei-Ammoniak erst 323 t<sup>2</sup>. Die Gasanstalten<sup>3</sup> wußten lange mit ihrem Gaswasser nichts anzufangen. Sie leiteten es in die Flüsse ab oder ließen es in Brunnen versickern. Erst in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts schenkte man der Ammoniakgewinnung Beachtung; um 1880 begannen die Gasanstalten mit der Destillation des Wassers aus Kesseln und dann aus Kolonnen. Die Ammonsulfat-Sättiger arbeiteten zunächst intermittierend und später kontinuierlich. Die Kokereien, die ungleich größere Gasmengen zu bewältigen haben, verwenden neben diesem mit Ammoniakwasser als Zwischenstufe arbeitenden „indirekten“ System vornehmlich ein „halbdirektes“, weil das an sich wirtschaftlichste „direkte“ Verfahren, bei dem die heißenterteten Gase ohne weiteres in den Sättiger eintreten, in vielen Fällen zur Bildung von saurem, verunreinigtem Sulfat führt. Auf die Bestrebungen, Ammoniakauswaschung und Schwefelreinigung der Gase gemeinsam erfolgen zu lassen oder das Ammoniak als Salmiak zu binden und es in dieser Form bzw. (seit 1928) als Kalkammon<sup>4</sup> für Düngungszwecke auf den Markt zu bringen, sei verwiesen.

Seit Gründung der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung, G. m. b. H.*, Bochum, hat sich die Produktion von Ammonsulfat aus Kokereigasen wie folgt entwickelt:

1895	50950 t Sulfat =	10445 t N
1900	108100 t „ =	22325 t „
1910	368284 t „ =	75498 t „
1913	529000 t „ =	08445 t „

Im Herbst 1913 traten die ostdeutschen und österreichisch-ungarischen Ammonsulfathersteller zu einer Besprechung zusammen, um über Schritte gegen die Bedrohung durch die Synthese zu beraten (projektierte Organisation unter Führung der *Oberschlesischen Kokswerke und Chem. Fabriken AG*<sup>5</sup>. in Verbindung mit der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung, G. m. b. H.*). Ein Kampf zwischen der *BASF* und den übrigen Sulfatproduzenten schien unvermeidlich. Die Sachlage änderte sich, als es der *BASF* Ende 1913 gelang, die Aktienmehrheit der *Verein. Chemische Fabriken AG., Zeitz*, an sich zu bringen. Durch diesen Großabnehmer<sup>6</sup> hatte sie ihre Stellung mit einem Schlage derartig befestigt, daß es schon Anfang 1914 zu einer Verständigung zwischen der *BASF* einerseits und der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung* sowie den *Oberschlesischen Kokswerken* andererseits kam.

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428.

<sup>2</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, S. 262.

<sup>3</sup> *Bertelsmann, Z. angew. Chem.* 1929, S. 756.

<sup>4</sup> Geschäftsbericht der *Deutsche Amm.-Verk.-Vereinig. G. m. b. H.* für 1929, Chem. Ind. 1930, S. 832/33; vgl. Metallb. 1932, S. 614.

<sup>5</sup> Seit 1925 *Kokswerke und Chemische Fabriken AG.*

<sup>6</sup> Herstellung von Ammoniak-Superphosphaten; die Verbindung *BASF-Zeitz* ist später wieder gelöst.

Der Ausbruch des Weltkrieges im August 1914 hat zwar verhindert, daß sich dieses Preiskartell auswirken konnte; es kann aber, wenn wir so wollen, als der Anfang des heutigen *Stickstoff-Syndikats* betrachtet werden.

Nach den Aufzeichnungen der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung* sind ab 1914 nachstehende Stickstoffmengen in Form von Nebenprodukt-Ammoniak in Deutschland gewonnen worden:

1914	94680 t N	1920	73900 t N	1926	79850 t N
1915	69280 t „	1921	76500 t „	1927	92000 t „
1916	68220 t „	1922	77600 t „	1928	98000 t „
1917	56470 t „	1923	35800 t „ <sup>1</sup>	1929	111000 t „
1918	53810 t „	1924	63000 t „	1930 <sup>2</sup>	92000 t „
1919	55005 t „	1925	81600 t „	1931 <sup>2</sup>	69000 t „

Am Stammkapital der *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H* ist die *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung G. m. b. H.*, Bochum, mit Rm. 36900.—, die *Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, A.-G.*, Frankfurt a. M., mit Rm. 2200.— und die *Kokswerke und Chemische Fabriken AG.*<sup>4</sup>, Berlin; mit Rm. 2700.— beteiligt. Erstere repräsentiert u. a. die westdeutschen Kokereien bis auf wenige Ausnahmen (= etwa 92000 Jahrestonnen N), während die letztere infolge ihrer bereits gestreiften historischen Entwicklung<sup>5</sup> über die Stickstofferzeugung der meisten ostdeutschen Kokereien verfügt (= etwa 5700 Jahrestonnen N). Die *Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, AG.* vertritt die Interessen der ihr angeschlossenen Gasanstalten (= etwa 7200 t N); sie konnte am 17. Sept. 1929 die 25. Wiederkehr<sup>6</sup> ihres Gründungstages begehen. Die wirkliche Höchstkapazität der genannten 3 Gruppen und der Außenseiter schätze ich (*Waeser*) auf 123000 Jahrestonnen N.

Das *Stickstoff-Syndikat* gewährt<sup>7</sup> den Kokereien und Gasanstalten im Rahmen seines Gesamtabsatzes ein Anrecht auf begünstigte Abnahme ihres Ammonsulfats (entsprechend den genannten Kontingenten). Der bevorzugte Absatz geht zu Lasten derjenigen Syndikats-Gesellschafter, die Ammoniak auf synthetischem Wege herstellen. Als Gegenleistung haben die Kokereien und Gasanstalten den Trägern der Absatzgewähr eine bestimmte Geldentschädigung je kg N zu zahlen.

Die Entwicklung der viel und mit so großem Eifer diskutierten Ferngasversorgung<sup>8</sup> berührt die Industrie des Nebenprodukt-Stickstoffs weniger.

Von den Mitgliedern der *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung G. m. b. H.*, die synthetisches Ammoniak herstellen, wird weiter unten noch die Rede sein. Düngemittel, die von der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Ver-*

<sup>1</sup> Ruhrbesetzung.

<sup>2</sup> Schätzung des Verfassers (*Waeser*); Chem. Ind. 1931, S. 380.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1928, S. 772; 1930, S. 833; Dtsch. Bergw.-Ztg. vom 8. Juli 1930.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1931, S. 637.

<sup>5</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, S. 220—227.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1930, S. 572; 1931, S. 589.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428; vgl. auch Marktbericht in Chem. Ind. 1931, S. 969.

<sup>8</sup> Vgl. z. B. Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, S. 48ff., 537ff.

*einigung* neben Ammonsulfat gehandelt werden, sind in erster Linie salzsaures Ammoniak, Kalkammon, Ammonsulfatsalpeter (Leuna-Montan) und Natronsalpeter (in geringen Mengen).

g) Koksofengas als Rohstoff der Ammoniaksynthese.

Von Teer und Wasserdämpfen befreites Koksofengas enthält etwa<sup>1</sup>

45 bis 57 Proz.	Wasserstoff	0,5 Proz.	Schwefelwasserstoff
30 „ 18 „	Methan	1 „	Sauerstoff
1 „ 2,5 „	Äthylen	2 bis 4 „	Kohlensäure
0,5 „	Benzoldampf	3,5 „ 7 „	Kohlenoxyd
1,3 „	Ammoniak	7 „ 20 „	Stickstoff.

Es dient heute, abgesehen von seiner sonstigen Verwertung, als wichtiger Rohstoff für die Wasserstoffherstellung und damit für die Ammoniaksynthese. Hinsichtlich der Fabrikation von Wasserstoff aus Koksofengasen<sup>2</sup> sind die Arbeiten von *G. Claude* und von *J. I. Bronn* weitaus am bemerkenswertesten.

*Dewar* hatte bei seinen Experimentaluntersuchungen über flüssige Luft gezeigt, daß sich Kohlenwasserstoffe durch Tiefkühlung mittels flüssiger Luft aus Kohlendgasen entfernen lassen<sup>3</sup>. *Claude*<sup>4</sup> knüpfte an einen Versuch von *d'Arsonval* (1900) an, der Wasserstoff dadurch aus Leuchtgas abschied, daß er es durch eine in flüssige Luft tauchende Rohrschlinge hindurchleitete. Die Untersuchungen von *Claude* erstreckten sich zunächst auf Wassergas. In einem F. P. vom 28. Febr. 1903 gibt er ein Verfahren an, um komprimiertes Wassergas durch ein Bad aus flüssigem Kohlenoxyd ( $-190^{\circ}$ ) vor- und das Restgas dann bei  $-207^{\circ}$ , dem Gefrierpunkt des Kohlenoxyds, nachzureinigen. *Claude* hat über dieses Verfahren 1906 und 1909 in verschiedenen Vorträgen berichtet. Er und seine Mitarbeiter *Le Rouge*, *Schideler* und *Lantz* haben den Prozeß in der Folgezeit Schritt für Schritt verbessert, so daß sie 1913 so weit waren<sup>5</sup>, Wassergas auf Wasserstoff von 94 Proz. (neben 4 Proz. Stickstoff und 2 Proz. CO) verarbeiten zu können (Projekt Saint-Cyr). In seinem angezogenen Berliner<sup>6</sup> Vortrag macht *Claude* nähere Angaben über seine Methoden. Als *Claude* 1917 vor der Frage stand, ergiebige Wasserstoffquellen für die Ammoniaksynthese zu erschließen, war an die Benutzung von Wassergas wegen Kohlenmangels nicht zu denken. Er ging daher von Koksofengas aus, das er jedoch aus Sorge, die Reinheit des Wasserstoffs könne ungenügend sein, nicht dem Verflüssigungsverfahren unterwarf, sondern unter Druck mit kaltem Äther behandelte (F. P. vom 16. April 1917<sup>7</sup>; Wasserstoff mit weniger als  $\frac{2}{1000}$  Kohlenoxyd<sup>8</sup>). Die verhältnismäßig komplizierte Durchführung wurde zum Anlaß, nach einer durchgreifenden Verbesserung der Verflüssigungsmethode zu suchen (1920). Es gelang *Claude*<sup>9</sup>, die Arbeitstemperatur durch Benutzung von flüssigem Stickstoff als Schmiermittel für die Entspannungsmaschine bis auf praktisch  $-211^{\circ}$  zu senken und den Kohlenoxydgehalt des erzielten Wasserstoffs unter 1 Proz. herabzudrücken. Die katalytische Feinreinigung nach *Sabatier*

<sup>1</sup> *Bronn*, Z. kompr. flüss. Gase **25** (1926), Nr. 5, 7 u. 8.

<sup>2</sup> Vgl. *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, Berlin u. Leipzig, 1931, S. 322, 424, 473, 818; Angew. Chem. 1932, S. 153; Chem.-Ztg. 1932, S. 7—8, 177; Gas Journ. 196, S. 140, 196, 386; 197, S. 20; Chem. Apparatur 1932, S. 87.

<sup>3</sup> *Taylor*, Industrial Hydrogen, New York 1921, S. 100.

<sup>4</sup> Vortrag von *Claude* im *Hofmann*-Haus in Berlin am 3. März 1930; abgedruckt in Z. angew. Chem. 1930, S. 417—423.

<sup>5</sup> *Claude* in Notice Scientifique 1913.

<sup>6</sup> (*Waeser*): Sonderdruck des *Claudeschen* Vortrages von *L. Bellenand et Fils*.

<sup>7</sup> (*Waeser*): Vgl. auch E. P. 130092/1918, 130358/1918.

<sup>8</sup> C. R. Acad. Sciences, Paris 18. April 1921.

<sup>9</sup> F. P. vom 21. Febr. 1921.

(bis auf weniger als  $\frac{1}{10000}$ ) erwies sich als unnötig; es zeigte sich im Gegenteil, daß man die (Claude-)Ammoniaksynthese auch einem CO-Gehalt von 2 bis 3 Proz. anzupassen vermochte. Mit einem solchen Gase konnte die Claude-Anlage Montereau (5 t  $\text{NH}_3$ ) von Mitte 1921 ab beliefert werden. Gegen Ende des Jahres 1921 konnte in Béthune eine Einrichtung im Betrieb erprobt werden, die 500 cbm/h Koksofengas nach den Grundsätzen des Verfahrens von 1903 verarbeitete; zu Beginn des Jahres 1922 wurde die Ammoniaksynthese aus Koksofengas zum erstenmal<sup>1</sup> verwirklicht.

Claude erwähnt, daß nach diesem System zahlreiche Apparate auf der ganzen Welt arbeiten (so in Aniche für 200000 cbm Kokereigas in 24 Stunden und in einigen anderen Anlagen für je 250000 cbm Kokereigas oder mehr als 50 t Ammoniak bzw. 200 t Ammoniumsulfat täglich). Man gewinnt nicht nur Wasserstoff mit 1 bis 2 Proz. Kohlenoxyd neben 5 bis 6 Proz. Stickstoff und Kohlenwasserstoffe mit dem größten Teil des Stickstoffs sowie des Kohlenoxyds, sondern man kann auch gewisse dieser Bestandteile einzeln abscheiden<sup>2</sup>. Aus den kleinen Kohlenoxydmengen, die im Wasserstoff verbleiben, kann mittels eines besonderen Katalysators Methylalkohol<sup>3</sup> hergestellt werden.



Fig. 9. Drei Einheiten für die Wasserstoffherzeugung nach Claude (Tagesleistung 3ma 170000 cbm Kokereigas) in Rauxel.

Die Claudeschen Methoden werden in Deutschland seit (1926) 1928 von der Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke, Castrop-Rauxel, sowohl zur Zerlegung von Koksofengas der Zeche Victor als auch zur Ammoniaksynthese benutzt (Abb. 9). Der Jahresbericht 1926 der Kali-Industrie AG.<sup>4</sup>, Kassel, macht darüber einige Angaben, aus denen hervorgeht, daß die Kuxe der 1000tei-

<sup>1</sup> Vgl. auch R. Linde, Z. ges. Kälteind. 1927, Heft 11/12; vgl. auch Chem.-Ztg. 1931, S. 100.

<sup>2</sup> (Waeser): Claude nennt insbesondere das Äthylen, aus dem in Béthune täglich 3000, in Ougrée-Marihaye 12000 l Alkohol gewonnen werden, und das weiter als Anti-Gefriermittel bzw. für Lösezwecke eingeführt werden soll.

<sup>3</sup> (Waeser): Claude verweist auf die Anlage Béthune und die der amerikanischen Lazole Inc. (Du Pont); vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 432.

<sup>4</sup> Heute Wintershall AG.

ligen *Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke* je zur Hälfte der *Wintershall AG.*, die 1930 einschließlich der *W. Sauer-Gruppe* 408/1000 der deutschen Kaliindustrie repräsentierte<sup>1</sup>, und der *Klöckner-Werke AG.* gehören. Aus dem Bericht dieser letzteren über das Geschäftsjahr 1928/29 geht hervor, daß die *Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke* 1928 in Betrieb gekommen ist. Nach einer am 1. März 1930 abgeschlossenen Zusammenstellung in einer Propagandaschrift der „*L'Air Liquide*“, *Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude* beträgt die Kapazität des Werkes Rauxel 75 t NH<sub>3</sub><sup>2</sup> je Tag (*Claude*<sup>3</sup> gibt in seinem Berliner Vortrag 18000 Jahrestonnen N an). Auch *Grossmann-Weicksel*<sup>4</sup> rechnen mit 18000 t N und berichten, daß die Weiterverarbeitung des anfallenden Ammoniaks in Rauxel selbst (Salpetersäure, Ammonitrat, andere N-Salze) und seit Mitte 1929 auch in dem *Wintershall-Werk Sondershausen*<sup>5</sup> (Kalialpeter, phosphorhaltige Mischdünger) sowie in der Versuchsanlage *Sachsen-Weimar*<sup>6</sup> erfolgt. Die Entwicklungstendenzen der *Wintershall AG.* gehen aus den interessanten Darlegungen von *Beil* im Enquete-Bericht „Die deutsche Kaliindustrie“, Berlin 1929, S. 154, klar hervor. Ein ungenannter Verfasser berichtet in der „Metallbörse“ vom 15. Jan. 1930, S. 126, daß der *Wintershall-Konzern* seit Anfang 1929 die Großfabrikation eines hochwertigen Kalialpeters unter Leitung schwedischer, von der *Aktiebolaget Kvälvindustri*<sup>7</sup>, Göteborg, übernommener Chemiker auf *Glückauf-Sondershausen* betreibt und eine Methode gefunden hat, aus Kali-Rohsalzen direkt schwefelsaure Salze herzustellen (*Sachsen-Weimar*). Ein weiteres Verfahren ermöglicht, Rohphosphat mit Salpetersäure in Gegenwart von Kaliumsulfat aufzuschließen (von einem der *Wintershall-Gruppe* nahestehenden Unternehmen in England zum Patent angemeldet). Die Zukunftsaussichten der *Gew. Victor Stickstoffwerke* werden übrigens in *Metallbörse* 1932, S. 404, mit einiger Skepsis beurteilt.

Der Verfasser geht dann weiter auf Zukunftspläne der Kaliindustrie ein. Die augenblickliche Lage dürfte der Bericht<sup>8</sup> der *Gebr. Dammann-Bank*, Hannover, für 1931 richtig schildern, wenn er ausführt, daß sich in der Mischdüngerfrage, die in den letzten Jahren so stark diskutiert wurde, eine gewisse Verständigung angebahnt zu haben scheint. Der von der *Wintershall AG.* in Sondershausen hergestellte Kalialpeter soll während einer gewissen Zeit zunächst versuchsweise für gemeinschaftliche Rechnung verkauft werden. Es steht noch dahin, ob diesem ersten Schritt später eine finanzielle Beteiligung der gesamten deutschen Kaliindustrie folgen wird. Es dürfte jedoch sicher sein, daß die *Wintershall AG.* einen Wettbewerb mit der *IG.* auf dem Gebiete der Volldünger nicht mehr anstrebt. Der Bericht der vorgenannten Bank für

<sup>1</sup> Metallbörse 1930, S. 209/10, 1665.

<sup>2</sup> Nach Metallbörse 1931, S. 180, sogar 120 Tagestonnen.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 1930, S. 423.

<sup>4</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 112, 114.

<sup>5</sup> Es handelt sich um die *Gewerkschaft Glückauf* in Sondershausen.

<sup>6</sup> Es handelt sich um die *Gewerkschaft Sachsen-Weimar* in Unterbreizbach bei Vacha.

<sup>7</sup> (*Waeser*): Vgl. dazu eine Notiz der Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 206 vom 3. Sept. 1930.

<sup>8</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 71/72; Metallbörse 1932, S. 38.



1930 hatte unterstrichen, daß die *IG.* mit über 100 000 t Reinkali oder etwa 8 Proz. der deutschen Verkaufsmenge der größte Abnehmer des *Kalisyndikats* war. Der Enquete-Bericht „Die deutsche Kaliindustrie“, Berlin 1929, S. 153—154, geht nur kurz auf das Mischdüngerproblem ein.

Unter den von der *Chemikalien AG.*<sup>1</sup>, Berlin, der Verkaufsstelle des *Wintershall-Konzerns*, gehandelten Waren finden wir schwefelsaures Ammoniak mit ungefähr 20,8 Proz. N, salzsaures Ammoniak mit etwa 24 Proz. N, Kalkammon mit etwa 17 Proz. N, Natronsalpeter mit rd. 16 Proz. N, Kaliammonsalpeter *BASF* „Rauxel“, Ammonsulfatsalpeter mit ungefähr 19 Proz. Ammoniak neben 7 Proz. Salpeterstickstoff, Kalisalpeter<sup>2</sup> mit etwa 13 Proz. N sowie 45 Proz. K<sub>2</sub>O (außerdem eine Zeitlang auch Kali-Natronsalpeter mit rd. 15 Proz. N zuzüglich 30 Proz. K<sub>2</sub>O). Der Vertrieb des in Rauxel gewonnenen Kaliammonsalpeters (14 Proz. N und 30 Proz. K<sub>2</sub>O) liegt schon seit 1. Aug. 1929 in der Hand des *Stickstoff-Syndikats*<sup>3</sup>, mit dem sich die *Wintershall AG.* verständigt hat. Auch hinsichtlich des Verkaufs der übrigen Stickstofferzeugnisse ist es zu Vereinbarungen gekommen, so wird, um nur ein Beispiel zu erwähnen, Kalisalpeter für technische Verwendung durch das Syndikat, dagegen solcher für Düngezwecke durch die Gruppe *Wintershall* abgesetzt.

Kehren wir nunmehr zur Besprechung der Wasserstoffgewinnung aus Koksofengas zurück.

*Fritschi* und *Beaufils* haben schon 1886 (DRP. 40734) vorgeschlagen, Wassergas dadurch auf Wasserstoff zu verarbeiten, daß sie es mittels Kupfer (I)-Chlorid-Lösung gemäß DRP. 36710 (*Fritschi* 1885) von seinem CO-Gehalt befreien. Das Verfahren befriedigte praktisch ebensowenig wie das von *Huntington* (DRP. 35229; 1885), der die Absorption des Kohlenoxyds unter Druck bewirken wollte. *Ad. Frank* zeigte 1905 (DRP. 174324), daß man recht hochprozentigen Wasserstoff durch Überleiten von vorgereinigtem Wassergas über erhitztes Carbid darstellen kann. Im Zusatzpatent 177703 (1906) modifizierte er seine Arbeitsweise, indem er jetzt empfahl, das Wassergas vorher durch Verflüssigung ganz oder teilweise von CO<sub>2</sub>, CO usw. zu befreien (vgl. E. P. 4411/1892). 1909 setzte sich *Ad. Frank* mit der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen* in Verbindung. Diese hatte sich, wie wir aus ihrer Werbeschrift<sup>4</sup> „Lowest Temperatures in Industry“ ersehen können, welche sie den Teilnehmern des 3. Internat. Kälte-Kongresses, Chicago 1913, überreichen ließ, schon früher bemüht, Wasserstoff durch Tiefkühlung aus Gasen der Kohledestillation herzustellen. Die *Linde-Gesellschaft* hat ihr Verfahren im DRP. 261735 geschildert. Hinsichtlich seiner Weiterentwicklung sei in erster Linie auf die in der 1. Auflage des vorliegenden Werkes S. 429ff. veröffentlichten Daten verwiesen. Der Ausbau erfolgte in Gemeinschaft mit *Ad. Frank*, *N. Caro*<sup>5</sup> und der *Bamag*. Von Interesse ist, daß die *Linde-Gesellschaft*, einer Anregung von *Bedford*<sup>6</sup> folgend, das Rohwassergas seit 1909/1910

<sup>1</sup> *Chemag*.

<sup>2</sup> Vgl. die Kritik von *Caro* in *Chem. Ind.* 1927, S. 183.

<sup>3</sup> Niederschrift der 77. Sitzung über allgemeine Düngeangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium am 7. Nov. 1929, S. 7, bzw. 79. Sitzung, S. 8; Metallbörse 1931, S. 663, 687, 879.

<sup>4</sup> A. a. O. S. 49; vgl. ferner „50 Jahre Kältetechnik, Geschichte der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen*“, Berlin 1929.

<sup>5</sup> Vgl. das Referat eines Vortrages von *B. Schück* in *Chem.-Ztg.* 1910, Nr. 79, S. 706.

<sup>6</sup> *Klimont*, Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie, Leipzig 1916, S. 21; *Erdmann* und *Bedford* arbeiteten seit 1905 über katalytische Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fetten.

durch Druckwaschung mit Wasser von Kohlensäure (bis auf 0,3 bis 0,5 Proz.) befreite. Die erste Anlage nach dem *Linde-Frank-Caro*-Verfahren wurde für die Schiffswerft *Blohm & Voss*, Hamburg, errichtet; sie ist dort am 1. Okt. 1911 in Betrieb<sup>1</sup> genommen worden (Wasserstoff<sup>2</sup> für Schneid- und Schweißzwecke). Auch die *BASF* wandte sich bei der Erbauung des Werkes Oppau diesem System zu. Nachdem eine kleine Versuchsanlage gute Ergebnisse gehabt hatte, wurden in Oppau 3 Einheiten<sup>3</sup> für eine Stundenleistungsfähigkeit von je 1000 cbm Wasserstoff aufgestellt. Der Fortgang der Arbeiten der *BASF (Wild)* zeigte<sup>4</sup> aber, daß man durch Katalyse eines Wassergas-Generatorgas-Wasserdampf-Gemisches wesentlich billiger zum Ziele gelangen kann<sup>5</sup>; man führte deshalb in Oppau schon 1915 das katalytische Verfahren ein, das überdies den Vorteil hat, große Mengen hochprozentiger Kohlensäure<sup>6</sup> als direktes Abfallprodukt zu liefern. Es ist jedoch historisch von großem Interesse, daß die *Linde-Gesellschaft*, wie auch im Abschnitt II 2 c angedeutet wurde, bereits 1914 mit der *BASF* über Kokereigas-Verarbeitung verhandelt hat.

Vor dem Weltkriege bestand, abgesehen von dem soeben erwähnten Fall, weder bei der *Linde*- noch bei der *Claude*-Gruppe größere Geneigtheit, sich ernstlicher mit dem Problem der Wasserstoffgewinnung aus Koksofengasen zu befassen. Natürlich hängt das zu einem Teil mit der im Vergleich zu heute noch wenig entwickelten Ammoniaksynthese zusammen, zu einem anderen scheint aber die technische Ursache in den ungünstigen Erfahrungen zu liegen, die man bis dahin mit der Leuchtgaszerlegung gemacht hatte. Eine Notiz der Chem.-Ztg. 1927, S. 610, deutet darauf hin, daß sich *F. Korten* um 1906—1907 mit einem Ingenieur der *Linde-Gesellschaft* über die Frage der Koksofengaszerlegung unterhalten hat. So lagen die Dinge, als *J. I. Bronn* und die *Rombacher<sup>7</sup> Hüttenwerke*, Rombach (Lothr.), ihr „Verfahren zur Zerlegung von Koksofengasen in einen für Leucht- und Heizzwecke und einen für die Ammoniakdarstellung geeigneten Anteil“ zum Patent anmeldeten (DRP. 301984, Klasse 26c, Gruppe 7, vom 22. Nov. 1914, erteilt am 8. Okt. 1917, ausgegeben am 19. Nov. 1917<sup>8</sup>), das in der Folge zu einem für die wirtschaftliche Entwicklung sehr wichtigem Faktor wurde.

*Ph. Borchardt<sup>9</sup>* erwähnt in der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach“ 1927, Heft 23 vom 4. Juni, daß im Jahre 1917 eine Studienanlage in Oberhausen entstand. Man war also bereits über das Grundsätzliche der Methode im klaren, als aus dem Auslande die Anregung kam, für Ammoniakfabriken nach System *Casale* Wasserstoff aus Kokereigas zu erzeugen. Die erste von

<sup>1</sup> Mitteilung der genannten Firma.

<sup>2</sup> 1,7 bis 2 Proz. CO<sub>2</sub>; 0,8 bis 1 Proz. N<sub>2</sub>, 97 bis 97,5 Proz. H<sub>2</sub>, 0 Proz. CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und schwere Kohlenwasserstoffe.

<sup>3</sup> Nach *Taylor*, Industrial Hydrogen, New York 1921, S. 92.

<sup>4</sup> DRP. 268929, 271516 vom 25. Juli 1912, DRP. 292615 vom 2. Juli 1912 usw.

<sup>5</sup> *Krauch*, Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27, S. 1118; *Borchardt*, Gas- u. Wasserfach 1927, Nr. 23; *C. Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 374.

<sup>6</sup> Für Herstellung von Salmiak, Ammoncarbonat, Harnstoff, Ammonsulfat aus Gips, Trockeneis usw.

<sup>7</sup> Seit 1926 *Concordia Bergbau-AG*.

<sup>8</sup> Patentdaten nach *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte Bd. III, Berlin 1928, S. 44, 1511; Laufzeit bis 22. Nov. 1937.

<sup>9</sup> Vortrag auf der 68. Jahresversammlung des „Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern e. V.“, 15. bis 17. Juni 1927, in Kassel.

der Gesellschaft *Linde* gebaute Anlage (1925—1926) dieser Art war die von der *Soc. Semet-Solvay et Piette*<sup>1</sup> (*Union Chimique Belge*) im Anschluß an ihre Ostender Kokerei errichtete. Es folgten bald 2 etwa halb so große Anlagen im<sup>2</sup> nördlichen Frankreich und ein Versuchsbetrieb auf der Steinkohlenzeche *Mont-Cenis*, die als erste in Deutschland Kokereigas für ihre Ammoniak-synthese nutzbar machte.

*Rich. Linde*<sup>3</sup> führt zum gleichen Thema in *Z. ges. Kälteind.* 1927, Heft 11 u. 12, Nov.-Dez. 1927, aus, daß die *Rombacher Hüttenwerke* auf Veranlassung von *Bronn* schon 1914<sup>4</sup> an die *Gesellschaft Linde* mit entsprechenden An-regungen herantraten. Durch den Krieg wurde die Inangriffnahme der Ar-beiten so verzögert, daß die Versuchsanlage (stündlicher Gasdurchsatz etwa 300 cbm) erst 1921 in Betrieb genommen werden konnte. Es verflo-sen jedoch noch mehrere Jahre, ehe sich die deutsche Kohlenindu-strie weiter für das Ver-fahren interessierte. Im Ausland ist der Gedanke früher in die Tat umge-setzt worden (*Claude* in Frankreich und Belgien 1922—1923). Auch die *Linde-Gesellschaft* hat die ersten größeren Anlagen für Belgien und Frank-reich gebaut. Die Ver-stopfungsfahr erschien bei der Koksofengaszerlegung zunächst außer-ordentlich groß. Es stellte sich aber heraus, daß die Löslichkeit der ver-schiedenen Bestandteile ineinander sowie im Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff groß genug ist, um das Festwerden zu verhindern. Außer den Beimengungen<sup>5</sup>, die auch bei der Verflüssigung der Luft eine Rolle spielen, bleiben Acetylen (in Wasser ungefähr ebensogut löslich wie Kohlensäure) und Benzol (Entfernung in besonderen Ausscheidungsanlagen durch Kälte<sup>6</sup> oder Ölwaschung) zu beachten. Aus einer Arbeit in *Engineering*, 7. Febr. 1930, S. 163 ff., ergibt sich übrigens, daß die erwähnte *Mont Cenis*-Apparatur aus 4 Aggregaten für je 5300 cbm Koksofengas in der Stunde besteht.

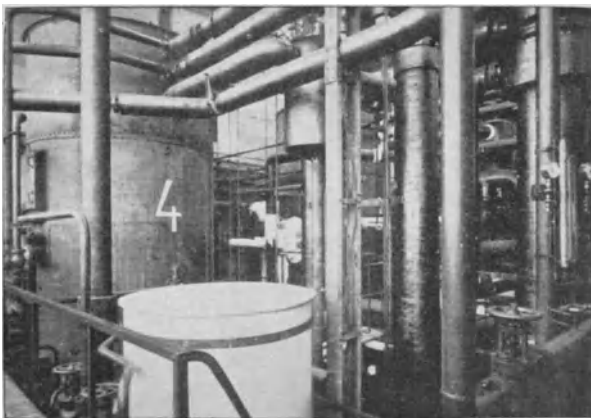


Fig. 10. Kokereigaszerlegung der *Gaveg I* (*Mont Cenis*), System *Linde* (*Bronn*).

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 562.

<sup>2</sup> (*Waeser*): Vgl. *Huppert*, Metallbörse 1928, S. 511, und auch *Grossmann*, Chem.-Ztg. 1926, S. 661ff.

<sup>3</sup> Vortrag auf der Hauptversammlung des „Deutschen Kälte-Vereins“ 1927.

<sup>4</sup> Nach *Bronn* Anfang 1915.

<sup>5</sup> (*Waeser*): Wasserdampf und Kohlensäure.

<sup>6</sup> *Schuftan*, Chem.-Ztg. 1931, S. 424; *Z. angew. Chem.* 1931, S. 470.

Auch von *Bronn* liegt eine Reihe wichtiger Veröffentlichungen<sup>1</sup> vor, die sich teils mit der Verflüssigung und Trennung selbst, teils mit den Verwendungsmöglichkeiten für die einzelnen Kohlenwasserstoff-Fractionen beschäftigen. Im Jb. *Brennkrafttechn. Ges. e. V.* 9 (1929), berichtet *Bronn* über seine ersten Versuche<sup>2</sup>.

Die *Bronnsche* Veröffentlichung in *Z. kompr. Gase* 1926, Nr. 5, 7 und 8, ist hinsichtlich der vom genannten Verfasser schon einige Jahre vor dem Weltkrieg unternommenen Versuche über Herstellung von  $C_2H_4$  aus Koks-ofengas und hinsichtlich der Beschreibung dieser ersten, unter Mitwirkung von *Neundlinger* ausgeführten Arbeiten noch eingehender, ohne jedoch gegenüber der vorstehend zitierten Arbeit prinzipiell Neues zu bieten. *Bronn* unterstreicht die in die Augen springenden technischen Verdienste der *Linde-Gesellschaft*, den Wert der Mitarbeit von *Fischer* sowie die Bedeutung der zielsicheren Förderung durch *W. von Oswald* und *K. Schneider*. Man bezeichnet das Verfahren vielfach als *Linde-Bronn-Concordia-Prozeß*, doch erscheint mit Rücksicht auf den historischen Entwicklungsgang die Benennung *Linde-Verfahren* richtiger. Zur leichteren Unterscheidung von den entsprechenden Methoden der Luftverflüssigung und -rektifikation, für welche der gleiche Name allgemein üblich ist, glaube ich (*Waeser*) die hier besprochene Kokereigasverarbeitung als *Linde-(Bronn-)*Verfahren betiteln zu sollen, um damit zugleich die wirtschaftlichen Beziehungen zum DRP. 301 984 anzudeuten.

Es bleibt die Frage zu untersuchen, weshalb die früheren Versuche mit Leuchtgas gescheitert sind. Wir lassen *Bronn* das Wort<sup>3</sup>: „Wenn sich die aus den Leuchtgasversuchen bekannten Schwierigkeiten bei der Verarbeitung der Koks-ofengase . . . nicht eingestellt haben, so beruht dies darauf, daß die für das Verfahren als gefährlich zu bezeichnenden höher siedenden Kohlenwasserstoffe (Cyclopentan, Hexan usw.) in den zur Verarbeitung gelangenden Koks-ofengasen nur in ganz geringen Mengen enthalten sind, daß deren Ausfrieretemperatur mit der Verflüssigung des Äthylen-Methangemisches zusammenfällt, und daß sie in letzterem löslich sind.“

Wir nehmen schließlich Bezug<sup>4</sup> auf die Einleitung zum Abschnitt „Wasserstoff“ im 3. Band von *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, Berlin 1928, S. 1—5, die einen guten Überblick über das uns hier interessierende Gebiet bringt. Wir lesen dort, daß die *Linde-Gesellschaft* eine kleine Anlage für die *Rombacher Hüttenwerke* 1918 gebaut hat, und daß die Benutzung von flüssigem Stickstoff als Mittel zur quantitativen Auswaschung der letzten Reste Kohlenoxyd und Methan zuerst von *Maxted*

<sup>1</sup> *Z. kompr. flüss. Gase* 1926, Nr. 5, 7 und 8; *Dtsch. Bergw.-Ztg.* vom 3. Okt. 1926; *Chem.-Ztg.* 1926, S. 922; *Stahl u. Eisen* 1927, Nr. 27; *Chem.-Ztg.* 1927, S. 610; 1931, S. 702; *Jb. Brennkrafttechn. Ges. e. V.* 8 (1927), 45; 9 (1928); *Chem. Fabr.* 1928, S. 569; *Z. angew. Chem.* 1929, S. 760; „Von den Kohlen und den Mineralölen“, *Jb. Brennstoff- u. Mineralöl-Chem.* Jg. 1929; *Brennstoff-Chem.* 1931, S. 27, 45 und Nr. 18.

<sup>2</sup> Vgl. die Arbeiten von *Dewar*, *d'Arsonval*, *Claude*, *Linde*.

<sup>3</sup> *Z. angew. Chem.* 1929, S. 762.

<sup>4</sup> Vgl. ferner *Bräuer* und *Reitstötter*, *Z. angew. Chem.* 1931, S. 406; *Muhlert*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 826.

und *Ridsdale* im E. P. 124824 empfohlen wird. Aus dem bereits angezogenen Artikel in *Engineering*, 7. Febr. 1930, S. 163—165 geht hervor, daß die Kokereigasverarbeitung in Apparaturen nach *Linde* nicht nur in Ammoniakanlagen des *Mont Cenis*-Typs, sondern auch in Verbindung mit der *Casale*- und der *Fausser*-Synthese in Deutschland, Frankreich, Belgien, Holland usw. ausgeübt wird. *Matignon*<sup>1</sup> erwähnt bei Besprechung der Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengasen das Verfahren der *Rombacher Hüttenwerke* und schreibt dazu: „Ce fait, que j'ignorais, m'a été signalé à titre de réclamation par la *Société Ammonia Casale*, propriétaire de ce brevet“, und *Bronn*<sup>2</sup> schließt seine Ausführungen, durch die er einen meiner (*Waeser*) Fortschrittsberichte<sup>3</sup> ergänzt, mit folgendem Satz: „Daß sich aus den Koksofengasen ein Wasserstoff-Stickstoffgemisch gewinnen läßt, welches auch den schärfsten Ansprüchen der Katalyse genügt, geht vielleicht am besten aus dem Umstande hervor, daß sowohl die Inhaberin der *Casale*- wie auch diejenige der *Mont Cenis*-Synthese für alle ihre Lizenznehmer das Benutzungsrecht der *Concordia-Linde-Bronn*-Koksofengaszerlegung zu sichern für gut befunden hat.“ Daß die Durchführung dieses Verfahrens selbstverständlich nicht unbedingt mit der Fabrikation synthetischen Ammoniaks verknüpft sein braucht, folgt aus dem Beispiel der *A.-G. für Steinkohlenverflüssigung und Steinkohlenveredlung*, Duisburg-Meiderich (*Bergius*-Hydrierverfahren; Frühjahr 1929; *Linde*-Einheit für 3500 cbm Wasserstoff von 95 Proz. Reinheit je Stunde bei einem Durchsatz<sup>4</sup> von 7000 cbm Kokereigas). Die<sup>5</sup> im Ruhrgebiet errichteten Anlagen zur Koksofengaszerlegung können über 1 Milliarde cbm Gas verarbeiten; die Tageskapazität der von der *Linde*-Gesellschaft insgesamt erbauten Anlagen dieser Art betrug schon Ende 1929 rd. 6 Millionen cbm. Wegen gewisser Patentstreitigkeiten<sup>6</sup> zwischen *Claude* und *Linde (Bronn)* sind einige Ausführungen von *Schönfelder* und *Kalk*<sup>7</sup> wichtig. Aus einer biographischen Notiz der *Chem.-Ztg.* 1931, S. 562 ergibt sich, daß es *Piette (Union Chim. Belge)* war, der sich um 1925 entschloß, auf Grund der *Bronnschen* Schutzrechte gegen die Errichtung von Kokereigas-Zerlegungsanlagen durch die *Air Liquide (Claude)* vorzugehen. Kurz vor der gerichtlichen Endentscheidung hat sich die *Air Liquide* verpflichtet, für die bestehenden und von ihr noch zu erbauenden Anlagen dieser Art in verschiedenen Ländern Abgaben zu entrichten<sup>8</sup>.

Wir haben wiederholt die *Gewerkschaft der Steinkohlenzeche Mont Cenis*, Herne-Sodingen, erwähnt. Die Vorgeschichte der dort ausgeübten Ammoniak-synthese reicht weit zurück. *Cederberg*<sup>9</sup> hatte 1916—1919 in Stockholm ein-

<sup>1</sup> Dix Ans d'Efforts Scientifiques et Industriels 1914—1924, Paris 1926, S. 407.

<sup>2</sup> *Chem.-Ztg.* 1927, S. 610.

<sup>3</sup> Fortschrittsberichte der *Chem.-Ztg.* 1927, Nr. 2, S. 33—52.

<sup>4</sup> *Engng.* 7. Febr. 1930, S. 163—165.

<sup>5</sup> *Bronn*, *Brennstoff-Chem.* 1931, S. 27.

<sup>6</sup> *Metallbörse* 1929, S. 2077/78, 2133/34; 1930, S. 634.

<sup>7</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechn.* Bd. II (1927), Sonderheft, S. 73—74.

<sup>8</sup> Eine Notiz über ein Abkommen *Linde/Air Liquide* findet sich in *Chem. Fabr.* 1931, S. 316.

<sup>9</sup> Persönliche Informationen.

gehende Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Ammoniakkatalysatoren angestellt und hatte in Verfolg seiner Studien im Herbst 1919 einen Vertrag mit der *Norsk Hydro* in Oslo abgeschlossen. Auf Grund dieses Abkommens wurden 1919—21 Arbeiten größeren Umfangs im Versuchslaboratorium dieser Firma in Sköyen bei Oslo ausgeführt. Die mit Eisenkomplexcyaniden (z. B. Berlinerblau mit verschiedenen Zusätzen) erzielten Ergebnisse waren sehr günstig. Die *Norsk Hydro* zögerte jedoch, die inzwischen in ihrem Namen angemeldeten Patente industriell zu verwerten (vgl. *Aubert*<sup>1</sup>, 30. April 1929). Die erste Verbindung zwischen *Cederberg* und der Zeche *Mont Cenis* datiert von Ende 1924. Ihr damaliger Leiter, *Battig*, nahm sich des Gedankens, die Versuche fortzuführen, mit aller Energie an und verfolgte ihn zielbewußt und konsequent bis zum Enderfolg weiter. Im Laufe des Jahres 1925 wurde eine Reihe von Untersuchungen in einer Kleinapparatur vorgenommen (aluminiumhaltige Eisenkomplexcyanide als Katalysatoren). An der praktischen Verwirklichung und konstruktiven Ausgestaltung des durch Drucke von rd. 100 at und Arbeitstemperaturen von etwa 400° gekennzeichneten Verfahrens<sup>2</sup> hatte *F. Uhde*, der sich bereits 1914 durch eine gründliche Studie<sup>3</sup> über die Salpetersäureherstellung auf Zeche *Lothringen* einen Namen gemacht hatte, hervorragenden Anteil (erste Versuchsanlage Herne-Sodingen von Anfang 1926 mit einer Tageskapazität von 5 t N; später 10 t täglicher<sup>4</sup> Leistung). Durch Vermittlung von *Cederberg* erwarb die Zeche *Mont Cenis* im Juli 1926 dessen frühere Patente von der *Norsk Hydro*. Der preußische Fiskus hatte zu den Versuchen Rm. 500 000.— beigesteuert und ferner ein Darlehen von 2,5 Mill. Rm. gewährt<sup>5</sup>. Als zur Verwertung des Verfahrens die *Gasverarbeitungs-G. m. b. H.*, Herne-Sodingen<sup>6</sup>, gegründet wurde, ging das Darlehen in den Besitz der *Gewerkschaft Mont Cenis* über, und der Fiskus (*Bergwerksgesellschaft Hibernia*) blieb mit 39 Proz. (neben 54 Proz. der *Gewerkschaft Mont Cenis*) an der *Gaveg* beteiligt. Die *Seehandlung* gewährte einen 7,5prozentigen Kredit in Höhe von 28 Mill. Rm. Die Errichtung des Werkes *Gaveg I* in Herne-Sodingen (Leistungsfähigkeit 24 000 Jahrestonnen Stickstoff) begann Ende 1926; die Anlage kam nach rd. 14monatiger Bauzeit am 1. Jan. 1928 in Betrieb<sup>3</sup>. Ab Sommer 1927 entstand die *Gaveg II* auf der staatlich-preußischen Schachanlage *Shamrock 7* in Wanne-Eickel (*Bergwerksgesellschaft Hibernia*), deren Leistung sich auf 28 000 t N/Jahr beläuft. Die *Seehandlung* räumte dem Fiskus dafür einen wiederum 7,5prozentigen Kredit von 12 Mill. Rm. ein und sicherte ihre Forderungen durch eine auf die gesamten Anlagen der *Gaveg* eingetragene 7,5prozentige Grundschuld in Höhe von 40 Mill. Rm.

<sup>1</sup> Vortrag in Oslo, zitiert nach Chem. metallurg. Engng. 1929, S. 481.

<sup>2</sup> Vgl. die Kritik von *Caro* in Chem. Ind. 1927, S. 183.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1914, S. 1015.

<sup>4</sup> Vgl. *Battig* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 218—219.

<sup>5</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 180 vom 3. Aug. 1930. — Dieses Vorgehen des preußischen Staates ist stärkster Kritik begegnet: *IG (Bueb)*, Mitt. vom Dez. 1926, „Tag“ 3. Dez. 1926; *Caro*, Chem. Ind. 1927, S. 184.

<sup>6</sup> Abgekürzt *Gaveg*.

Nur in der ersten Zeit hatte man in Herne-Sodingen mit Wasserstoff nach dem Eisen-Wasserdampfverfahren von *Messerschmitt* gearbeitet<sup>1</sup>. In der im Anschluß an die Kokerei der Zeche *Mont Cenis* erbauten endgültigen Anlage ging man zur Benutzung der Koksofengaszerlegung nach der Methode *Linde* (*Bronn*) über, die hier zum ersten Male in Deutschland Anwendung fand. Nicht allein die ammoniaksynthetischen Apparaturen, sondern auch die Einrichtungen der angegliederten Salpetersäure-, Sulfat-, Nitrat- und Montansalpeterfabriken wurden von *Uhde* geschaffen, der dafür eine erhebliche Bauentschädigung erhielt und sich verpflichten mußte, alle Erfindungen und Erfahrungen der *Gaveg* zur Verfügung zu stellen. Um die betriebsmäßige Durchbildung und chemische Ausgestaltung der Arbeitsmethoden hat sich *Jost*, der ja auch aus der Frühgeschichte der Ammoniaksynthese ruhmvoll bekannt ist, große Verdienste erworben.

Die *Gaveg*<sup>2</sup> gründete die *Alpina, Patent-Verwertungs-AG.*, Basel, um die gesamten Patente in einer Hand zu vereinigen und eine Stelle zu besitzen, von der Lizenzen einheitlich vergeben werden können. Die Rentabilität der *Gaveg*-Werke war bei einem Erlös von Rm. 0,80 je kg N durchaus gesichert, und man hatte errechnet, daß die Anlagen noch bei einem Preise von Rm. 0,72 je kg N genügend Gewinn abwerfen würden, um die Amortisation, die Zinszahlung und die Ausschüttung einer Dividende zu gestatten. Das Bild änderte sich, als im Düngerjahre 1928—1929 Absatzstockungen auftraten. Es war nicht möglich, alle Vorräte zu verkaufen; die *Gaveg* fuhr fest und sah sich gezwungen, einen Lombardkredit von 9 Mill. Rm. für den laufenden Betrieb in Anspruch zu nehmen. Da die Abstoßung des Lagers auch im Düngerjahr 1929—1930 nicht gelang, konnte der Lombardkredit nicht abgedeckt werden. Die Schwierigkeiten wurden noch dadurch erhöht, daß die *Gaveg* der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung*<sup>3</sup> und damit dem *Stickstoffsyndikat* beitrug und nun den von diesem beschlossenen Einschränkungsmaßnahmen unterworfen war. Der Erwerb der *Maxhütte* sowie der *Gaveg*-Anteile, die bisher im Besitze der *Gewerkschaft Mont Cenis* gewesen waren, durch das Konsortium *Danatbank—Flick—Deutsche Bank—Otto Wolff* und die im Anschluß daran erfolgte Auseinandersetzung innerhalb der *Gaveg* (mit Wirkung ab 1. Juni 1930) änderte die Besitzverhältnisse von Grund auf. Die Anlage *Gaveg I* fiel an die *Gewerkschaft Mont Cenis*, das Werk *Gaveg II* an den Fiskus, dessen Vertreter gleichzeitig aus dem früher geschaffenen Beirat der *Gaveg* ausschieden. Der *Seehandlungskredit* wurde zu  $\frac{5}{11}$  (= etwa 18 Mill. Rm.) auf die Anlage I und zu  $\frac{6}{11}$  (= etwa 22 Mill. Rm.) auf die Anlage II verteilt. Die *Gaveg*, an der nunmehr die Gruppe *Mont Cenis—Maxhütte* mit 55 Proz. und die *Siegerländer Eisenindustrie AG.* mit 45 Proz. beteiligt

<sup>1</sup> Chem. Trade J. 1926, S. 767.

<sup>2</sup> Wir folgen hier gänzlich der Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 180 vom 3. Aug. 1930.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1928, S. 772; 1929, S. 951: Die erste Vereinbarung zwischen *Mont Cenis* und *DAVV* vom Jahre 1927 bezog sich auf die Übernahme der Erzeugung an synthet. Ammonsulfat durch letztere; in der zweiten Hälfte des Jahres 1928 kam die Produktion der *Gaveg* an Montansalpeter *DAVV* hinzu, die bis Ende Dez. 1928 rd. 20000 t erreicht hatte.

waren, verlor damit den Charakter einer Produktionsgesellschaft und ist heute nur noch Abwicklungsstelle. Die Aktien der *Alpina*<sup>1</sup>, die bis dahin bei der *Gaveg* verblieben waren, gehören heute der *Gewerkschaft Mont Cenis*, der *Siegerländer Eisenindustrie AG.* und dem Fiskus zu gleichen Teilen. Die *Alpina* vergibt die Lizenzen und verwaltet die Einnahmen<sup>2</sup> aus diesen; alle Rechte und Pflichten der Lizenznehmer sowie die Abmachungen mit *Uhde* sind in ihrer Hand vereinigt.

Angesichts der undurchsichtigen Verhältnisse auf dem Stickstoffmarkt hielten es die neuen Besitzer für zweckmäßig, die ammoniaksynthetische Anlage der *Gewerkschaft Mont Cenis* abzustoßen. Die Verhandlungen mit der *Ruhrchemie AG.* scheiterten an der Höhe des geforderten Preises, diejenigen mit der *IG* nahmen im Juni 1930 festere Form an und führten schließlich zum Erwerb des Stickstoffwerkes, das etwa 18 Mill. Rm. gekostet hatte, gegen Zahlung von 22 bis 24 Mill. Rm. Die *IG* kann die *Mont Cenis*-Verfahren in Herne-Sodingen lizenzfrei ausüben, weitere Anrechte an diesen Methoden hat sie nicht; aus internen Gründen ist die endgültige Übertragung in Form eines Pachtvertrages erfolgt, der jedoch praktisch einem Kaufvertrag gleicht. Die Vorräte, die zur Zeit der Übernahme auf der Anlage I einen Wert von rd. 5 Mill. Rm., auf Anlage II einen solchen von etwa 4 Mill. Rm. repräsentierten, wurden nicht mitverkauft; die *IG* hat sie aber mit der Maßnahme übernommen, sie für Rechnung der *Mont Cenis*-Gruppe abzustoßen. Die hereinkommenden Mittel dürften zur Abdeckung des erwähnten Lombardkredits Verwendung gefunden haben.

Die *IG* hat die in Frage kommenden *Mont Cenis*-Anlagen am 1. Juli 1930 übernommen. Sie hat die Sulfat-, Nitrat-, Salpetersäure- sowie Montansalpeterfabrik sehr bald außer Betrieb gesetzt und nur die Erzeugung von synthetischem Ammoniak einstweilen aufrecht erhalten<sup>3</sup>, um mit dem gewonnenen Ammoniakwasser die nur 5 km entfernte *Chemische Werke Lothringen G. m. b. H.*, Gerthe, zu versorgen. Inzwischen ist die endgültige Stilllegung erfolgt<sup>4</sup>.

Die *IG* hatte 1926 einen Patentprozeß gegen die *Gewerkschaft Mont Cenis*, *Battig*, *Jost* und *Uhde* anhängig gemacht. Wir verweisen zur Kennzeichnung der Patentlage auf die bereits weiter oben zitierten Ausführungen von *Schönfelder-Kalk*<sup>5</sup> und brauchen im übrigen auf die einzelnen Phasen des Rechtsstreites um so weniger einzugehen, als beide Parteien das Oberlandesgericht Hamm bereits im September 1930 mit Rücksicht auf die eingeleiteten Vergleichsverhandlungen ersucht haben, das Verfahren zunächst bis Ende 1930 ruhen zu lassen, und sich dann im November 1930 einigten. Die von der *IG* und der *Gewerkschaft Mont Cenis* der Presse im Einverständnis mit den übrigen Prozeßbeteiligten übergebene Erklärung hat folgenden Wortlaut<sup>6</sup>: „Im

<sup>1</sup> Vgl. z. B. News Edit. von Ind. Engng. Chem. 1930, Nr. 21, S. 7.

<sup>2</sup> Der preußische Fiskus ist lizenzfrei.

<sup>3</sup> Gas- und Stromlieferant war die *Gewerkschaft Mont Cenis*.

<sup>4</sup> Metallbörse 1930, S. 2642; s. oben, Abschnitt II 2 c/d.

<sup>5</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechn. 2 (1927), Sonderheft, S. 69ff.

<sup>6</sup> Metallbörse 1930, S. 2599; vgl. dazu *W. A. Dyes*, News Edit. von Ind. Engng. Chem. 1931, Nr. 2, S. 23.



Verlauf der Verhandlungen wegen der Überlassung der Stickstoffanlage der Zeche *Mont Cenis* an die *IG Farbenindustrie AG.* sind die beteiligten Parteien übereingekommen, die Prozesse, welche die *IG* bekanntlich vor einigen Jahren gegen *Mont Cenis* wegen Patentverletzung bei dem Verfahren zur Herstellung von synthetischem Ammoniak angestrengt hatte, im Wege der Verständigung beizulegen. Die von den beteiligten Parteien unter Hinzuziehung ihrer technischen Betriebsleiter in freundschaftlichem Geist geführte offene Aussprache hat unter Würdigung der heute vorliegenden Forschungsergebnisse auch auf der beklagten Seite zu der Erkenntnis geführt, daß objektiv ein Eingriff in die betreffenden, inzwischen abgelaufenen Patente der *IG Farbenindustrie AG.* stattgefunden hatte. Die Parteien sind darauf übereingekommen, daß die gerichtlichen Streitigkeiten eingestellt werden.“

Die Ammoniaksynthese der *Gaveg* verdankt ihre konstruktive Ausgestaltung in erster Linie *Uhde*, Dortmund, der darüber hinaus eine Reihe von Apparaturen zur Bindung des Ammoniaks als Sulfat oder Nitrat sowie zur Herstellung von Montansalpeter, Salpetersäure usw. geschaffen hat. In Einzelfällen<sup>1</sup> bezeichnet daher die wissenschaftliche Fachliteratur die Methode als *Mont Cenis-Uhde-Verfahren*. Wenn wir uns hier diesem Vorgang nicht anschließen, so geschieht es aus Billigkeitsgründen gegenüber den anderen, bereits erwähnten Mitarbeitern und gegenüber dem auch allein unter dem Firmennamen bekannten *NEC-* (*Nitrogen Engineering Corporation-*) Verfahren, das in gleicher Weise aus dem Zusammenwirken mehrerer Einzelpersonen hervorgegangen ist. Da auch *Bronn*<sup>2</sup>, *R. Linde*<sup>3</sup>, *Muhlert-Dreus*<sup>4</sup>, *C. Müller*<sup>5</sup>, *Bueb-Warmbold*<sup>6</sup> und *Battig*<sup>7</sup> vom *Mont Cenis-Verfahren* sprechen, darf letzterer Begriff überdies als allgemein<sup>8</sup> gebräuchlich betrachtet werden.

Steht als Rohstoff Koksofengas zur Verfügung, dann erfolgt die Gewinnung des Wasserstoffs nach dem *Linde(Bronn)-Verfahren*, das wir bereits kennengelernt haben. Das Koksofengas der Anlage *Mont Cenis*, Herne-Sodingen, hat 48 Proz., das der *Hibernia*<sup>9</sup>, Wanne-Eickel, 55 Proz. Wasserstoff. Als drittes deutsches Werk nach dem System *Mont Cenis* ist (Nov. 1930) das der (staatlichen) *Bergwerks-AG. Recklinghausen*<sup>8</sup> in Scholven bei Recklinghausen hinzugekommen (52 bis 55 Proz. Wasserstoff im Kokereigas), das ursprünglich für eine Leistung von 35000 Jahrestonnen N geplant war, aber nach der in einem Zuge erfolgten Fertigstellung rd. 40000 t N leistet. Die Ammoniakanlage Scholven ist am 1. Okt. 1930 ordnungsmäßig in

<sup>1</sup> *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte anorgan.-chem. Industrie Bd. III, Berlin 1928, S. 593; *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 79—80.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1927, S. 610; Jb. *Brennkrafttechn. Ges.* 1928.

<sup>3</sup> Z. ges. Kälteind. 1927, Heft 11—12.

<sup>4</sup> Technische Gase, Leipzig 1928, S. 60.

<sup>5</sup> *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 410—411.

<sup>6</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 152, 153.

<sup>7</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 218—219; Vortrag vor der Internat. Kohle-Konferenz in Pittsburgh, Nov. 1928.

<sup>8</sup> Vgl. z. B. „Tag“ vom 15. März 1927; Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 180 vom 3. Aug. 1930; *Engineering* 1930, S. 163—165.

<sup>9</sup> Vgl. Jahresbericht der *Hibernia*, Metallbörse 1931, S. 1240; 1931 = 17500 t N.

Betrieb gegangen, sie hat vom ersten Augenblick an tadellos gearbeitet; die Baukosten beliefen sich auf 13 bis 14 Mill. Rm.<sup>1</sup>. Die Kapazität der ammoniaksynthetischen Fabriken *Mont Cenis*, *Hibernia* und Scholven beläuft sich alles in allem auf 92000 t N im Jahr. Nach gleichem System arbeiten die *Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken*, Ymuiden (Holland), deren Anlage Koksofengas mit 56 bis 58 Proz. Wasserstoff verwendet und 16000 Jahrestonnen N leistet. In Kalifornien (*Shell Chem. Co.*) ist eine Anlage für 12000 t N im Jahr auf Basis Erdgas errichtet worden, während das Werk Wyandotte (Michigan) der *Pennsylvania Salt Co.* mit Elektrolytwasserstoff arbeitet (4500 t N im Jahr). Die Fabrik Anzan der *Süd-Mandschurischen Eisenbahn-Gesellschaft*<sup>2</sup> (30000 t N im Jahr) wird Kokereigas (42 bis 44 Proz. H<sub>2</sub>) verwerten. Sie befindet sich gleich einer solchen der *Mines de Lens* (Kokereigas = 16000 t N im Jahr) noch im Bau.

Die synthetische Erzeugung der (ehemaligen) *Gaveg*-Anlagen I und II, also der Werke *Mont Cenis*, Herne-Sodingen, sowie der *Hibernia*, Wanne-Eickel, und ferner die der *Bergwerks-AG. Recklinghausen*, Scholven, gehört zusammen mit derjenigen der *Ruhrchemie AG.*, Oberhausen-Holten, der *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung G. m. b. H.*, Bochum, und mit dieser dem *Stickstoff-Syndikat* an. Die den Erzeugungskapazitäten entsprechenden<sup>3</sup> Kontingente steigen gemäß Syndikatsvertrag vom 7. April 1930 von 110000 auf 160000 t N im Jahr:

Geschäftsjahr 1930/31 . . . . .	110000 t N
„ 1931/32 . . . . .	140000 t „
„ 1932/33 und folgende . . . . .	160000 t „

wobei nicht übersehen werden darf, daß der Lieferanteil von *Mont Cenis*, Herne-Sodingen, gegenwärtig durch die *IG* erfüllt wird.

Die heutige *Ruhrchemie AG.*, Sterkrade-Holten, ist als *Kohlechemie AG.* gegründet worden; die Namensänderung erfolgte durch Beschluß der Generalversammlung vom 24. April 1928 bei gleichzeitiger Erhöhung des Kapitals auf 27 Mill. Rm. An der *Ruhrchemie A.-G.* sind unter Führung der *Vereinigten Stahlwerke AG.*, der *Harpener Bergbau AG.* und der *Friedrich Krupp AG.* 28 der bedeutendsten Firmen der westfälischen Schwerindustrie beteiligt, die rd. 75 Proz. der Ruhrkokserzeugung repräsentieren<sup>4</sup>. Der Wasserstoff wird aus Kokereigasen der Zeche Osterfeld (*Gute Hoffnungshütte AG.*) nach *Linde (Bronn)* gewonnen. Die Ammoniakfabrik liegt in Holten bei Sterkrade; sie arbeitet nach System *Casale*, von dessen Verbindung mit dem *Linde (Bronn)*-Verfahren bereits oben die Rede gewesen ist. Der Bau begann 1928, erfolgte in 2 Stufen (20000 und 35000 Jahrestonnen N) und kostete einschließlich Errichtung eines Kraftwerks mit 30000 installier-

<sup>1</sup> Privat-Information; die von *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 112, mitgeteilten Daten entsprechen nicht den Tatsachen; Hochdruckapparaturen größtenteils von der *Hochdruck-Apparatebau G. m. b. H.*, Dortmund.

<sup>2</sup> *South Manchuria Railway Co.*

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1930, S. 428.

<sup>4</sup> Nach *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 112; über die Schwefelgewinnung der *Ruhrgas AG.* s. unten sowie Metallbörse 1931, S. 874.

ten kW rd. 35 Mill. Rm.<sup>1</sup>; an *Dillon Read* in New York sind insgesamt 7 Mill. \$ mit 8 Proz. zu verzinsen. Der erste Teil der Anlage kam im Laufe des am 30. Juni 1930 zu Ende gegangenen Geschäftsjahres in Betrieb. Infolge der schlechten Lage des Stickstoffmarktes war es von vornherein unmöglich, die Kapazität voll auszunutzen; die tatsächlich erzielte Produktion betrug nach dem Geschäftsbericht<sup>2</sup> 13180 t N; in Form von Düngesalzen, Stickstoff-erzeugnissen für technische Zwecke, flüssigem Ammoniak und Ammoniakwasser konnten 9917 t N abgesetzt werden. Der Ausbau der 2. Stufe war im Oktober 1930 vollendet. Die *Ruhrchemie AG.* ist dann mit 37,93 Proz. an dem Syndikats-Kontingent der *DAVV* für synthetische Erzeugung beteiligt; daraus ergibt sich für 1931—1932 ein Produktionssoll von 53102 t N im Jahr, während sich aus den vorstehend zitierten Zahlen von *Alberts* 55000 t N im Jahr errechnen. Besonderes Interesse gebührt dem von der *Ruhrchemie AG.* entwickelten Ammonsulfatsalpeter-Verfahren, das auch seitens der *Hibernia* übernommen wurde, und das letzten Endes Veranlassung dazu gab, die vorher als Leunasalpeter und als Montansalpeter bekannten Marken vom Düngerjahr 1931—1932 ab als Leuna-Montan zu führen<sup>3</sup>. Ferner ist beachtenswert, daß *Ruhrchemie A.-G., IG.* (vgl. die unten besprochene Arbeit von *Krauch*) und die *Th. Goldschmidt AG.* an der *Chem. Fabrik Holten G. m. b. H.* (Stammkapital 1 Mill. Rm.) beteiligt sind. Von dieser werden Äthylenprodukte hergestellt, aus denen sich bei der jetzigen Lage der Stickstoff-erzeugung ein jährlicher Gewinn von 1,5 Mill. Rm. erzielen lassen soll (s. u.).

Die Wasserstoffgewinnung nach *Claude* und nach *Linde (Bronn)* ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß das vorgereinigte, von Kohlensäure befreite, trockene Koksofengas durch physikalische Behandlung in Kohlenwasserstoff-Kohlenoxyd-Fractionen einer- und in Wasserstoff bzw. in Wasserstoff-Stickstoff-Gemische andererseits zerlegt wird. „Das<sup>4</sup> Hauptinteresse konzentriert sich jetzt auf die Frage, ob und inwiefern es möglich sein wird, die sehr großen Mengen Methan, die bei Durchführung des Verfahrens gewonnen werden, rationeller als zum Beheizen von Koks- oder metallurgischen Öfen zu verwenden. Eine günstige Lösung dieser Aufgabe würde gestatten, die Kosten der Fabrikation des Wasserstoffs und damit des synthetischen Ammoniaks um den erzielten Mehrerlös für das Methan zu senken. Hinsichtlich des Äthylens, das bis jetzt ebenfalls als Heizgas verbrannt wurde, ist zu bemerken, daß die *Ruhrchemie AG.* eine größere Anlage für chemische Auswertung des Äthylens erbaut hat (*Waeser*: s. o., *Chem. Fabrik Holten G. m. b. H.*). Da die Koksofengase jedoch im ganzen nur wenig Äthylen (etwa 1 Proz.) enthalten, kann sich das kaum auf den Preis des Wasserstoffs auswirken.“ Ich (*Waeser*) darf bei dieser Gelegenheit ganz kurz auf das Problem der Gewinnung von Äthylalkohol aus Äthylen und Schwefelsäure<sup>5</sup> eingehen, indem ich mich dabei namentlich auf die 1. Auflage dieses Werkes, S. 163, auf *Bronn*, Z. kompr. flüss. Gase 1926, Nr. 5, 7, 8, bzw. Z. angew. Chem. 1929, S. 766, sowie auf Metallbörse 1925, S. 1830; 1928, S. 510 und 1929, S. 2189—2190, beziehe. Die Bildung der Äthyl-

<sup>1</sup> Zuschrift von *Alberts* (Oberhausen-Holten), Metallbörse 1930, S. 400, auf Grund meiner (*Waeser*) Veröffentlichung in der gleichen Zeitschrift 1930, Nr. 9 u. 11 (S. 230).

<sup>2</sup> Nach Berliner Lokal-Anzeiger Nr. 461 vom 30. Sept. 1930.

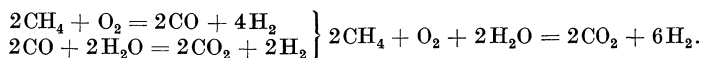
<sup>3</sup> Geschäftsbericht 1930/31, Dtsch. Bergw.-Ztg. 1931, Nr. 230 (1. Okt. 1931); Metallbörse 1931, S. 1814/15; Chem.-Ztg. 1931, S. 824; Chem. Fabr. 1931, S. 444.

<sup>4</sup> Private Information, 30. Mai 1930; vgl. ferner *Muhlert*, Chem.-Ztg. 1931, S. 826.

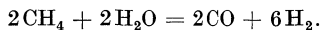
<sup>5</sup> Vgl. *Glauud, Schneider, Keller*, Ber. Ges. f. Kohlentechn. Bd. I, S. 210, 219, 224, 507; Bd. II, S. 5; Notiz in Chem.-Ztg. 1931, S. 104.

schwefelsäure und ihre Spaltung beim Erhitzen mit Wasser war schon *Hennel*, einem Mitarbeiter *Faradays*, zwischen 1825 und 1828 bekannt, der „Weinschwefelsäure“ aus Leucht- und Ölgas erhielt. Die von *Berthelot* (1855) genauer erforschten Reaktionen hat zuerst *Fritzsche* (z. B. DRP. 89598) um die Jahrhundertwende in den Ver. Staaten von Nordamerika technisch benutzt. *Bronn* berechnet, daß Deutschland 1913 rd. 140 Mill. kg Äthylen (40 Mill. t verkockte Steinkohle mit 1 Proz. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> im Gas angenommen) und daraus 2,8 Mill. hl absoluten Alkohol hätte gewinnen können<sup>1</sup>; *de Loisy* macht prinzipiell ähnliche Angaben für Frankreich. Trotz der anscheinend guten Aussichten ist man bisher nirgends zur Aufnahme der wirklichen Großfabrikation übergegangen. Die Ursachen liegen darin, daß die gesetzgeberisch begünstigten Gärungsmethoden besser abschneiden, während die Staatsverwaltungen dem Kokereispirit in vielen Fällen wenig freundlich gegenüberstehen (*Bronn*<sup>2</sup>).

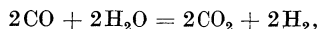
Das Hauptinteresse beansprucht jedoch nicht das Äthylen, sondern das Methan<sup>3</sup>. Wir müssen an dieser Stelle davon absehen, die Bestrebungen im einzelnen zu charakterisieren, die darauf hinauslaufen, das Methan<sup>4</sup> als Motorentreibstoff<sup>5</sup> oder in Mischung mit Wasserstoff (Methan L) für die Zwecke der autogenen Metallbearbeitung einzuführen, es zu chlorieren bzw. zu oxydieren und es in Acetylen oder in andere Kohlenwasserstoffe zu verwandeln. Die Durchführung der rein thermischen Spaltung, die zu Wasserstoff und Rußkohle führt, gestaltet sich großtechnisch nicht einfach. Sie hat, trotz der guten Preise, die für die hochwertigsten Sorten Rußschwarz, „carbon black“ usw. zu erzielen wären, auch wirtschaftliche Nachteile, weil es sich um Kohlenstoffmengen handeln würde, welche die Aufnahmefähigkeit des Marktes übersteigen. Allerdings muß einschränkend bemerkt werden, daß diese Sachlage sich ändern könnte, wenn es gelingt, feinverteilten Kohlenstoff direkt in Verbrennungsmotoren zu benutzen, wie es u. a. die *Comp. des Mines d'Aniche* mit Hilfe ihres „Carbon-alpha“ beabsichtigt<sup>6</sup>. Die auf die Steigerung des Wasserstoffausbringens aus Koksofengas bedachte Industrie schenkt heute vornehmlich zwei Wegen Beachtung. Zur Erklärung des einen zitieren wir das DRP. 403049 der *BASF* als Beispiel, nach dem Kokereigas ohne Wasserdampfzuführung mit einer ungenügenden Sauerstoffmenge (Luft) in Gegenwart von Kontaktkörpern (gebrannte Magnesia mit Nickel) in der Weise verbrannt wird, daß aus den Kohlenwasserstoffen (Methan) Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht; die Wasserstoff-Kohlenoxyd-Abgase werden in üblicher Weise nach Zufuhr von Wasser oder Wasserdampf katalytisch in ein Kohlensäure-Wasserstoff-Gemisch überführt, aus denen die CO<sub>2</sub> schließlich entfernt wird; im ganzen gilt also folgendes Formelschema:



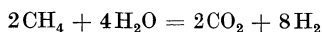
Der zweiten Gruppe von Verfahren (z. B. DRP. 296866 der *BASF*. vom 1. Dez. 1912), die auf alte Vorläufer zurückgeht, liegt nachstehende Reaktion zugrunde:



Denkt man sich auch hier die katalytische Oxydation durch Wasserdampf angeschlossen:



dann würde die Bruttogleichung



<sup>1</sup> Die gesamte Spritzerzeugung des Deutschen Reiches belief sich 1913/14 auf 3844 000 hl (davon 3110 000 hl aus Kartoffeln) und 1930/31 auf 2 112 681 hl (1 745 314 hl).

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. 1929, S. 766.

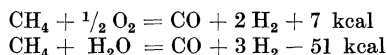
<sup>3</sup> *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch f. d. chem. Ind., Berlin-Leipzig 1931, S. 519.

<sup>4</sup> Vgl. die bereits bei Besprechung des *Linde (Bronn)*-Verfahrens zitierten Veröffentlichungen von *Bronn* sowie ferner die DRP. 458 125, 494 301 von *Concordia AG.* und *Bronn*.

<sup>5</sup> Vgl. insbesondere *Bronn*, Brennstoff-Chem. 1931, S. 27, 45; Chem.-Ztg. 1931, S. 702.

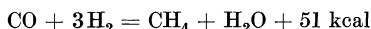
<sup>6</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 100.

lauten und von vornherein auf eine bessere Wasserstoffausbeute schließen lassen. Die angezogene Patentschrift 403049 der *BASF* führt aber aus, daß die Erreichung der zur möglichst vollständigen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdämpfen erforderlichen hohen Temperaturen namentlich dann Schwierigkeiten macht, wenn man ohne allzugroße Kontakträume auskommen will. Mir (*Waeser*) scheint außerdem die Gefahr hier näher zu liegen, daß die Reaktionen bei schlechter Überwachung auch anders verlaufen und z. B. von lästigen oder gefährlichen Kohlenstoffausscheidungen begleitet sein könnten. Die Technik hat, wie bereits an dieser Stelle bemerkt sei, alle Schwierigkeiten solcher Art überwunden und arbeitet in einwandfreier Weise nach derartigen Krackverfahren (vgl. Abschnitt III 2). An ihre älteren Arbeiten (DRP. 296 866 usw.) anknüpfend, hat sich namentlich die *IG* in den Jahren 1926/28 die Weiterbildung von Methoden zur Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen angelegen sein lassen (Unterschiede in der Art der Wärmezufuhr). Besonders aufschlußreich ist eine Veröffentlichung von *Krauch* (... *IG*...) in *Petroleum* 25, 699 (Vortrag vor der 2. Intern. Conference on bitum. Coal. Pittsburgh, 19. Nov. 1928). Eines der von ihm erwähnten Verfahren hat bereits bei der *Standard Oil Co.* Anwendung gefunden, um Gas für die Ölhüdrierung zu liefern (Chem. Met. Eng. 38, 40; vgl. auch Abschnitt II 10). *Krauch* betont, daß die Umsetzungen — Sauerstoff- und Röhrenverfahren —

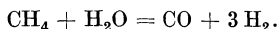


diskontinuierlich und kontinuierlich verwirklicht würden. Er erwähnt ferner die Überführung eines Gemisches aus  $\text{CH}_4$  und 1,5 Volumenteilen Wasserstoff in  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit Hilfe des Lichtbogenofens (vgl. Abschnitt II 2 d) und die in 70—90 proz. Ausbeute verlaufende Oxydation von Äthylen zu Formaldehyd über phosphor- oder borsäurehaltigen Katalysatoren. — Daß  $\text{CH}_4$  mit Vorteil zur Zinkoxydreaktion Anwendung finden kann<sup>1</sup>, sei hervorgehoben, weil die Reaktion nach verschiedenen Richtungen ausbaufähig erscheint. Im übrigen wird über weitere Möglichkeiten noch später berichtet werden.

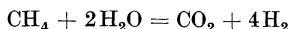
Der erste<sup>2</sup>, der die Einwirkung von Wasserdampf auf Methan studiert hat, dürfte *Lang*<sup>3</sup> gewesen sein. *Sabatier* und *Senderens*<sup>4</sup> haben über die umgekehrte Reaktion gearbeitet; sie zeigten, daß es bei 230 bis 250° über Nickelkontakten gelingt, Kohlenoxyd nach



in Methan zu überführen. *Mayer* und *Altmayer*<sup>5</sup> haben die Gleichgewichtsverhältnisse der in Frage kommenden Umsetzungen aufgeklärt. Nach den gründlichen Experimentaluntersuchungen von *Neumann* und *Jacob*<sup>6</sup> setzt die katalytische Hydrierung von CO bei 180° ein und verläuft bei 288 bis 303° quantitativ; die Methanausbeute sinkt dann mit steigender Temperatur, bis sie bei 1050° fast Null ist; zwischen 450° und 780° treten 0,6 bis 4,4 Proz.  $\text{CO}_2$  im Endgas auf; die Zerlegung von Methan durch Wasserdampf (oberhalb 330°) ist über Nickelkontakten bei etwa 1000° praktisch vollständig:



Die Herstellung von Kohlensäure gemäß der Gleichung



<sup>1</sup> U. S. Dpt. Commerce, Bureau of Mines, Bull. Nr. 324; *Metal Ind.* (London) 38, 499.

<sup>2</sup> Wir folgen hier im wesentlichen dem Buche von *Hock*, *Kokereiwesen*, Dresden-Leipzig 1930, S. 163 ff.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. 1888, S. 164; *Sterns* E. P. 2787/1880 betrifft die Umsetzung von Erdöl mit Wasserdämpfen über Kalk.

<sup>4</sup> C. R. Acad. Sci., Paris 1902, S. 514; *Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1914, S. 62.

<sup>5</sup> Gas u. Wasserfach 1909, S. 238, 326.

<sup>6</sup> Z. Elektrochem. 1924, S. 557.

gelingt nicht. Es ist offensichtlich, daß man den Wasserstoffgehalt eines normalen Koks-ofengases (50 Proz.  $H_2$ , 25 Proz.  $CH_4$ ) auf diese Weise, d. h. durch katalytische Umsetzung von Methan mit Wasserdampf (also durch eine Art Krackung), nicht unbeträchtlich steigern kann. In Analogie zur Erzeugung von Wassergas aus Koks und Wasserdampf bezeichnet man das hier erhaltene Gas als Koks-ofenwassergas<sup>1</sup>. *Pott* hat sich auf dem 13. Deutschen Bergmannstag (Berlin 1928) eingehender über die Herstellung desselben im technischen Betriebe verbreitet (800 bis 1000°; Energieverlust etwa 10 Proz.; Koks-ofen-Wassergas mit etwa 75 Proz. Wasserstoff, 18,6 Proz. Kohlenoxyd, 1 Proz. Kohlensäure und 5,4 Proz. Stickstoff; aus 1 cbm Koks-ofengas von 4700 kcal entstehen 1,5 cbm Koks-ofenwassergas von 2830 kcal). *Hock*<sup>2</sup> fährt in seiner Schilderung wie folgt fort: „Der auf diese Weise hergestellte stark angereicherte Wasserstoff soll erheblich billiger sein wie z. B. der durch Vergasen von Koks im Generator unter Zuführung von Wasserdampf erzeugte. Durch die oben besprochenen Tiefkühlverfahren läßt sich aus dem Koks-ofenwassergas naturgemäß höchstprozentiger Wasserstoff gewinnen, wobei unter gleichen Verhältnissen eine wesentlich geringere Gasmenge als bei Koks-ofengas zu verarbeiten ist. Auf einer Zeche im Ruhrgebiet soll eine Versuchsanlage zur Darstellung von Koks-ofenwassergas in Betrieb sein.“ Es bleibt natürlich *Bronn* unbenommen, in Verteidigung seines Standpunktes zu schreiben<sup>3</sup>: „Es ist auch nicht zu bestreiten, daß . . . es einen gewissen Widerspruch in sich bedeutet, wenn man einen ausgebildeten Kohlenwasserstoff lediglich zu dem Zweck spaltet, um aus ihm ‚rohen‘, d. h. mit verschiedenen schädlichen Beimengungen beladenen Wasserstoff zu gewinnen, um dann womöglich diesen Wasserstoff auf dem Wege der Berginsierung wieder an die Kohle anlagern zu lassen.“ Sicherlich wird niemand diesen Ausführungen die innere Berechtigung absprechen. Wenn wir uns aber die Bedürfnisse einer mit einer Kokerei verbundenen Ammoniaksynthese vorstellen und bedenken, daß das Methanproblem eine allseitig befriedigende großtechnische Lösung bisher nicht gefunden hat, dann müssen wir die Erzeugung von Koks-ofenwassergas als einen glücklichen Gedanken bezeichnen, zumal prinzipielle Patentschwierigkeiten hinsichtlich seiner Weiterverarbeitung auf reinen Wasserstoff durch Verflüssigung<sup>4</sup>, durch katalytische<sup>5</sup> Oxydation des CO oder durch Waschung mit Kupfer (I)-Chlorid-Laugen<sup>6</sup> kaum zu befürchten sein dürften. Ich (*Waeser*) möchte überhaupt einer Vorbehandlung des Koks-ofengases im Sinne einer Wasserstoffanreicherung das Wort reden, indem ich mich dabei auf meinen Fortschrittsbericht 1905/12 (Abschnitt Wasserstoff) beziehe, der in der Chem.-Ztg. 1913, Nr. 110 ff., erschienen ist, und namentlich an die Methode *Deutsche Continental-Gasgesellschaft von Oechelhäuser* (Journ. Gasbeleucht. 1910, S. 693) zur Herstellung von „Dessauer Ballongas“ mit 80,7 Proz. Wasserstoff aus gewöhnlichem Leuchtgas erinnere.

Wir mußten auf die Entwicklung der Krackmethoden kurz eingehen, weil sie in Verbindung mit der *NEC*-Ammoniaksynthese in Deutschland Anwendung finden. Von dieser selbst wird später des Näheren zu sprechen sein. Hier sei vorweggenommen, daß die *Nitrogen Engineering Corporation* letzten Endes Untersuchungen mitverwertet, die seit 1915 auf Grund der National Defense

<sup>1</sup> Vgl. allgemein *J. Gwosdz*, Kohlenwassergas, Halle a. S. 1930.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 165.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 1929, S. 767.

<sup>4</sup> Die weiter oben erwähnten DRP. 177 703 und 261 735 sind 1914 bzw. 1929 erloschen.

<sup>5</sup> Die DRP. 51 572 und 237 283 sind schon 1901 bzw. 1914 erloschen; viele der wichtigsten DRP. der *BASF* (279 582, 293 585, 292 615, 293 943) laufen seit Juli 1912 bzw. seit Juni 1913.

<sup>6</sup> Ein die Verwendung von salzsauren Lösungen betreffendes DRP. 407 34 erlosch schon 1888; ammoniakalische Lösungen sind seit langem für analytische Zwecke bekannt (*Treadwell*, Quantit. Analyse 1913, S. 652); das seit Nov. 1913 laufende DRP. 282 505 der *BASF* empfiehlt ammoniakreichere Lösungen und Druck.

Act vom 3. Juni 1916<sup>1</sup> ausgeführt worden sind. Die *General Chemical Co.* hatte, ehe sie auf Veranlassung des Kriegsamtens mit der Errichtung der *U. S. Nitrate Plant No. 1* in Sheffield, Ala., begann, eigene fabrikatorische Arbeiten in Shadyside, N.Y., vorbereitet<sup>2</sup>. Die Beschlagnahme der deutschen Firmen gehörenden Patente durch die *Chemical Foundation Inc.*<sup>3</sup> sicherte den amerikanischen Interessenten die Benutzung einer Anzahl wichtiger Fabrikationsmethoden. Nicht nur die Mitglieder des aus den Kreisen der National Academy of Sciences und der American Chemical Society gebildeten Studienkomitees, sondern auch die verschiedenen Regierungsstellen (Bureau of Mines usw.) suchten das Aufblühen der Stickstoffindustrie technisch-wissenschaftlich durch Ausführung sorgfältig und systematisch angelegter Arbeiten zu fördern. Allgemeiner bekannt geworden ist u. a. der Bericht, den *Ch. L. Parsons* vom Bureau of Mines über seine Studienreise (1916) durch Italien, Frankreich, England, Norwegen und Schweden am 27. Jan. sowie 30. April 1917 erstattet<sup>4</sup> hat. Trotz dieser vielen Bemühungen gelang es nicht, die Anlage Sheffield, Ala., noch vor Eintritt des Waffenstillstandes einigermaßen erfolgreich in Gang zu bringen. Nach Friedensschluß wurde staatlicherseits das *Fixed Nitrogen Research Laboratory (FNRL)*, Bureau of Soils, Washington, gegründet und sehr reich dotiert<sup>5</sup>; außerdem reiste eine Studienkommission nach Deutschland, um durch eingehende Nachforschungen bei der *BASF* die Ursachen für das Versagen der USA-Anlage zu ergründen<sup>6</sup>. An der Ausarbeitung des heutigen *NEC*-Verfahrens<sup>7</sup> bzw. der *FNRL*-Methoden sind u. a. *de Jahn*, *Richardson* und besonders *Jones* beteiligt, der zunächst für die Regierung der USA tätig war und dann zur Gruppe *Semet-Solvay* bzw. *Allied Chemical and Dyes Corporation* übergetreten ist.

Am 5. Dez. 1928 ist die *Hydro Nitro S. A.* mit dem Sitz in Genf gegründet worden (Aktienkapital 1930 von 6,25 auf 7,075 Mill. Schweizer Franken erhöht; Aktionäre: *Schweizerischer Bankverein*, *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, *Etablissements Kuhlmann*, *American Cyanamid Co.* usw.)<sup>8</sup>. Dem Verwaltungsrat gehören u. a. *Vaucher*, *Berr*, *Breslauer* und *Ebeling*<sup>9</sup>

<sup>1</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York und London 1928, S. 16/17, 87.

<sup>2</sup> Ihre ersten A. P. stammen von 1913.

<sup>3</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 121, 150; *Ernst*, a. a. O. S. 87.

<sup>4</sup> Chem. Trade J. 1917, S. 299—301; Ind. Engng. Chem. 1917, S. 833ff.; vgl. ferner *Ernst* (*Fixed Nitrogen Research Labor.*), Fixation of atmosph. nitrogen, New York und London 1928, S. 87.

<sup>5</sup> Chem. metallurg. Engng. **24** (1921), 595; *Schönfelder*, Ber. Ges. f. Kohlentechn. 1925, S. 390.

<sup>6</sup> *Firmin*, Ind. chim. **11**, 203.

<sup>7</sup> *C. Müller* (Mannheim) führt dieses Verfahren in der 2. Auflage von *Ullmanns Enzyklopädie* Bd. I, Berlin 1928, S. 414, unter der Bezeichnung *Haber-Bosch* (vgl. das Zitat aus *Ernst*, Fixation etc., S. 87); s. auch *Ullmanns Enzyklopädie* a. a. O. S. 410, und Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 150; *Aubert* nennt die *NEC*-Methode in Chem. metallurg. Engng. 1929, S. 481ff. „a modified *Haber-Bosch ammonia process*“.

<sup>8</sup> Private Informationen.

<sup>9</sup> Metallbörse 1930, S. 2124.

(*Stickstoffwerke Waldenburg AG.*) an. Der *Hydro Nitro* (technische Büros in Paris) obliegt besonders die Verwertung von Erfindungen und Verfahren auf dem Gebiete der katalytischen Hochdrucksynthese, und zwar in erster Linie solcher des Systems der *Nitrogen Engineering Corporation (NEC)*, New York.

Die *NEC*-Ammoniaksynthese benutzt<sup>1</sup> als Wasserstoffquellen vornehmlich die Wasserelektrolyse, das Wassergasverfahren und den Krackprozeß, der uns in diesem Zusammenhang vornehmlich interessiert. Man muß in letzterem Fall von Gasen ausgehen, die über 15 Proz.  $\text{CH}_4$  enthalten; ist die Temperatur hoch genug, dann gelingt es, das Methan und die übrigen Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasserdampf in ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Kohlensäure-Gemisch zu verwandeln und dabei auf 1 Volumen Methan 3 Volumen

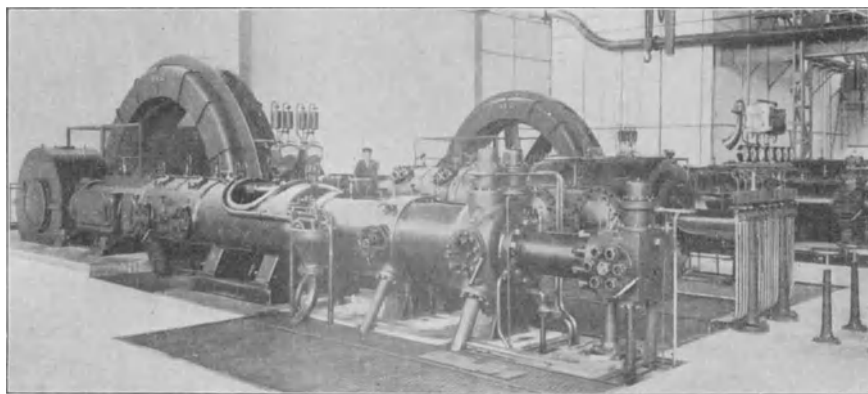


Fig. 11. *Borsig*-Kompressoren.

Wasserstoff zu gewinnen. Das Rohgas wird zunächst mit Wasserdämpfen beladen und dann unter periodischer Umkehrung der Stromrichtung in einem Ofen gekrackt, der nach dem Regenerativsystem arbeitet. Die gesamte Steuerung der Schieber kann automatisch erfolgen, da sich die Reaktion sehr schnell abspielt. Das Verfahren in seiner jetzigen Form ist technisch von den *Etablissements Kuhlmann*, Paris<sup>2</sup>, ausgearbeitet worden. Das gekrackte Gas wird zunächst in üblicher Weise durch eine Druckwasserwäsche von der weitaus größten Menge Kohlensäure (unter teilweiser Rückgewinnung der Kompressionsenergie) und dann vom Kohlenoxyd mittels Kupfersalzlösungen od. dgl. befreit; ein Schlußwäscher mit Natron- oder Kalilauge entfernt die Kohlensäurereste. Die Kupferlösung wird nach dem Entspannen in einer Hilfsapparatur von Kohlenoxyd befreit und kehrt nach dem Herunterkühlen (Kältemaschine) in den Kreislauf zurück. Natürlich kann die Entfernung des Kohlenoxyds auch katalytisch oder durch Stickstoffwäsche erfolgen; in letzterem Fall ist jedoch eine Nachreinigung wegen der schwer zu entfernenden Kohlenoxydspuren vorzusehen.

<sup>1</sup> Private Informationen.

<sup>2</sup> *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 113.



Die Deutschen *NEC*-Anlagen der *Stickstoffwerke AG. Waldenburg*, Waldenburg (Schles.), und der *Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Ewald*, Herten i. Westf., arbeiten nach diesem Krackverfahren. Für erstere sind die vollständigen Gas-Zerlegungs-Einrichtungen für eine Stundenleistung von  $2 \times 5800$  cbm gekracktem Gas von der *Messer & Co. G. m. b. H.*, Frankfurt a. M., erbaut worden<sup>1</sup>.

Die Tages- und Fachpresse hat 1929/30 Nachrichten zum Abdruck gebracht, nach denen die *Zeche Ewald* angeblich so viel Schwefel aus den Kokereigasen gewinnen wolle, daß er zur Bindung erheblicher Mengen Ammoniak ausreiche. Wir wollen deshalb ganz kurz auf einige grundlegende Fragen der Gasentschwefelung<sup>2</sup> eingehen, die selbstverständlich nicht nur hier, sondern für die gesamte Ammoniakindustrie eine sehr wichtige Rolle spielt, und der wir bereits bei Erwähnung der Verarbeitung von Gasreinigungsmassen auf Cyanverbindungen begegnet sind. Ich (*Waeser*) darf an meine Arbeit „Schwefelsäure aus Kohle“ in Metallbörse 1930, S. 61/62, 117/18, sowie an mein als Neubearbeitung des *Lungeschen* Werkes erschienenen „Handbuch<sup>3</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ anknüpfen und verweise im übrigen auf Abschnitt III 1. Man hat sich lange Zeit darauf beschränkt, das für den Konsum bestimmte Leuchtgas mit Hilfe fester Eisenoxyd-Reinigungsmassen zu entschwefeln, und hat in Einzelfällen (z. B. *Zeche Shamrock*) auch das Überschußgas der Kokereien dieser Behandlung unterzogen. Die Einführung von im Großbetrieb bequemeren und wirksameren Waschverfahren gelang trotz mancher Anfänge (z. B. Kalkmilchwäscher der Firma *Poetter* auf *Zeche Victor*, Rauxel) zunächst nicht. *K. Burkheiser*<sup>4</sup> versuchte 1907, die Schwefelverbindungen des ammoniakhaltigen Rohgases über Raseneisenerz oder Platinasbest bei 400° zu verbrennen und aus dem Abgas ein Gemisch von Ammoniumbisulfat, -sulfid und -sulfat (60 Proz.) herauszuwaschen (in Versuchsbetrieben der Gasanstalten Wattenscheid, Hamburg und Berlin-Tegel sowie der Zechen *Flémelle Grande* bei Lüttich und *Amalie* nicht völlig bewährt). *W. Burkheiser*<sup>5</sup> hat sich 1926 vergeblich bemüht, dem Verfahren seines 1917 verstorbenen Bruders doch noch zum Erfolg zu verhelfen. Auch das Schicksal des von *W. Feld*<sup>6</sup> 1907—1909 ausgearbeiteten Polythionatprozesses hat sich bisher nicht viel günstiger gestaltet. Es ist wiederholt in Versuchsbetrieben (Gasanstalten Hamburg und Königsberg i. Pr., East Hall, *BASF*<sup>7</sup> usw.) angestrebt worden, das *Feldsche* Verfahren durchzuführen, das überdies den Gegenstand zahlreicher und z. T. sehr inhaltsreicher<sup>8</sup> wissenschaftlicher Veröffentlichungen gebildet hat. Die praktischen Schwierig-

<sup>1</sup> Anzeige in *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffind. usw., zwischen S. 48 und S. 49; vgl. ferner Abschnitt II 5 und Chem.-Ztg. 1931, S. 891.

<sup>2</sup> Vgl. allgemein: *Gluud*, Handbuch der Kokerei Bd. II (1928); *Muhlert-Drews*, Technische Gase, Leipzig 1928, S. 300 ff.; *Muhlert*, Apparatebau 42, 232; Chem. Zbl. 1930 II, S. 3223; *Muhlert*, Der Kohleschwefel, Halle a. S. 1930; *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch für die chem. Industrie, Berlin u. Leipzig 1931, bes. S. 321, 424, 473, 679; Brennstoff-Chem. 12, 468; Ztschr. Österr. Ver. Gas-Wasserfachmänner 71, 229; Chem.-Ztg. 1932, S. 8.

<sup>3</sup> Braunschweig 1930, besonders Bd. I, S. 72—73, 111—114, 118—154, 205—208, 216—224, 251, 257—261, 308, 777—780.

<sup>4</sup> DRP. 212209, 215907, 217315, 220632, 223713, 236757, 254351, 256341 usw.

<sup>5</sup> Gas- u. Wasserfach 69, 765; Chem. Zbl. 1926 II, S. 2249; vgl. ferner *Terres* und Schüler, Gas- u. Wasserfach 70, 309, 725, 1157; 72, 994; Chem. Zbl. 1927 II, S. 996, 1639; 1928 I, S. 866; 1930 II, S. 170/71; Z. angew. Chem. 1931, S. 473/74.

<sup>6</sup> DRP. 202349, 232349, 237607, 271105, 272474/75, 314627, 325652, 339612 usw.; die Reaktionen selbst waren z. T. schon *Wackenroder*, *Debus* und *Rathke* bekannt; E. P. aus dem Jahre 1876.

<sup>7</sup> Nach *de Jussieu*, Evolution de la Fabrication de l'acide sulfurique etc., Paris, S. 57.

<sup>8</sup> *F. Raschig*, Z. angew. Chem. 33 (1920), 260; Schwefel- und Stickstoffstudien, Berlin 1924; Chem. Zbl. 1921 II, S. 163/64; 1924 II, S. 1065; *Terres* u. *Overdick*, Gas- u. Wasserfach 71, 49; Chem. Zbl. 1928 I, S. 1734/35.

keiten haben sich indessen bisher nicht restlos überwinden lassen. In Leverkusen hat man neuerdings gefunden, daß die langsame Absorption von  $H_2S$  in der *Felds*chen Polythionatlösung auf deren saure Reaktion zurückzuführen ist; man erzielt bessere Erfolge mit kleinen  $NH_3$ -Überschüssen. Die „halbdirekte“ Arbeitsweise<sup>1</sup>, welche durch teilweise Abscheidung des  $NH_3$  (Kühlung) vor Durchführung des eigentlichen Polythionatprozesses gekennzeichnet ist, hat sich als billiger erwiesen, als die „indirekte“, bei der zunächst alles  $NH_3$  durch Waschung mit Wasser entfernt wird. *F. Overdick*<sup>2</sup> beschreibt eine in Leverkusen errichtete, aus drei Waschtürmen und einem kleineren Regenerierturm bestehende Versuchsanlage zur Behandlung von 5000 cbm Gas in 24 Stunden. Der Gestehungspreis des fertigen Sulfats soll 25 bis 30 Proz. unter dem bisherigen liegen.

Den *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (IG)* und *A. Engelhardt* gelang es 1917 ein Verfahren<sup>3</sup> aufzufinden, nach dem das zu entschwefelnde ammoniakhaltige Gas mit einer entsprechenden Menge Luft bei so niedriger Temperatur über Aktivkohle geleitet wird, daß nur der Schwefelwasserstoff zu Schwefel verbrennt. Die von der *Carbo-Union*<sup>4</sup>, Frankfurt a. M., gebauten Anlagen dieses Systems sind recht leistungsfähig; 1 cbm Aktivkohle vermag 400 bis 600 kg Schwefel aufzunehmen; die Regenerierung<sup>5</sup> erfolgt z. B. durch Extraktion mit Schwefelammoniumlösungen, aus denen der Schwefel durch Kochen oder Druckerhitzung abgeschieden werden kann. *Glued* und *Schönfelder*<sup>6</sup> bezweifeln, daß sich das Verfahren auf Zechen allgemeiner einbürgern wird (1927: Großversuchsanlage der *Zeche Augusta Viktoria* für 100000 cbm Gas/Tag). Für die Werke *Oppau* und *Leuna* ist die Methode von überragender Bedeutung. Mitte 1927 wurden bereits täglich rd. 5 Mill. cbm Kokswassergas<sup>7</sup> mit seiner Hilfe gereinigt, die rd. 5000 t<sup>8</sup> Schwefel im Jahr lieferten; bei stärkerer Einführung der Braunkohlenvergasung in *Leuna* wird sich der Schwefelanfall naturgemäß noch erhöhen<sup>9</sup>. Dem Vernehen<sup>10</sup> nach benutzt auch die *Ruhrigas AG.* diesen Prozeß (7000 bis 8000 t Schwefel im Jahr). Das von der *BASF* früher entwickelte Waschverfahren<sup>11</sup> — Eisenhydroxydaufschlammungen in neutralen oder alkalischen, wässrigen Lösungen — ist aufgegeben worden; die maßgebenden Patente sind sämtlich erloschen. Von den neueren Vorschlägen der *IG*, die teils die katalytische Oxydation des Gasschwefels, teils das Polythionat-Waschverfahren (s. o.) betreffen, wird im Abschnitt III 1 die Rede sein.

Auf der Anlage der *Seaboard By Products Co.*, New Jersey, hat die *Koppers Co.*, Pittsburgh (USA), seit 1921 mit Erfolg ein Reinigungsverfahren<sup>12</sup> entwickelt, das durch die Verwendung von sodaalkalischen (Nickel- oder) Eisenhydroxydaufschlammungen charakterisiert ist, die durch Lufteinleiten unter Abscheidung von Schwefel regeneriert werden. Die Methode hat sich in San Francisco, Oakland, San José, Denver, Baltimore,

<sup>1</sup> Vgl. unten *CAS*-Verfahren.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* **43**, 1048; *Chem. Zbl.* 1931 I, S. 875; neue *IG*-Patente (*Hansen* usw.): F. P. 630731, DRP. 476382, 504640, 527956; E. P. 231982, 346452; Holl. P. 25474 usw.

<sup>3</sup> DRP. 303862, 337059, 338829 usw.

<sup>4</sup> *IG* und *Metallgesellschaft AG.*

<sup>5</sup> DRP. 357033, 370526/27, 371416, 372888, 383317 usw.

<sup>6</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechn.* Bd. II (1927), S. 102/03; *Will* u. *Köster*, *Mitt. Vers.-Anst. Dortmund Union* **1**, 94 (*Chem. Zbl.* 1923 IV, S. 895/96) bezeichnen das Verfahren auch für Kokereien als durchaus erprobt.

<sup>7</sup> *Müller*, *J. Gasbeleuchtg.* 1926, S. 403; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 378.

<sup>8</sup> *Waeser*, *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, Braunschweig 1930, S. 153.

<sup>9</sup> *Chem.-Ztg.* 1927, S. 806, 999.

<sup>10</sup> *Metallbörse* 1931, S. 874.

<sup>11</sup> DRP. 299163, 302555, 303292, 331322 usw.

<sup>12</sup> DRP. 376633, 402093, 402736—38, 411951 usw.; *Jacobson*, *Gas Age-Rec.* **63**, 895; *Chem. Zbl.* 1929 II, S. 2744; *Chem. metallurg. Engng.* **36**, 588; *Chem. Zbl.* 1930 I, S. 1729; *Chem. Markets* 29, 363.

St. Louis, Detroit, Grand Rapids, Rochester usw. gut bewährt. Die Gase der vielfach mit Rohöl arbeitenden USA-Gasanstalten sind meist frei von Cyanverbindungen (5 g  $\text{H}_2\text{S}/\text{cbm}$ ); liegen cyanhaltige Gase vor, dann wird die Mutterlauge auf Rhodanid verarbeitet. Ich (*Waeser*) habe<sup>1</sup> in meinem „Handbuch der Schwefelsäureindustrie“ die Betriebsergebnisse einiger amerikanischer Gaswerke veröffentlicht. In Gasentschwefelungsanlagen tritt häufig die Frage auf, die mitanfallenden Rhodanlaugen in irgendeiner Weise nutzbar zu machen. Es sei deshalb kurz auf einige Arbeiten<sup>2</sup> von *Glud*, *Schneider*, *Schönfelder*, *Keller*, *Klempt*, *Dieckmann*, *Nordt*, *Schultze* und *Nüssler* hingewiesen, welche die Herstellung von Ammonsulfat, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Cyaniden aus Rhodanidlösungen betreffen.

Die *Heinrich Koppers AG.*, Essen, hat 1927 den keineswegs einfach zu verwirklichenden Gedanken, Ammonsulfat über Polythionat zu gewinnen, von neuem aufgegriffen<sup>3</sup>. Ihr Cyan-Ammon-Schwefel (= CAS)<sup>4</sup>-Verfahren ist ein sog. halbdirektes<sup>5</sup>. Aus den entteerten Gasen wird zunächst Gaswasser abgeschieden und für sich auf 8 bis 12 Proz. konzentriert; die Befreiung von Cyan, Ammoniak und Schwefel erfolgt durch Ammonthionatlaugen; sind diese aufgebraucht, dann werden sie wie beim ursprünglichen *Feld-Prozeß* mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Aus der erzielten Polythionatlösung wird flüssiger Schwefel und Ammonsulfat gewonnen. Eine CAS-Versuchsanlage arbeitet seit Anfang 1928 auf dem Gaswerk Minden<sup>6</sup>; die erste größere Apparatur (für 600 t Trockenkohle-Durchsatz in 24 Stunden) ist Mitte 1929 auf der Kokerei *Georgsschacht* des *Gesambergamts Obernkirchen* in Betrieb gekommen. Auch die ammoniaksynthetische Fabrik der *Gewerkschaft Ewald*, Herten, ist mit einer CAS-Anlage ausgerüstet worden<sup>7</sup>. Die Versorgung einer Fabrik zur Herstellung von synthetischem Ammonsulfat allein mit Gasschwefel wird kaum oder höchstens in Ausnahmefällen in Frage kommen können. Die *Zeche Ewald* hat in der Tat neben der CAS-Apparatur eine Kiesröstanlage in Betrieb.

*G. Lorenzen* hat sich in seiner zusammenfassenden Veröffentlichung in *Z. angew. Chem.* 1929, S. 768ff., vor allem mit den Vorschlägen von *P. L. Petit* beschäftigt. Dieser hatte 1911/13 eine durch Verwendung von Alkalilösungen gekennzeichnete Methode von *Belton* und *Davis* (E. P. 6062/1892) dadurch lebensfähig gemacht, daß er die Regenerierung der erschöpften Lauge durch Luftenblasen einführte<sup>8</sup> (Belg. P. 255993). Im Gegensatz dazu ist *Petit*<sup>9</sup> bei seinem neuen (Carbonat-)Verfahren zur Regenerierung der aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lauge und dem  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Gas entstandenen  $\text{KHCO}_3$ -KSH-Lösung mit Hilfe eines Kohlensäurestromes übergegangen<sup>10</sup>. Das Bicarbonat wird durch Kochen zerlegt und der von  $\text{CO}_2$  befreite  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom in kleindimensionierte Eisenoxydtrockenreiniger, die hier mit Füllschichthöhen bis zu 3 m arbeiten können, eingeleitet. Das reine, konzentrierte Gas hält die Massen lange aktiv (S-Anreicherung bis über 60 Proz.); die spätere

<sup>1</sup> A. a. O. S. 133—136.

<sup>2</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechn.* Bd. I, S. 186, 325; Bd. II, S. 26, 54; Bd. III, S. 395, 420, 460; Bd. IV, S. 21, 34, 45.

<sup>3</sup> Vgl. die teils auf *Koppers*, teils auf *Hansen* oder auf beide lautenden E. P. 299302, 299765, 301061, 307903, 309565, 356739; F. P. 661507, 662709, 678520, 681307; Austr. P. 17300/1928, 17732/1929, 26533/1930; DRP. 504777, 513953, 536428; *Peischer* in *Koppers-Mitt.* 1929, Heft 2, S. 65ff.

<sup>4</sup> *Salmony*, *Chem.-Ztg.* **53**, 909; *Thau*, *Glückauf* **65**, 1703; *Gas J.* **188**, 643; *Chem. Zbl.* 1930 I, S. 1076, 1251, 1559.

<sup>5</sup> Vgl. das oben beschriebene, in Leverkusen ausgearbeitete Verfahren.

<sup>6</sup> *Lorenzen*, *Z. angew. Chem.* 1929, S. 770.

<sup>7</sup> *Chem.-Ztg.* 1929, S. 874, 887, 909; *Metallbörse* 1929, S. 2190.

<sup>8</sup> *Het Gas* **43** (1923), Mai-Nummer.

<sup>9</sup> *Chem. Weekbl.* **26**, 542; *Naturwetensch. Tijdschr.* **12**, 155; *Chem. Zbl.* 1930 I, S. 614; II, S. 2598; *Ter-Nedden*, *Brennstoff-Chem.* **11**, 67; *Chem. Zbl.* 1930 I, S. 3740; *Thau*, *Gas- u. Wasserfach* **73**, 827; *Chem. Zbl.* 1930 II, S. 2337.

<sup>10</sup> Die Schwierigkeit der quantitativen Durchführung haben *Berl* und *Rittener*, *Z. angew. Chem.* 1907, S. 1639, gezeigt.

Extraktion liefert direkt Reinschwefel. Wie *Lorenzen — Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H.* Bochum<sup>1</sup> — berichtet, ist das Carbonatverfahren zunächst mehrere Jahre hindurch in einer kleinen Versuchsanlage (1000 cbm Gas/Tag) studiert worden; seit 1929 arbeitet eine größere Apparatur (10000 cbm Gas/Tag) einwandfrei. Das DRP. 396353 (6. März 1923) von *Petit*, welches das Carbonatverfahren betrifft, ist bereits 1925 erloschen<sup>2</sup>.

*Fr. Fischer* schlägt vor, die zu entschwefelnden Gase mit alkalischer  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung zu waschen und die neben Schwefel entstehende  $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung elektrolytisch zu regenerieren<sup>3</sup>. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind naturgemäß die Kosten der Wiederaufarbeitung der Laugen<sup>4</sup> maßgebend.

Auf das Elektrostickstoffverfahren, das den Gegenstand zahlreicher Patente und Patentanmeldungen von *M. R. Tern*<sup>5</sup> bildet, bin ich (*Waeser* in meinem „Handbuch“<sup>6</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ auf Grund authentischer Mitteilungen des näheren eingegangen. Die Betriebsversuche fanden im Swinemünder Gaswerk statt; die erste Anlage arbeitet seit 1. Juli 1929 in der Gasanstalt Engelsdorf bei Leipzig der *Thüringer Gasgesellschaft* (Jahreskapazität 15000000 cbm). Das in den üblichen Kolonnenapparaten aus entteertem Gaswasser abgetriebene Ammoniakgas wird in Kühlern getrocknet und tritt über einen Pufferbehälter in das Elektrofilter ein; diesem wird gleichzeitig ein  $SO_3$ -Gasstrom zugeführt. Zu seiner Erzeugung wird Gasreinigungsmasse im Luftüberschuß abgeröstet; das nur 0,6 bis 1,5 Proz.  $SO_2$  enthaltende Abgas wird im elektrischen Lichtbogen mit 98 Proz. Umsatz zu  $SO_3$  oxydiert. Im Elektrofilter treten  $SO_3$ , Luft und Ammoniakgas zu Ammonsulfat zusammen, das sich an den in üblicher Weise mit etwa 60000 Volt elektrisch aufgeladenen Elektroden streufertig abscheidet. Die Entfernung der Kohlensäure aus dem Ammoniakgas ist nur nötig, wenn man Wert auf reines Sulfat legt; das Elektroammon genannte Düngesalz enthält etwa 90 Proz. Sulfat und 6 Proz. Carbonat. Die seitens der *Landwirtschaftskammer für die Prov. Pommern* auf dem Versuchsfeld Zuckers (Kr. Rummelsburg) der *Anstalt für Pflanzenbau* 1929 durchgeführten Düngungsversuche zu Hafer hatten ein durchaus günstiges Ergebnis.

*Gluud* und *Keller* beschäftigten sich seit 1919 mit dem Studium der Kokereigasentschwefelung. Nicht nur dem *Gluudschen* „Handbuch“<sup>7</sup> der Kokerei“, sondern vor allem den ausführlichen und gründlichen Veröffentlichungen von *Gluud* und Mitarbeitern in den Berichten<sup>8</sup> der *Gesellschaft für Kohlentechnik*, Dortmund-Eving, verdanken wir einen guten Überblick über das Verfahren. Gleich dem *Seaboard-Koppers-Prozeß* ist heute auch diese Methode durch Benutzung sodaalkalischer Eisenoxydaufschlammungen gekennzeichnet, bei deren Luftregenerierung sich Schwefel als Schaum abscheidet. Enthalten die Waschflüssigkeiten 0,5 bis 0,6 Proz.  $Na_2CO_3$  und 0,2 bis 0,3 Proz. Fe, dann lassen sich 99,9 bis 99,98 Proz. des im Gase vorliegenden Schwefels auswaschen; das

<sup>1</sup> Vgl. DRP. 539733.

<sup>2</sup> *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte, Bd. III, S. 1506.

<sup>3</sup> DRP. 454772, F. P. 653503; Brennstoff-Chem. 8, 221; Chem. Zbl. 1927 II, S. 2027; *Fr. Fischer* und *P. Dilthey*, Brennstoff-Chem. 9, 122; Chem. Zbl. 1928 I, S. 2681.

<sup>4</sup> *R. Brandt*, F. P. 661580, DRP. 503118; *Jos. Schröter* (*W. Gluud, K. Keller, W. Klempt, Cl. Dieckmann*), DRP. 502883, 504501; *Gluud* und Mitarbeiter, Ber. Ges. f. Kohlentechn., Bd. III, S. 385.

<sup>5</sup> F. P. 650684 usw.; Chem.-Ztg. 53 (1929), 833; Chem. Fabr. 1929, S. 461; 1930, S. 22, 66; Chem. Zbl. 1929 I, S. 2219; 1930 I, S. 923; Metallbörse 1930, S. 118; Z. Gas- u. Wasserfach 1929, S. 911—912; *A. Thau*, Glückauf 65, 1703; Chem. Zbl. 1930 I, S. 1559; *Waeser*, Brennstoff-Chem. 1931, S. 293.

<sup>6</sup> A. a. O. Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1797—1806.

<sup>7</sup> Bd. II (1928).

<sup>8</sup> *Gluud, Keller, Mühlendyck, Brodkorb, Klempt, Schönfelder, Schneider, Riese, Erlbach*, Ber. Ges. f. Kohlentechn. Bd. I, S. 18, 45, 70, 186; Bd. II, S. 23, 54, 97—147; Bd. III, S. 145, 160, 437, 465ff.; Bd. IV, S. 51; Stahl u. Eisen 47, 452; Brennstoff-Chem. 8, 168; 11, 23; Chem. Ztbl. 1927 I, S. 2496; II, S. 197—198, 480; 1930 I, S. 3341, 3844—3845.

Abgas hat im Mittel noch 0,002 bis 0,01 g H<sub>2</sub>S/cbm; der Thiosulfatgehalt soll 4 bis 5 Proz. nicht wesentlich übersteigen. Der graubraune Rohschwefel enthält 50 bis 60 Proz. S neben 7 bis 9 Proz. Eisen als Hydroxyd und Sulfid. Aus den in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik*<sup>1</sup> mitgeteilten Betriebsergebnissen ist ersichtlich, daß man mit Eisenvitriol, *Lux*<sup>2</sup>, Duisburger<sup>3</sup> und Lauta-Masse<sup>4</sup> und mit Manganschlämmen zu guten Resultaten gelangen kann, und daß der natürlich auch vom Schwefelgehalt der Gase abhängige Sodaverbrauch mit den erstgenannten 3,5 bis 7,5 kg Soda auf 1000 cbm Gas (Eisenaufwand 4,72 bis 10 kg) beträgt<sup>5</sup>. Die apparative Ausgestaltung des Verfahrens rührt von der Firma *C. Still*, Recklinghausen, her. Man bezeichnet die Methode in der Praxis als *Gluud-Still-Prozeß* oder auch als Verfahren der *Gesellschaft für Kohlentechnik*. Aus der Großapparatur des Laboratoriums entstand 1922 eine halbtechnische Versuchsanlage auf *Zeche Tremonia*, der eine größere der *Gewerkschaft Mont Cenis* (3,4 bis 4 t Rohschwefel von 60 bis 70 Proz. je Tag) folgte; 1928 wurde eine weitere (20000 cbm Gas/Tag) auf *Zeche Viktoria (Harpener Bergbau AG.)*, Lünen, fertiggestellt. Über die Betriebsanlagen dieses Typs haben *Gluud* und *Brodkorb*<sup>6</sup> interessante Daten veröffentlicht. Beobachtungen in Lünen ließen den Gedanken aufkommen, die Thiosulfatbildung zu begünstigen. *Gluud*, *Klempt* und *Brodkorb* haben dieses neue Verfahren in *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* III, S. 465 ff. näher beschrieben. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>S-Auswaschung unter systematischer Zufuhr von Sulfid oder SO<sub>2</sub> erfolgt, und daß die erzielte Ammoniumthiosulfatlösung durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Düngesalze und reinen Schwefel übergeführt wird.

Auf weitere Einzelheiten und das ausgedehnte Schrifttum kann im Rahmen des vorliegenden Werkes nicht eingegangen werden, dagegen wird im Abschnitt III 1 ein kurzer Überblick über die technisch wichtigen Verfahren folgen.

Die *Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Ewald*, Herten (Westf.), war bis 1927 eine 1000teilige und ist seitdem eine 3000teilige preußische Berggewerkschaft neueren Rechts<sup>7</sup>. Die Gewerkschaft stellt seit 1911 Nebenprodukten-Ammonsulfat her. Ihre unter Inanspruchnahme erheblicher kurzfristiger Kredite errichtete ammoniaksynthetische Anlage auf *Ewald-Fortsetzung I—III*, von deren Wasserstoff- und Schwefelsäureversorgung schon die Rede war, arbeitet, wie bereits erwähnt wurde, nach dem *NEC-System*. Die von der *Heinrich Koppers AG.*, Essen, erbaute neue Sättigeranlage leistet 105 t Ammonsulfat in 24 Stunden<sup>8</sup>. Die Gewerkschaften *Ewald* und *König Ludwig*, deren Majorität erstere besitzt, sind 1930 mit ihrer Produktion an Kokerei-ammoniak der *Kokereivereinigung* und damit auch der *DAVV* beigetreten<sup>9</sup>. Für ihre synthetische Erzeugung gehört die *Gewerkschaft Ewald* seit 1930 direkt dem *Stickstoff-Syndikat* als Mitglied an (1 Geschäftsanteil in Höhe von Rm. 3000);

<sup>1</sup> Besonders in Bd. III, S. 160—169.

<sup>2</sup> *Friedr. Lux*, Ludwigshafen a. Rh.

<sup>3</sup> *Duisburger Kupferhütte AG.*; Eisenhydroxydschlämme, die durch Kalkfällung der Zementationsabwässer der Kiesabbrandverarbeitung erhalten werden.

<sup>4</sup> *Vereinigte Aluminium-Werke AG.*, Lautawerk (Lausitz); Rotschlämme der Bauxitverarbeitung.

<sup>5</sup> Vgl. DRP. 415587, E. P. 356190, 362669, A. P. 1818615 usw. der *Ges. f. Kohlentechnik (Gluud)*.

<sup>6</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechn.* Bd. III, S. 160/61; s. auch *Ferber*, Gas- u. Wasserfach **71** (1928), 1133.

<sup>7</sup> *Elbert* und *Weusthoff* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 228—230; vgl. des weiteren Metallbörse 1931, S. 1890.

<sup>8</sup> *Koppers-Mitt.* 1930, Heft 2, S. 45.

<sup>9</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 265 vom 12. Nov. 1930.

Waeser, Luftstickstoff-Industrie. 2. Aufl.

das der Kapazität entsprechende Absatzkontingent beträgt (für zwei Fabrikationseinheiten) 22500 Jahrestonnen N; für 1932/33 war ursprünglich noch eine dritte Einheit von 11250 t N Jahresleistungsfähigkeit vorgesehen<sup>1</sup>. Nach Mitteilungen<sup>2</sup> der *Gewerkschaft Ewald* von Juli und September 1931 ist die Synthese nur zu 35 Proz. beschäftigt, so daß die Gesamtlage nicht günstig ist.

Die *Fürstlich-Pleßsche Vermögensverwaltung* hat ihre niederschlesischen Bergwerksinteressen vor einigen Jahren in der *Waldenburger Bergwerks AG.* (Aktienkapital 22 Mill. Rm.) zusammengefaßt. Um die Gruben rentabler zu gestalten, hat man im Februar 1929 die *Stickstoffwerke Waldenburg AG.* gegründet, die wir bereits verschiedentlich genannt haben. Das mit 2 *NEC*-Einheiten ausgerüstete Werk Waldenburg ist seit 1930 dem *Stickstoff-Syndikat* angeschlossen (1 Geschäftsanteil von Rm. 3000; Absatzkontingent 22500 Jahrestonnen N; eine 3. Einheit war ursprünglich für 1931/32 vorgesehen). Von dem Aktienkapital in Höhe von 8 Mill. Rm. hat die 1928 vom *Fürsten Pleß* als Holdinggesellschaft gegründete *Ammonium AG.*, Schaffhausen, 4 Mill. Rm. übernommen; 2 Mill. Rm. zahlte eine Nürnberger Gruppe; die restlichen 2 Mill. wurden von der *Fürstl. Pleßschen Verwaltung* gezeichnet<sup>3</sup>. Die schweizerische *Ammonium AG.* hat den Zweck, Stickstoff- und verwandte Fabriken auf Grund erworbener Lizenzen im In- und Ausland zu bauen. Zeitungsberichten zufolge überstiegen die Gesamtpassiven der *Stickstoffwerke Waldenburg* bereits gegen Ende des Jahres 1930 zwanzig Mill. Rm. Da sie sich außerstande sahen, die zur Deckung der kurzfristigen Verbindlichkeiten erforderlichen Millionen durch neue Kredite aufzubringen — etwa 11 Mill. Rm. sollen hypothekarisch gesichert sein —, waren sie gezwungen, um ein Moratorium nachzusuchen, das von den Gläubigern zunächst bis 31. März 1931 bewilligt wurde. Die Schwierigkeiten<sup>4</sup> rühren nach Berichten der Presse im wesentlichen von erheblichen Baukostenüberschreitungen, verspäteter Inbetriebsetzung, großer Explosion im Oktober 1930, bedeutendem Preis- und Absatzrückgang sowie der Illiquidität des *Pleß-Konzerns* her, von der auch die *Waldenburger Bergwerks AG.* stark in Mitleidenschaft gezogen ist, und die sich letzten Endes aus Verlusten im Holzgeschäft (Russendumping) herleiten soll. Auf Einzelheiten<sup>5</sup> der Moratoriumsverhandlungen und Sanierungsmaßnahmen (Ausschuß unter Vorsitz von der *Portens* von der *Vereinigt. Aluminium-Werke AG.*) kann hier um so weniger eingegangen werden, als uns lediglich Berichte der Tagespresse als Unterlagen zur Verfügung stehen und der Konkurs am 5. Aug. 1931 eröffnet worden ist<sup>6</sup>. Auch eine ausführliche Erörterung über die Verschiebung des ursprünglich für März 1932 angesetzten Versteigerungs-Termins, der Millionenprozesse (Landgericht Schweidnitz,

<sup>1</sup> Metallbörse 1930, S. 1256; Chem. Fabr. 1931, S. 431; Dtsch. Bergw.-Ztg., Mai 1930.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1341, 1906, 1922, 1938, 2002; 1932, S. 510.

<sup>3</sup> Frankf. Ztg. vom 7. Febr. 1931.

<sup>4</sup> Berlin. Lokalanz. vom 15. Dez. 1930; Frankf. Ztg. vom 7. Febr. 1931.

<sup>5</sup> Metallbörse 1931, S. 82/83, 878, 1311; Chem. Fabr. 1931, S. 444.

<sup>6</sup> Metallbörse 1931, S. 1478, 1794, 1863, 1906; 1932, S. 506; Chem. Ind. 1931, S. 284, 832, 948; Chem.-Ztg. 1932, S. 123; Chem. Fabrik 1932, S. 96.

5. März 1932), die gemäß Zeitungsnotizen u. a. vom Konkursverwalter, von der *AE.G.*, der *Krupp AG.* und der *Borsig G. m. b. H.* angestrengt wurden, und der Verhandlungen betr. Wiederinbetriebnahme des Werkes erscheint nicht am Platze.

Der *Ammonium AG.*, Schaffhausen, ist seitens des zuständigen Schweizer Gerichts Nachlaßstundung bewilligt worden, doch ist es im Herbst 1931 zum Konkurs gekommen. Die finanziellen Verhältnisse der *Ammonium AG.* haben sich insofern noch besonders schwierig gestaltet, als nicht allein die *Stickstoffwerke Waldenburg AG.*, sondern auch die auf Veranlassung der *Fürstl. Pleßschen Verwaltung* in Wyry (Polen) gegründete *Oswag Sp. Akz.*<sup>1</sup> ihren Verpflichtungen nicht mehr nachkommen konnte. Letztere Gesellschaft ist Stromabnehmerin des ostoberschlesischen Großkraftwerks der Gruppe *Pleß-Electra AG. für angewandte Elektrizität*, Schaffhausen-Zürich. Sie betreibt eine Ammoniakanlage kleinerer Kapazität nach System *NEC*, hat aber nach Chem. Fabrik, 11. Febr. 1931, S. 71, ihrer gesamten Belegschaft gekündigt, da der Betrieb völlig stillgelegt werden soll.

Es hat eine Zeit gegeben, da tauchten fast täglich neue Stickstoffprojekte in Deutschland<sup>2</sup> auf. Es ist vollkommen überflüssig, heute noch bei ihrer Besprechung zu verweilen, zumal *Caro* diese Epoche in seinem Vortrag auf der Berliner Hauptversammlung des *Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands* am 24. Jan. 1927 sehr treffend gekennzeichnet hat<sup>3</sup>. Ich (*Waeser*) möchte jedoch nochmals<sup>4</sup> betonen, daß mir Fälle bekannt geworden sind, deren Absurdität — um es gelinde auszudrücken — auf der Hand liegt. Es gab beispielsweise Interessenten, die auf Grundlage einer höchstens 100 PS betragenden, nicht einmal perennierenden Wasserkraft des Harzes eine Carbid- bzw. Kalkstickstoffabrik errichten wollten, und es gab andere, die suchten allen Ernstes durch Empfehlung von — ich muß sagen — Laboratoriumsapparaturen das Schlagwort „Jedem Bauer seine eigene Stickstoffdüngerfabrik“ zu verwirklichen. *Ernst*<sup>5</sup> hat sich in seiner Studie „Fixation of Atmospheric Nitrogen“ die Mühe gemacht, einige weitere charakteristische Problemstellungen aufzuzählen und kurz nachzuprüfen. Die Weltkrise hat die starke Überproduktion auf dem Stickstoffmarkt voll zur Auswirkung gebracht. Die heutigen Verhältnisse bieten einen Anreiz zur Schaffung neuer Stickstoffwerke, wenn wir von Sonderfällen absehen, keinesfalls. Schon das Beispiel der *Gaveg-Anlage Mont Cenis*, Herne-Sodingen, und das der *Stickstoffwerke Waldenburg AG.* beweist schlagend, wie stark sich jede Absatzstockung geltend machen muß. Es ist daher sehr zu verstehen, daß die *Gelsenkirchener Bergwerks AG.* sowie die *Preuß. Bergwerks- und Hütten-AG.* von ihren Plänen, auf der Schachtanlage *Grillo* bzw. der *Guido-Grube* bei Hindenburg (Oberschles.) neue Stickstoffanlagen zu errichten, zunächst Abstand genommen haben.

#### h) Die Ausnutzung weiterer Wasserstoffquellen. Die Kraftversorgung.

Für die Wirtschaftlichkeit der Ammoniaksynthese ist der Preis des Wasserstoffs in erster Linie mitbestimmend. In den vorstehenden Abschnitten war

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1911; Chem. Ind. 1931, S. 1062.

<sup>2</sup> Erinnert sei namentlich an die „*Untere Isar AG.*“, deren Pläne viel Staub aufgewirbelt haben; Metallbörse 1927, S. 657, 739 und Fußnote 3.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1927, S. 181—185 (398, 500).

<sup>4</sup> Vgl. *Waeser*, Fortschrittsberichte der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 2, S. 43.

<sup>5</sup> London u. New York 1928, S. 93—99; Referat *Waeser*, Chem.-Ztg. 1928, S. 891.

die Rede von seiner Gewinnung aus Wassergas durch partielle Verflüssigung und mit Hilfe des Kontaktprozesses sowie von der Aufarbeitung des Koks-ofengases nach dem Tiefkühl- und nach dem Krack-Verfahren. Eisen-Wasserdampf-Prozesse und Wasserelektrolyse spielen für die deutsche Stickstoffindustrie keine Rolle, die Ausnutzung des Kathodenwasserstoffs der elektrochemischen Alkalichloridzerlegung, die Spaltung von Erdgas oder die Gärverfahren kommen ebensowenig in Betracht; es bleibt daher nur übrig, dem bei der Oxydation von Phosphor mit Wasserdampf erhaltenen Wasserstoff einige Ausführungen zu widmen.

*Wöhler*<sup>1</sup> hatte die seit Ende des 17. Jahrhunderts (*Brandt* 1669) bekannte Darstellung von Phosphor aus Phosphaten mit Kohlenstoff 1829 dadurch verbessert, daß er Sand zusetzte, und *Readman*<sup>2</sup> hatte dieses Verfahren 1890 durch Einführung des elektrischen Ofens lebensfähig gemacht. Die Methode fand Jahrzehnte hindurch lediglich zur Erzeugung von Phosphor Anwendung; erst in der Zeit nach dem Weltkriege begann die Düngemittelindustrie sich ihrer zu bedienen, um Phosphorsäure für die Fabrikation von Ammonphosphaten und Volldüngern herzustellen. Uns interessiert an dieser Stelle, daß die *IG* einen Teil der Carbidöfen des Werkes Piesteritz zur elektrochemischen Gewinnung von Phosphor benutzt. Sie strebt dabei einerseits an, eine Zementschlacke mit hydraulischen Eigenschaften zu erhalten<sup>3</sup>, und andererseits will sie die Schwierigkeiten, die sich der Durchführung des *Liljenroth*<sup>4</sup>-Verfahrens entgegenstellen, überwinden<sup>5</sup>. *M. Krauß* hat laut Ind. Chim. 1931, S. 885, in der Julinummer 1931 der Revue des matériaux de construction einige Daten über den bei 1500—1600° erschmolzenen Synthoporit genannten Zement veröffentlicht (spez. Gew. 0,6; 80 Vol. Proz. Festsubstanz). *F. G. Liljenroth* arbeitete bekanntlich 1922 eine technische Methode aus, um Phosphor so mittels Wasser zu oxydieren, daß Phosphorsäure und Wasserstoff entstehen. *Pincaß* hat den Prozeß in Metallbörse 1932, S. 337—338, im Zusammenhang besprochen und darauf hingewiesen, daß schon *Dumas* die in Frage kommenden Reaktionen kannte. Bei der *Mitteldeutsche Stickstoffwerke AG.*, Piesteritz, ist 1927 eine kleine *Fausser*-Ammoniakanlage aufgestellt, deren Kapazität von *Fausser* zu 15 Tagedestonnen NH<sub>3</sub> angegeben wird. (*Gesellschaft für Chemische Produkte G. m. b. H.*, Berlin; Wasserelektrolyse und möglichenfalls auch Versuche mit aus Phosphor usw. gewonnenem Wasserstoff). Es ist nicht einfach, eine im großen wirtschaftlich befriedigende Lösung der Probleme der Phosphorfabrikation und der damit verknüpften Wasserstoff- bzw. Phosphorsäuregewinnung zu finden. Von verschiedenen

<sup>1</sup> *Poggend. Ann. Physik* **17** (1829), 179.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* 1891, S. 654; 1892, S. 151; *Kausch*, Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate, Berlin 1929, S. 1 ff.

<sup>3</sup> *Z. B.*: DRP. (466438), 483399, 495874; vgl. allgemein *Franck* u. *Füldner*, Beiträge zur Kenntnis der Phosphatreduktion, *Ztschr. anorgan. allg. Chemie* **204**, S. 97 ff., bzw. *Bredig*, *Franck* u. *Füldner*, *Ztsch. Elektrochemie* 1932, S. 158 ff.

<sup>4</sup> *Z. B.*: DRP. 406411, 409344; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 382.

<sup>5</sup> *Z. B.*: DRP. 431504, 444797, 446399, 447837, 462781, 480961, 485068, 498809, 504343.



Seiten<sup>1</sup> bemüht man sich, die alte<sup>2</sup> Anregung, nicht Silicatschlacken, sondern Calciumcarbid als Nebenprodukt zu erzeugen, technisch auszuwerten. Die zwischen Phosphor und Wasser stattfindende Umsetzung verläuft nicht glatt; es entstehen phosphorige Säure bzw. Phosphorwasserstoffe als unerwünschte Verunreinigungen, und es bedarf erst der Benutzung von Katalysatoren<sup>3</sup>, um zu besseren Ausbeuten zu gelangen. Wir sind nicht darüber unterrichtet, wie es mit der Katalysaturreinheit des direkt oder des aus den Kohlenoxyd-

abgasen der Phosphoröfen erzielten Wasserstoffs steht. Die Gefahr der Phosphorvergiftung der Kontaktmassen liegt jedenfalls in beiden Fällen recht nahe, und es wird wahrscheinlich besonderer Anstrengungen bedürfen, um alle Störungen solcherart sicher auszuschließen. Die skizzierten Verfahren haben sich trotz des steigenden Bedarfs an Phosphorsäure und des in den Vereinigten Staaten von Nordamerika sowie in Sowjetrußland geglückten Ersatzes des elektrischen Aggregats durch einen gewöhnlichen Ofen bisher nicht allgemeiner durchzusetzen vermocht. Ich (*Waeser*) erblicke den Hauptgrund weniger in den geschilderten Schwierigkeiten, als in der Verbesserung der Methoden zum Naßaufschluß von Rohphosphaten, die sich heute apparativ einwandfrei durchführen und überdies in eleganter Weise<sup>4</sup> mit dem

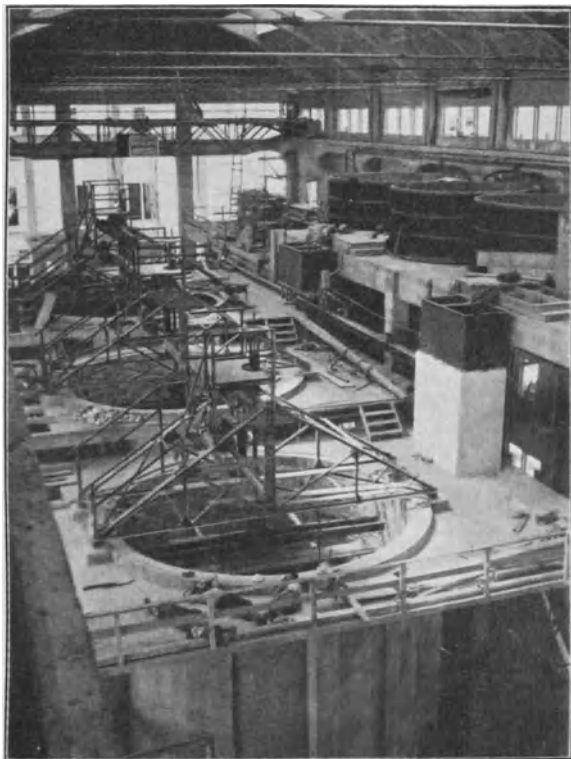


Fig. 12. Dorr-Rührwerke.

<sup>1</sup> Z. B. *Chagnon* F. P. 628793; *Soc. d'Études Chim. pour l'Industrie*, Schwz. P. 134612; *Baily*, A. P. 1775802; *Swann Research Inc. (Seyfried)*, A. P. 1777582.

<sup>2</sup> *H. Hilbert* u. *A. Frank*, DRP. 92836; *Bradley* u. *Jacobs*, E. P. 10290/1898; *Z. Elektrochem.* 5 (1898), 332; s. auch *Billandot*, E. P. 15977/1896; *Jourdain*, *J. Pharm. Chim.* 1897, 3; *Z. Elektrochem.* 3, 551; Mißerfolg der *Comp. Electr. du Phosphore*, Paris, in *Chatelaine* bei *Genf*: *Ullmanns Enzyklopädie*, 1. Aufl., Bd. 9, Berlin 1921, S. 78.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. *Schätzel*, Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff im Temperaturgebiet von 200 bis 1000° bei Atmosphärendruck, Berlin 1929; *Bayer. Stickstoff-Werke AG.*, DRP. 506543.

<sup>4</sup> Z. B. *Dorr-Liljenroth-Prozeß*.

Gips-Ammonsulfat-Verfahren bzw. mit der Salpetersäure-, Ammon- und Kalisalzverarbeitung kombinieren lassen.

In der 1. Auflage<sup>1</sup> dieses Werkes sind die Möglichkeiten für die Kraftversorgung der Stickstoffindustrie und namentlich die Torfvergasung, die Braunkohlenkraftzentralen sowie die Erfassung der Wasserkräfte eingehender berücksichtigt worden. Wir können uns deshalb damit begnügen, an die Ausführungen von Caro<sup>2</sup> über die Kraftversorgung der *Bayerischen Stickstoff-Werke* anzuknüpfen. Wir stellen fest, daß die Torfvergasung hier keinerlei Rolle spielt, daß, abgesehen von Rhina, nur Trostberg mit Wasserkraft arbeitet, daß auf die Braunkohle mit den Anlagen Knapsack, Piesteritz, Leuna der Hauptanteil entfällt, und daß die Verwendung der Steinkohle, die außerhalb der Nebenproduktindustrie lange Zeit allein auf das Werk Oppau und (in Form von Koks) auf die Wassergasherstellung in Leuna beschränkt war, erst in den letzten Jahren durch die rasch vermehrte Heranziehung der Koksöfengase wichtig geworden ist.

i) Die *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.*, Berlin. Düngersorten und -preise. Düngewirksamkeit der verschiedenen Stickstoffformen. Misch- und Volldünger. Nährstoffverhältnis. Agrikulturchemische Fragen. Formgebung der Düngemittel. Marktlage. Preisentwicklung für technische Stickstoffprodukte. Zukunftsaussichten.

Die *DAVV* oder *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung, G. m. b. H.*, Bochum, und die *Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, AG.*, Frankfurt a. M., sind die ältesten Erzeugerverbände auf dem Gebiete der deutschen Stickstoffindustrie. Ihnen folgte als erste Vereinbarung, von der die Interessen der Luftstickstoffbindung berührt wurden, und die überdies als international anzusprechen ist, die am 18./19. Jan. 1908 abgeschlossene Verständigung<sup>3</sup> zwischen der *Gesellschaft für Stickstoffdünger, G. m. b. H.*, Westeregeln, der *Cyanid G. m. b. H.*, Berlin, und den italienischen Kalkstickstoffproduzenten. Das bereits oben erwähnte Abkommen betraf u. a. die Aufteilung der Absatzmärkte und die Einrichtung eines gemeinsamen Verkaufsbüros. Als ein weiterer Versuch in dieser Richtung ist die Besprechung der ostdeutschen mit den österreichisch-ungarischen Ammonsulfaterzeugern vom Herbst 1913 zu werten, bei der es sich um Beratung über Abwehrmaßnahmen gegen das aufkommende synthetische Ammonsulfat der *BASF* (Oppau) handelte. Von Einzelheiten und der Anfang 1914 erzielten Verständigung zwischen der *BASF*, der *DAVV* und den *Oberschlesischen Kokswerken* war schon im Abschnitt II 2f die Rede. Die staatliche Zwangsbewirtschaftung<sup>4</sup> der Stickstoffindustrie während des Weltkrieges beeinflusste auch den Düngestickstoffmarkt sehr erheblich. Die *Bundesratsverordnung* vom 11. Jan. 1916 führte den Begriff „Kiloprozent“ Stickstoff als einheitliche Preisbasis ein; sie umfaßte außer gewöhnlichem bzw. gedarrt-gemahlenem Ammonsulfat und Kalkstickstoff auch Natriumammoniumsulfat und Knochenmehl. Die Düngemittelhändler wurden 1915/16 zur *Deutschen Landwirtschaftlichen Handelsbank G. m. b. H.*, Berlin, zusammengefaßt, der gemeinsam mit der *Bezugsvereinigung der deutschen Landwirte G. m. b. H.*, Berlin, der Verkauf der öffentlich bewirtschafteten Düngemittel oblag. Durch die Verfügung vom 24. Okt. 1917 wurde beim *Kriegsernährungsamt*, Berlin, eine

<sup>1</sup> S. 61/62, 87ff., 91ff.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 2b.

<sup>3</sup> Festschrift „50 Jahre *AG. Consolidirte Alkaliwerke Westeregeln*“, Jan. 1931, S. 176 bis 180.

<sup>4</sup> Vgl. die 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 70ff.

*Preisausgleichsstelle für Kalkstickstoff* geschaffen, die am 13. März 1919 zu einer *Preisausgleichsstelle für Stickstoffdüngemittel* erweitert wurde. Eine ab 1. Juni 1921 wieder in Wegfall gekommene Umlage sollte dem Ausgleich der verschieden hohen Gesteungskosten dienen. Die Höchstpreisfestsetzung erfolgte durch das *Reichswirtschaftsministerium*, durch die *Überwachungsstelle für Ammoniakdünger und phosphorsäurehaltige Düngemittel* in Berlin sowie durch den *Stickstoffausschuß*. Das 1917 ins Leben gerufene *Reichskommissariat für Stickstoffwirtschaft* ist bald nach Beendigung des Weltkrieges aufgelöst worden. Über Preise für die einzelnen Düngersorten ist in der 1. Aufl. dieses Werkes<sup>1</sup> ein Überblick gegeben. An der gleichen Stelle sind auch die Verhandlungen gewürdigt worden, die sich an das 1915 dem Reichstag vorgelegte, jedoch nicht verabschiedete „Ermächtigungsgesetz zur Einführung eines Stickstoff-Handelsmonopols“ geknüpft haben. Am 10. April 1919 meldete der „Vorwärts“ aus Weimar, daß das Reich unter Führung des Reichsschatzamt in Verhandlungen mit den Erzeugergruppen eingetreten sei, um ein *Stickstoff-Syndikat* ins Leben zu rufen<sup>2</sup>. An dem am 8. Mai 1919 in Berlin gegründeten *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.* (Geschäftsführung *Brückner, Bueb, Sohn, Caro*) waren beteiligt:

1. Die *BASF* (Höchstkapazität 300 000 t N/Jahr);
2. die *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung* mit den *Oberschlesischen Kokswerken* und der *Wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke* (Höchstkapazität 100 000 t N/Jahr);
3. die *Kalkstickstoffindustrie*, vertreten durch die *Bayerischen Stickstoffwerke* (Höchstkapazität 100 000 t N/Jahr).

1920 wurde erstmalig der Versuch unternommen, größere Stickstoffmengen auszuführen; im Januar 1921 wurde die *Stickstoffkredit G. m. b. H.* als Delcredere-Institut gegründet.

Das heutige *Stickstoff-Syndikat* geht auf die Erneuerungsverträge vom 7. April 1930 zurück. Seine Dauer beträgt ab 1. Juli 1930 sieben Jahre; es kann jedoch zum Ende des 5. Vertragsjahres gekündigt werden<sup>3</sup>. Auf Grund besonderer Abkommen wird auch die Stickstofferzeugung der *Lonzawerke*, Waldshut, der *Kali-Chemie AG*,<sup>4</sup> Berlin, sowie der *Dessauer Werke für Zucker- und Chem. Industrie AG.*, Dessau, durch das Syndikat verkauft; ihm obliegt ferner der Vertrieb des von der *Wintershall-Gruppe* in Rauxel gewonnenen Kaliammonsalpeters (*BASF* „*Rauxel*“) und verschiedener sonstiger Dünger (vgl. Abschnitt II 2g). Die *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.* ist eine Gesellschaft bürgerlichen Rechts. Die Gesellschafter haben untereinander und mit der *G. m. b. H.* einen Syndikatsvertrag abgeschlossen, der sie verpflichtet, ihre Erzeugung an stickstoffhaltigen Düngemitteln ausschließlich dem Syndikat zur Verfügung zu stellen. Der grundsätzlich dem Syndikat vorbehalten Verkauf der Düngemittel erfolgt für das In- und Ausland im eigenen Namen auf Rechnung der Gesellschafter; der Landabsatz der einzelnen Gesellschafter hat nur beschränkten Umfang. Hinsichtlich der Stickstofferzeugnisse für technische Verwendungszwecke (z. B. Salmiakgeist, Salpetersäure oder Ammonnitrat) ist es zu einer besonderen Verständigung gekommen. Die in Frage kommenden Gesellschafter haben nämlich einen zweiten Syndikatsvertrag untereinander und mit der *Stickstoff-*

<sup>1</sup> S. 72ff.      <sup>2</sup> 1. Aufl. vorl. Werkes S. 76ff.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1930, S. 427; Protokoll der 78. Sitzung über allgem. Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium, 6. Mai 1930, S. 12.

<sup>4</sup> Vgl. „Die *Kali-Chemie AG.* usw.“; 1931.

*Syndikat G. m. b. H.* abgeschlossen, durch den der Verkauf dieser Erzeugnisse gänzlich dem *Stickstoff-Syndikat* überlassen wird (über *Wintershall-Kalisal-peter* vgl. Abschnitt II 2g).

Für das Verhältnis der Beteiligung am Syndikatsabsatz sind Kontingente maßgebend, die auf Grund der Erzeugungskapazitäten festgesetzt sind:

Gesellschafter	Absatz- kontingent in Jahrestonnen N	Beteiligung am G. m. b. H.-Kapital <sup>1</sup>
1. <i>IG Farbenindustrie AG</i> , einschl. der <i>Norsk Hydro</i> (90000 Jahrestonnen N) . . . . .	843000	3 Geschäftsanteile von insgesamt Rm. 156900,—
2. <i>Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung G. m. b. H.</i>		1 Geschäftsanteil von Rm. 36900,—
a) für die synthet. Erzeugung: Im Geschäftsjahr 1930/31 . . . . .	110000	
"    "    1931/32 . . . . .	140000	
"    "    1932/33 und folgende . . .	160000	
b) für die Erzeugung aus deutschen Kokereien: Die tatsächliche Stickstoffjahresproduktion in Höhe von etwa . . . . .	92000	
3. <i>Bayerische Stickstoff-Werke AG</i> , einschl. der <i>Gesellschaft für chemische Produkte, G. m. b. H.</i> , Berlin	87000	1 Geschäftsanteil von Rm. 41200,—
4. <i>AG. für Stickstoffdünger</i> , Knapsack . . . . .	22500	1 Geschäftsanteil von Rm. 1300,—
5. <i>Kokswerke und Chemische Fabriken AG.</i> für die tatsächliche Stickstoffjahresproduktion in Höhe von etwa . . . . .	5700	1 Geschäftsanteil von Rm. 2700,—
6. <i>Wirtschaftliche Vereinigung Deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, AG.</i> für die tatsächliche Stickstoffjahresproduktion der deutschen Gasanstalten in Höhe von etwa . . . . .	7200	1 Geschäftsanteil von Rm. 2200,—
7. <i>Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Ewald</i> <sup>2</sup> . . . . .	22500	1 Geschäftsanteil von Rm. 3000,—
8. <i>Stickstoffwerke Waldenburg AG.</i> <sup>3</sup> . . . . .	22500	1 Geschäftsanteil von Rm. 3000,—

Das Gesamtkontingent der im *Stickstoff-Syndikat* vereinigten Firmen umfaßt<sup>4</sup> 98 Proz. der gesamten deutschen Stickstoffindustrie. Der Gruppe der *DAVV* gehören die westdeutschen Kokereien bis auf wenige Ausnahmen sowie die synthetischen Produktionen der ehemaligen *Gaveg*-Anlagen, *Herne-Sodingen*, bzw. *Hibernia*, *Wanne-Eickel*, die *Ruhrchemie AG.* und die *Bergwerks-AG. Recklinghausen* an. Zum Kontingent der *Kokswerke und Chemische Fabriken AG.* gehört die Erzeugung der meisten ostdeutschen Kokereien. Den Kokereien und Gasanstalten wird im Rahmen des Gesamtabsatzes an schwefelsaurem Ammoniak ein Recht auf bevorzugten Absatz ihres Nebenproduktsulfats gewährt,

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1930, S. 1255: Handelsregistereintragung Amtsgericht Berlin-Mitte, 21. Okt. 1930.

<sup>2</sup> Für 1932/33 war eine dritte Einheit von 11250 Jahrestonnen N vorgesehen.

<sup>3</sup> Für 1931/32 war eine dritte Einheit von 11250 Jahrestonnen N vorgesehen.

<sup>4</sup> *Deutsche Bank u. Disconto-Gesellschaft*, Wirtschaftl. Mitt. 1930, Nr. 9, S. 189.

	July 1931	Febr.-Juni 1932	July 1932	Sept. 1932	Jan. 1933	Febr. 1933	März-Juni 1933
<b>Schwefelsaures Ammoniak</b>							
Typ I, grobkörnig, mit ungefähr 21 Proz. N . . . . .	72	82	} 66	70	74	76	76
Typ II, mittel- bis feinkörnig, mit ungefähr 20,8 Proz. N . . . . .	66	76					
Salzsaures Ammoniak mit ungefähr 24 Proz. N . . . . .	62	72	—	—	—	—	—
Kalkammon mit ungefähr 17 Proz. N (neben 30 Proz. kohlensaurem Kalk)	64	74	64	68	72	74	74
Ammonsulfatsalpeter (Leuna-Montan) mit ungefähr 26 Proz. N (davon etwa 3/4 als Ammoniak und 1/4 als Salpeterstickstoff) . . . . .	73	82 1/2	73	77	80 1/2	82 1/2	82 1/2
Kalkammonsalpeter IG und DAVV mit ungefähr 20,5 Proz. N (davon etwa je die Hälfte als Ammoniak- bzw. Salpeterstickstoff, und etwa 35 Proz. kohlenaurer Kalk) . . . . .	79	86	79	80	85	86	86
Kaliammonsalpeter BASF mit ungefähr 16 Proz. N (davon etwa je die Hälfte als Ammoniak- bzw. Salpeterstickstoff) und 28 Proz. Kali (hergestellt aus Ammonsalpeter und Chlorkalium) <sup>1</sup> . . . . .	77	86	77	78	83	84	84
Harnstoff BASF mit ungefähr 46 Proz. N . . . . .	80	91	80	83	88	91	91
Kalkstickstoff (etwa 20 bis 24 Proz. N und etwa 65 Proz. Kalk) <sup>2</sup>	67	77	} 65	69	75	77	77
Gehaltstage A mit ungefähr 20 bis 21 Proz. N . . . . .	67	77					
Gehaltstage B mit ungefähr 23 bis 24 Proz. N <sup>3</sup> . . . . .	} 92	{ Febr. 97	92	92	95	97	99
Kalksalpeter IG mit ungefähr 15,5 Proz. N (und etwa 28 Proz. Kalk), einschl. neuem 100 kg Spezial-Sack; bis auf weiteres		{ dann 99	{ Febr. 108	105	105	108	108
Natronsalpeter mit ungefähr 16 Proz. N; bis auf weiteres . . . . .	111	{ dann 109					
Nitrophoska IG I mit mindestens 17,5 Proz. N (11,4 Proz. Ammoniak-N, 6,1 Proz. Nitrat-N), mindestens 13 Proz. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wasserlöslich) und mindestens 22 Proz. K <sub>2</sub> O; Preis für 100 kg Ware bis auf weiteres . . . . .	Rm.	Rm.	Rm.	Rm.	Rm.	Rm.	Rm.
Nitrophoska IG II mit mindestens 15 Proz. N (9,7 Proz. Ammoniak-N, 5,3 Proz. Nitrat-N), mindestens 11 Proz. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wasserlöslich) und mindestens 26,5 Proz. K <sub>2</sub> O; Preis für 100 kg Ware bis auf weiteres . . . . .	24,75	23,34	22,34	22,34	22,84	23,34	23,34
Nitrophoska IG III mit mindestens 16,5 Proz. N (11,5 Proz. Ammoniak-N, 5 Proz. Nitrat-N), mindestens 16,5 Proz. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wasserlöslich) und mindestens 21,5 Proz. K <sub>2</sub> O; Preis für 100 kg Ware bis auf weiteres . . . . .	23,25	21,98	20,98	20,98	21,48	21,98	21,98
	25,25	23,80	22,80	22,80	23,30	23,80	23,80

<sup>1</sup> Der Preis für 1 kg K<sub>2</sub>O beträgt bis auf weiteres Rm. 0,234.

<sup>2</sup> Ab 1. Jan. 1932 einschl. 75 kg-Papiersack.

<sup>3</sup> Dazu Sondervergitung von 25 Rpf. je 100 kg Ware bzw. seit 1. Juli 1932 1 Rpf./1 kg N.

das sich im Jahresdurchschnitt auf die oben festgelegte jährliche Produktionshöhe beschränkt. Der bevorrechtigte Absatz geht zu Lasten derjenigen Syndikatsgesellschafter, die synthetisches Ammoniak herstellen. Die Kokeereien und Gasanstalten haben als Gegenleistung den Trägern der Absatzgewähr eine bestimmte Geldentschädigung auf das kg Stickstoff zu zahlen.

Die vom Syndikat festgesetzten Inlandspreise<sup>1</sup> verstehen sich für Bezug in ganzen Wagenladungen von 15 t<sup>2</sup> ab, frachtfrei jeder deutschen Bahnstation. Sie werden, wenn nicht anders bemerkt, in Rpfgr. je kg N<sup>3</sup> für das ganze Düngergesamtjahr (1. Juli bis 30. Juni) im voraus festgesetzt (seit 1924). Die für 1931/32 und 1932/33 gültigen Preise sind unter Berücksichtigung der auf Grund der 4. Not-

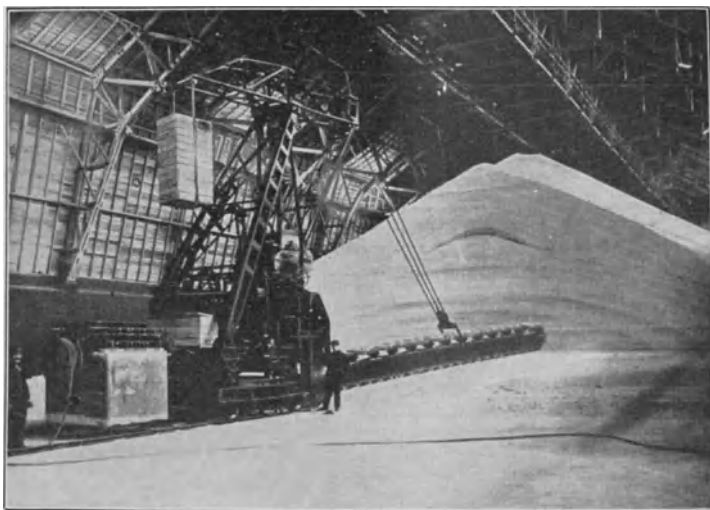


Fig. 13. Nitrophoska-Lager (IG).

verordnung des Reichspräsidenten (8. 12. 1931) ab 1. Jan. 1932 geltenden Senkung in der Tabelle S. 73 zusammengestellt. Im Februar 1932 wurde als Ersatz für das zeitweise ausverkaufte Nitrophoska *IG I* ein Nitrophoska *IG IV* (13 Proz. N, 13 Proz. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18 Proz. K<sub>2</sub>O) zum Preise von Rm. 19,— für 100 kg angeboten (Juli/Okt. 32 = Rm. 18,—; bis Jan. 33 = Rm. 18,50; Febr./Juni 33 = Rm. 19,—).

Unter den Spezialdüngern seien besonders der Gartenvolldünger Harnstoff-Kali-Phosphor (Hakaphos) *BASF* (etwa 28 Proz. N als Harnstoff-, Ammoniak- und Salpeterstickstoff, 14 Proz. Kali in Form von Kalisalpeter und 14 Proz. Phosphorsäure in Form von Diammonphosphat) in Spezialsäcken oder Blechtrommeln und Leunakalk *IG* (neue Form mit 80 Proz.

<sup>1</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 1498, 1523, 1594; 1932, S. 22, 55; Chem. Ind. 1931, S. 807; 1932, S. 48, 72; Chem.-Ztg. 1931, S. 652; 1932, S. 36, 52.

<sup>2</sup> Vgl. Chem. Ind. 1931, S. 335; 1932, S. 344, 424; Chem.-Ztg. 1931, S. 332; Metallbörse 1932, S. 502.

<sup>3</sup> Mit Ausnahme von Kalksalpeter *IG* und (ab 1. 1. 32) Kalkstickstoff in loser Schüttung; Säcke und Trommeln werden gesondert berechnet.

gefälltem, kohlen-saurem Kalk neben 0,4 Proz. N) genannt. Der Leunakalk ist ein Nebenprodukt bei der Gewinnung von Ammonsulfat aus Gips. Er wurde im August 1925 zuerst zum Preise von Rm. 3,50 je t ab Werk (oder gratis bei Abnahme von 3 Waggons schwefelsaurem Ammoniak) angeboten (Absatz 1927/28: 90 000, 1928/29: 125 000 und 1929/30: 175 000 t). Bis auf weiteres gelangen nur im Ausland zum Verkauf (Gehaltsprozente in mittleren Durchschnittszahlen):

- Calurea IG, Harnstoff-Kalksalpeter, mit 34,3 Proz. N (davon  $\frac{4}{5}$  als Amid-,  $\frac{1}{5}$  als Nitrat- und Spuren als Ammoniak-Stickstoff) und 13,5 Proz. Kalk;
- Diammoniumphosphat IG mit 21 Proz. N (als Ammoniak) und 53,4 Proz. wasserlöslicher Phosphorsäure;
- Leunaphos IG mit 20 Proz. N (als Ammoniak) und 20 Proz. Phosphorsäure (davon 18,4 Proz. wasser- und 1,6 Proz. citratlöslich);
- Nitrophoska<sup>1</sup> mit 15 Proz. N (13,4 Proz. Ammoniak- und 1,6 Proz. Nitratstickstoff), 30 Proz. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (27,7 Proz. wasser- und 2,3 Proz. citratlöslich) und 15 Proz. K<sub>2</sub>O;
- Nitrophoska<sup>2</sup> mit 15,5 Proz. N (10,9 Proz. Ammoniak- und 4,6 Proz. Nitratstickstoff), 15,5 Proz. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (13,5 Proz. wasser- und 2 Proz. citratlöslich) und 19 Proz. K<sub>2</sub>O.

Um eine Grundlage für Preisvergleiche zu schaffen, hat das Statistische Reichsamt ermittelt, was das kg N in Form von Ammonsulfat bzw. Kalkstickstoff bei Bezug ganzer Wagenladungen, ohne Verpackung, frachtfrei jeder deutschen Bahnstation im Jahresmittel 1913 gekostet hat; für Ammonsulfat ergaben sich 132 und für Kalkstickstoff 115 Pfg. je kg N. Demgegenüber ist die inzwischen eingetretene Verbilligung sehr erheblich. Unter Zugrundelegung der gleichen Bezugsbedingungen finden wir beispielsweise folgende Syndikatsinlandpreise in Rpfg. je kg N:

Düngemittel	1925/26	1927/28	1929/30	1931/32
Schwefelsaures Ammoniak . . . . .	95—110	85—95	80—90	$\left\{ \begin{array}{l} 72—82 \\ 66—76 \end{array} \right.$
Kalkstickstoff <sup>3</sup> . . . . .	85—100	78—88	76—86	67—77
Harnstoff <i>BASF</i> . . . . .	130—110	85—95	85—95	80—91
Kalksalpeter <i>IG</i> <sup>3</sup> . . . . .	120	113	103—107	92—99
Natronsalpeter . . . . .	130	123	113—117	108—113

Setzt man den Preis von 1913 gleich 100, dann ist die heutige Entwicklung durch die Indexziffer 78,9 für 1924/25, 75,6 für 1925/26, 70,7 für 1926/27, 67,5 für 1927/28, 67,2 für 1928/29, 64,4 für 1929/30, 62,1 für 1930/31 und 57,6 für 1931/32 gekennzeichnet.

Harnstoff und Kalksalpeter sind seit 1924/25, die verschiedenen Nitrophoskasorten seit 1. Dez. 1926 im Handel<sup>4</sup>. Nach Beendigung der Inflation trat der Saisoncharakter des Stickstoffgeschäfts deutlich hervor.

<sup>1</sup> Besonders für Baumwollpflanzungen der USA usw.

<sup>2</sup> Unter Verwendung von Kaliumsulfat hergestellt, daher chlorfrei und für Tabak usw. sowie auf Böden und unter solchen klimatischen Bedingungen geeignet, bei denen Chlor nachteilig wirkt.

<sup>3</sup> Die neuesten Preisangaben verstehen sich einschl. Papier- bzw. Spezialsack, was bei Berechnung der Indexziffern zu berücksichtigen ist.

<sup>4</sup> Vgl. *Bueb* und *Warmbold* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 168/69.

Nahezu der gesamte Jahreskonsum drängt sich auf knapp 4 Frühjahrsmonate zusammen; die Industrie ist daher gezwungen, gewaltige Vorräte — es handelte sich in den letzten Düngerjahren allein für Inlandsverbrauch um je etwa 140000 Waggons à 15 t — einzulagern und dann in sehr kurzer Zeit zu verfrachten. Solchen Anforderungen würden Verlade- und Transportmittel nicht gewachsen sein. Man hat daher Zwischenlager in den Hauptverbrauchsgebieten geschaffen. Es liegt auf der Hand, daß eine solche Vorratshaltung sehr beträchtliche Kapitalien bindet und Vorausdisponierung auf weiteste Sicht erfordert. Die Einrichtung des Staffeltarifs hat den Zweck, diese Nachteile in etwas auszugleichen, indem sie dem frühzeitig kaufenden Kunden einen Zinsvorteil gewährt.

Die erwähnten Schwierigkeiten des Stickstoffgeschäfts werden von Außenstehenden vielfach übersehen oder zu gering geschätzt. Auch dem Argument, daß aus diesen Gründen eine Vielzahl von kleineren Betrieben — etwa in Ausnutzung der kampagnefreien Monate der Zuckerfabriken — einzelnen Großwerken vorzuziehen sei, kann ich (*Waeser*) nicht beistimmen. Der Zwang, fast die gesamte Produktion stapeln zu müssen, bleibt bestehen; man könnte höchstens einige Zwischenlager ersparen, ginge aber dafür der großen technischen Vorteile weitgehender Betriebskonzentration verlustig und würde, mit einem Wort, die Bewegung rückläufig ausführen, welche der rationalisierten deutschen Kaliindustrie in den letzten Jahren so beachtliche Erfolge gebracht hat.

Die Fracht<sup>1</sup> spielt im Preis des Düngestickstoffs eine nicht unerhebliche Rolle, wie *Bueb* und *Warmbold* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 177—178, im einzelnen gezeigt haben. Etwa 40 Proz. des syndikatlichen<sup>2</sup> Inlandabsatzes entfallen auf Verkäufe an die *Bezugsvereinigung der deutschen Landwirte G. m. b. H.*, Berlin. Im übrigen erfolgt der Verkauf<sup>3</sup> an den Groß- und Kleinhandel und in gewissen Fällen auch unmittelbar an einzelne Landwirte. Den Wiederverkäufern wird für alle Stickstoffdüngemittel, die sie während eines Düngejahres beziehen, ein nach dem Bruttowert ihrer Bezüge abgestufter Rabatt gewährt. Der Enquete-Bericht enthält auch eine Tabelle<sup>4</sup> über die Zollbehandlung von Norgesalpeter, Chilesalpeter, schwefelsaurem Ammoniak, Ammonsulfatsalpeter, Kalksalpeter, Harnstoff und Kalkstickstoff in 42 Ländern, welche allerdings durch die neuesten Maßnahmen teilweise überholt ist (s. unten). Hinsichtlich der Werbetätigkeit<sup>5</sup> ist zwischen der rein landwirtschaftlichen Aufklärungs- und Versuchspropaganda, die den drei größten Erzeugern des *Stickstoff-Syndikats* obliegt, und der Verkaufspropaganda<sup>6</sup>, die von diesem selbst ausgeübt wird, zu unterscheiden. Die *IG*, die *Bayerischen Stickstoffwerke*

<sup>1</sup> Über Ausfuhr-Ausnahmetarife 10. März bis 31. Juli 1931 vgl. Metallbörse 1931, S. 472.

<sup>2</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 72, 167.

<sup>3</sup> Über Ausfuhrpreise vgl. Enquete-Bericht S. 170 und Syndikatsmitteilungen in Chem. Ind. 1931, S. 282, oder Metallbörse 1931, S. 539.

<sup>4</sup> A. a. O. S. 188—193.

<sup>5</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 200—204.

<sup>6</sup> Flugblätter, Broschüren, Plakate, Inserate, Beteiligung an Ausstellungen u. dgl.



und die *DAVV* verfügen selbst über Beratungsstellen bzw. Versuchsstationen. In Gemeinschaftsarbeit mit landwirtschaftlichen Organisationen bzw. wissenschaftlichen Instituten sowie mit den sonstigen Zweigen der Kunstdüngerindustrie (Kali, Phosphorsäure, Kalk) wird versucht, aufklärend und fördernd zu wirken. Die Wichtigkeit von guter Stallungspflege und -verwendung, gründlicher Bodenbearbeitung, Unkrautbekämpfung, Entwässerung usw. wird dabei stets hervorgehoben.

Im Hinblick auf die nie verstummenden Forderungen nach Preisabbau möchte ich (*Waeser*) unter Bezugnahme auf Ausführungen der Zeitschrift „Ernährungs-Wirtschaft“ (Herbst 1930) sowie der „Metallbörse“ vom 16. Aug. 1930<sup>1</sup> ausdrücklich auf einige Bemerkungen von *Oster* gelegentlich der 79. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium (7. Nov. 1930)<sup>2</sup> und auf den Enquete-Bericht verweisen, welchen der vorläufige Reichswirtschaftsrat auf Veranlassung der Reichsregierung erstattet hat<sup>3</sup>. Die Stimmen, die eine weitere Preissenkung fordern, sind auch nach den 1. Jan. 1932 keineswegs verstummt<sup>4</sup>.

Gewiß dürfte die Preistendenz auf lange Sicht betrachtet eher eine fallende, als eine steigende sein. Man würde sich aber einer betrüblichen Unterlassungssünde schuldig machen, wollte man an der Tatsache vorübergehen, daß das kg Ammonsulfat-N dem deutschen Verbraucher 1913 132 Pfg. kostete, während er es heute trotz der Veränderung des Goldstandards und vieler sonstiger Verhältnisse für 66 bis 82 Pfg. beziehen kann, und daß sich der Kalkstickstoffpreis fast ebenso gesenkt hat (von 115 Pfg./1 kg N 1913 auf 67 bis 77 Pfg./1 kg N, wobei letztere Ziffer einschl. Papiersack gilt). Ich (*Waeser*) möchte mich damit begnügen, die Zahlen für 1913 und 1929 wiederzugeben, die *Mittasch* anlässlich der Besichtigung des Werkes Oppau durch den Reichsrat am 28. Sept. 1929 genannt<sup>5</sup> hat. Er setzt die Preise von 1913 gleich 100 und gelangt für Roggen, Hafer, Gerste und Kartoffeln zu den Verhältniszahlen 115, 118, 108, 116 bzw. 135, dagegen für Ammonsulfat, Natronsalpeter, Kalksalpeter und Kalkstickstoff zu den Ziffern 62, 81, 73 bzw. 69. Nach den regelmäßigen monatlichen Veröffentlichungen der Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde können 30 kg N, 30 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 80 kg K<sub>2</sub>O je ha als Normaldüngung angesehen werden. Zu ihrer Beschaffung waren notwendig<sup>6</sup>:

	Wintergetreide	Roggen	Weizen	Sommergetreide	Hafer	Gerste	Kartoffeln
1913	3,3 dz	3,6 dz	3,0 dz	3,45 dz	3,5 dz	3,4 dz	14,8 dz
März 1931	2,35 „	2,9 „	1,8 „	2,75 „	3,2 „	2,3 „	12,0 „

<sup>1</sup> S. 1834. — Eine ähnliche Ansicht äußert *Waller*, Wirtsch.-Dienst — Weltwirtsch. Nachr. 1931, S. 56.

<sup>2</sup> Niederschrift dieser Sitzung, S. 17.

<sup>3</sup> Berlin 1930 bei *Mittler & Sohn*.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 1933/34.

<sup>5</sup> Nach einem Druckschriftchen der *IG*.

<sup>6</sup> Niederschrift der 80. Sitzg. über allgem. Düngerangelegenh. im Preuß. Landw.-Minist. 13. Mai 1931, S. 8.

Die Verbilligung der Düngung hat sich in schnellem Tempo fortgesetzt. Es ergeben sich z. B. für März 1932 nur noch 2,2 dz Roggen, 1,8 dz Weizen, 2,7 dz Hafer und 2,3 dz Gerste.

Das *Stickstoff-Syndikat* hat sich wiederholt veranlaßt gesehen, auf die hohen Nebenkosten hinzuweisen, mit denen das kg Düngestickstoff am Verbrauchsort belastet ist. Der ersten dieser Pressemitteilungen<sup>1</sup> entnehmen wir, daß auf 1 kg N 10,5 Rpf. für Frachten, Rabatte sowie Vergütungen und weitere 5 Pfg. für Propaganda, Verkaufskosten des Syndikats, Lagerverzinsung usw. entfallen. Die zweite Mitteilung vom August 1930<sup>2</sup> betont wiederum, daß die Gesamtbelastung der fertigen Düngesalze durch die vorstehend angeführten Allgemeinauslagen rd. 15 Rpf. je kg N beträgt.

Wir haben kurz das Problem der spezifischen Wirksamkeit der einzelnen Stickstoffformen<sup>3</sup> zu streifen. Ich (*Waeser*) schreibe absichtlich Problem, denn die Düngersorte ist nicht allein für die Höhe des Ernteertrages ausschlaggebend, sondern Pflanzenart und Dünger müssen auch zueinander passen<sup>4</sup>; außerdem spielt der Fruchtbarkeitszustand des Bodens sowie der Witterungsverlauf (Niederschlagsmenge, Wärme, Sonnenscheindauer) eine höchst wichtige Rolle, wie *Warmbold*<sup>5</sup> in einem instruktiven Vortrag vor der Adria-Stickstoffkonferenz im Mai 1928 gezeigt hat. *Ramm*<sup>4</sup> zitiert Versuchsergebnisse von 1894, welche besagen, daß sich Chilesalpeter zu Ammonsulfat hinsichtlich der Körnererträge wie 100 zu 93 bzw. hinsichtlich der Stroherträge wie 100 zu 94 verhält. *Schneidewind* hat in den Mitt. *Dtsch. Landw.-Ges. (DLG)* die auch von *Kuhn*<sup>6</sup> 1923 erwähnte Relation Natronsalpeter zu schwefels. Ammoniak zu salzs. Ammoniak zu salpeters. Harnstoff zu Kalkstickstoff zu Harnstoff wie 100 zu 86 zu 86 zu 80 zu 74 zu 71 veröffentlicht. *Gerlach*<sup>7</sup> findet Chilesalpeter zu Kalksalpeter zu Ammonsulfat wie 100 zu 99 zu 84, und *Wagner*<sup>8</sup> setzt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gleich 104 (Ammonsulfat zu 100 angenommen). Bezüglich des Kalkstickstoffs betonen *Bueb* und *Warmbold*<sup>9</sup> im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, daß ihm die Kalkarmut des deutschen Bodens zwar eine ungeheure Wertschätzung verschaffte, daß er jedoch kein Zukunftsdünger ist, weil seine Fabrikation wirtschaftlich die äußerste Grenze erreicht habe. Während der Stickstoff-Konferenz Biarritz 1926 hat *Bueb* ausgeführt, die deutschen Produzenten sähen die wirkungsvollste Propaganda in der Herstellung preiswerter, den jeweiligen Verhältnissen von Boden, Klima und Fruchtart Rechnung tragender Dünger. Auf der Adria-Konferenz (Mai 1928) hat er die Beweggründe skizziert<sup>10</sup>, die für die *IG* maßgebend waren, die Nitrophoskadünger herauszubringen. Auch im Enquete-Bericht „Die deutsche<sup>11</sup> chemische Industrie“ finden sich dazu interessante Darlegungen. Einen erschöpfenden Überblick über das Gebiet

<sup>1</sup> Z. B. Metallbörse 1929, S. 1562.

<sup>2</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. vom 15. Aug. 1930, S. 7; Metallbörse vom 16. Aug. 1930, S. 1834; vgl. auch *Caro*, Chem. Ind. 1927, S. 399.

<sup>3</sup> Vgl. Rundfunk-Vortrag von *Ahlgrim*, Deutsche Welle, 28. Sept. 1929 („Stickstoff und Stickstoff-Formen“).

<sup>4</sup> *Ramm* in der 74. Düngersitzung beim Preuß. Landw.-Minist. (10. Febr. 1928), S. 6.

<sup>5</sup> „Natürliche und wirtschaftliche Grundlagen der Kunstdüngeranwendung“, Broschüre der *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.*, Berlin 1928.

<sup>6</sup> Herbsttagung der Düngerabteilung der *DLG*, Erfurt, 19. Sept. 1923.

<sup>7</sup> Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 8, 89; Chem. Ztrbl. 1929 II, S. 2814.

<sup>8</sup> *Wagner*, Anwendung künstlicher Düngemittel, 8. Aufl., Berlin 1926; *Nostitz u. Weigert*, Die künstlichen Düngemittel, Stuttgart 1928, S. 205—206.

<sup>9</sup> A. a. O. S. 164.

<sup>10</sup> „Stickstoffwirtschaft — Rückblick und Ausblick“, Broschüre der *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.*, Berlin 1928, S. 3—4.

<sup>11</sup> Berlin 1930, S. 161/62; *Bueb*, ebenda S. 136/37.

der Misch- und Volldünger hat *Mittasch*<sup>1</sup> in einem Vortrag in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Dresden 1. Juni 1928, gegeben. Er würdigt zunächst die mixed fertilizers<sup>2</sup> der USA bzw. ihr Nährstoffverhältnis und erwähnt dann, daß die Nitrophoskadünger nicht durch einfaches Mischen, sondern durch chemische Umsetzung hergestellt werden. Die mikroskopische Untersuchung, die phasentheoretische Behandlung sowie die Lager- und Streufähigkeitsprüfung werden an Hand ausgezeichnete Abbildungen und Diagramme geschildert. Nitrophoska ist als Grund- und als Kopfdünger brauchbar; es ist physiologisch nur schwach sauer<sup>3</sup> bzw. praktisch neutral<sup>4</sup>. *Mittasch* hat bereits über zahlreiche Arbeiten über Nitrophoska referiert; von inzwischen herausgekommenen nenne ich (*Waeser*) noch diejenigen von *Sibbe*<sup>5</sup>, *Engels*<sup>6</sup>, *Pollinger*<sup>7</sup>, *Steven*<sup>8</sup>, *Hoffmann*<sup>9</sup>, *Werner*<sup>10</sup>, *von Strotha*<sup>11</sup>, *Honcamp-Wiessmann*<sup>12</sup>, *Wöhlbier*<sup>13</sup>, *Entres*<sup>14</sup> sowie *Kadel*<sup>15</sup> und verweise im übrigen auf eine Flugschrift, welche die *IG* unter dem Titel „Die Wirkung des Volldüngers Nitrophoska *IG*“ herausgegeben hat, sowie auf die Arbeiten von *Münter*<sup>16</sup>, *Brand*<sup>17</sup>, *Warmbold*<sup>18</sup> und *Rötger*<sup>19</sup>. Beachtlich ist die Feststellung<sup>20</sup> der *Chem.-Techn. Reichsanstalt*, laut der den Nitrophoskadüngern explosive Eigenschaften nicht zukommen. Das Produktionsoll gibt *Mittasch* für 1928/29 zu 400 000 t an. Aus Mitteilungen auf den Düngersitzungen des Preußischen Landwirtschaftsministeriums geht hervor, daß die Produktion 1928 rd. 200 000 t betragen hat, daß 1927/28 rd. 12 000 t N (= 80 000 t Nitrophoska) bzw. 1928/29 bereits 25 000 t N (= 165 000 t Nitrophoska) abgesetzt sind, und daß die Steigerung zunächst anhielt<sup>21</sup>. Strenggenommen ist ein Volldünger nur ein solcher, der neben Stickstoff, Phosphorsäure und Kali auch Kalk enthält<sup>22</sup>; es entspricht jedoch dem Empfinden weitester Kreise, bereits ein Düngemittel, das nur die drei ersten Komponenten als Bestandteile (Kernnährstoffe) aufweist, als Volldünger anzusehen.

Man hat sich sehr häufig bemüht, eine unbedingt gültige Relation zu finden, in welcher N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und K<sub>2</sub>O in rationalen Volldüngern zueinander stehen müssen<sup>23</sup>. Wenn ich (*Waeser*) für mittlere deutsche Verhältnisse zu folgender Proportion des Nähr-

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. 1928, S. 902/16; vgl. Abschnitt III 7 und *Bosch*, Wirtschaftsheft 1 der Frankf. Ztg., S. 6.

<sup>2</sup> *Lipmann*, Amer. Fertilizer 68 (1928), Nr. 3, S. 22; Nr. 4, S. 21 ff.; Fertiliser 16, 6—7; Chem. Zbl. 1931 I, S. 1343.

<sup>3</sup> *Beling*, Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 6 (1927), 562.

<sup>4</sup> *Kappen*, Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 7 (1928), 28.

<sup>5</sup> Landw. Jb. 68, 755.

<sup>6</sup> Fortschr. Landw. 4, 418.

<sup>7</sup> Fortschr. Landw. 4, 636; 5, 320; Chem. Zbl. 1930 II, S. 446.

<sup>8</sup> Fortschr. Landw. 5, 161, 210.

<sup>9</sup> Fortschr. Landw. 5, 397; Chem. Zbl. 1930 II, S. 1599; Mitt. der *DLG* 45 (1930), 259.

<sup>10</sup> Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9, 339; Chem. Zbl. 1930 II, S. 2428.

<sup>11</sup> Fortschr. Landw. 5, 584; Chem. Zbl. 1930 II, S. 2428.

<sup>12</sup> Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 9, 361; Chem. Zbl. 1930 II, S. 2428.

<sup>13</sup> Fortschr. Landw. 5, 640; Chem. Zbl. 1930 II, S. 3328/29.

<sup>14</sup> Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 10, 103; Chem. Zbl. 1931 I, S. 3158.

<sup>15</sup> Fortschr. Landw. 6, 651; Chem. Zbl. 1932 I, S. 121.

<sup>16</sup> Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 7, 553.

<sup>17</sup> *J. Franklin Inst.* 207, 660. <sup>18</sup> Chem.-Ztg. 53, 3.

<sup>19</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernähr. u. Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 581 ff.

<sup>20</sup> Jber. 7 (1928), 155—160; Chem. Zbl. 1930 I, S. 1995; vgl. Abschnitt III 7.

<sup>21</sup> Jber. *Gebr. Damman-Bank* für 1930; Metallbörse 1931, S. 132.

<sup>22</sup> 49. ordentl. Hauptvers. des Verbandes landwirtsch. Versuchsstationen im Deutschen Reich, Lübeck, 14. Sept. 1928.

<sup>23</sup> *Bueb*, 77. Dünger-Sitzung usw., Protokoll, S. 20; *Heinrich-Nolte*, Dünger und Düngemittel, 8. Aufl. (1922), S. 174; *Simmernacher* u. *Ohlmer*, Dtsch. landw. Presse 1928, S. 126; *Mentzel* u. *von Lengerke*, Landw. Kalender 1928, S. 103; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 2021 ff.; Kontroverse *Heinrich-Waeser*, Metallbörse 1931, S. 699—700; *Kadel*, Fortschr. Landw. 6, 651.

stoffentzuges<sup>1</sup>  $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,5 : 1,3$  gelange, so muß ich doch davor warnen, diesen Zahlen absolut ausschlaggebende Bedeutung für die Zusammensetzung der Kunstdünger beizumessen, weil nicht nur die verschiedenen temporären Ausnutzungsfaktoren<sup>2</sup>, sondern auch Bodenbeschaffenheit und -pflege, Fruchtart bzw. -wechsel, Wetter, Ortslage usw. berücksichtigt werden müssen. Der deutsche Düngerverbrauch<sup>3</sup> betrug:

Jahr	t N	t P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	t K <sub>2</sub> O	t Branntkalk	t kohlsaurer Kalk einschl. Leunakalk
1913/14	185000	555000	490000	2000000	1500000 <sup>4</sup>
1928/29	430000	553000	783000	673000	1071000
1929/30	415000	548000	776000	743000	1175000 <sup>5</sup>
1930/31	357000	451000	700000	510000	720000
1931/32	320/325000	375000	558000	445000	500000

Das tatsächliche Einbringen an mineralischen Nährstoffen entsprach also 1913/14 der Proportion<sup>6</sup> 1:3:2,65 (CaO = 19,17); für 1928/31 dürfte das Verhältnis 1:1,3:1,9 (CaO = 5,93) gewesen sein. Im Anschluß an die sorgfältigen Berechnungen von *Neubauer*<sup>7</sup> bzw. *Kuczynski* und *Zuntz* (1915) ist zu erwähnen, daß Deutschland 1913 180000 t N in Form hochwertiger Futtermittel (Düngeräquivalent 360000 t N) eingeführt hat, und daß auch die Wirtschaftsdünger in unserer Düngungsbilanz eine sehr wesentliche Rolle spielen. Im Sonderheft 8 (Berlin 1928) der „Vierteljahrshefte zur Konjunkturforschung“ haben *Hanau* und *Paetzmann* die deutsche Stickstoffdüngung unter diesem Gesichtspunkt für 1926/27 geprüft. Das Deutsche Reich hatte damals 20477600 ha Gesamtackerland bzw. 16884400 ha sog. reduziertes Ackerland (= Ackerfläche nach Abzug für Leguminosenhauptnutzung und Ackerweide). Der Anfall an verrottetem Stallmist belief sich einschließlich Jauche auf 1227203000 dz; davon kamen 1102751700 dz auf die Äcker; in den Boden gelangten also 551374600 kg Gesamtstickstoff oder (= 25 Proz.) 137844,3 t ausnutzbarer Stickstoff. Die effektive N-Zufuhr in Form von Kunstdünger erreichte 1926/27 = 391516 t N (70 Proz. ausnutzbar = 274061,2 t N); nach Abzug der auf Wiesen und Weiden verwendeten Mengen blieben 232771,4 t ausnutzbarer N für die Äcker übrig. Aus der Leguminosennebenbenutzung (Gründüngung) stammten weitere 11011,5 t N (35 Proz. ausnutzbar = 3854,2 t). Alles in allem standen also 1926/27 rd. 374470 t ausnutzbarer N für die Äcker oder 22,2 kg N je ha reduzierten Ackerlandes zur Verfügung (1924/25 = 20,1; 1925/26 = 19,7; 1927/28 = 21,5); das Verhältnis von organischem N (= 1) zu anorganischem N war, auf reduzierten Acker bezogen, 1:1,16; es hatte in Rheinhessen mit 1:7,6 den höchsten und im Bezirk Konstanz mit 1:0,3 den niedrigsten Wert. Der Bezirk Düsseldorf benutzte den meisten (42,7 kg/1 ha reduz. Acker) und Allenstein den wenigsten (9,9 kg) Stickstoff. *Hanau-Paetzmann* haben 62 Teilgebiete des Deutschen Reiches je nach der Intensität der N-Düngung (1926/27) in 4 Gruppen eingeordnet und ermittelt, welche Mehrerträge (1 kg ausnutzbarer N = 20 kg Körner) den anzustrebenden gesteigerten N-Zufuhren entsprechen:

Gruppe	Ausnutzbarer Gesamt-N auf 1 ha reduz. Ackerland	Vorläufig anzustrebendes Mindestziel	Reduz. Ackerland in 1000 ha	Zu erwartender Mehrertrag in t
I	30 kg	35 kg	4337	400000
II	23 „	28 „	4146	400000
III	20 „	28 „	4241	700000
IV	15 „	21 „	4161	500000

<sup>1</sup> Kennziffer für CaO = 0,55 und für MgO = 0,22.

<sup>2</sup> *Wagner*, Anwendung künstlicher Düngemittel, 8. Aufl., Berlin 1926, S. 41, 183; *Lemmermann*, 77. Dünger-Sitzung usw., Protokoll, S. 19.

<sup>3</sup> Vgl. auch Metallbörse 1931, S. 1934.

<sup>4</sup> Gesamt-Kalkzufuhr einschließlich aller kalkhaltigen Dünger = 3547000 t CaO.

<sup>5</sup> Gesamt-Kalkzufuhr usw. = 2708433 t CaO.

<sup>6</sup> Vgl. dazu *Warmbold*, Niederschrift der 77. Dünger-Sitzung usw. (7. Nov. 1929), S. 13.

<sup>7</sup> Z. angew. Chem. 1919 II, S. 437; 1. Aufl. dieses Werkes (1922), S. 15.

Die genannten Autoren verweisen auf die bisher noch sehr wenig ausgenutzte Grünlanddüngung, bei der auf Wiesen oder Weiden 70 kg ausnutzbarer N und mehr noch rentabel sein können; sie schreiben weiter: „Die den Pflanzen aus der Düngung und aus der Bodensubstanz zufließenden Nährstoffe bilden innerhalb des durch das Wärmeausmaß unserer Breiten gegebenen Rahmens zusammen mit der Wasserversorgung die wichtigsten ertragsbestimmenden Faktoren. Unter den Nährstoffen nimmt der N insofern eine besondere Stellung ein, als der natürliche Bodenvorrat an N außer auf Niederungsmooren und niederungsmoorähnlichen Böden äußerst gering ist. Die Höhe der Düngestickstoffzufuhr und die Höhe der Felderträge sind deshalb besonders eng miteinander verbunden.“

Unter sorgfältigster Berücksichtigung der Lebensalter der Tiere und der in Frage kommenden Abzüge für Weidegang sowie für Wege- bzw. Lagerungsverluste haben *Hanau* und *Paetzmann* die 1926/27 auf die deutschen Äcker gebrachte Menge verrotteten Stalldung zu 110275170 t bestimmt. Ich (*Waeser*) errechne daraus den  $P_2O_5$ -Inhalt zu 242440 t (ausnutzbar 20 Proz. = 48488 t), den  $K_2O$ -Inhalt zu 550000 t (ausnutzbar 60 Proz. = 330000 t) und den effektiven CaO-Inhalt zu 330000 t. Die ausnutzbaren Nährstoffe N,  $P_2O_5$  und  $K_2O$  (CaO) stehen also ungefähr im Verhältnis von 1 zu 0,35 zu 2,4 (CaO = 2,4). Gemäß der statistischen Nachweisungen hat sich die Viehhaltung des Deutschen Reiches seit 1926/27 nicht so durchgreifend geändert, daß daraus ernstere Rückwirkungen auf den Wirtschaftsdunganfall hergeleitet werden könnten. Für die gesamte Düngerbilanz 1930/31 gilt daher annähernd die Relation 1 : 0,4 : 2,0 (CaO = 5,5); für 1913/14 ergibt sich 1 : 0,6 : 2,3 (CaO = 14,4) bzw. für den Durchschnitt der Jahre 1927—1931 1 : 0,37 : 1,88 (CaO = 6,27). Die Tatsache, daß der mittlere Ernteertrag nach einer durch die Jahre des Weltkrieges bewirkten Depression den früheren Stand praktisch wieder erreicht hat, spricht für die Richtigkeit der oben zitierten Ausführungen von *Hanau* und *Paetzmann* über die ausschlaggebende Bedeutung der Stickstoffzufuhr:

	1810	1879/83	1899/1903	1911/13	1913	1924/26	1928	1929	1930	1931	1928/30
Winterweizen t/ha	1,03	1,26	1,87	2,28	2,41	1,79	2,23	2,09	2,13	1,95	2,15
Winterroggen „	0,86	0,93	1,50	1,87	1,94	1,48	1,85	1,73	1,64	1,54	1,74
Sommergerste „	—	—	—	2,12	2,20	1,66	2,16	2,04	1,80	1,80	2,00
Hafer . . . „	—	—	—	1,98	2,20	1,68	1,99	2,07	1,64	1,85	1,90
Spätkartoffeln „	—	8,00	—	13,77	15,86	12,88	14,75	14,33	17,22	?	15,45
Zuckerrüben „	—	—	—	—	29,97	25,90	24,23	24,35	30,89	?	26,49

Die Getreideernte 1932 wird sich nach dem im Reichsdurchschnitt vorgeschätzten Hektarerträgen günstiger gestalten als die von 1931; genannt werden für Winterweizen 2,26, für Winterroggen 1,83, für Sommergerste 2,01 und für Hafer 1,99 t je Hektar.

Die ungeheure volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Stickstoffindustrie erhellt aus einer Berechnung von *Bueb*<sup>1</sup>, die beweist, daß sich die deutsche Handelsbilanz (1926/27) durch Fortfall der starken Salpeterzufuhr, durch Getreidemehrernte und durch Stickstoffexport gegen 1913 um rd. 920 Mill. Rm. gebessert hat.

Nach *Hanau* und *Paetzmann* (s. oben) fallen in Deutschland insgesamt über 122 Mill. t Stallmist im Jahr an! Die Wichtigkeit der Jauchekonservierung und der im Stallung enthaltenen organischen Humussubstanzen liegt auf der Hand. *Eck* hat in *Angew. Chem.* 1932, S. 124/125, über die Untersuchung der Düngewirkung von Steinkohle durch *Lampadius* (1795/97) berichtet, und *Lieske* gibt (a. a. O., S. 121/124) einen guten Überblick über dieses Thema, indem er zugleich eigene Versuche, besonders betr. Braunkohle, mitteilt. Seine Ergebnisse decken sich durchaus mit meinen Erfahrungen; meine deutsche Patentanmeldung W. 77519 IV/16 vom 1. Nov. 1927 scheiterte nur an Vorveröffentlichungen. Es erscheint mir insbesondere beachtlich, daß *F. Fischer* und *W. Fuchs* Pilzkulturen auf

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1926, S. 999; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 417. *Waeser*, Luftstickstoff-Industrie. 2. Aufl.

Kohlen zu züchten vermochten<sup>1</sup>, daß selbst Aktivkohle Düngereigenschaften aufweist<sup>2</sup>, daß auch entsprechende Schwefelpräparate<sup>3</sup> von Wert sein können, und daß, wie ich schon im Fortschrittsbericht der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 2, S. 39/40, erwähnte, oberflächenaktiven Zusätzen zu Düngemitteln überhaupt eine gewisse Bedeutung zukommen dürfte. Bei Braunkohle oder Torfmull vereinigen sich Huminstoffe und Kolloidsubstanzen am deutlichsten dann in ihrer Wirkung, wenn man sie zusammen mit physiologisch alkalischen oder wenigstens nicht sauren Kunstdüngern anwendet. Kolloidschwefel sollte gemeinsam mit Rohphosphat, Thomasmehl, Dicalciumphosphat, Phonolith usw. in den Boden gelangen. Kolloidtone, Aktivkieselsäure od. dgl. dienen nur als ausgleichende Puffersub-

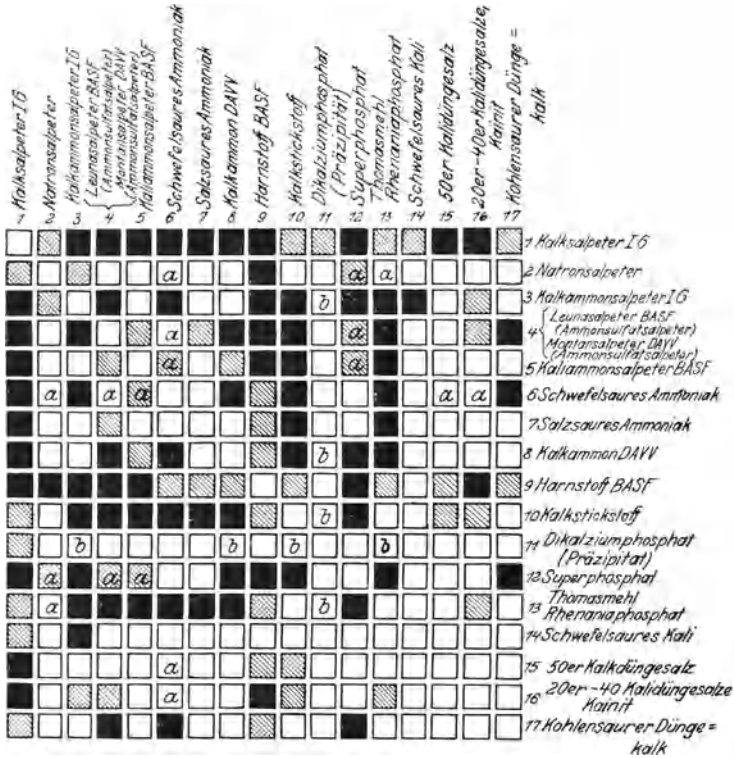


Fig. 14. Mischungstafel.

stanzen, die im Widerspiel gegen die Capillarkräfte der Wurzeln einerseits und die Erosion des Bodens infolge von Niederschlägen andererseits Feuchtigkeit bzw. Düngesalzlösung durch Adsorption dem allzu raschen Verbrauch entziehen. Der Raum verbietet leider, auf diese Fragen und auf die Methoden zur Erzielung von Kunstmist oder Edelmist (*Krantz*) näher einzugehen. Zur gebührenden Kennzeichnung der biologisch-dynamischen Irrlehre der Anthroposophen, die Unruhe und Schaden zu stiften geeignet ist<sup>4</sup>, sei

<sup>1</sup> Brennstoff-Chem. 1927, S. 231, 293; vgl. auch *F. Fischer*, Angew. Chem. 1932, S. 185ff.

<sup>2</sup> *Proceed. Intern. Conf. Bitum. Coal* 1926, S. 573—576; *Holynski*, *Przemysl Chem.* **12**, 190—196; über Kohle als Düngemittel vgl. auch *Schachno*, *J. chem. Ind. (russ.)* **8**, Nr. 14, S. 12.

<sup>3</sup> F. P. 616377; *J. Indian Inst. Science A*, **11**, 85—90.

<sup>4</sup> 80. Dünger-Sitzung usw., 13. Mai 1931, Protokoll S. 11.

auf einen Vortrag von *Seidler* verwiesen (Referat in Z. angew. Chem. 1931, S. 505).

Unter Benutzung der üblichen temporären Ausnutzungsfaktoren (70 Proz. für N, 20 Proz. für  $P_2O_5$  und 60 Proz. für  $K_2O$ ) errechnen sich für die verschiedenen Nitrophoska-Marken folgende Nährstoffverhältnisse: *IG I* = 1 : 0,21 : 1,08; *IG II* = 1 : 0,21 : 1,52; *IG III* = 1 : 0,29 : 1,04, während der Kalisalpeter<sup>1</sup> (1 : 2,96) oder der Kali-Natronsalpeter (1 : 1,71) kalireicher ist; auch die Volldünger Am—Sup—Ka (5/5/8, 4/10/10, 8/8/8) der *Deutsche Superphosphat-Industrie G. m. b. H.*, Berlin, weichen teilweise von den oben ermittelten Grundrelationen ab.

Um seine Abnehmer über die Mischbarkeit der einzelnen Dünger aufzuklären, hat das *Stickstoff-Syndikat* eine Mischungstafel (DRGM. der *IG Farbenindustrie AG.*) als Ersatz der früher üblichen „Dünger-Sterne“ herausgegeben. Die weißen Felder (Fig. 14) bedeuten Mischbarkeit, die gestrichelten bedingte Mischbarkeit und die schwarzen Nichtmischbarkeit; bei *a* ist Entwicklung von Gasen möglich (bei Ammonsulfat jedoch nur dann, wenn es sauer ist), bei *b* kann Rückgang der Phosphorsäure eintreten. Nitrophoska *IG* darf mit Kalk oder kalkhaltigen Düngemitteln nicht gemischt werden.

Der deutsche Verbrauch an Mineraldüngern hat 1929/30 i. M. 14,1 kg N, 18,6 kg  $P_2O_5$ , 26,4 kg  $K_2O$  und 98,8 kg CaO je ha betragen; setzen wir die entsprechenden Zahlen von 1913/14 gleich 100, dann erhalten wir für N = 227, für  $P_2O_5$  = 99, für  $K_2O$  = 161 und für CaO = 82. Die Frage, wie weit der Kunstdüngerabsatz noch wirtschaftlich steigerungsfähig ist, haben wir bereits bei Besprechung der *Hanau-Paetzmannschen* Untersuchung gestreift. Ich (*Waeser*) möchte in dieser Beziehung ferner auf einen Vortrag von *Berr*<sup>2</sup> verweisen und meine auf Berechnungen von *Aeby*<sup>3</sup> und anderen gestützte Veröffentlichung in Metallbörse 1930, S. 2078, zitieren. Die stärksten Stickstoffverbraucher sind Belgien (34,2 kg/ha), Japan (23,5) und Holland (19,3); die größten  $P_2O_5$ -Mengen verwenden Holland (44,9 kg/ha), Belgien (33,7) und Japan (24,6); hinsichtlich der Kalidüngung stehen Holland (43,7 kg  $K_2O$ /ha), Deutschland (26,4) und Belgien (23,8) an der Spitze. Nach den auf der 80. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten beim Preuß. Landwirtschaftsministerium am 13. Mai 1931 mitgeteilten Zahlen<sup>4</sup> litten von den 1930 in Preußen untersuchten Böden 52 Proz. an  $P_2O_5$ -, 45 Proz. an  $K_2O$ - und 38 Proz. an Kalkmangel. Stickstoff fehlt gemeinhin und mit Ausnahme der Niederungsmoore (s. oben) allen Böden. Es bleibt daher der Düngung nach wie vor ein weites Betätigungsfeld offen. Von den wissenschaftlichen Methoden zur Bestimmung des Düngerbedarfs der Böden sind die von *Mitscherlich*<sup>5</sup> ausgearbeiteten besonders bekanntgeworden. Über die bedeutungsvollsten weiteren Arbeiten und Vorschläge finden sich u. a. zusammenfassende Mitteilungen bei *Jacob*<sup>6</sup> und in den von *Honcamp* herausgegebenen Jahrbüchern<sup>7</sup>, „Ergebnisse der Agrikulturchemie“. Auf die wichtige Frage der Bodenacidität<sup>8</sup> (Wasserstoffionenkonzentration  $p_H$ ) einzugehen, verbietet leider der knapp bemessene Raum. Wir sind uns heute völlig klar darüber, daß die einseitige Verwendung aller physiologisch sauren Düngemittel vom Übel ist, und daß sowohl durchgreifende Kalkungen als auch periodisches Einbringen reichlicher Mengen Stallmist od. dgl. (Humusbildung, Bakterientätigkeit!) notwendig sind, um die intensive Kunstdüngung voll wirksam werden zu lassen. Nach *Wagner* und *Schneidewind* bedingt 1 kg Reinstickstoff durchschnittlich nachstehende

<sup>1</sup> Vgl. *Caro*, Chem. Ind. 1927, S. 184.

<sup>2</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1629ff.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Walton*, Chem. metallurg. Engin. **37** (1930), Nr. 10, S. 619—622.

<sup>4</sup> Protokoll, S. 10.

<sup>5</sup> *Mitscherlich*, Die Bestimmung des Düngedürfnisses des Bodens, 3. Aufl., Berlin 1930. — Ein Leitfaden zur Anwendung der künstl. Düngemittel, Berlin 1931.

<sup>6</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 7.

<sup>7</sup> Bd. I, Berlin 1929; Bd. II, Berlin 1930.

<sup>8</sup> *Kappen*, Die Bodenacidität, Berlin 1929; *Pierre*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1440; J. Amer. Soc. Agronomy **23**, 871, 878; Chem. Zbl. 1932 I, S. 990, 1570.

Ernteerhöhungen: 20 kg Getreidekörner und 30 kg Stroh oder 100 kg Kartoffeln oder 150 kg Zuckerrüben und 100 kg Zuckerrübenblätter oder 250 kg Futterrüben und 75 kg Futterrübenblätter oder 45 kg Heu. Die seitens der *DLG* in verschiedenen Teilen Deutschlands veranstalteten praktischen Versuche hatten ähnliche Ergebnisse (15,7 kg Getreidekörner, 85 kg Kartoffeln, 222 kg Futterrüben, 33 kg Heu je kg N). Es muß jedoch nachdrücklichst davor gewarnt werden, die Aussichten des Stickstoffabsatzes eines Staates in der Weise berechnen zu wollen, daß man jeden Hektar seiner landwirtschaftlich genutzten Fläche mit Maximaldüngergaben anderer Gegenden multipliziert und dann mit Hilfe vorstehender Zahlen auf die Höchsternten rückschließt<sup>1</sup>, denn selbstverständlich spielen hierbei auch die Dynamik und Zusammensetzung der Böden, die klimatischen Bedingungen und viele andere Faktoren eine sehr wesentliche Rolle. Ich (*Waeser*) wiederhole, daß es lediglich drückender Platzmangel ist, der mich zwingt, an der außerordentlich interessanten und bedeutsamen Verknüpfung zahlreicher agrikultur-chemischer Fragen oder wichtiger Ergebnisse der Züchtungsforschung<sup>2</sup> mit der zukünftigen Gestaltung der Stickstoffdüngung vorüberzugehen.

Die Rentabilität der Düngung ist außer Zweifel. Ganz abgesehen von meinen (*Waeser*) eigenen Berechnungen und Erfahrungen zitiere ich besonders *Bueb*<sup>3</sup>, *Schurig*<sup>4</sup>, *Eichinger*<sup>5</sup> und den Jahresbericht 1930/31 der *Ruhrchemie AG*<sup>6</sup>. In letzterem sind der Indexziffer 60 (1913 = 100) für Düngestickstoff 1931/32 (unter Berücksichtigung der ab 1. Jan. 1932 gültigen Preise nur etwa 56; s. o.) die Kennzahlen des Erlöses für landwirtschaftliche Erzeugnisse mit 118 bzw. der landwirtschaftlichen Betriebskosten einschließlich der Kosten für Düngemittel mit 143 gegenübergestellt. Außerordentlich instruktiv ist der Vergleich zwischen modernen Volldüngern und Einzeldüngern, deren Nährstoffinhalt ihnen äquivalent ist. 100 kg Nitrophoska *IG III* entsprechen 80,1 kg Ammonsulfat + 91,7 kg Superphosphat + 53,75 kg Kalidüngesalz (40er) = zusammen 225,55 kg oder 206,25 kg Am—Sup—Ka (8/8/8) + 12,50 kg Kalidüngesalz (40er) = zusammen 218,75 kg oder 63,5 kg Leuna-Montan + 91,7 kg Superphosphat + 53,75 kg Kalidüngesalz (40er) = zusammen 208,95 kg. Die Transport-, Fuhr-, Lager- und Streukosten werden also in allen betrachteten Fällen beträchtlich größer sein als bei Verwendung von Nitrophoska. Bedenken wir ferner, daß sich auch der Bezug von Nitrophoska unter Umständen und namentlich bei größeren Entfernungen billiger stellen kann als der Einkauf der genannten Einzeldünger, dann leuchten ohne weiteres die geldlichen Vorteile ein, die mit der Nitrophoskadüngung verknüpft sind. *Steven*<sup>7</sup> hat in dieser Hinsicht eingehendere Untersuchungen und Berechnungen angestellt, welche das gleiche günstige Bild ergeben. Im Abschnitt II 10 habe ich (*Waeser*) nach *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 4, gezeigt, welche Gründe man in manchen Kreisen der USA gegen Dünger des Nitrophoskatyps bzw. überhaupt gegen konzentrierte Dünger ins Feld führt. Auch der Frage der Formgebung, Färbung und Körnung der Dünger schenkt man neuerdings große Beachtung<sup>8</sup> (z. B. Kalkammonsalpeter *IG*, Nitrochalk *ICI*, *Guggenheim-Chilesalpeter*), weil durch sie nicht allein die Streubarkeit gefördert, sondern nach meinen (*Waeser*) Erfahrungen auch die Ausgiebigkeit gesteigert wird.

Die ungeheure Bedeutung der Industrialisierung des Stickstoffs geht aus nachstehendem Vergleich der Preise<sup>9</sup> verschiedener Stickstoffprodukte für technische Zwecke hervor:

<sup>1</sup> Vgl. auch *Caro*, *Chem. Ind.* 1927, S. 181.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* 1931, S. 938/39 (Referat).

<sup>3</sup> Vortrag Adria-Stickstoffkonferenz Mai 1928; Broschüre der *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.*, Berlin 1928, S. 6.

<sup>4</sup> Protokoll der 74. Dünger-Sitzung des Preuß. Landw.-Minist., S. 15 (10. Febr. 1928).

<sup>5</sup> Protokoll der 78. Dünger-Sitzung des Preuß. Landw.-Minist., S. 17 (6. Mai 1930).

<sup>6</sup> *Dtsch. Bergw.-Ztg.* 1931, Nr. 230, S. 2.

<sup>7</sup> *Fortschr. Landw.* 5 (1930), 161, 210.

<sup>8</sup> *Schurig*, 74. Dünger-Sitzung usw., Protokoll, S. 15; *Bueb*, 75. Dünger-Sitzung usw., Protokoll, S. 11; *Waeser*, Metallbörse 1929, S. 285/86.

<sup>9</sup> *Bosch*, Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 129.



	1913	1927	1929	1931, 1. u. 2. Halbjahr
Salpetersäure, 36° Bé = 1,333 } 100 kg franko	Mk. 25,20*	Rm. 18,75	Rm. 15,50	Rm. 14,—
„ 40° „ = 1,383 } un-	„ 25,50*	„ 22,60	„ 19,25	„ 17,50
„ 48° „ = 1,498 } verpackt	„ 56,60*	„ 39,40	„ 39,40	„ 39,40
Kalisalpeter, 100 kg in Säcken, Frachtbasis versch. Plätze . . . . .	„ 42,00*	„ 40,00	„ 40,00	„ 40,00
Ammonsalpeter, 100 kg ab Werk, lose	„ 45,00	„ 41,50	„ 40,50	„ 40,00
Ammoniumcarbonat, Stücke u. Pulver, 100 kg franko einschl. Holzfässern .	„ 67,00**	„ 46,00	„ 46,00	„ 46,00
Ammoniumbicarbonat . . . . .	—	—	—	„ 40,00
Salmiak, 100 kg einschl. Holzfässern, Frachtbasis versch. Plätze . . . . .	„ 48,00***	„ 29,25	„ 29,25	„ 29,25
Salmiakgeist 25 Proz., 100 kg franko ausschl. Verpackung . . . . .	„ 27,00*	„ 20,00	„ 17,50 ab 9.9.29 = 15,62	„ 15,62
Ammoniak flüssig, 1 kg ausschl. Verpackung . . . . .	„ 2,10	„ 1,00	„ 0,85*	„ 0,85

\* Ab Werk.

\*\* Ab Lieferort.

\*\*\* Ab Berlin.

Seit 1. Jan. 1932 sind bis auf weiteres folgende Preise in Kraft:

Salpetersäure 36° Bé (etwa 53 Proz. HNO <sub>3</sub> )	Rm. 12,60	} für 100 kg, franko, ausschließlich Verpackung.
„ 40° Bé ( „ 62 „ „ )	Rm. 15,75	
„ 48° Bé ( „ 96-98 „ „ )	Rm. 35,46	

Kalisalpeter Rm. 36,— für 100 kg in einfachen 100-kg-Säcken, Frachtbasis verschiedener Plätze.

Ammonsalpeter Rm. 41,40 für 100 kg, franko, lose.

Ammoniumcarbonat, in Stücken und Pulver, Rm. 41,40 für 100 kg, franko, einschl. Holzfässern von etwa 250 kg Inhalt.

Ammoniumbicarbonat, in Pulver oder kleinen Kristallen, Rm. 36,— für 100 kg, franko, einschl. Holzfässern von etwa 250 kg Inhalt.

Salmiak, fein krist., Rm. 26,32 für 100 kg, Frachtbasis verschiedener Plätze, einschl. Holzfässern von 250 bis 300 kg Inhalt.

Salmiakgeist, 25 Proz. NH<sub>3</sub>, Rm. 14,06 für 100 kg, franko, ausschl. Verpackung.

Ammoniak, wasserfrei, rein, Rm. 76,50 für 100 kg, Frachtbasis verschiedener Plätze, ausschl. Verpackung.

Bei Abnahme größerer Mengen werden (mit Ausnahme von Ammoniak, wasserfrei, rein) entsprechend gestaffelte Mengenrabatte gewährt.

Der Raum verbietet, auf die sehr sorgfältig ausgearbeiteten statistischen Nachweisungen des *Stickstoff-Syndikats* über die Stickstoffdüngung in den verschiedenen Teilen des Deutschen Reiches (62 Unterbezirke) einzugehen. Auf den Hektar bezogen, schnitt 1929/30 beispielsweise das Gebiet Düsseldorf (46,3 kg N/ha) am besten und das von Freiburg i. B. (4,6 kg N/ha) am schlechtesten ab. Weitere z. T. nach Sorten getrennte Aufstellungen solcher Art finden sich im Enquete-Bericht „Die deutsche<sup>1</sup> chemische Industrie“ und in den „Statistischen Jahrbüchern“. Sie widerspiegeln insbesondere das rasche Vordringen der nitratischen Dünger auf Kosten der reinen Ammoniakdünger.

Der Chilesalpeter hat seine einstige Vormachtstellung in Deutschland längst eingebüßt. 1840 erschienen erstmalig etwa 508 t Salpeter von der Westküste Südamerikas im Hamburger Hafen. 1870 wurden 17900 t, 1880: 55078 t, 1890: 334209 t, 1900: 484544 t und 1910: 749945 t importiert. Die höchsten Zahlen verzeichnet die deutsche Statistik für 1912 (Einfuhr 812898 t, Ausfuhr 27431 t); 1913 wurden 774318 t eingeführt (Export 27507 t). Für die Nachkriegsjahre finden wir folgende Ziffern: 1926 = 27525 t, 1927 = 26553 t, 1928 = 113769 t, 1929 = 130381 t, 1930 = 79644 t, 1931 = 71872 t;

<sup>1</sup> Berlin 1930, S. 194/99.

es handelt sich jedoch hier teilweise um große Posten Durchfuhrgut (Verbrauch vgl. Abschnitt II 2 a). Die Preisnotierung erfolgte bis Juni 1930 in Mark für 1 kg N, frei Kaiwaggon Groß-Hamburg/Bremen (1898: M. 0,912; 1913: M. 1,383; 1924: Rm. 1,55; 1927: Rm. 1,54; 1929: Rm. 1,24; 1930: Rm. 1,20). Seit Abschluß der ersten vorläufigen internationalen Stickstoffverständigung beziehen sich die Preise der *Chilesalpeter G. m. b. H.*, Berlin, auf 100 kg Ware (Waggonbezug) gesackt, frachtfrei jeder deutschen Vollbahnstation (Juli/Sept. 1930 = Rm. 19,30; März/Juni 1931 = Rm. 19,90<sup>1</sup>). Die Erneuerung der internationalen Stickstoffkonvention ist im Sommer 1931 nicht zum wenigsten an der Haltung der Chilenen gescheitert, denen ein Anteil am Weltabsatz in Höhe der 1930/31 verkauften Mengen zugebilligt werden sollte, während sie selbst eine erhebliche prozentuale Steigerung forderten (für Deutschland etwa das 4- bis 5fache der 1930/31 bei offenen Grenzen erzielten Verkäufe). Mit Wirkung ab 15. Juli 1931 führte die Reichsregierung, gestützt auf die Notverordnung vom 5. Juni 1931, einen Zoll auf sämtliche importierten Stickstoffdünger und deren Vorerzeugnisse ein (meist Rm. 12,00 je 100 kg), um nicht den ungeschützten deutschen Markt zum Schauplatz eines ungeheuren Preiskampfes werden zu lassen. Trotzdem trat nach Außerkraftsetzung der internationalen Stickstoffvereinbarungen bzw. dem Scheitern der entsprechenden Verhandlungen auch in Deutschland große Beunruhigung ein, zumal Einfuhren zu Schleuderpreisen schwere Erschütterungen zu bringen drohten. Aus diesem Grunde sah sich die Reichsregierung in Ergänzung der bereits gekennzeichneten Maßnahmen genötigt, die Einfuhr von stickstoffhaltigen Düngemitteln ab 18. Aug. 1931 von einer Bewilligung abhängig zu machen. Sie folgte damit u. a. dem Beispiel Frankreichs (ab 8. Mai 1931), Polens (*Dziennik Ustar* vom 22. Juli 1931) mit Danzig (Verordnung vom 1. Aug. 1931), der Tschechoslowakei (ab 6. Aug. 1931) und Belgiens (Erlaß vom 17. Aug. 1931). In Verfolg<sup>2</sup> der seitens Chile ausgesprochenen Kündigung des Freundschafts-, Handels- und Schiffsverkehrsvertrages vom 1. Febr. 1862 ist ein Handelsprovisorium bis zum 30. Juni 1932 geschlossen worden (Verordnung der Reichsregierung vom 17. Dez. 1931, rückwirkend ab 25. Okt. 1931). Aus dem im Reichsgesetzblatt, Teil II, Nr. 3, vom 29. Jan. 1932, veröffentlichten Notenwechsel geht u. a. folgendes hervor: „Die Reichsregierung ist bereit, die Menge des zollfrei nach Deutschland zu importierenden Chilesalpeters auf der Basis derjenigen Menge zu berechnen, die im Kalenderjahre 1930 nach Deutschland importiert worden ist; im Hinblick darauf jedoch, daß in den ersten 6 Monaten jeden Jahres die Einfuhr von Chilesalpeter diejenige der letzten 6 Monate zu übertreffen pflegt, zugesteht Deutschland Chile für das erste Halbjahr 1932, d. h. vom 1. Jan. 1932 bis 30. Juni 1932, die Einfuhr von 48000 Tonnen. Die Reichsregierung wird die erforderlichen Einfuhrbewilligungen erteilen. Über den eingeführten Chilesalpeter müssen Reinheitszeugnisse in derselben Weise, wie bereits bisher vereinbart war, beigebracht werden.“ Laut Bekanntmachung der *Chilesalpeter G. m. b. H.*, Berlin, beträgt der Preis für prompte Lieferung ab 1. 1. 1932 Rm. 8,75 je Ztr. (= Rm. 17,50 für 100 kg), gesackt, frei jeder deutschen Verbraucherstation<sup>3</sup>. Die Regelung der deutschen Chilesalpeterimportation nach dem 30. Juni 1932 ist Gegenstand besonderer Verhandlungen (S. 91). (Aug./Sept. 1932 = Rm. 8,55).

Die Reichsregierung ist erfolgreich bemüht, die Frühjahrsdüngung 1932 zu sichern. Diesem Zwecke dient nicht nur eine Verordnung des Reichspräsidenten vom 23. Jan. 1932 (*Chem. Ind.* 1932, S. 103, 249) über die Schaffung eines gesetzlichen Pfandrechts an den Früchten zur Befriedigung von Forderungen, die aus der Lieferung von Düngemitteln (und Saatgut) herrühren, sondern auch die Begründung eines Garantiefonds in Höhe von 90 Mill. Rm. und eine Ergänzungsverfügung vom 12. März 1932.

In einer Zeit, in der die deutsche Ausfuhr durch Devisenregelungen zahlreicher Länder zunehmend erschwert wird (*Chem. Ind.* 1932, S. 185—188), ist es doppelt zu begrüßen, daß am 27. Dez. 1931 ein Lieferabkommen zwischen dem *Stickstoff-Syndikat* und dem *Comptoir Français de l'Azote* abgeschlossen wurde, demzufolge deutscherseits 150000 bis

<sup>1</sup> Preisauflschlag für *Guggenheim-Salpeter* 40 Rpfg./100 kg.

<sup>2</sup> Vgl. *Chem. Ind.* 1931, S. 630, 674; 1932, S. 13, 107, 132; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 547, 568; *Metallbörse* 1931, S. 1331, 1360, 1546, 1571/72, 1678; 1932, S. 38; s. a. den nächsten Abschnitt.

<sup>3</sup> *Metallbörse* 1932, S. 86.

200000 t Natronsalpeter (83 Fr./100 kg) bis 30. Juni 1932 nach Frankreich zum Versand gelangen (Chem.-Ztg. 1932, S. 84; Metallbörse 1932, S. 6, 358; vgl. Abschnitt II 5).

Die seitens der Reichsregierung angekündigte größere Aktivität Deutschlands auf handelspolitischem Gebiet hat zunächst ihren Ausdruck in Schaffung eines Obertarifs zum deutschen Zolltarif gefunden. Dieser Obertarif trägt den Charakter der Notverordnungs-gesetzgebung; er ist vom 29. Febr. 1932 datiert. Die uns hier interessierenden Sätze, die z. T. sehr erheblich über dem Normaltarif liegen, sind nach Reichsgesetzblatt I Nr. 14 vom 7. März 1932 in einer Ausgabe zu Nr. 11 (12. März 1932) der Chem. Ind. abgedruckt.

Wir haben die enge Verbundenheit von Landwirtschaft und Stickstoffindustrie, über deren Bedeutung für die Landesverteidigung wir kein Wort zu verlieren brauchen, im einzelnen verfolgt, weil wir uns nur auf solche Weise ein richtiges Bild von ihrer lebenswichtigen Bedeutung machen können, und weil das, was wir hier am deutschen Beispiel kennenlernten, letzten Endes für alle Staaten gilt. Die Stickstofffrage hat längst aufgehört, ein chemisch-technisches Problem zu sein; sie ist zu einem industriell-wirtschaftlichen Faktor größten Ausmaßes geworden<sup>1</sup>. Gewiß leidet die deutsche gleich der internationalen Stickstoffindustrie im Augenblick daran, daß die Kapazität der vorhandenen Anlagen viel zu groß ist. Wer sich aber die Mühe gemacht hat, den vorstehenden Ausführungen zu folgen, wird mit uns zu der Überzeugung gelangen, daß die Stickstoffindustrie als solche kerngesund ist und trotz allem erst am Anfang ihrer wirtschaftlichen Entwicklung steht. Es ist eine weit größere Leistung, den Absatz unter dem fürchterlichen Druck der Weltkrise nicht ins Bodenlose sinken zu lassen, als ihn unter normaleren Bedingungen zu steigern!

k) Die internationalen Abmachungen auf dem Stickstoffgebiet.

Zur Kennzeichnung der Produktions- und Verbrauchsverhältnisse<sup>2</sup> stellen wir unserer Erörterung eine auf Zahlen der *British Sulphate of Ammonia Federation* aufgebaute Tabelle<sup>3</sup> voran (vgl. Abschnitt II 2a und II 14):

	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31	Mittelwerte
Welterzeugung in t N	1154300	1333700	1237500	1724000	2113000	2203540	1694288	—
Änderung gegen Vorjahr in Proz.	+9,1	+15,6	(-7,2)	+39,3	+22,6	+4,3	(-23,1)	+8,66
Weltverbrauch in t N								
Landwirtschaft. . .	1020000	1117000	1200000	1490000	1684000	1750000	1455000	—
Industrie . . . . .	129800	151500	112700	152327	188080	200797	166305	—
Insgesamt . . . . .	1149800	1268500	1312700	1642327	1872080	1950797	1621305	—
Änderung <sup>4</sup> gegen Vorjahr in Proz.	+8,6	+10,3	+3,5	+25,1	+13,9	+4,2	(-16,9)	+6,84
Überschußd.Produktion über den Verbrauch (t N) . .	4500	65200	(-75200)	81673	240920	252743	72983	—
Prozentual war die Produktionsentwicklung zuzunehmen (+) bzw. zu langsam (-) . . . . .	+0,39	+4,9	-6,1	+4,7	+11,4	+11,5	+4,3	+4,44

<sup>1</sup> Vgl. Lang, Die chemische Industrie im deutschen Außenhandel, im besonderen das Stickstoffproblem; 1931.

<sup>2</sup> Vgl. auch Hirsch, Die Wirtschaftskrise, Berlin 1931, S. 20—22.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1932, S. 172; Metallbörse 1932, S. 151; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1932, Nr. 4, S. 40.

<sup>4</sup> Oster, 79. Dünger-Sitzung usw. (7. Nov. 1930), Protokoll, S. 11, ab 1925/26: 6 Proz. — 7,5 Proz. — 23 Proz. — 17 Proz. — 3 Proz. Steigerung.

Erst die Berücksichtigung der vorhandenen Produktionskapazitäten zeigt die Lage im richtigen Licht. Nach *Oster*<sup>1</sup> hätten die vorhandenen Anlagen bei 100proz. Ausnutzung bereits 1928/29: 2 490 000 t N und 1929/30 sogar 3 144 000 t N liefern können, d. h. es waren 1928/29 rd. 15 und 1929/30 etwa 31 Proz. beschäftigungslos. Ich (*Waeser*) glaube für 1931/32 mit einer Weltkapazität von 3 992 215 t N (gegen 3 500 000 t N 1930/31) rechnen zu sollen<sup>2</sup> und schätze die produktive Ausnutzung<sup>3</sup> 1930/31 auf ungefähr 44,0 oder die gesamte auf rd. 46 Proz. Notleidend sind insbesondere Ammonsulfat (Welterzeugung<sup>4</sup> 1913 etwa 1,3 Mill. t, 1930 rd. 4,6 Mill. t; nach *Matignon*<sup>5</sup> handelte es sich 1929 um 1,9 Mill. t Nebenproduktsulfat und um 485 000 t N als synthetische Ware) und Chilesalpeter (Produktion<sup>5</sup> 1913 = 2 726 000 t, 1930 = 2 525 000 t; Lagerbestand am 31. Dez. 1913 = 480 129 t bzw. am 31. Dez. 1930 = 1 780 000 t). *Grossmann* und *Weicksel* haben in ihrer Schrift „Die Stickstoffindustrie“<sup>6</sup> der Welt“ die zunehmende Bedeutung des Sortenproblems in dem Sinne betont, daß sie die Bindungsform des Stickstoffs in den Vordergrund ihrer Betrachtungen stellten. Nach meiner (*Waeser*) Ansicht, die sich auf frühere Darlegungen und auf die Meinungen vieler Praktiker<sup>7</sup> stützt, sind aber nicht nur die verschiedenen Formen des gebundenen Stickstoffs (Ammoniak, Nitrat oder Amid), sondern auch die Nährstoffkonzentrationen von hervorragender und wachsender Wichtigkeit. Aus diesem Grunde habe ich mich bereits in einer privaten Denkschrift vom 6. Mai 1929 auf den Standpunkt gestellt, ein einziger Nitratdünger mit 15,5 bis 16 Proz. Nutzinhalt möchte auf die Dauer als Grundlage einer ganzen Industrie (Chile) nicht genügend tragfähig sein. Die Vorteile, welche die Verwendung von Nitrophoska mit 50 bis 60 Proz. Nährstoffkonzentration bringt, sind schon oben beleuchtet worden; aber auch Kalkstickstoff, Kalksalpeter, Kalkammonsalpeter (Nitrochalk in England; Ammonium Nitrate-Limestone in USA; Saletrzak in Polen) und Kalkammon (Wapnamon in Polen) sind von diesem Gesichtspunkt aus als günstig anzusprechen, weil bei ihnen der Ballast aus Kalk besteht. Nach meinen (*Waeser*) Versuchen und Erfahrungen halte ich es für wahrscheinlich, daß man in Zukunft auch schwerer löslichen und organischen Düngern sowie solchen kolloidalen Adsorptionsmitteln als Zusatzstoffen Beachtung schenken wird, welche die Ausgiebigkeit der Dünger steigern können (vgl. Abschnitt II 2i).

Die ersten internationalen Vereinbarungen auf dem Gebiete der Stickstoffindustrie dürften die zwischen der *BASF* und der *Norsk Hydro* 1906

<sup>1</sup> *Oster*, 79. Dünger-Sitzung usw. (7. Nov. 1930), Protokoll, S. 11, ab 1925/26: 6 Proz. — 7,5 Proz. — 23 Proz. — 17 Proz. — 3 Proz. Steigerung.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Waeser*, Metallbörse 1931, S. 939/40, und Chem.-Ztg. 1932, S. 4 ff.

<sup>3</sup> Unter Berücksichtigung der Lagerbestände. In Deutschland waren nach *Oster* am 1. Juni 1928 rd. 25 Proz., am 1. Juni 1929 etwa 29 Proz. und am 1. Juni 1930 ungefähr 38 Proz. der vorjährigen Erzeugung auf Lager.

<sup>4</sup> Zahlenangaben nach *Annuaire Lambert* 1931, S. 25, 30.

<sup>5</sup> *Chim. et Ind.* 1931, S. 255 ff.

<sup>6</sup> Berlin 1930, S. 64.

<sup>7</sup> Vgl. z. B. *Oster*, Protokoll der 79. Dünger-Sitzung usw. (7. Nov. 1930), S. 11.

(Abschnitt II 2d) bzw. der *Ges. für Stickstoffdünger*, der *Cyanid-G. m. b. H.* und italienischen Beauftragten 1908 (Abschnitt II 2b) abgeschlossenen Verträge gewesen sein. Nach Beendigung des Weltkrieges hat es zwar nicht an Nachrichten über einen *Weltstickstofftrust* gefehlt, aber zur direkten Fühlungnahme zwischen den Haupterzeugern ist es erst 1926 (Biarritz) bzw. 1928 (Adria-Konferenz an Bord der „Lützow“; 15 Länder) gekommen. Gegen Ende 1927 (Abschnitt II 2c) hatte sich auch die *IG* mit der *Norsk Hydro* auf der Basis verständigt<sup>1</sup>, daß erstere unter anderem den Gesamtverkauf übernahm, wobei jedoch die Absatzgebiete Deutschland und Norwegen den betreffenden Firmen vorbehalten blieben. Gewisse Abreden wurden seitens der *IG* weiter mit der *ICI* und mit *Montecatini* getroffen. Auch mit der chilenischen Industrie hatten schon Aussprachen stattgefunden (20. Juni 1921: Verpflichtung des *Stickstoff-Syndikats*, 6 Monate hindurch weder zu exportieren, noch die Produktion zu erhöhen). Die 1922 gegründete und 1928 erneuerte *Asociacion de Productores de Salitre de Chile* vereinheitlichte die Interessen der chilenischen Salpeterindustrie. 1929 schloß sich auch die *Guggenheim-Gruppe*, die infolge des *Sherman Law* (Antitrustgesetz) zunächst abseits geblieben war, der *Asociacion* an. Der endgültige Abschluß eines internationalen Abkommens hat die Fachwelt nach allen diesen vorbereitenden Schritten wenig überrascht, wenngleich man nach dem Erscheinen der temperamentvollen Streitschrift (Januar 1929) „Wie gegen den Chile-salpeter agitiert wird“ kaum mit einer so schnellen Erledigung gerechnet hatte. Die Reise des chilenischen Finanzministers *Don Pablo Ramirez* nach Europa gab den letzten Anstoß zum *Stickstoffpakt* vom 1. Juli 1929 (erneuert Berlin Juni/Juli 1930), dessen Teilnehmer — *IG*, *ICI*, *Norsk Hydro* und die chilenische Industrie — es für geboten erachteten, den Konkurrenzkampf zu vermeiden (Regelung der Preise und Rabatte, Vermeidung des Wettbewerbs auf den Weltmärkten mit Ausnahme der USA, gemeinsame Propaganda). Die erhoffte grundlegende Besserung der Verhältnisse blieb jedoch aus. Nach Erneuerung des deutschen *Stickstoff-Syndikats* im April 1930 (Abschnitt II 2i) kam es ab Mitte Juni 1930 zu weiteren (schwierigen) Verhandlungen in Ostende, die in Paris unter dem Vorsitz von *Schmitz* fortgesetzt wurden und Anfang August 1930 zur Gründung der (vorläufigen) *Convention de l'Industrie de l'Azote (CIA)* führten. Die zunächst auf 1 Jahr abgeschlossene Konvention umfaßte Deutschland, England, Norwegen, Belgien, Holland, Frankreich, Italien, Polen, die Tschechoslowakei und Chile, dessen Salpeterinteressen durch Gesetz vom 21. Juli 1930 in der *Compania de Salitre de Chile (Cosach*<sup>2</sup>) verkörpert waren. Die Leitung der *CIA* lag in der Hand des deutschen *Stickstoff-Syndikats*; als Dachgesellschaft wurde am 15. Aug. 1930 die *Internationale Gesellschaft der Stickstoffindustrie AG*.<sup>3</sup>, Basel, gegründet (Aktien-

<sup>1</sup> *Aubert*, Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481 ff.

<sup>2</sup> Als Abkürzung von *Compania Salitrera Nacional* anfangs oft *Cosana* genannt.

<sup>3</sup> Die am 11. Jan. 1932 abgehaltene Generalversammlung betr. Geschäftsjahr 1930 erledigte Regularien und trug einen Reingewinn von 6049 Schw. Fr. auf neue Rechnung vor.

kapital 6 Mill. Schw. Fr.; davon 20 Proz. eingezahlt; Verwaltungsratsvorsitzender *Schmitz*). Nach den seinerzeit der Presse übergebenen Informationen waren in der *CIA*, der in erster Linie die USA und Japan fernblieben, einschließlich der Kalkstickstoffindustrie über 98 Proz. der europäischen N-Erzeugung und mit der *Cosach* ungefähr 80 Proz. der Weltkapazität zusammengeschlossen. Um für die durchgeführten Einschränkungen einen gewissen finanziellen Ausgleich zu schaffen, wurde ein Fonds<sup>1</sup> gebildet, zu dem sämtliche Mitglieder durch eine auf die Stickstoffeinheit bezogene geringe Abgabe<sup>2</sup> beitrugen. Die Deckung des heimischen Bedarfs oblag vorzugsweise den betreffenden inländischen Industriegruppen. Außenhandel und Preise wurden besonders geregelt. Die Propaganda sollte nach einheitlichen Richtlinien erfolgen. Als Auswirkung dieses Abkommens können unter anderem die Stickstofflieferungen des *Comptoir Belge des Engrais Azotés* an das *Comptoir Français de l'Azote* sowie die Einfuhren von polnischem, belgischem, holländischem bzw. tschechoslowakischem Ammonsulfat und von norwegischem Kalksalpeter nach Deutschland betrachtet werden. Zum Entgelt gingen Polen, Belgien, Holland und die Tschechoslowakei die Verpflichtung ein, sich von den fernöstlichen Märkten zurückzuhalten. Während man gewisse Meldungen der Handelspresse als Anzeichen dafür deuten konnte, daß die japanischen Produzenten<sup>3</sup> Anfang 1931 vielleicht geneigt waren, sich mit der *CIA* zu verständigen, verhielten sich die USA-Gruppen, für die allerdings auch das Antitrustgesetz eine Rolle spielte, im großen und ganzen ablehnend<sup>4</sup>. Zur Frage der Erneuerung der (vorläufigen) *CIA* nach ihrem Ablauf (30. Juni 1931) lagen schon frühzeitig eine Reihe durchaus bejahender Stimmen aus Deutschland, Norwegen, England, Frankreich<sup>5</sup>, Belgien<sup>6</sup> und Italien<sup>7</sup> vor, doch hat es auch nicht an ernsthaften Warnern<sup>8</sup> gefehlt. Die Verhandlungen<sup>9</sup> vom Jahre 1931 (vornehmlich Paris, Scheveningen, Luzern) ließen zunächst auf das Zustandekommen einer Verlängerung der *CIA* hoffen. Dadurch nämlich, daß die deutsch-englisch-norwegische Gruppe bereit war, große Opfer auf sich zu nehmen, ermöglichte sie einen Ausgleich unter den europäischen Produzenten. Die endgültige Einigung scheiterte jedoch am 15. Juli 1931 in Luzern an den hohen Forderungen der Chilenen (Abschnitt II 2 i). Die *CIA* hörte infolgedessen auf zu bestehen<sup>10</sup>. Versuche, zwischen Deutschland, Belgien,

<sup>1</sup> Nach News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 14, S. 219, 4500000 Goldmark umfassend.

<sup>2</sup> Nach *Waller*, Weltwirtschaftsdienst/Weltwirtsch. Nachr. 1931, Heft 2, S. 51—56, hatte die *Cosach* für 1930/31 0,75 Mill. £ zu zahlen [bei 465000 t N Jahresleistung = 3,29 und bei 387000 t N = 3,95 Rpf. je kg N].

<sup>3</sup> Metallbörse 1931, S. 156, 372.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 4—5; *Waeser*, Metallbörse 1931, S. 988.

<sup>5</sup> *Lucas*, Chim. et Ind. 1930, S. 1472/76 (s. auch ebenda S. 987); *Usine* vom 16. Jan. 1931 (Nr. 3); Metallbörse 1931, S. 202, 851, 971.

<sup>6</sup> Metallbörse 1931, S. 250/51.

<sup>7</sup> Metallbörse 1931, S. 1071/72.

<sup>8</sup> Metallbörse 1931, S. 324, 988; Dtsch. Bergw.-Ztg. vom 11. Juni 1931.

<sup>9</sup> Metallbörse 1931, S. 539, 779, 922, 1043, 1187, 1235, 1258, 1282, 1353, 1379/80, 1402, 1426, 1450, 1663; Chem. Ind. 1931, S. 684.

<sup>10</sup> Metallbörse 1931, S. 1922; neue Verhandlungen begannen im Frühjahr 1932.

Holland usw. eine Teilverständigung<sup>1</sup> herbeizuführen, hatten keinen oder nur teilweisen Erfolg. Auch die Vertreter der chilenischen Industrie blieben bemüht, zu Sonderabkommen zu gelangen. Frankreich, Polen mit Danzig, die Tschechoslowakei, Belgien, Deutschland (Abschnitt II 2i), Luxemburg, Italien, Japan, die USA, England, die Schweiz usw. schützten ihre Industrie durch handelspolitische Maßnahmen<sup>2</sup> (Einfuhrverbote, Einfuhrgenehmigungen, Zölle, Handelsvertragskündigungen, Devisenregelungen, Warenaustausch im Gegenseitigkeitsverkehr usw.). Von den vertraglich festgelegten chilenisch-deutschen bzw. deutsch-französischen Einfuhrkontingenten war schon im Abschnitt II 2i die Rede. Auch Italien, das die Zollsätze auf Stickstoffprodukte durch königl. Gesetzesdekret Nr. 982 vom 28. Juli 1931 (*Gazzetta Ufficiale* vom 21. Aug. 1931) beträchtlich erhöhte, ließ für das Jahr 1931 die zollfreie Einfuhr von insgesamt 60000 t ungereinigtem Natronsalpeter einschließlich der bereits eingeführten Mengen zu. Für das 1. Halbjahr 1932 ist das zollfreie Einfuhrkontingent durch Ministerialdekret vom 13. Jan. 1932 (*Gazzetta Ufficiale* vom 22. Jan. 1932; *Chem. Ind.* 1932, S. 110) auf 20000 t beschränkt worden. Eine weitere Abmachung<sup>3</sup> ähnlicher Art bezieht sich auf die bis 30. Juni 1932 befristete Lieferung von 50000 t Natronsalpeter seitens der amerikanischen *Allied Chemical-Gruppe* (*Barrett Comp.*, New York) an das *Compt. Français de l'Azote*. Die alten Vereinbarungen zwischen den deutschen, norwegischen und englischen Produzenten bestanden weiter. Die Preise auf den freien Märkten sanken bereits Ende Juli 1931 erheblich; man notiert z. B. in Dänemark<sup>4</sup> 1931/32 Ammonsulfat (Kr. 10,20 bis 11,85 je 100 kg) um 35,3 bis 37,4 Proz. und Kalksalpeter (Kr. 13,50 bis 14,95 je 100 kg) um 9,1 bis 10,7 Proz. niedriger als 1930/31<sup>5</sup>. Seit Frühjahr 1932 werden neue internationale Regelungen angestrebt. Im Juli einigten sich die Mitglieder des Conseil de Surveillance der *Int. Ges. d. Stickstoffind. AG.*, Basel, zunächst in Sonderverständigungen über Exportfragen und bald danach kam es mit Chile zu prinzipiellen vorläufigen Vereinbarungen. Die im Anschluß an diese Besprechungen (Montreux, London, Paris, Berlin) in Scheveningen veranstaltete internationale Konferenz vertagte sich am 4. Aug. und behielt die weitere Klärung einer späteren Zusammenkunft vor.

Anfang Mai 1930, d. h. noch vor Abschluß der *CIA*, hatten sich die Kalkstickstoffproduzenten Belgiens, Deutschlands, Frankreichs, Italiens, Jugoslawiens, Polens, der skandinavischen Länder, der Tschechoslowakei und der Schweiz zu einem *Kalkstickstoff-Syndikat* vereinigt (ohne Japan und USA). Der Kartellvertrag, der prinzipiell bis 1938 lief, hat infolge der durch die Nichterneuerung der *CIA* geschaffenen Verhältnisse seine Bedeutung ver-

<sup>1</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 1475, 1498, 1643.

<sup>2</sup> Z. B. Metallbörse 1931, S. 1402, 1710, 2078; *Chem. Ind.* 1931, S. 463; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 940.

<sup>3</sup> Vgl. Metallbörse 1932, S. 166, 198; Abschnitt II 5 und allgemein Metallbörse 1931, S. 1546, 1678; *Chem. Ind.* 1931, S. 723, 1031; *IG-Bericht*, Metallbörse 1931, S. 2046.

<sup>4</sup> Preisfestsetzung durch die *IG* bzw. durch *Norsk Hydros Salgskontor for Danmark*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 688.

<sup>5</sup> Preisnennungen vom Juli 1931.

loren<sup>1</sup>. Er bestimmte unter anderem, daß Kalkstickstoff aus Ländern mit Überproduktion<sup>2</sup> zentral seitens der *European Cyanamide Export Co. Ltd.*, London EC 4, verkauft werden sollte; reine Exportländer (Norwegen, Jugoslawien) sollten hinsichtlich des Absatzes bevorzugt werden (= 30000 Jahrestonnen N). Die Binnenmärkte genossen Territorialschutz; der Absatzsteigerung dienten unter anderem Zweigstellen in Holland, Belgien, Dänemark, Spanien, Portugal, Ägypten, Indien und Ceylon. Trotzdem das Syndikat als solches z. Zt. nicht besteht, sind die Beziehungen der Kalkstickstoffproduzenten der einzelnen Länder zueinander nicht gelöst; ein gemeinsames Sekretariat blieb erhalten.

### 3. Die chilenische Salpeterindustrie und ihre wichtigsten Arbeitsmethoden.

Die Salpeterlager<sup>3</sup> erstrecken sich zwischen dem 19. und 26. Breitengrad. In einer Zonenbreite von etwa 50 km folgen sie ungefähr dem 70. Längengrad, sich von diesem bis 30 km nach Westen bzw. bis 120 km nach Osten entfernend. Der größte Abstand der Nord- von der Südgrenze beträgt etwa 670 km. Die Gesamtbaumenge 1830—1930 entspricht rd. 86 Mill. t Salpeter mit 13,4 Mill. t Reinstickstoff. Die um die Jahrhundertwende spukenden Nachrichten von einer in Bälde drohenden Erschöpfung der Vorkommen haben sich in keiner Weise bewahrheitet; das statistische Hauptamt Chile beziffert im Gegenteil den Salpetervorrat des bekannten Teiles der Felder 1924 auf 1000 Mill. t.

Am 21. Juli 1830 erfolgte die erste Verschiffung von Salpeter aus Chile. Die sich 1884 stark bemerkbar machende Preisdepression zwang zur Gründung der (ersten) *Combinacion Salitrera*, eines Produktionskartells, das sich jedoch schon 1886 wieder auflöste. 17 Salpetergesellschaften riefen dann 1889 zwecks Propagierung der Düngung mit Chilesalpeter *The Permanent Nitrate Committee*, London, ins Leben, von dem 1890 Subdelegationen in Frankreich und England errichtet wurden. Eine neue Preisdepression zwang 1891 zur Bildung einer zweiten *Combinacion Salitrera* (Produktionskartell; bis 1. April 1894). Am 21. Nov. 1892 entstand das *Komitee für Chilesalpeter in Berlin* (*Schmidt, Gildemeister, Paul, Weitz*) als Delegation der vereinigten Salpeterproduzenten. 1894 bildete sich die *Asociacion Salitrera de Propaganda*, Iquique. Eine dritte *Combinacion Salitrera* (Produktionskartell) bestand nur von 1896 bis Oktober 1897. Neue Delegationen (1898) in Belgien, Holland und später auch in Italien, Spanien sowie den USA sorgten für Ausdehnung der Propaganda, an der sich seit 1898 auch die chilenische Regierung mit Zuschüssen beteiligte. Eine vierte *Combinacion Salitrera* (1901—1906) wurde bis 31. März 1909 verlängert und dann von einer Zeit freier, uneingeschränkter Produktion abgelöst (1907 Delegation in Japan; 1911 Verwandlung des *Permanent Nitrate Committee*, London, in *The Chilean Nitrate Committee*, London; 1911 Verlegung der *Asociacion Salitrera de Propaganda* von Iquique nach Valparaiso). Die zunächst erhebliche Wirtschaftsdepression während des Weltkrieges nötigte die chilenische Regierung zu einer Hilfsaktion. Es wurde ein Verkaufskartell unter Ausschluß der deutschen Firmen neu gebildet; erst 1920 traten auch letztere nach Aufforderung seitens der chilenischen Re-

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1115.

<sup>2</sup> Etwa 70000 t N im Jahr.

<sup>3</sup> *M. Weitz*, Der Chilesalpeter als Düngemittel, Berlin 1905; *B. D. Ossa*, Die Salpeterindustrie in Chile, Rom 1925 (*Intern. Landw. Inst.*); *K. A. v. Gregory*, Grundlagen und Entwicklung des Welthandels mit Chilesalpeter unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Interessen, Ohlau 1927; *Waeser*, 1. Aufl. vorl. Werkes (1922), S. 5ff.; *Cottrell*, The Manufacture of Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 1—37; *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 21/22; *Waeser*, Salpeter und Salpetersäure in *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 889ff.; *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 238 bis 283; *Mazetti*, Quimica e Industria 8, 11ff.; *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 456.



gierung bei. Am 20. Juni 1921 erfolgte eine erste Fühlungnahme mit dem deutschen Stickstoff-Syndikat, von der wir schon berichtet haben (Abschnitt II 2k). Der *Asociacion de Productores de Salitre de Chile* (1922) in Valparaiso gehörte nur die *Guggenheim*-Gruppe wegen des *Sherman Law* (Antitrustgesetz) nicht an. 1925 wurde die *Salpeter-Forschungsanstalt* in Chorrillos gegründet und 1927 die Leitung der Propaganda (Sir *Arthur Goldfinch*, London) vereinheitlicht. Mitte 1926 trafen die ersten 200 t deutschen Salpeters (für Peru und Bolivien) in Südamerika ein<sup>1</sup>. Der 1928 erneuerten *Asociacion* schloß sich ab 1929 auch die *Guggenheim*-Gruppe an. Von dem 1929 bzw. 1930 getätigten Übereinkommen mit der *IG*, der *Norsk Hydro* und der *ICI*, vom Beitritt der Chilenen zur internationalen Stickstoffkonvention (*CIA*) von 1930 usw. war schon im Abschnitt II 2k die Rede. Anlässlich der Hundertjahrfeier (15. Juni 1930) ist eine Festschrift „100 Jahre Chilesalpeter“ erschienen<sup>2</sup> und durch das Gesetz<sup>3</sup> vom 21. Juli 1930, dem 100. Jahrestag der ersten Salpeterverschiffung, die *Compania de Salitre de Chile*<sup>4</sup> (*Cosach*) geschaffen worden. Nach dem Grundplan soll die *Cosach* mit einem Kapital bis zu 3 Milld. chilen. Pesos (= rd. 1,53 Milld. Rm.) ausgerüstet werden. Auf den Fiskus entfallen 15 Mill. Shares, Reihe A, zum Pariwert von je 100 Pesos. Die Regierung hebt die Ausfuhrabgabe auf Salpeter und Jod, die bisher die Tonne Salpeter mit £ 2/12/6 belastete<sup>5</sup>, auf und bringt Salpeterfelder von nicht über 150 Mill. t Salpeterinhalt<sup>6</sup> in die neue Gesellschaft ein; ein Ankauf weiterer Lager ist auf der Basis 10 Pesos = 1 t Salpeter für später vorgesehen. Die Salpeterproduzenten gelangen in den Besitz der restlichen 15 Mill. Shares (Pariwert je 100 Pesos), von denen ein Teil (bis zu 33,33 Proz.) als Vorzugsaktien bezeichnet ist und mit ihrer 7proz. kumulativen Dividende vor der Verzinsung der Regierungsaktien den Vorrang hat. Als Entgelt für die Aufgabe der Salpeterzölle, die bisher für den Staatshaushalt Chiles ausschlaggebend waren, wird der Regierung planmäßig eine Einnahme von 4500000 £ für 1931, 4000000 £ für 1932 und 3000000 £ für 1933 garantiert. Nach dem neuen Finanzierungsplan von Anfang 1931 fallen diese Zahlungen und die 6proz. Einkommensteuer weg bzw. sie werden durch Obligationen für die Jahre 1931—1933 ersetzt<sup>7</sup>.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Finanzierung<sup>8</sup> der *Cosach* entgegenstellten, waren von vornherein beträchtlich. Es war, soweit es öffentlich ersichtlich ist, zunächst beabsichtigt, eine Anleihe in Höhe von 13,5 Mill. £ aufzunehmen, um neues Betriebs- bzw. Baukapital zu erhalten und die alten Schulden verzinsen bzw. tilgen sowie die Zahlungen an die Regierung leisten zu können. Im Dezember 1930 begannen entsprechende Verhandlungen zwischen Repräsentanten des chilenischen Staates bzw. der in der *Cosach* vereinigten Hauptproduzenten und New Yorker Bankinstituten; als Finanzierungssumme wurde ein Betrag von 45 Mill. \$ angegeben. Von besonderem Interesse ist, daß dabei die *National City Bank* genannt wurde<sup>9</sup>, welche in den letzten Jahren nicht nur Hauptemittent für chilenische Staatsanleihen war, sondern außerdem eine 16,5 Mill. \$-Anleihe der *Anglo-Chilean Consolidated Nitrate Corp.* (Nov. 1925), eine 32 Mill. \$-Anleihe der *Lautaro Nitrate Co. Ltd.* (Juli 1929) sowie eine 20 Mill. \$-Anleihe der *Norsk Hydro* (Nov. 1927) auflegte und 30 Mill. \$-Bonds der *American IG Chemical Corporation* (Mai 1929) vermittelt hat. Von amerikanischer Seite<sup>10</sup> wurde im Dezember 1930 über Abänderungen

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1926, S. 767.

<sup>2</sup> Berlin 1930; vgl. Chem. Zbl. 1930 II, S. 1274.

<sup>3</sup> *Waller*, Wirtschaftsdienst—Weltwirtsch. Nachr. Jg. XVI, Heft 2, 9. Jan. 1931, S. 54—55.

<sup>4</sup> Auch als *Compania Salitrera Nacional (Cosana)* bezeichnet.

<sup>5</sup> In den letzten Jahren sollen 15 sh/t zurückvergütet worden sein.

<sup>6</sup> Berechnet unter Zugrundelegung des *Shanks*-Verfahrens.

<sup>7</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 200 (nach *Aikman*).

<sup>8</sup> *Krassa*, Z. angew. Chem. 1925, S. 922, gibt die Höhe der investierten Beträge für 1919 zu 400 Mill. Rm. und für 1925 zu 500 bis 600 Mill. Rm. an!

<sup>9</sup> *Waller*, a. a. O. S. 56.

<sup>10</sup> News Edition von Ind. Engin. Chem. 1930, Nr. 24, S. 7.

des Finanzierungsplans berichtet. Daß mit der Anfang 1931 zustande gekommenen vorläufigen Finanzierung<sup>1</sup> die wirklichen Schwierigkeiten nicht überwunden waren, überrascht nicht. Die Londoner Emission von 2 Mill. £ 7proz. Obligationen der *Cosach* war ein Fehlschlag: das Garantiesyndikat mußte 90 Proz. des aufgelegten Betrages übernehmen! In der am Schluß des ersten Geschäftsjahres veröffentlichten Bilanz<sup>2</sup> wurde das Gesamteigentum mit 758 Mill. Pesos (Salpeterbestände = 549 Mill. Pesos) bewertet. Die 7proz. Vorzugsdividende wurde jedoch weder von der *Cosach* noch von der *Lautaro Nitrate* gezahlt. Die vornehmlich an der starren Haltung der chilenischen Interessenten gescheiterte Erneuerung der *CIA* (15. Juli 1931; Abschnitt II 2k) und die Abwehrmaßnahmen zahlreicher Staaten gegen eine Stickstoffeinfuhr haben die Lage 1932 bis zur offenen Finanzkrise verschlechtert. Zum Überfluß entbrannte ein Parteienkampf um die *Cosach*, welche von gewissen Seiten als unter ungesetzlichen Bedingungen gegründet bezeichnet wurde<sup>3</sup>. Soweit bekannt, legt der Prüfungsbericht der parlamentarischen Kommission offenbar entscheidenden Wert auf die Frage, ob der *Guggenheim-Prozeß* dem alten Verfahren tatsächlich überlegen ist. Man sei, wie weiter ausgeführt wird, erst jetzt (1931/32) im Begriff, in einer Versuchsanlage exakte Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen. Über die Neuordnung des Salpeterhandels zwischen Chile und Deutschland, Frankreich, Italien usw. ist bereits in den Abschnitten II 2i und II 2k berichtet worden. Auf den USA-Märkten hat die *Cosach* die Preise von \$ 41,— auf \$ 36,— je t, d. h. um etwa 12 Proz. gesenkt<sup>4</sup>. Mit der UdSSR sind Sonderabmachungen getroffen<sup>5</sup>. Ende Mai 1932 begannen neue internationale Verhandlungen (s. o.)

Mit dem 1. Juli 1930 ist die Verkaufs- und Propaganda-Organisation für Chilesalpeter in Europa und Ägypten neu ausgestaltet worden [Verkaufsbüros mit Delegationen; Zentralkomitee London mit Subkomitees in Paris (I), Berlin (II), Italien (III) und Ägypten (IV)]. Das Subkomitee Berlin umfaßt außer Deutschland noch Verkaufsstellen, Delegationen bzw. Subdelegationen in Holland, der Tschechoslowakei, Dänemark, Schweden, Jugoslawien, Polen, Österreich, Ungarn, Estland, Finnland, Lettland und Litauen (Verkauf in Deutschland durch die *Chilesalpeter G. m. b. H.*<sup>6</sup>, Berlin W 9; Aufklärung und Propaganda durch das *Komitee für Chilesalpeter in Berlin*, Berlin W 9). Die Art der Preisnotierung hat sich, wie schon im Abschnitt II 2i erwähnt wurde, ab 1. Juli 1930 dem Vorgang des *Stickstoff-Syndikats* angepaßt; sie bezieht sich auf 50 (100) kg, brutto für netto, einschl. Originalsack, frachtfrei jeder deutschen Vollbahnstation; Frachtgrundlage ist die Wagenladung von 15 t; bei Bezug geringerer Mengen wird die Mehrfracht berechnet.

Die Besitzverhältnisse innerhalb der chilenischen Salpeterindustrie haben sich in den letzten Jahren grundlegend verschoben; das rein-englische Kapital hat sich mehr und mehr zurückgezogen, dagegen sind amerikanische und jugoslawische Gruppen an die Spitze gekommen<sup>7</sup>. Die Produktion der 28 Gesellschaften oder rd. 93 Proz. der Gesamtheit umfassenden *Cosach* verteilte sich im Mai 1930<sup>8</sup>, wie S. 95 angegeben ist.

Das Schwergewicht liegt heute bei der nordamerikanischen *Guggenheim-Gruppe*, die infolge ihrer Kupferinteressen bereits weltbekannt war, ehe sie sich durch Erwerb der

<sup>1</sup> Dtsch. Bergw.-Ztg. Nr. 31 vom 6. Febr. 1931; Metallbörse 1931, S. 395, 544; 1932, S. 646; Chem.-Ztg. 1931, S. 200.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1265, 1479.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 630, 922; Metallbörse 1931, S. 827, 1019, 1259, 1264, 1479, 1498, 1546, 1594, 1620, 1643, 1671, 1687, 1727, 1742, 1823, 1998, 2066, 2094, 2143; 1932, S. 74, 183, 438, 474, 566, 602, 630; Chem.-Ztg. 1931, S. 200, 380, 547; 1932, S. 284, 379; Dtsch. Bergw.-Ztg. 1931, 24. Sept. u. 1. Okt.; 1932, 8. u. 21. April.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 1823.

<sup>5</sup> Metallbörse 1931, S. 1902.

<sup>6</sup> Gesellschafter *Merrill, Plingston, Page*, sämtlich in New York, mit je Rm. 500 000,— Kapitaleinlage.

<sup>7</sup> *Cottrell*, The Manufacture of Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 21.

<sup>8</sup> Kölnische Volksztg. vom 7. Mai 1931; Magazin der Wirtschaft vom 17. Mai 1930.

3. Die chilenische Salpeterindustrie und ihre wichtigsten Arbeitsmethoden. 95

	Leistungsfähigkeit		Voranschlag für 1930/31	
	in Jahrestonnen Salpeter	in Proz.	in t Salpeter	in Proz.
Chilenische Gruppe . . . . .	480 000	15,03	300 000	12,58
Chilen.-span. Gruppe . . . . .	240 000	7,45	210 000	8,81
Jugoslawische Gruppe . . . . . ( <i>Sabioncello</i> einschl. <i>Alianza, Aurora, Lagunas, Liverpool, Pan de Azucar</i> )	511 000	15,88	375 000	13,72
Englische Gruppe . . . . .	466 000	14,40	280 000	11,74
Deutsche Gruppe . . . . . ( <i>H. B. Sloman &amp; Co. AG.<sup>1</sup>, Fölsch &amp; Martin Nachf. AG., Gildemeister AG.</i> )	326 000	10,04	370 000	15,51
Amerikanische Gruppe . . . . . ( <i>Anglo-Chilean, Lautaro</i> )	1 205 000	37,2	850 000	35,61
Zusammen	3 228 000	—	2 385 000	—

*Anglo-Chilean Consolidated Nitrate Corporation* im Salpetergeschäft betätigte. Letztere erschloß ein ganz neues, aus 4 Stücken bestehendes Gebiet, das Nebraska Field, und auch die 1929 der *Guggenheim-Gruppe* angegliederte *Lautaro Nitrate Co.* verfügt über bedeutende Vorräte. —

In seinem Aufsatz „Die Wüste Atacama als Rohstoffgebiet der chemischen Industrie“ hat *Wetzel*<sup>2</sup> ihre geologischen und allgemeinen Verhältnisse geschildert. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Entstehen der Salpeterablagerungen zu erklären (*Nöllner, Ochsénius, Muntz, Newton, Plagemann, Stoklasa*<sup>3</sup>, *Wilke-Dörfurt*<sup>4</sup>, *Feilitzen* und *Egnér*<sup>5</sup>, *Erlennmeyer*<sup>6</sup>). Unter den Chuca- und Costra-Deckschichten von z. B. 0,5 bis 3 m Mächtigkeit lagert der Caliche<sup>7</sup>, das rohe Salpetergestein, welches graue bis braune, 0,5 bis 1,5 m mächtige Bänke bildet und durch Sprengarbeit bzw. maschinell im Tagebau gewonnen wird. Man benutzte in früheren Zeiten nur die hochwertigsten Sorten mit 50 bis 75 Proz.  $\text{NaNO}_3$  und darüber. Je mehr der Abbau fortschritt, um so ärmer wurde das Rohgestein<sup>8</sup> (Mittelwert 1908/10 = 19 Proz., 1927 = 16,99 Proz., 1928 = 16,87 Proz.  $\text{NaNO}_3$ ). Als Beispiel sei die Gesamtanalyse von Caliche aus der Pampa von Toco angeführt:

$\text{NO}_3$ . . . .	11,87 Proz.	$\text{JO}_3$ . . . .	0,08 Proz.	Ca . . . .	0,93 Proz.
Cl . . . .	15,21 „	$\text{ClO}_4$ . . . .	0,03 „	Unlösliches	48,06 „
$\text{SO}_4$ . . . .	6,06 „	Na . . . .	15,41 „	$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	0,65 „
$\text{H}_3\text{BO}_3$ . . .	0,30 „	K . . . .	0,61 „		
$\text{B}_4\text{O}_7$ . . . .	0,20 „	Mg . . . .	0,22 „		

Zuerst wurde der Caliche in außerordentlich primitiver Weise verarbeitet, ich (*Waeser*) möchte eher sagen umkrystallisiert. Nur ganz reiche Brocken gingen in die Löserei, und der Prozentgehalt der Rückstände spielt kaum eine Rolle. Es bedeutete einen großen Fortschritt, als man in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts nach einem Vorschlag

<sup>1</sup> Nach Chem. Ind. 1932, S. 364 liquidiert.

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. 1928, S. 303ff.; vgl. ferner *Leimbach* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 469—489; Ind. Engin. Chem. 1931, S. 456—462.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1906, S. 740; 1924, S. 4, 949; C. R. Acad. Sciences, Paris 176, 1570.

<sup>4</sup> Z. anorg. allg. Chem. 168, 203; Chem. Zbl. 1928 I, S. 960.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. 48 (1924), 325.

<sup>6</sup> Chemie d. Erde 6, 390.

<sup>7</sup> Es heißt der Caliche und nicht die Caliche.

<sup>8</sup> *Waller*, Wirtschaftsdienst—Weltwirtsch. Nachr. 1931, Heft 2, S. 54; gute Analyse in Ind. Engin. Chem. 1931, S. 457.

von *Humberstone* zur Anwendung der aus der *Leblanc*-Sodainsustrie bekannten systematischen Laugerei von *Shanks*<sup>1</sup> übergang. Erst nach Beendigung des Weltkrieges versuchte man energischer, verbesserte Methoden einzuführen. Es würde den Rahmen sprengen, den ich mir gesteckt habe, wollte ich des Näheren auf alle diese Vorschläge eingehen, von denen u. a. der *Junquera*-Prozeß<sup>2</sup>, das *Butters*-Auslaugeverfahren<sup>3</sup>, das Verfahren von *Gibbs*<sup>4</sup>, das *Banthsische* Verfahren<sup>5</sup> der *Gildemeister*-Gruppe, das *Poupin*-Löseverfahren<sup>6</sup>, das *Prudhomme*-Verfahren<sup>7</sup>, das System *Trent*<sup>7</sup>, das Verfahren des *Stoman*-Konzerns, das Kaltlaugeverfahren der *Compania Salitrera de Taltal* sowie der *Guggenheim*-Prozeß erwähnt seien, von dem wir noch hören werden.

Es handelt sich bei den erwähnten Methoden mit Ausnahme des letzteren Verfahrens um Modifikationen des *Shanksschen* Auslaugeverfahrens. Man geht im wesentlichen so vor, daß man zerkleinerte Calichen nach dem Gegenstromprinzip löst. In den modernen Anlagen verzichtet man heute auf die Erzielung einer vollen Sättigung in den Kochkesseln und engt die filtrierten Lösungen in Vakuumverdampfern ein. Die Filtration ist nicht einfach, der Schlamm wenig gutartig und die letzte Trübung schwer zu beseitigen. Der Verschleiß an Filtertüchern ist sehr hoch. Man ist daher in den letzten Jahren zur Verwendung von Zentrifugen, Dekantationsrührwerken oder mechanischen Filtern mit Drahtgewebebespannung (Monelmetall u. dgl.) übergegangen. Auch der Versuch der Übertragung des *Rathke-Banthschen*<sup>8</sup> Schwebeverfahrens, das aus der deutschen Kaliindustrie bekannt ist, auf die Calichelaugung dürfte auf ähnliche Erwägungen zurückzuführen gewesen sein. Das beim Brechen von Caliche gewonnene grobe und feine Material wird heute in der Regel getrennt verarbeitet. Die aus den Verdampfern kommenden konzentrierten Laugen werden in Krystallisiergefäße abgelassen. Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit und der Rohstoffausnutzung sind bedeutende Fortschritte erzielt worden. 15- bis 16proz. Calichen geben heute beim Lösen eine Mittelausbeute von 87 bis 90 Proz. (gegen etwa 65 Proz. früher oder 74,75 Proz.<sup>9</sup> im Durchschnitt aller Werke 1929).

Eine Fülle von Untersuchungen bezieht sich auf die Lösungsgleichgewichte in den Systemen  $\text{NaNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaJO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{MgSO}_4$  als Nebensalzen<sup>10</sup>. Nicht minder zahlreich sind die Arbeiten, welche sich mit Fabrikationseinzelheiten befassen<sup>11</sup> oder welche die Chilesalpeterindustrie in ihrer Gesamtheit betreffen<sup>12</sup>. Die chilenische Industrie ist jetzt, das ist der Gesamteindruck, ernstlich bemüht, die Vernachlässigung von einst wieder wettzumachen<sup>13</sup> und mit ihrem Pfunde besser zu wuchern als früher.

<sup>1</sup> Es heißt *Shanks* und nicht *Shank*.

<sup>2</sup> Amer. Fertilizer **57**, Nr. 7, S. 37.

<sup>3</sup> Metallbörse **13**, 318.

<sup>4</sup> Engin. Min. J. **105**, 987.

<sup>5</sup> *Waeser*, Metallbörse 1927, S. 2777.

<sup>6</sup> Caliche **10**, 534; **11**, 5; Chem. Zbl. 1930 I, S. 1194/95.

<sup>7</sup> *Krassa*, Z. angew. Chem. 1925, S. 924/25.

<sup>8</sup> *Waeser*, Metallbörse 1927, S. 2777/78.

<sup>9</sup> *Waller*, Weltwirtsch. Nachr. usw. 1931, S. 54.

<sup>10</sup> J. chem. Soc. **121**, 694; J. russ. physik.-chem. Ges. (russ.) **58**, 548ff.; **59**, 289; Z. anorg. allg. Chem. **159**, 78; **170**, 257; **177**, 71; **185**, 153, 267; **188**, 63; **189**, 241; Caliche **10**, 5, 153, 250, 296, 447, 488ff.; **11**, 61, 154, 195, 202, 340, 386, 428, 546ff.; **12**, 57, 91, 145; C. R. Acad. Sciences, Paris **188**, 628, 788, 1047, 1250; Ann. Chim. (10) **12**, 9, 203; Amer. J. Science. (*Silliman*) (5) **18**, 375; Bull. Soc. chim. France (4) **49**, 582; USSR Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 420.

<sup>11</sup> Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 515; Caliche **3**, 352; **5**, 433; **9**, 35; **10**, 149, 343ff., 433; **11**, 1, 52, 62, 241, 290, 294, 298, 353, 395, 439, 448, 458, 500; Chem. Engin. Min. Rev. **23**, 432.

<sup>12</sup> Chem. metallurg. Engin. **22**, 655; **30**, 5; Chim. et Ind. **3**, 293; Giorn. Chim. ind. appl. **6**, 20; Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. **20**, 65; Ind. Engin. Chem. **19**, 276; **23** (1931), 456; Tekn. Tidskr. **58** (Kemi), 1; Afinidad **9**, 33 (**10**, 109); Quimica e Industria **8**, 11ff.

<sup>13</sup> Vgl. auch News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 289.

Den technisch bedeutungsvollsten und bekanntesten Fortschritt stellt ohne Zweifel das *Guggenheim*-Verfahren dar<sup>1</sup>. Die Patentschriften lauten meist auf *Guggenheim Brothers*, New York, oder die *Anglo-Chilean Consolidated Nitrate Corp.* und nennen u. a. *Burdick*, *Smith* bzw. *Gleason* als Erfinder (E. P. 188634, 192032, 315262; F. P. 554534; DRP. 421470; A. P. 1516550). Das angezogene deutsche Patent 421470 ist unter Inanspruchnahme der amerikanischen Priorität vom 7. Nov. 1921 am 9. Aug. 1922 angemeldet und am 22. Okt. erteilt. Die Bildung von nur unter  $+58^\circ$  beständigem Darapskit,  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  muß vermieden werden (Zusatz von K- und Mg-Verbindungen zu den Umgangslaugen). Nach DRP. 421470 werden auf 50 t Caliche 165 bis 200 t Auslaugeflüssigkeit gebraucht, die sich auf 360 bis 370 g  $\text{NaNO}_3$  je Liter (neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , K- und Mg-Salzen) anreichert; nach dem Auskrystallisieren hinterbleibt Mutterlauge mit 300 bis 310 g Nitrat, 50 bis 60 g Sulfat und 21 g oder mehr K- sowie Mg-Salzen je Liter<sup>2</sup>. Die niedrige Temperatur ermöglicht die Verarbeitung von Calichen unter 1,5 cm Körnung, ohne daß Schlamm Bildung eintritt (Abkürzung der Lösedauer; hohes Ausbringen<sup>3</sup> selbst bei armen Calichen mit 13,8 bis 14,3 Proz.  $\text{NaNO}_3$  und weniger). Zur Durchführung des Verfahrens im großen dienen mit Siebböden ausgerüstete Betonbehälter (Temperatur etwa  $+50^\circ$ ). Die Laugen werden durch künstliche Kühlung (Ammoniakkompressoren) auf 2 bis  $3^\circ$  gebracht. Der Salpeter scheidet sich kontinuierlich in kleinen Kryställchen ab. Er wird nach dem Zentrifugieren bei  $320^\circ$  geschmolzen und aus den etwa 20 m hoch stehenden Schmelzgefäßen durch Düsen unter Druck in Kanalkammern eingestäubt, an deren Böden er sich in Form charakteristischer Kügelchen ansammelt. Nach *Krassa*<sup>4</sup> wird die Kraft mit Hilfe von *Dieselmotoren* erzeugt. Zur Deckung des Wärmebedarfs sollen die heißen Abgase dieser Motoren, ihre Kühlwässer und diejenigen der Ammoniakkompressoren genügen. *Krassa* bezeichnet die Ersparnisse an Kohlen sowie Löhnen, das bessere Salpeterausbringen und die Wahrscheinlichkeit, Rohcalichen bis hinab zu etwa 8 Proz. Reingehalt verarbeiten zu können, als die Hauptvorteile des Verfahrens, für das allein zu Versuchszwecken über 450000 \$ ausgegeben wurden. Diesen Angaben von *Krassa* gegenüber darf ich (*Waeser*) als den größten Nachteil die hohen Anlagekosten nennen, auf die der beträchtliche Kapitalbedarf der *Anglo-Chilean* (Nov. 1925: 16,5 Mill. \$) und der *Lautaro* (Juli 1929: 32 Mill. \$) größtenteils hindeutet, und die im laufenden Betrieb selbstverständlich erhebliche Aufwendungen für Verzinsung sowie Amortisation bedingen (*Anglo-Chilean*, Werk *Maria Elena*, Jahreskapazität 550000 bis 675000 t, tatsächliche Erzeugung<sup>5</sup> 1929/30: 469793 t; Anlage der *Lautaro*<sup>6</sup>, Werk *Pedro de Valdivia*, Juli 1931, von gleicher Größe).

*Guggenheim*-Salpeter unterscheidet sich nicht nur durch seine Graupen- oder Perleform, sondern auch durch seine größere Reinheit vom gewöhnlichen Handelssalpeter (Handelssalpeter: Feuchtigkeit 1,24 bis 2,11; Unlösliches 0,06 bis 0,24; NaCl 0,56 bis 2,14; Sulfate 0,12 bis 0,85;  $\text{KClO}_4$  0,06 bis 0,78; Salpeter als Differenz 95,57 bis 97,10 Proz.; *Guggenheim*-Salpeter: Feuchtigkeit 0,32; Unlösliches 0,04; NaCl 0,55; Sulfat 0,19;  $\text{KClO}_4$  0,45; Salpeter als Differenz 98,45 Proz.).

Kalialpeter wird in Chile nur in einer einzigen Fabrik hergestellt (Lager von Pintados, Ausfuhrhafen Iquique [Tarapaca]), dagegen erzeugt man in denjenigen Werken, die über kalireichere Rohstoffe verfügen, Kalinatronsalpeter<sup>7</sup> (bis zu 45 Proz.  $\text{KNO}_3$ ), dessen Preis sich nach der Prozentigkeit und der Marktlage richtet. Ein Muster enthielt nach

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 456ff.; Z. VDI **75**, 513; Chem. Fabrik 1931, S. 275.

<sup>2</sup> *Krassa*, Z. angew. Chem. 1925, S. 924, gibt an: Lösung bei  $35^\circ = 440$  g  $\text{NaNO}_3$ /l; Mutterlauge = 330 g  $\text{NaNO}_3$ /l.

<sup>3</sup> Im Mittel 90, als Spitzenleistung 94 bis 96 Proz.

<sup>4</sup> Z. angew. Chem. 1925, S. 924/25.

<sup>5</sup> Nach *Waller*, Wirtschaftsdienst usw. 1931, S. 52; vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 380.

<sup>6</sup> Vgl. *Waller*, a. a. O., und Wirtsch. Mitt. der *Deutschen Bank u. Disconto-Ges.* 1931, Nr. 1, S. 12.

<sup>7</sup> Auch als Nitrapo bezeichnet; über Düngewirkung von Na' neben K' vgl. *Heinrich*, Z. Pflanzenernähr. Düngung (Abt. A) **10**, 299.

W. R. Grace (Nov. 1929) 53,36 Proz.  $\text{NaNO}_3$  und 41,97 Proz.  $\text{KNO}_3$ . Ein wichtiges Nebenprodukt ist, außer dem in kleinerem Umfang gewonnenen Kaliumperchlorat, das Jod<sup>1</sup>. Nach Cottrell<sup>2</sup> finden sich in den Calichen 0,01 bis 0,152 Proz. Jod. Aus den Salpetermutterlaugen läßt sich das Jod leicht nach Reduktion mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$  in Dampfform austreiben<sup>3</sup>. Das sublimierte Jod ist 98- bis 99prozentig und wird in etwa 1 Zentner fassenden Eichenfässern zum Versand gebracht. Es findet hauptsächlich zur Herstellung von Jodalkalien, Jodtinktur oder pharmazeutischen Jodpräparaten Verwendung. Chile hat 1928 rd. 995 und 1929 etwa 1290 t Jod, d. h. annähernd 90 Proz. der Weltproduktion, geliefert, könnte jedoch weit mehr fabrizieren, so daß der Wunsch der *Asociacion de Productores de Yodo de Chile* verständlich ist, durch verstärkte Propaganda den Jodverbrauch zu heben („Vollsalz“ der Schweiz und Österreichs mit 5 mg KJ auf 1000 g  $\text{NaCl}$ <sup>4</sup>; Jod in der Veterinärmedizin; KJ als Beifütterung in der Tierzucht; jodhaltige Lösungsmittel für Gold, Silber usw.: DRP. 535294 der *Chilesalpeter G. m. b. H.*). Chilenischerseits hatte man während einiger Jahre das Jod im Chilesalpeter zum Angelpunkt der Propaganda gemacht<sup>5</sup>. Diese „Jodfrage“ hat in der Literatur eine sehr erhebliche Rolle gespielt<sup>6</sup>. Soviel wir heute wissen, kann eine Joddüngung trotz Anerkennung der Bedeutung des Jods für Mensch und Tier wirtschaftlich nicht empfohlen werden. Im allgemeinen genügt das im Boden vorhandene oder das mit dem Stallmist, den Kalidüngesalzen, dem Superphosphat<sup>7</sup> usw. zugeführte Jod, um den notwendigen natürlichen Jodstoffwechsel aufrechtzuerhalten. Über wesentlich umfangreichere Verwendungsgebiete kann leider noch nicht berichtet werden, da sie den Gegenstand schwebender Patentanmeldungen bilden.

Die Patenttätigkeit ist unbedeutend, wenn wir von den bereits erwähnten Methoden absehen. Wir erwähnen das E. P. 153649 von Grigioni, das DRP. 340224 der *AG. für Anilinfabrikation*, E. P. 213531 und F. P. 575675 der *Soc. Chim. de la Grande Paroisse*, das A. P. 1731450 von Allen, das DRP. 517920 von Weisheit sowie E. P. 266735, 266744, 298670, A. P. 1813575 und DRP. 483391, 489990, 535648, 537607, 541626 der *IG (Mittasch, Müller, Schlecht, Jänecke, Klippel, Hegelmann)*. In meiner (Waeser) Arbeit<sup>8</sup> über Zukunftsfragen der chilenischen Salpeterindustrie habe ich mich für die Kombination mit synthetischen Verfahren eingesetzt (Laugung mit flüssigem<sup>9</sup>  $\text{NH}_3$  oder mit  $\text{HNO}_3$ ,

<sup>1</sup> Roman, Z. angew. Chem. 1931, S. 9—15; Metallbörse 1931, S. 779, 1211; über Gallium als Nebenprodukt vgl. Metallbörse 1931, S. 539.

<sup>2</sup> The Manufacture of Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 5—6.

<sup>3</sup> Faust, Ind. Engin. Chem. 18, 808; Ossa, Caliche 11, 517; E. P. 215439; DRP. 412166; Ugarte, Caliche 11, 49; Puig, Afinidad 10, 109.

<sup>4</sup> Winkler, Pharm. Zentralhalle 64, 511; Waeser, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 96, 105.

<sup>5</sup> Flugschrift des Komitees für Chilesalpeter in Berlin, Jan. 1929: „Wie gegen den Chilesalpeter agitiert wird“, S. 15—16.

<sup>6</sup> Vgl. in erster Linie Eddelbüttel, Z. angew. Chem. 1928, S. 309ff., sowie Griessbach in „Ergebnisse der Agrikultur-Chemie“, Bd. I (1929); ferner: Chem.-Ztg. 48, 325, 949; Z. Zuckerind. tschechoslow. Rep. 50, 17, 172; Fortschr. Landw. 1, 531; 2, 241; 4, 40; 5, 546; Biochem. Z. 160, 210; 188, 326; Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16, 100; Protokoll der 73. Dünger-Sitzung des Preuß. Landw.-Minist. (14. Jan. 1927), S. 11, und der 74. (10. Febr. 1928), S. 7, 5, 21; Z. anorg. allg. Chem. 168, 203; J. agricult. Science 18, 159; Z. angew. Chem. 41, 297; Angew. Botanik 9, Nr. 2, S. 187; Naturwiss. 15, 539; 18, 792; Landw. Jb. 68, 423; Metallbörse 18, 2749; Z. Pflanzenernähr. Düngung (A) 12, 344; 13, 321; 18, 274; (B) 8, 89; Ullmanns Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. IV, Berlin 1929, S. 70; Kunstdünger- u. Leimind. 27, 35; Z. angew. Chem. 1929, S. 192; 1931, S. 6; Chem. metallurg. Engin. 37, 477; Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 164/65; Chem. Zbl. 1931 I, S. 1343/44; Bied, Zbl. Agrik.-Chem., Abtlg. A, 61, 1.

<sup>7</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 86, 185.

<sup>8</sup> Metallbörse 1929, S. 845/46.

<sup>9</sup> Kameyama, Yagi, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 31, 272B; 1931, S. 173B.

Elektroreduktion, Mischdünger). Mehr noch als bei Abfassung meiner bereits bei Besprechung des Sortenproblems im Abschnitt II 2 k erwähnten (privaten) Denkschrift vom 6. Mai 1929 glaube ich heute, daß ein Düngesalz mit über 84 Proz. Ballast als Basis für eine mit gewaltigen Summen kapitalisierte Industrie zu klein ist. Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Chilesalpeterindustrie, zu stolz auf ihr Naturmonopol, den richtigsten Zeitpunkt für eine durchgreifende Rationalisierung verpaßt hat, und möchte sich über die Zurückhaltung, welche neuerdings der *Du Pont*-Konzern in Chile übt, über den Abbau der englischen Finanzinteressen, über die Gründung der *Cosach* und über die Kämpfe um sie seine eigenen Gedanken machen. Die Ansicht, Chile könnte in Europa jeden Wettbewerb mit synthetischen Stickstoffdüngern siegreich bestehen, entspricht in nichts den Tatsachen.

Über die Gesteungskosten der Salpeterindustrie Chiles liegen verhältnismäßig reichliche Angaben vor<sup>1</sup>. Nach *Waller* rechnet die überdurchschnittlich günstig arbeitende (alte) *Lautaro* mit 23,53 Rpfg.<sup>2</sup> je kg N für Löhne und Gehälter (= Rm. 6,28 für 100 kg Salpeter mit 15,5 Proz. N als Gesamt-Einstandspreis), während die auf das *Guggenheim*-Verfahren umgestellte *Anglo-Chilean* mit 10,13 Rpfg. auskommt, so daß sich alles in allem 40,516 Rpfg. je kg N (= Rm. 6,28/100 kg Salpeter) bei ersterer und im Minimum 24 Rpfg. bei letzterer gegenüberstehen. Die Belastung durch Generalia, Abschreibungen und Zinsen beläuft sich jedoch bei der (alten) *Lautaro* auf 9,23 Rpfg. und bei der *Anglo-Chilean* auf 36,6 Rpfg. je kg N! Unter Berücksichtigung der anteiligen Exportzollrückvergütung (= 10 Rpfg./1 kg N) und der Nebenerlöse aus dem Verkauf an Jod, bzw. Perchlorat (3,29 bis 4,94 Rpfg. je kg N) berechnet *Waller* die Selbstkosten der (alten) *Lautaro* vor Bestehen der *Cosach* ohne Verzinsung des Eigenkapitals, Gewinne sowie Abschreibungen auf Gesamtbesitz, Salpetersäure und Patente zu 82 bis 88 Rpfg. je kg N frei Europahafen (Frachtkosten 13,5 bis 19,5 Rpfg./kg N). Daß die meisten Betriebe ungünstiger arbeiten, folgt aus den Daten von *Wallace* und *Edminster*<sup>3</sup>, welche aus den für Übertragung von Produktionsquoten gezahlten Summen (§ 6,—/t 1) geschlossen haben, daß die Fabrikationsgrenzkosten einschließlich der festen Lasten etwas über \$ 25,—/t (oder ungef. 68 Rpfg./1 kg N) betragen müssen. *Ernst* rechnet nach *Hobsbawn*<sup>4</sup> mit \$ 45,— für 1 long ton Salpeter mit 96 Proz. NaNO<sub>3</sub> frei Hafen des Verbraucherlandes (oder etwa Rm. 1,176 je kg N). Nach *Waller* sieht das Programm der *Cosach* im Hinblick auf die schwierige Kapitalbeschaffung zunächst die Herstellung von etwa 1,1 bis 1,35 Mill. t *Guggenheim*-Salpeter (170 500 bis 210 000 t N) neben 1,4 bis 1,9 Mill. t Salpeter (217 000 bis 295 000 t N) nach *Shanks* vor. *Waller* schließt daraus bei 2,5 Mill. Jahrestonnen Salpetererzeugung (= 387 500 t N) auf 33,35 bis 37,649 Rpfg. bzw. für 3 Mill. Jahrestonnen (= 465 000 t N) auf 34,46 bis 38,127 Rpfg. Betriebsgestehungskosten je kg N. Unter Berücksichtigung des ersten Finanzierungsplans der *Cosach* (Belastung pro Jahr: 4,5 Mill. £ Einnahmegarantie gegenüber der chilenischen Regierung, 3 Mill. £ Verzinsung und Tilgung der alten Schulden der bisherigen Gesellschaften in Höhe von etwa 30 Mill. £; 1,35 Mill. £ für die auf 13,5 Mill. £ bezifferte neue Anleihe; 35 Mill. Pesos als kumulativer Dividendenanspruch für 500 Mill. Pesos 7proz. Vorzugsaktien; 0,75 Mill. £ Beitrag der *Cosach* an die *CLA* für 1930/31) gelangt *Waller* i. M. zu 82,25 Rpfg. (Jahresproduktion = 465 000 t N) bzw. zu 90,61 Rpfg. (Jahresproduktion = 387 500 t N) ge-

<sup>1</sup> Z. B. *Cottrell*, The Manufacture of Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 20 ff.; Nitrogen Survey I (U. S. Commerce Reports Nr. 170), 1924; *Ossa*, Die Salpeterindustrie in Chile, Rom 1925, S. 33, 84; *Krassa*, Z. angew. Chem. 1925, S. 922; *von Gregory*, Grundlagen und Entwicklung des Welthandels mit Chilesalpeter unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Interessen, Ohlau 1927, S. 26; *Fritzsche*, Die Lage der chilenischen Salpeterindustrie, Berlin; *Ernst*, Fixation of Atmosph. Nitrogen, London-New York 1928, S. 127/28; *Waller*, Wirtschaftsdienst/Weltwirtsch. Nachr. 1931, Heft 2, S. 51—56.

<sup>2</sup> Durchschnitt der sonstigen Werke 27,37 bis 27,97 Rpfg./1 kg N.

<sup>3</sup> International Control of Raw Materials, Washington, Juni 1930 (U. S. Dept. of Commerce); vgl. auch *Krassa*, Z. angew. Chem. 1925, S. 922/23.

<sup>4</sup> Magazine Chile, Bd. I, Nr. 5, S. 205.

samten Gesteigungskosten je kg N. Setzt man wie oben die Nebenerlöse und Frachtbelastungen ein, so ergeben sich als Endwerte frei Europahafen 94,6 bzw. 103 Rpf. je kg N. Der Vergleich mit den alten *Lautaro*-Werten lehrt, daß die Gründung der *Cosach* eine fühlbare Senkung der Unkosten nicht gebracht hat. *Aikman*<sup>1</sup> nimmt unter Zugrundelegung des neuen Finanzierungsplans £ 3/5/— niedrigste Produktionskosten je t Salpeter fob Chile bzw. einen Satz von £ 5/15/— einschließlich des Kapitaldienstes für Obligationen, Vorzugsaktien, neuen Bonds und Abschreibungen an (1 £ = Rm. 20,35; für 1 kg N sind das bereits 75,5 Rpf.).

Mir (*Waeser*) sind im Laufe der Jahre von den verschiedensten Seiten Angaben über die chilenischen Fabrikationsunkosten gemacht worden, auf die im einzelnen einzugehen leider der Raum verbietet. Je Tonne Caliche rechnete man 1927 auf guten Werken etwa mit folgenden Ausgaben: (I) Förderung = 31,9 d<sup>2</sup> — (II) Verarbeitung in der Fabrik = 38,3 d — (III) Sonstiges = 22,4 d. Seit Einführung des maschinellen Bohrbetriebes und verbesserter Abbaumethoden haben sich die Kosten zu (I) auf ungefähr 27 d gesenkt; zu (II) hat die Verringerung des Ölverbrauchs und des Filterverschleißes eine Ermäßigung auf 32 d bzw. die Erhöhung des Calichedurchsatzes eine solche auf etwa 17 d zur Folge gehabt (I + II + III = 76 d gegen 92,6 d 1927). Die Modernisierung der alten Oficinas belastet die Tonne Salpeter mit rd. 9,1 d, d. h. bei 87,5proz. Ausbringen aus 15proz. Caliche kosten 100 kg Salpeter 64,8 d oder Rm. 5,51. Einschließlich der Nebenerlöse folgt daraus ein Betrag von Rm. 5,34 oder von 33,8 Rpf. je kg N bzw. für das System *Guggenheim* auf gleicher Basis ein solcher von 23,9 Rpf. je kg N. Bis zur Auslieferung der Ware auf der deutschen Vollbahn-Empfangsstation entstehen weitere Unkosten für Säcken, Beladen, Transport bis Chilehafen, Lagerspesen, Umladung, Seefracht, Hafengebühren, Entladung, Versicherung, Verkaufsorganisationen, Zinsen, Propaganda, Abschreibungen, Rabatte und Eisenbahnfracht in Gesamthöhe von etwa 52,5 Rpf. je kg N. Die gesamten Selbstkosten frei deutscher Vollbahnstation erreichen demnach rd. 86,3 Rpf. je kg N bzw. 76,4 Rpf. je kg N für *Guggenheim*-Salpeter. Diese Ziffern enthalten weder Ausfuhrabgaben, Exportzölle oder Zahlungen an die *Cosach*, noch Gewinne, Zinsen oder Abschreibungen. Sie gestatten einen klareren Schluß auf die Wettbewerbsaussichten für Chilesalpeter an den Weltmärkten als langatmige Darlegungen, und sie berechtigen dazu, von den optimistischen Anschauungen *Aikmans*<sup>3</sup> abzurücken, zu denen er sich in einem seiner Berichte<sup>4</sup> noch im Frühsommer 1930 bekannt hat.

Die Ausfuhr Chiles an Salpeter belief sich 1830 auf 850 t, 1850 auf 23000 t, 1870 auf 132450 t, 1890 auf 1035000 t und 1910 auf 2355941 t. Die Weiterentwicklung zeigt nachstehende Tabelle<sup>5</sup>:

Jahr	Anzahl der Fabriken	Erzeugung t	Ausfuhr t	Verbrauch t	Jahr	Anzahl d. Fabriken	Erzeugung t	Ausfuhr t	Verbrauch t
1912	128—111	2585851	2493082	2529545	1924	91—82	2403427	2364538	2330001
1913	131—123	2772254 (2726000)	2738332	2555862	1925	93—84	2525536	2517099	2473452
1915	115—36	1755751	2023321	1742625	1926	89—30	2016698	1613731	1901952
1917	124—118	3001653	2776365	2744822	1927	62—25	1529000	2269000	1880000
1919	100—50	1679054	915529	1101423	1928	69—62	3162547	2796940	2487000
1921	101—34	1315552	1113911	1106536	1929	71—68	3220000	2755000	2685000
1922	53—31	1071797	1312565	1911370	1930	?	2525000	1980000	2231000

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 200.

<sup>2</sup> 1 engl. penny (d) = 8,5 Rpf.

<sup>3</sup> Repräsentant der *Aikman Ltd.*, London, und der *British and South Pacific Trading Co.*, London; News Edition (Ind. Engin. Chem.) 1930, Nr. 24, S. 7; Metallbörse 1931, S.395

<sup>4</sup> Metallbörse 1930, S. 1273.

<sup>5</sup> Die meisten Daten entstammen privaten Statistiken; Angaben 1913, 1927—1930 nach *Annuaire Lambert*, Paris 1931, S. 25—28, die nur wenig von ersteren abweichen; Jahrbücher des *Internat. Landwirtschafts-Instituts* in Rom.



### 3. Die chilenische Salpeterindustrie und ihre wichtigsten Arbeitsmethoden. 101

Die Erzeugung 1931 schätze ich (*Waeser*) auf höchsten 1,5 Mill. t; bemerkenswert ist der geringe Rückgang der Einfuhr in USA (1930 = 576980 t, 1931 = 560000 t; vgl. u. und Abschnitt II 10). Vor dem Weltkriege spielten Deutschland (Einfuhr 1912: 812898 t, 1913: 774318 t), die USA (Einfuhr 1913: 572196 t), Belgien (Einfuhr 1913: 327895 t), Frankreich (Einfuhr 1913: 302115 t), Großbritannien (Einfuhr 1913: 146000 t), Holland (Einfuhr 1913: 144990 t) und Ägypten (Einfuhr 1913: 136033 t) als Abnehmer die Hauptrolle. Für 1930 (1929) verzeichnet Chile etwa folgende Ausfuhrziffern: USA usw. 890000 (922000) t, Frankreich 340300 (405000) t, Ägypten 157000 (198500) t, Deutschland<sup>1</sup> und baltische Länder 153000 (282000) t, Holland 104000 (157000) t, Belgien 96000 (144000) t, Großbritannien 49000 (64000) t, verschiedene europäische Länder 221000 (277500) t<sup>2</sup>, Japan und sonstige Staaten 241000 (235000) t. Die durch das Erstarren der Stickstoffindustrie bewirkten Verschiebungen sind offensichtlich. Der Ausbruch des Weltkrieges 1914 traf die chilenische Salpeterindustrie doppelt hart, weil auch der Frachtraum infolge des wachsenden militärischen Bedarfs und des Fortfalls der deutschen Segelschiffe, die bis dahin 45 Proz. der gesamten Transporte<sup>3</sup> bewirkt hatten, zunehmend knapper wurde. Von 160 bis 170 Oficinas waren am 1. Aug. 1914 134 in Betrieb; am 1. Febr. 1915 arbeiteten zwar noch 40, aber die meisten von ihnen waren nur zur Hälfte beansprucht. Die nächsten Jahre waren durch starke Abrufe der USA (1918: 1962553 t), Ansteigen der Seefrachten auf mehr als das 9fache ihrer einstigen Höhe und erhebliches Anziehen der Chilesalpeterpreise (Liverpool von £ 11/1/8 je 1016 kg auf £ 27/—/—; 1929/30: £ 9/5/7) gekennzeichnet. Nach Eintritt des Waffenstillstandes wurde der Schiffsraum zunächst dringend für Lebensmittel-, Waren- und Truppenrücktransporte gebraucht, und außerdem geriet die Nachfrage nach Salpeter recht bald ins Stocken. Die um 3 Neuanlagen vermehrten und in ihrer Gesamtkapazität um etwa 15 Proz. vergrößerten Werke lagen Ende 1918/Anfang 1919 fast sämtlich still (Ausfuhrminimum 1919, Produktionsminimum 1922). Über die Entwicklung in den späteren Jahren hat *Bertram* in den Dünger-Sitzungen beim Preuß. Landwirtschaftsministerium fortlaufend berichtet. An effektiven Lagerbeständen<sup>4</sup> waren in Chile (Europa) Ende 1913: 480129 (374410) t, Ende 1928: 922000 (598500) t, Ende 1929: 1150000 (860500) t, Ende 1930: 1780000 (874000) t und 1931: etwa 3 Mill. t vorhanden. Bei voller Leistung aller Oficinas würden etwa 50000 Personen unmittelbar und weitere 50000 mittelbar Beschäftigung<sup>5</sup> finden. Die im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische<sup>6</sup> Industrie“ verzeichneten Zahlen über die Stickstoffproduktion Chiles (1913: 429700 t, 1929: 502000 t) und noch mehr die Nachweisungen der *British Sulphate of Ammonia Federation* (in t N und Düngerjahren):

	1924/25	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Chilesalpeterproduktion	367500	199600	390000	490000	464000	250000
Chilesalpeterverbrauch	363000	275200	392722	419450	363893	244300
Verbrauch an sonstigem Stickstoff . . . . .	786800	1037500	1249605	1452630	1586904	1377005

beweisen das erschreckende Stagnieren bzw. Sinken des Chilesalpeterabsatzes in einer Zeit, in der es der sonstigen Industrie gelang, eine sehr beträchtliche Steigerung zu erzielen. Der Vergleich fällt noch weit ungünstiger aus, wenn man bis auf die Jahre 1912/13 zurückgeht.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 2 a und II 2 i/k.

<sup>2</sup> Z. B. Spanien 1929: 173000 t.

<sup>3</sup> *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 100.

<sup>4</sup> *Annuaire Lambert*, Paris 1931, S. 25—26; *Wirtschaftl. Mitt. d. Deutsch. Bank u. Disconto-Ges.* 1931, Nr. 1, S. 12; *Chem.-Ztg.* 1932, S. 379.

<sup>5</sup> *Ossa*, a. a. O. S. 1033/67; *Nitrogen Survey I*, S. 12; *Krassa*, *Z. angew. Chem.* 1925, S. 922.

<sup>6</sup> Berlin 1930, S. (144) 155, 157/58.

#### 4. Die Stickstoffindustrie der nordischen Staaten.

Norwegen ist das klassische Land der Lichtbogenverfahren. Ich (*Waeser*) habe die Vorgeschichte und die Entwicklung der *Birkeland-Eyde*-Methode bereits in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>1</sup> näher geschildert und möchte hier nur auf einige neue Beiträge von *F. Haber* und von *H. Pauling* verweisen. In seiner<sup>2</sup> Veröffentlichung „Ein Stickstoff-Jubiläum“ würdigt *Haber* die bahnbrechende Leistung von *Birkeland* und *Eyde* seit 13. Febr. 1903 (erstes norwegisches Patent vom Dezember 1903; DRP. 179882 vom 5. April 1903). Auch aus der verdienstvollen Monographie<sup>3</sup> *Paulings* „Elektrische Luftverbrennung“ geht hervor, daß die Anfänge des nach ihm mitbenannten Verfahrens<sup>4</sup> zwar bis 1901 zurückreichen, daß aber *Birkeland* und *Eyde* der Ruhm gebührt, die erste technisch brauchbare Methode zur direkten fabrikmäßigen Herstellung von Salpetersäure aus Luft entwickelt und mit der am 2. Mai 1905 erfolgten Inbetriebsetzung der Fabrik Notodden glücklich in die Praxis übertragen zu haben. Der Vortrag, den mein (*Waeser*) Lehrer *O. N. Witt* bei Eröffnung des neuen techn.-chem. Instituts der Technischen Hochschule Berlin am 25. Nov. 1905 gehalten hat<sup>5</sup>, bot der Öffentlichkeit zuerst Gelegenheit, die Grundlagen des neuen Verfahrens kennenzulernen. Die Produktion war zunächst klein (1907: 1601 t Norgesalpeter oder 210 t N). Sie stieg später rasch, zumal man dazu überging, auch Natriumnitrit und Ammonnitrat (seit 1910; Tagesleistungsfähigkeit der von *Bühler*<sup>6</sup> erbauten Fabrik 15 t) herzustellen. 1906 wurde der bereits in den Abschnitten II 2c und II 2k erwähnte Vertrag zwischen der *Norsk Hydro-Elektrisk Kvælstofaktieselskab*<sup>7</sup> und der *BASF* als der Beauftragten des deutschen Farbenkonzerns abgeschlossen, um den gemeinsamen Ausbau des neuen Rjukan-Werkes unter Mitbenutzung der *Schönherr-Hessberger*-Öfen der *BASF* in die Wege zu leiten. Das Abkommen wurde 1910/12 gelöst, als alle Schwierigkeiten hinsichtlich der industriellen Ausgestaltung des *Haber-Bosch*-Verfahrens überwunden waren.

Zur Kennzeichnung der außerordentlichen Entwicklung der *Norsk Hydro* genügt es, zu unterstreichen, daß im Mai 1905 1500 kW oder rd. 2000 PS im Dienste der Stickstoffbindung standen, während es Mitte 1930 einschließlich der Dampfkraftstationen nicht weniger als 487100 PS (nach beendigtem Ausbau der Tyin-Zentrale 612000 PS) oder etwa 358500 kW waren. Die Gesamtstickstoffkapazität der *Norsk Hydro* betrug nach *Aubert*<sup>8</sup> im Mittel 33000 Jahrestonnen N, was sehr gut mit der Tatsache übereinstimmt, daß die Bindung von 1 kg Salpetersäure-N nach dem Lichtbogenverfahren 60

<sup>1</sup> S. 99ff., 447ff.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1928, S. 121.

<sup>3</sup> Halle a. d. S. 1929, S. 62.

<sup>4</sup> Zusammenarbeit der Brüder *Harry* und *Guido Pauling*.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1905, S. 699—707.

<sup>6</sup> Chem. Ind. vom 15. April 1911 (Nr. 8).

<sup>7</sup> Die gebräuchliche Abkürzung ist *Norsk Hydro*.

<sup>8</sup> Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481ff.

bis 80 kWh erfordert. Rechnet man mit einem Verbrauch von 13,7 kWh für die Erzeugung von 1 kg synthetischem  $\text{NH}_3$  mittels Elektrolytwasserstoffs, dann sieht man, daß 358500 kW über 200000 t N als Ammoniak entsprechen würden. Nichts charakterisiert den Fortschritt der Stickstoffindustrie besser als dieser Vergleich. Wir wissen nicht, mit welchen Selbstkosten die Wasserkraft-kWh für die *Norsk Hydro* belastet ist, können aber aus den Angaben von *Witt* (s. oben), aus denen ein Vorweltkriegspreis von unter 0,2 Pfg. folgt, und aus Ziffern (0,42 oder 0,57 oder 0,64 Pfg./kWh), die *Hess*<sup>1</sup> für Stromlieferungsverträge bekanntgegeben hat, mit einiger Sicherheit auf höchstens 0,5 Rpfg. je kWh schließen.

Um die Energievorräte besser ausnutzen zu können, wandte die *Norsk Hydro* ihr Interesse nach Beendigung des Weltkrieges der Ammoniaksynthese zu. Wir haben bereits im Abschnitt II 2g von den Arbeiten *Cederbergs* gesprochen, die später mit den Anfängen des *Mont Cenis*-Verfahrens verflochten wurden. Die *Norsk Hydro* entschloß sich nach einiger Zeit dazu, die Versuche abzubrechen<sup>2</sup>, um nicht mit maßgebenden *Haber*-Patenten zu kollidieren. Ende 1926 entschied sie sich dann dafür, eine *Holmboe*-Elektrolyse sowie eine *NEC*-Anlage für eine Tagesleistung von 10 t  $\text{NH}_3$  aufzustellen, die im Februar 1928 in Betrieb gesetzt und deren Kapazität später verdreifacht wurde.

Es mag sein, daß nicht nur die eben genannten Erwägungen, sondern auch die Bestrebungen der *BASF*, sich eine eigene Kraftbasis<sup>3</sup> in Norwegen zu sichern, für die *Norsk Hydro* mit ausschlaggebend waren, die alte Verbindung von 1906/10/12 wieder anzuknüpfen. Die im Frühjahr 1927 begonnenen Verhandlungen zwischen der *Norsk Hydro* und der *IG* führten im Oktober 1927 zu einer Vereinbarung, deren Inhalt bereits im Abschnitt II 2c skizziert wurde (*Norsk Hydro*-Kapital von etwa 16 Mill. \$ auf 21 Mill. \$ erhöht; 20 Mill. \$-Anleihe, November 1927, durch *National City Bank*<sup>4</sup>, New York). Die *Norsk Hydro* benutzt heute in erster Linie das *Haber-Bosch*-Verfahren und daneben die *NEC*-Synthese. Bei der Art des Abkommens zwischen der *IG* und der *Norsk Hydro* läßt die für letztere bekanntgewordene Jahreskapazität von 90000 t N, welche ihr mit der *IG* verbundenes Absatzkontingent bei der deutschen *Stickstoff-Syndikat G. m. b. H.* (Abschnitt II 2i) darstellt, ohne weiteres darauf schließen, daß nicht die gesamten 487100 PS den Zwecken der Ammoniaksynthese bzw. Ammoniakbindung nutzbar gemacht sein können. In der Tat dienen auch weiterhin etwa 130000 kW dem Betrieb von *Birkeland-Eyde*-Öfen; die Wasserelektrolyse nimmt gleichfalls 130000 kW auf<sup>5</sup>.

Wir haben es also im ganzen mit einer wirtschaftlich und technisch so außerordentlich interessanten Kombination von Lichtbogenverfahren, Wasserelektrolyse, Ammoniaksynthese und Düngesalzfabrikation zu tun, daß wir näher auf den von *Aubert*, dem Präsi-

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1929, S. 7.

<sup>2</sup> *Aubert*, Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481ff. (nach einem Vortrag von *Aubert* in Oslo am 30. April 1929).

<sup>3</sup> Bjölvo-Kraftwerk; vgl. *Raestad*, Wasserkr.-Jahrb. 1925/26, München 1926, S. 40.

<sup>4</sup> Vgl. auch Abschnitt II 3.

<sup>5</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1930, Nr. 23, S. 7.

denten der *Norsk Hydro*, vor der „Polytechnischen Gesellschaft“ in Oslo am 30. April 1929 gehaltenen Vortrag<sup>1</sup> eingehen müssen.

Das *NEC*-Ammoniakverfahren ist nur in kleinem Maßstab (Notodden) in Betrieb (Wasserstoff aus *Holmboe*-Zellen von *De Nordiske Fabriker A. S.*, Oslo; Stickstoff nach *Linde*; Vorkatalysator mit 300 bis 400°, Kompressionsdruck rd. 250 at; Synthesetemperaturen von 500 bis 600°; Endprodukt flüssiges Ammoniak). Der Schwerpunkt der Fabrikation liegt im *Rjukan*-Werk (8stöckiges, in Eisenbeton ausgeführtes Elektrolysengebäude; Fläche je Stockwerk 1950 qm; 324 *Pechkranz*-Elektrolyseure der Filterpresstypen mit je 100 Bipolarzellen; Füllung verdünnte KOH-Lauge, vernickelte Eisen- und Nickel-Elektroden, dünne perforierte Nickelplatten als Diaphragmen, von denen rd. 36000 Stück vorhanden sind, die etwa 60000 qm Fläche einnehmen). Die Stundenleistung der Elektrolyse beläuft sich auf ungefähr 19800 cbm Wasserstoff und 9900 cbm Sauerstoff; die

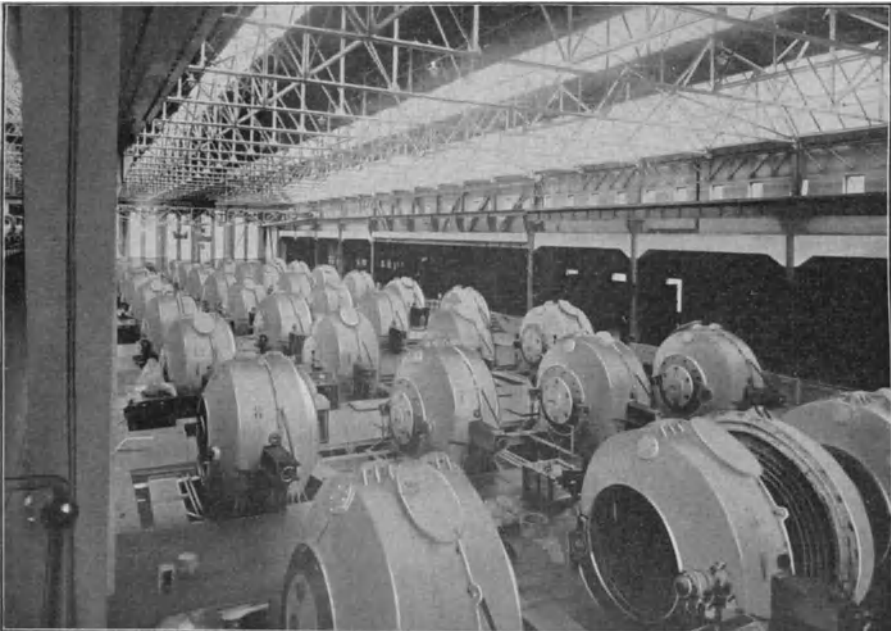


Fig. 16. *Birkeland-Eyde*-Öfen der *Norsk Hydro*.

Wasserdestillationsanlage liefert stündlich 30 cbm Wasser. Die Gase werden über Aktivkieselsäure (Silica-Gel) getrocknet, bis sie auch bei  $-25^{\circ}$  kein Kondensat mehr ausscheiden; die Kontrolle erfolgt völlig automatisch und die Regenerierung der erschöpften  $\text{SiO}_2$  mittels elektrisch erhitzter Luft. Zwei Leitungen aus nahtlosen Stahlrohren führen den Wasserstoff dem *Rjukan*-Werk zu; ein weiterer Strang nimmt den Sauerstoff auf (Kompressoren mit 5000 Umdrehungen/Min.; Entfernung nahezu 5 km; Rohrdurchmesser 35,5 mm).

In *Rjukan* stehen vier *Linde*-Einheiten (Stundenleistung  $4 \times 2830 = 11320$  cbm Stickstoff). Ihre je nach Windrichtung benutzten zwei Ansaugleitungen (keine Stickoxyde!) sind je etwa 2 km lang und haben rd. 1 m Durchmesser. Der Synthese dienen u. a. 6 Fünf-Stufen-Kompressoren der *Berliner Maschinenbau AG. vorm. L. Schwartz-*

<sup>1</sup> Veröffentlicht in *Aftenposten* 1. Mai 1929; hier zitiert nach dem Abdruck in *Chem. metallurg. Engin.* 1929, S. 481 ff.

*kopff*<sup>1</sup>, Berlin, 3 Sechs-Stufen-Kompressoren der *Gebr. Sulzer AG.*<sup>2</sup>, Ludwigshafen a. Rh., sowie 7 Katalysator-Einheiten<sup>3</sup>.

Der Hauptteil des Rjukan-Ammoniaks wird an der Küste in der Neuanlage Herøen, unweit des Seehafens Porsgrund, weiter verarbeitet (50000 Jahrestonnen Ammoniak; 45 Tankwagen). In Herøen steht ein Vorratsbehälter für 450 cbm flüssiges Ammoniak; es sind ferner 25 Oxydationselemente aus Aluminium und rostfreiem Stahl vorhanden, die das mittels Elektrolytsauerstoff angereicherte Ammoniak-Luft-Gemisch (1 : 10) über 220 kg Platin bei 600 bis 700° verbrennen. Die Arbeitsweise unterscheidet sich sowohl etwas von derjenigen *Ostwalds* als auch vom System *Bamag*. Die Hitze der nitrosen



Fig. 17. Werk Rjukan der *Norsk Hydro*.

Gase wird in üblicher Weise in Dampfkesseln ausgenutzt. Die Absorption erfolgt zum größten Teil in einer mächtigen Batterie von Granittürmen; die Restgase werden von mit Sodalösung berieselten Eisentürmen aufgenommen. Als Hauptprodukt wird Calciumnitrat durch Lösen von Kalkstein in Salpetersäure, Eindampfen und Krystallisieren auf Drehtrommeln erzeugt. Der Norgesalpeter mit 13 Proz. N entspricht in seiner Zusammensetzung angenähert der Formel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ <sup>4</sup>. Er ist kein basischer Sal-

<sup>1</sup> Mit direktem elektrischen Antrieb von je 1400 PS für eine Stundenleistung von je 4000 cbm; Arbeitsdruck 250 at.

<sup>2</sup> Mit direktem elektrischen Antrieb von je 2450 PS für eine Stundenleistung von je 6500 cbm; Arbeitsdruck 250 at.

<sup>3</sup> Deutsche Ausführung; Gewicht je Kontaktröhre 82 t, Spezialstahl von 127 mm Wandstärke.

<sup>4</sup> Berechneter N-Gehalt 12,84 Proz.

peter<sup>1</sup>, wie in der Literatur oft irrtümlicherweise angegeben wird. Ein anderer Teil der rohen Calciumnitratlösung wird von Graphitresten und sonstigen Verunreinigungen durch Abfiltrieren befreit und dann in Spritzkammern von etwa 24,5 m Höhe und 20 m Breite gekörnt (Korndurchmesser 1,5 mm). Ergiebige Kalkbrüche sind nur etwa 4,8 km von Herøen entfernt (Kapazität 1600 t/Tag). Die Kraftstation Herøen (11000 PS) erzeugt Energie aus Kohle, da der Abdampf der Turbinen (38 at Druck) zum Eindampfen und Trocknen gebraucht wird (große Erweiterungsmöglichkeiten). Ein Pier von etwa 730 m Länge gestattet das Anlegen von Seefahrzeugen mit 9 m Tiefgang (Ladegeschwindigkeit 530 t je Stunde; Speicher für 150000 t Düngesalze). Die Mischdüngerfabrik Herøen (40000 PS) soll nach Vollausbau — u. a. Elektroöfen für Phosphorgewinnung — 200000 t Phosphorstickstoff- und Phosphor-Stickstoff-Kali-Dünger herstellen (norwegische Produktion an Kaliumsalpeter, calnitre, 1927/28 = 311 t, 1928/29 = 5107 t). Zur Zeit fabriziert die *Norsk Hydro*<sup>2</sup> Norgesalpeter (13 Proz. N), Kalksalpeter<sup>3</sup> *IG* (15,5 Proz. N), Kalkammonsalpeter (20,5 Proz. N), Nitammonkalk (15,5 Proz. N), Natriumnitrat, Natriumnitrit, Ammoniumnitrat, flüssiges wasserfreies Ammoniak, Ammoniakwasser, konzentrierte sowie verdünnte Salpetersäure und Mischdünger (s. oben). Die schlechte Marktlage bedingte 1932 starke Betriebseinschränkungen<sup>4</sup>.

Hinter der Bedeutung der *Norsk Hydro* treten die sonstigen Stickstoffinteressen Norwegens völlig zurück. Erwähnenswert ist die Kalkstickstofffabrik Odda, die 1908 von der *North Western Cyanamide Co. Ltd.*, London, gegründet wurde (System *Frank-Caro*; Leistungsfähigkeit 1913: 52000 t; 1915: 50000 PS). Unter Fühlungnahme mit der (schwedischen) *Alby United Carbide Factories Ltd.* entstand 1913 die *Nitrogen Products and Carbide Co. Ltd.*, London. Das Werk Odda ging bei der 1921 erfolgten Liquidation in norwegischen Besitz über (*A/S Tyssefaldene-Odda Smelteverk A/S* in Hardanger). Der Bau einer zweiten Kalkstickstoffanlage — *A. S. Bjølvefossen*, Indre Aalvik (Hardanger) — begann 1915. Das Bjølvo-Kraftwerk, das wir schon oben erwähnten, sollte 36000 bis 43000 PS liefern. In 4 *Carlson*-Öfen sollten etwa 36000 t Kalkstickstoff und als Nebenprodukt 6000 t Ammoniumsulfat hergestellt werden. Die Fabrik ging zwar 1918 in Betrieb, ist aber niemals regelrecht im Gange gewesen. — Über die internationale Verflechtung der norwegischen Stickstoffindustrie vgl. Abschnitt II 2k.

Die wesentlichsten statistischen Zahlen sind außer in amtlichen Veröffentlichungen und zusammenfassenden Arbeiten in den Jahrbüchern des *Internat. Landwirtschafts-Institutes* in Rom, den *Annuaire Lambert* und auch im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“ enthalten. Produziert<sup>5</sup> sind in den Fiskaljahren 1926/27, 1927/28, 1928/29: 159120 — 173337 — 148237 t Kalksalpeter, 29921 — 37815 — 26724 t Natriumnitrat, 3726 — 2317 — 663 t Natriumnitrit, 10230 — 13823 — 18030 t Ammonnitrat und 7933 — 9092 — 10755 t Salpetersäure. Für das Kalenderjahr 1930 gibt das *Annuaire Lambert*<sup>6</sup> 152000 t Kalksalpeter (1929/30 = 274000 t, Export = 250000 t,

<sup>1</sup> Die *Norsk Hydro* hat nie basischen Kalksalpeter gewonnen.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 2023.

<sup>3</sup> 1928/29 wurden 141700 t Norgesalpeter (13 Proz. N) und 6500 t Kalksalpeter *IG* (15,5 Proz. N) hergestellt: Jahrbuch 1929/30 des *Internat. Landw. Instit.*, S. 571.

<sup>4</sup> Chem. Fabrik 1932, S. 72; Metallbörse 1932, S. 266; Chem.-Ztg. 1932, S. 284, 415.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 780; Chem. Ind. 1931, S. 905.

<sup>6</sup> Paris 1931, S. 29, 35.

Eigenverbrauch 22208 t und 1928/29: 2800 t Kalkammonsalpeter) und 23000 t Kalkstickstoff an. 1912/13 wurden 73214 t Kalksalpeter und 1913: 22110 t Kalkstickstoff gewonnen. Die Ausfuhr<sup>1</sup> betrug (1930) 1931: (366639) 291 703 t Kalksalpeter, (48509) 14494 t Kalkstickstoff, (6536) 2646 t konz. Salpetersäure, (23460) 23893 t Carbid<sup>2</sup>, (47) — t Natriumnitrit, (2855) 18657 t Natriumnitrat und (4622) 2330 t Ammonnitrat. Eingeführt wurden (1930) 1931: (108) 135 t wasserfreies NH<sub>3</sub> und Salmiakgeist. Nach *Matignon*<sup>3</sup> hat die *Norsk Hydro* 1929: 146000 t Kalksalpeter, 29000 t Natriumnitrat und 300 t Ammonnitrat erzeugt. Norwegen nutzt augenblicklich für Zwecke der Stickstoffbindung jährlich 360000 PS aus<sup>4</sup>.

Schweden spielt weder als Hersteller noch als Verbraucher eine erhebliche Rolle. Wir erwähnten bereits den Zusammenhang zwischen der norwegischen Kalkstickstofffabrik Odda und der *Alby United Carbide Factories Ltd.*, die, wenn wir so wollen, aus der *Alby Carbidfabriks A. B.* hervorgegangen ist. Alby ist seit Sommer 1912 in Betrieb. Die Kalkstickstoffkapazität (*Frank-Caro*-Verfahren) beträgt etwa 15000 bis 16000 Jahrestonnen (= 3000 bis 3500 t N). Die Anlage gehört seit 1918 der *Stockholms Superfosfat A. B.*<sup>5</sup>. Diese hatte schon im Oktober 1912 die Carbid- und Anfang 1913 die Kalkstickstofffabrikation in ihrem *Ljungawerk* aufgenommen (*Carlson*-Öfen), dessen Leistungsfähigkeit die gleiche war wie die in Alby. Ljunga ist 1927/28 z. T. auf Ammoniakherzeugung nach *Fausser* umgestellt worden; der Wasserstoff wird elektrolytisch gewonnen; die Tageskapazität dürfte etwa 15 t N betragen (Ammonsulfat, Salpetersäure, Ammonsulfatnitrat = Ljunga-Salpeter<sup>6</sup> mit etwa 26 Proz. N). Nach *Chem.-Ztg.* 1932, S. 263, fielen 1930 in den 37 Gasanstalten Schwedens 3599 t Ammoniak an.

Nachdem ein Versuchsbetrieb 1912 die prinzipielle Brauchbarkeit der unter Leitung von *Thorssell* ausgearbeiteten Cyanidsynthese ergeben hatte, wurde 1912 die *A. B. Kväveindustri*, (in Bohus bei) Göteborg, begründet, um das Verfahren industriell auszuwerten und nicht nur Cyanide, sondern auch Ammoniumsulfate usw. auf den Markt zu bringen. Die Gesellschaft ist im Juni 1922 in Liquidation getreten, ohne ihr Ziel erreicht zu haben. Es ist dann später zu gewissen Vereinbarungen<sup>7</sup> mit der *Wintershall AG.* gekommen, doch gewinnt die von *Wintershall* gemeinsam mit der *Klöckner-Werke AG.* betriebene *Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke*, Rauxel, wie wir sahen, ihr Ammoniak nicht nach der Cyanidmethode, sondern mittels des *Claude*-Prozesses. 1915 hat sich in Stockholm ferner die *A. B. Cyanid* gebildet, welche in der 1916 entstandenen *A. B. Trollhättans Cyanidverk* aufging, um die Cyanidsynthese nach *Lindblad* unter Benutzung von elektrischer Energie der Trollhättan-Fälle zu verwirklichen. Soweit ich (*Waeser*) unter-

<sup>1</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 262; 1932, S. 280/82.

<sup>2</sup> *Chem.-Ztg.* 1931, S. 275; *Chem. Ind.* 1931, S. 731.

<sup>3</sup> *Chim. et Ind.* 1931, S. 275 ff.; betr. 1931 vgl. auch Notiz in *Metallbörse* 1931, S. 1856.

<sup>4</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 1089.

<sup>5</sup> Vgl. *Chem. Ind.* 1932, S. 291.

<sup>6</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 1147; *Chem. Fabrik* 1932, S. 120.

<sup>7</sup> Vgl. z. B. *Dtsch. Bergw.-Ztg.* vom 3. Sept. 1930, S. 7.

richtet bin, ist auch hier der Enderfolg ausgeblieben. Die sonst noch erörterten Stickstoffprojekte sind bisher nicht in die Praxis übertragen worden.

Nach den bei Besprechung der norwegischen Industrie erwähnten Quellen sowie nach Chem. Ind. 1931, S. 153/54, 211, 1146ff.; 1932, S. 103, 157, 200, hat Schweden 1929 (1930) insgesamt 5715,15 bzw. 6153,66 t synthetischen Düng-N gewonnen (ferner 525,4 bzw. 655,4 t Ammoniakwasser von 25 Proz.; 4605,2 bzw. 4643,4 t Nebenproduktammonsulfat, 1427,7 bzw. 1513,3 t Salpetersäure, Basis 100 Proz., und 31344,6 bzw. 32233,4 t Carbid). Die Kalkstickstoffherzeugung (1913 = 18352 t) belief sich (1929) 1930 auf (16000) 15300 t. Eingeführt wurden (1930) 1931 (37519) 26777 t Chilesalpeter, (29835) 27103 t Kalksalpeter, (1930) 850 t Ammonsulfat und (1929) 882 t Ammonitrat). Ausgeführt wurden 1929: 407 t Kalkstickstoff.

Dänemark<sup>1</sup> hat nur als Abnehmer Bedeutung. Eingeführt wurden 1930 bzw. 1931: 1522 bzw. 1709 t Kalisalpeter, 80 bzw. 44 t Natronsalpeter, 7292 bzw. 3842 t Nitrophoska, 131772 bzw. 59294 t Kalksalpeter (davon aus Norwegen 100828 bzw. 44760 t), 1432 bzw. 826 t Kalkstickstoff, 46691 bzw. 25539 t Chilesalpeter und 37915 bzw. 45204 t Ammonsulfat (davon 1930: 29203 bzw. 1931, 41030 t aus Deutschland). In den Gasanstalten fielen 1929 rd. 1023 t Ammoniak an.

In Island ist es bisher zur Verwirklichung von Stickstoffprojekten nicht gekommen.

### 5. Die Stickstoffindustrie Frankreichs, Belgiens und der Niederlande.

Im Gegensatz zu Deutschland ist für Frankreich die Vielzahl kleiner und mittlerer Stickstoffwerke charakteristisch. Auch aus Gründen der militärischen Landesverteidigung sah man die Dezentralisation nicht ungern; unter dem Druck des internationalen Wettbewerbs auf den Stickstoffmärkten wurde jedoch die mangelnde Rentabilität mancher Kleinanlage offenbar. Ich (*Waeser*) wenigstens bin geneigt, gewisse Ausführungen von *Hanicotte* im *Cercle Agricole d'Arras* und von *Pawlowski* in diesem Sinne zu deuten<sup>2</sup>.

Vor Ausbruch des Weltkrieges war die Kalkstickstoffindustrie (seit 1907/08) nur durch die *Soc. des Produits Azotés* in Notre-Dame de Briançon (Savoyen) vertreten (1913 = 12446 t oder 2500 t N; System *Frank-Caro*). In La Roche de Rame arbeitete eine kleine *Pauling*-Lichtbogenanlage der Gesellschaft *Nitrogène* (Jahreskapazität: 250 t N). Die 1912 in St. Jean de Maurienne begonnenen Großversuche, welche auf Durchführung des *Serpekschen* Aluminiumnitridverfahrens abzielten, führten nicht zu durchschlagenden Erfolgen. 40000 t Ammonsulfat wurden auf Kokereien, 22500 t in Gasanstalten und 12500 t aus Abwässern, Fäkalien usw. gewonnen (zusammen 75000 t). Eingeführt wurden 1913 302115 t Chilesalpeter, 22130 t Ammonsulfat und 5894 t Kalksalpeter.

Als im wesentlichen benutzte Originalunterlagen nenne ich (*Waeser*) insbesondere die von *Matignon*, *Lambert*, *Lucas* und *Rabaté* verfaßten<sup>3</sup> Abschnitte im Sammelwerk „1914—1924, Dix ans d'efforts scientifiques, industriels et coloniaux“, das *Annuaire Lambert*, Mitteilungen der *Claude*-Gruppe,

<sup>1</sup> Quellen wie oben und Chem. Ind. 1931, S. 189; 1932, S. 225; Chem.-Ztg. 1931, S. 276, 688; über Preise vgl. auch Abschnitt II 2 k.

<sup>2</sup> *Waeser*, Ammoniaksynthese, Ferngasfrage und Alkoholerzeugung, Metallbörse 1929, S. 2189/90.

<sup>3</sup> A. a. O. S. 396, 1238, 1243, 1251.



die Arbeiten von *Berr*<sup>1</sup>, *Lucas*<sup>2</sup> u. a.<sup>3</sup>, die Werke von *Hackspill*<sup>4</sup>, *Pascal*<sup>5</sup> bzw.<sup>6</sup> *Maugé*, das „International Yearbook<sup>7</sup> of Agricultural Statistics 1929/30“ sowie die Angaben von *L'Heure*, *Donon* und *Falcoz*. Die „Fortschrittsberichte“, die ich seit 1913 in der Chem.-Ztg. veröffentlichte<sup>8</sup>, habe ich nur insoweit angezogen, als sie von *Schönfelder*<sup>9</sup> und *Müller*<sup>10</sup> zitiert worden sind; einige wichtige Daten entstammen Beiträgen von *Bueb* und *Warmbold* für den Enquete-Bericht<sup>11</sup>.

Die *Norsk Hydro*, deren Finanzinteressen durch die *Société Norvégienne de l'Azote et de Forces Hydroélectriques*<sup>12</sup> ohnehin mit Frankreich verknüpft waren, hat 1917 u. a. das Recht erworben, die Soulom-Wasserkräfte im Pyrenäengebiet zur Anlage einer Luftsalpetersäurefabrik (*Birkeland-Eyde*) zu verwerten. Das auf Grund dieser Konzession errichtete Werk Pierrefitte-Nestalas hatte eine Jahreskapazität von 1000 t N (Kalksalpeter, Salpetersäure), die 1926 noch voll ausgenutzt wurde<sup>13</sup>. Inzwischen ist die Umstellung auf Wasserelektrolyse bzw. die *Casale*-Ammoniaksynthese erfolgt (Kapazität 10000 t NH<sub>3</sub>, u. a. in Form von 30000 Jahrestonnen Kalksalpeter). Das Lichtbogenverfahren (*Pauling*) ist seitdem mit höchstens 250 t N/Jahr auf La Roche de Rame beschränkt, wo die Tochtergesellschaft *Nitrogène*<sup>14</sup> der *Azote Français* im übrigen Kalkstickstoff herstellt. Eine zweite Tochtergesellschaft, die *Carbonnages et Electricité du Sud-Est*, soll in Briançon Kalksalpeter produzieren.

Die Kalkstickstoffindustrie<sup>15</sup> hat sich überhaupt als weit entwicklungs-fähiger gezeigt. In ihrer sehr guten Übersicht in Ind. Engin. Chem. 1927, S. 198, nennen *Ernst* und *Sherman* die Anlagen Bellegard (Jahreskapazität 5000 t N), Lannemezan (15000), Marignac (6000), Brignoud (6000), Modane (4000), Sisteron (5000), Carmaux (8000) und Notre de Briançon (4500), doch haben die letzteren drei schon 1926 nicht mehr produziert. Es ist schwer, sich ein klares Bild über diejenigen Werke<sup>16</sup> zu verschaffen, welche heute Kalkstickstoff erzeugen, weil einige der vorstehend aufgezählten stillgesetzt oder umgestellt wurden oder nur Carbid gewinnen oder überwiegend elek-

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**. Nr. 6 (Juni 1930), S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1629ff.

<sup>2</sup> Chim. et Ind. 1930 (Dez.), S. 1472—1476, 1931, S. 1221 ff., und Annuaire *Lambert*, Paris 1931, S. 7 ff.

<sup>3</sup> Z. B.: Chim. et Ind. 1930, S. 987; Usine vom 16. Jan. 1931; Metallbörse 1931, S. 202.

<sup>4</sup> L'Azote, Paris 1922.

<sup>5</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925 (Neuaufgabe 1930).

<sup>6</sup> Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929.

<sup>7</sup> Internat. Landwirtsch. Institut, Rom 1930 usw.

<sup>8</sup> Besonders „1921—1923“ in Chem.-Ztg. 1924, S. 821 ff. und „1924—1926“ in Chem.-Ztg. vom 22. Juni 1927, Fortschrittsheft Nr. 2, S. 33 ff.; vgl. auch *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924.

<sup>9</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1925, S. 387 ff.

<sup>10</sup> *Ullmann*, Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (Berlin 1928), S. 364 ff.

<sup>11</sup> Die deutsche chemische Industrie, Berlin 1930, S. 136 ff.

<sup>12</sup> Vgl. z. V. Chem. Ind. 1931, S. 1221.

<sup>13</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 198.

<sup>14</sup> Chem. Ind. 1931, S. 731; Chem.-Ztg. 1931, S. 719.

<sup>15</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 555, 780.

<sup>16</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 738.

trische Energie abgeben oder lediglich in dem Umfang arbeiten, wie sie Spitzenstrom erhalten. Die Hauptrolle spielt die *Soc. Pyrénéenne d'Electrochimie* bzw. die *Société des Produits Azotés* mit den Werken Bellegarde (Kapazität 24000 Jahrestonnen Kalkstickstoff) und Lannemezan (60000 t)<sup>1</sup>; an der genannten Gesellschaft sind die Gruppen *Bozel-Malétra* sowie *Péchiney*<sup>2</sup> beteiligt; Lannemezan hat 1929 nur etwa 20000 t Kalkstickstoff hergestellt. Auch die Anlage Marignac der *Comp. d'Electricité Industrielle* hat ihre Kapazität von 30000 Jahrestonnen Kalkstickstoff 1929 höchstens zu einem Drittel erreicht, und es besteht dem Vernehmen nach die Absicht, die Produktion zugunsten des Verkaufs von elektrischer Energie mehr und mehr einzuschränken. Die Fabrik Brignoud (30000 Jahrestonnen Kalkstickstoff) der *Société des Usines Fredet* gehört heute als *Société électro-chimique de Brignoud* zum Konzern der *Etablissements Kuhlmann*; sie hat 1929 rd. 11500 t Kalkstickstoff gewonnen. Die *Soc. de Saint-Gobain* hat 1929 in ihrem Werk Modane 6000 t Kalkstickstoff erzeugt (Kapazität 15000 t). Die Gesamtkapazität der vorstehenden Gesellschaften beträgt 159000 t Kalkstickstoff. Produziert<sup>3</sup> wurden 1913 bzw. (1929) 1930: 12446 bzw. (64000) 69700 t; die Einfuhr erreichte 1913: 5000 t, 1929: 13675 t und 1930: 19013 t; die Ausfuhr (z. B. 1930 = 1243 t) ist unbedeutend; der Verbrauch betrug 1913: 16646 t und (1929) 1930: (70000) 56000 t. Es ist außerordentlich interessant, daß in Frankreich einige neue Kalkstickstoffwerke fertiggestellt wurden. Die *Société des Mines de Lens* begann 1929 mit der Errichtung einer (Carbid- und) Kalkstickstofffabrik in Wingles, um den Spitzenstrom ihrer elektrischen Zentrale aufzunehmen (Kapazität etwa 40000 Jahrestonnen). Eine ähnliche Anlage ist Ende 1930 in Langerbrugge (Belgien; s. unten) am Kanal Gent-Terneuzen in Betrieb genommen worden, und die *Forges et Aciéries du Nord et de Lorraine* haben eine dritte in Uckange an der Mosel erbaut, welche den Überschußstrom der dortigen Hütte verwerten soll (vgl. dazu *Grossmann* und *Weicksel*<sup>4</sup>, *Caro*<sup>5</sup>, das Beispiel der *Elektrochemische G. m. b. H.*, Hirschfelde i. Sa., und den Vortrag von *Berr*<sup>6</sup> vom 26. Mai 1930).

Das Ammonsulfatausbringen der bei ihrer geographischen Lage von den militärischen Operationen des Weltkrieges naturgemäß sehr hart betroffenen Kokereien konnte nach Kriegsende rasch gesteigert werden (1913: 40000 t, 1928: 102000 t, 1930: 104000 t). Auf die Gasanstalten entfielen 1913: 22500 t, 1928: 27000 t und 1930: 30000 t Ammonsulfat. Weitere 500 (800) bzw. 5500 (4000) t entstammten 1930 (1929) der Verarbeitung von Ölschiefern bzw. von Abwässern, Fäkalien usw.

Den nachhaltigsten Einfluß hat jedoch auch in Frankreich die Ammoniak-synthese ausgeübt. Das Verdienst, sich schon frühzeitig dafür eingesetzt

<sup>1</sup> Dazu die Anlage Martigny (Schweiz); vgl. Chem.-Ztg. 1930, S. 312; Chim. et Ind. 1931, S. 753; Chem.-Ztg. 1931, S. 780.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1096.

<sup>3</sup> Vgl. Chem. Ind. 1932, S. 147/148.

<sup>4</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 129—130.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1927, S. 182.

<sup>6</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6 (Juni 1930), S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1685.

zu haben<sup>1</sup>, gebührt *Georges Claude*, der auch als der Erfinder eines seit 1900 entwickelten, bewährten Verfahrens zur Herstellung und Rektifikation von flüssiger Luft weltbekannt ist. *Claude* hat am 3. März 1930 im *Hofmann-Hause* in Berlin einen zusammenfassenden Vortrag<sup>2</sup> gehalten, dem zu entnehmen ist, daß er 1917 teils durch die in Deutschland erzielten Erfolge, teils durch seine Versuche<sup>3</sup> auf dem Gebiete der Wasserstoffherstellung veranlaßt wurde, sich eingehender mit der Frage der Ammoniaksynthese bei Hyperdrucken zu beschäftigen. Schwierigkeiten machte insbesondere die Ableitung der Reaktionswärme. *C. Müller*<sup>4</sup> führt in der 2. Auflage von *Ullmanns Enzyklopädie* dazu aus, daß *Claude* seine Versuche mit Drucken von ungefähr 1000 at etwa 1917 begann [C.r. Acad. Sciences., Paris 169 (1919), 649], daß es aber 3 Jahre dauerte — in der Zwischenzeit hatte *Claude*, infolge der französischen Besetzung der Rheinpfalz, Gelegenheit, das Oppauer Werk eingehend zu besichtigen —, bis die Versuchsanlage in Montereau 100 l Ammoniak am Tage herstellen konnte. Die ersten Arbeiten<sup>5</sup> *Claudes* über die Ammoniaksynthese wurden 1917 im Boulogner Laboratorium der *L'Air Liquide*<sup>6</sup> (*Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude*), Paris, ausgeführt und dann in Montereau (Seine-et-Marne) fortgesetzt. Die dortige Fabrik war seitens der *Air Liquide* während des Weltkrieges erbaut worden; es wurde Chlor durch Elektrolyse einer Lösung von Salz aus Meersalinen gewonnen, so daß abfallender Kathodenwasserstoff ohnehin zur Verfügung stand. Im Juni 1919 wurde die *Société<sup>7</sup> Chimique de la Grande Paroisse* [*Azote et Produits Chimiques*] in Paris gegründet um die Versuchsarbeiten zu beenden, den Prozeß betriebsmäßig durchzubilden und seine industrielle Anwendung in die Wege zu leiten<sup>8</sup>. Am Kapital (14 Mill. frz. Fr.) waren die *Air Liquide* bzw. ihre Tochtergründung, die 1922/23 wieder aufgelöste Studiengesellschaft *Société Centrale des Industries de l'Air Liquide et de l'Azote* und die *Société de Saint-Gobain*, je zur Hälfte beteiligt. Die ersten Kontaktrohre, mit denen *Claude* arbeitete, hatten einen Nutzinhalt von 45 ccm; aus ihnen entwickelten sich solche von 180, 650 und 1400 ccm; mit 3700 ccm näherte er sich bereits einer Größe, die halbindustrielle Verwendung gestattete. Die Tagesleistung von Rohren mit 14000 ccm Innenraum bezifferte sich bereits nach Tonnen. Der erste Hyperkompressor für 5 t NH<sub>3</sub>/Tag lief 1920. Der Betrieb Montereau, der noch heute im wesentlichen als Versuchsfabrik<sup>9</sup>

<sup>1</sup> Vgl. auch *Patart*, Referat Z. angew. Chem. 1931, S. 854/55.

<sup>2</sup> Sonderdruck S. 12/13 und eigene Notizen; in Z. angew. Chem. 1930, S. 419, fehlen einige Stellen.

<sup>3</sup> (*Waeser*;) Diese Arbeiten datieren von 1903 und sind bereits oben bei Besprechung der Entwicklung der Wasserstoffherstellung aus Kokereigas in Deutschland gewürdigt worden.

<sup>4</sup> A. a. O. Bd. I (Berlin 1928), S. 376, und *Bueb-Warmbold*, Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, S. 151.

<sup>5</sup> *Hackspill*, L'Azote, Paris 1922, Anhang S. 8—9.

<sup>6</sup> Abgekürzt: *Air Liquide*; Kapital 88 Mill. frz. Fr.

<sup>7</sup> Abgekürzt: *Grande Paroisse*; heutiges Kapital 42 Mill. frz. Fr.

<sup>8</sup> *Rabaté* nannte im Sammelwerk „1924—1924 Dix Ans d'Efforts etc.“, S. 1253, 1923/24 als Betriebsbeginn und gibt für 1924/25 die monatliche Kapazität zu 20 t N bzw. eine monatliche Leistung in gleicher Höhe an.

<sup>9</sup> *Rabaté*, im Sammelwerk „1914—1924 Dix Ans d'Efforts etc.“, S. 1253.

dient, soll gegenwärtig eine installierte Kapazität von 5 t NH<sub>3</sub> haben. Im Verfolg der *Claudeschen* Arbeiten über die wirtschaftlichste Art der Wasserstoffherstellung verwendet man in Montereau Kokswassergas als Rohstoff<sup>1</sup>. Die *Comp. des Mines de Béthune*<sup>2</sup> ging erstmalig zur Zerlegung von Koksofengas über, welche *Claude* lange vorgeschwebt hatte. Nach *Matignon* hat das Werk Bully Grenay (Pas-de-Calais) der letzteren Gesellschaft bereits Anfang 1922 regelrecht gearbeitet (3 bis 3,5 t NH<sub>3</sub>/Tag), nach *Rabaté* ist es dagegen erst zu Beginn des Jahres 1925 in Betrieb gekommen<sup>3</sup> (vorgesehene Monatsleistung 1924—1925: 500 t N; wirkliche Produktion: 240 t N). Gemäß der seitens der *Claude*-Gruppe veröffentlichten Daten (verglichen nach *Chim. et Ind.* 1931, S. 753) bestehen in Frankreich folgende *Claude*-Anlagen:

Werk	Firma	Kapazität in t NH <sub>3</sub> /Tag		Wasserstoff- quelle	Kenn- Nr. <sup>4</sup>
		vor- handen	1930/31 im Bau		
Montereau	<i>Soc. Chim. de la Grande Paroisse</i>	5	—	Wassergas	1
Rouen	<i>desgl.</i>	—	50	Koksofengas	2
Bully Grenay	<i>Comp. des Mines de Béthune</i>	45	25	„	3
Saint-Étienne	<i>Soc. des Houillères de Saint-Étienne</i>	5	—	„	4
Decazeville	<i>Soc. de Commentry-Fourchambault et Decazeville</i>	5	10	„	5
Waziers	<i>Soc. L'Ammoniaque Synthétique</i> <sup>5</sup>	35	25	„	6
Liévin	<i>Soc. L'Ammonique de Liévin</i>	—	50	„	7

Die ersten Betriebe nach System *Casale* produzieren in Frankreich seit 1926/27. Die *Casale*-Gruppe nennt als arbeitend:

Werk	Firma	Kapazität in t NH <sub>3</sub> /Tag		Kenn- Nr. <sup>4</sup>
		vorhanden	1930/31 im Bau	
St. Auban	<i>Comp. d'Alais, Froges et Camargue</i>	12	—	8
Hénin-Liétard	<i>Soc. des Mines de Dourges</i>	15	—	9
Pont-à-Vendin	<i>Soc. des Mines de Lens [Ammonia]</i>	30	—	10
Drocourt-Vicoigne	<i>Comp. des Mines de Vicoigne. Noeux et Drocourt</i> <sup>6</sup>	15	—	11
Anzin	<i>Comp. de Produits Chim. Anzin-Kuhlmann</i>	32	—	12
Carling	<i>Soc. Houillère de Sarre-et-Moselle</i>	16	—	13
Soulom	<i>Soc. des Phosphates Tunisiens et des Engrais et Produits Chimiques</i>	48	—	14
Toulouse	<i>L'Office National Industriel de l'Azote</i>	180	—	15
Choques [Marles]	<i>Soc. Marles-Kuhlmann</i>	24	—	16
Firminy	<i>Soc. des Prod. Chim. de Roche-la-Molière</i>	24	—	17

<sup>1</sup> *Claude*, Génie civ. **80**, 501.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Chem. Ind.* 1932, S. 180.

<sup>3</sup> „1914—1924 Dix Ans d'Efforts etc.“, S. 408, 1253.

<sup>4</sup> Diese Nummern beziehen sich auf den weiter unten folgenden Text.

<sup>5</sup> Gründung (1927) der *Comp. des Mines d'Aniche* und der *Grande Paroisse*. Metallbörse 1931, S. 180, 1139, berichtet von Konzentrationen innerhalb des *Air Liquide*-Konzerns (u. a. Vollfusion mit der *Soc. L'Ammoniaque Synthétique*); allgemein vgl. *Chem. Ind.* 1931, S. 685.

<sup>6</sup> Quotenübertragung: Metallbörse 1932, S. 1010.

Das System der *Nitrogen Engineering Corporation (NEC)* ist vertreten in:

Werk	Firma	Kapazität in t NH <sub>3</sub> /Tag		Kenn- Nr. <sup>1</sup>
		vorhanden	1930/31 im Bau	
LaMadeleine [Lille]	<i>Etablissem. Kuhlmann</i> <sup>2</sup>	25	—	18
Courrières	<i>Etablissem. Kuhlmann</i>	—	25	19
Tilleur	<i>Soc. des Engrais et Produits Chim. de la Meuse</i> <sup>3</sup>	—	25	20

*Fausser*-Anlagen fehlen der französischen Stickstoffindustrie. Die *Mont Cenis*-Anlage der *Soc. des Mines de Lens* (16000 t N/Jahr; Chem. Fabr. 1932, S. 127) benutzt Koks-

ofengas als Ausgangsgas. Von den Werken 8—17 arbeiten St. Auban (Kenn-Nr. 8: Abfallwasserstoff der Chloralkalielektrolyse; Versuchs- und Vorführungsanlage), Soulom (Kenn-Nr. 14: Elektrolyse) und Toulouse (Kenn-Nr. 15: Wassergas) nicht mit Kokereigas. Die französischen *NEC*-Betriebe erzeugen ihren Wasserstoff dem Vernehmen nach teils aus Wasser-

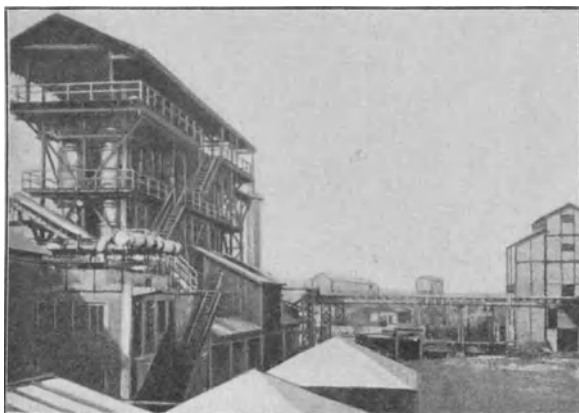


Fig. 18. *Toniolo*-Absorptionstürme einer nordfranzösischen Anlage der *Etablissem. Kuhlmann* (Lille-La Madeleine).

gas, teils aus Koksofengas durch Kracken. Die wirklich erzeugten Stickstoffmengen bleiben hinter den angegebenen Kapazitäten teilweise bedeutend zurück (*Grossmann-Weicksel*<sup>4</sup> nach *Annuaire Lambert* 1929). *Lucas* rechnet im *Annuaire Lambert* (1931) bzw. in *Chim. et Ind.* 1931, S. 1221 ff. mit einer Kapazität von 400000 t synthetischem Ammonsulfat für 1930 (123000 nach *Claude*, 117000 nach *Casale*, 160000 t in Toulouse) und gibt die französische Gesamtproduktion (1929) 1930 zu (75750) 97810 t N an, während der Verbrauch (178400) 148595 t N beträgt<sup>5</sup>.

Dem unter Nr. 15 aufgeführten staatlichen Werk Toulouse müssen einige weitere Ausführungen gewidmet werden<sup>6</sup>. Die *BASF*, mit der übrigens bereits 1913 die Gruppe *St. Gobain*<sup>7</sup> verhandelt hatte, mußte sich im Novem-

<sup>1</sup> Diese Nummern beziehen sich auf den weiter unten folgenden Text.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Chem. Ind.* 1931, S. 658/59; *Metallbörse* 1931, S. 1029, 1312, 1408.

<sup>3</sup> *Metallbörse* 1931, S. 928; *Chem. Ind.* 1931, S. 659.

<sup>4</sup> *Die Stickstoffindustrie der Welt*, Berlin 1930, S. 133/34.

<sup>5</sup> Vgl. auch *Chem. Ind.* 1932, S. 147/48.

<sup>6</sup> Vgl. *Bueb*, *Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“*, Berlin 1930, S. 140.

<sup>7</sup> *Metallbörse* 1931, S. 1096.

ber 1919 dazu verpflichtet, der französischen Regierung alle Pläne und Angaben zu liefern sowie ihre technische Unterstützung zum Bau, zur Ingang-

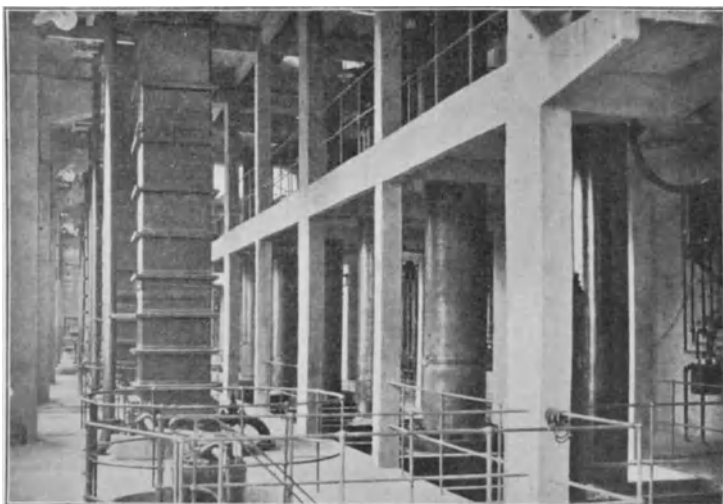


Fig. 19. Kontaktrohren für je 20 t  $\text{NH}_3$ /Tag in einer französischen *Casale*-Anlage.

setzung und zum Betriebe einer Fabrik zur Erzeugung von täglich 100 t Stickstoff in Form von Ammoniakwasser zu gewähren. Dieses Projekt ist nach



Fig. 20. Innenansicht einer französischen Ammoniakoxydationsanlage.

langer Durchprüfung, in der auch die *Claudeschen* Methoden in Betracht gezogen wurden, dahin geändert worden, daß für die eigentliche Ammoniak-synthese die *Casale*-Verfahren, dagegen für Gasherstellung und Ammoniak-

bindung diejenigen der *IG* benutzt werden sollten. Der Vertrag endete 15 Jahre nach Erreichung einer Tagesleistung von 30 t Stickstoff. Die französische Regierung stellte einen Teil der Pulverfabrik Toulouse zur Verfügung. Die betriebsfertigen Anlagen wurden im Oktober 1928 vom *Office National Industriel de l'Azote (ONIA)* übernommen. Die mittlere Tagesleistung belief sich im Februar 1929 auf 37,5 t  $\text{NH}_3$ ; im Frühsommer 1929 kamen arbeits-täglich 200 bis 500 t Dünger zum Versand; nach dem Stand von Mitte 1930 errechnet sich eine Jahresproduktion von 30000 bis 35000 t N; 1931 wurden nur 59570 t Ammonsulfat erzielt (seit Dezember auch granul. Ammonitrite), und im Herbst des gleichen Jahres hören wir von hohen Nachtragskrediten zwecks Deckung des Defizits<sup>1</sup>. Auf Grund der neuesten Abmachungen soll Toulouse mindestens 80000 t Ammonsulfat im Jahr liefern (Kapazität 160000 t). Die Salpetersäureleistung soll auf 200 Tagestonnen gebracht werden<sup>2</sup>.

Daß man sich 1921 für das (deutsche) *Haber-Bosch*- und gegen das (französische) *Claude*-System entschied, ist alles in allem vielleicht weniger wunderbarlich als das überraschend schnelle Vordringen des *Casale*-Verfahrens, dessen Tageskapazität schon im August 1930 396 t  $\text{NH}_3$  äquivalent war<sup>3</sup>, und das seit 1928 stark hervortretende Interesse speziell des *Kuhlmann*<sup>4</sup>-Konzerns an der durch die *Hydro Nitro S. A.* repräsentierten *NEC*-Synthese<sup>5</sup>. Auch auf dem Gebiete der Wasserstoffgewinnung aus Koksofengasen, der Ammoniakverbrennung usw. hat sich die *Claude*-Gruppe den starken Wettbewerb der *Linde*-Gesellschaft bzw. der *Bamag-Meguïn AG.* gefallen lassen müssen, wobei allerdings der Vorteil der Verbuchung von Lieferungen auf Reparationskonto in manchen Fällen eine gewisse Rolle gespielt haben dürfte. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß ferner die *Messer & Co., G. m. b. H.* Frankfurt a. M., die auch auf dem Gebiete der Gasverflüssigung arbeitet, in Frankreich durch die *Soc. Française des App. et Procédés Messer*, Paris X, vertreten ist.

Der Versailler Vertrag<sup>6</sup> legt Deutschland die Verpflichtung zur Lieferung von 30000 Jahrestonnen Ammonsulfat auf. Seine Bestimmungen wurden später durch den *Dawes*-Plan und das Londoner Abkommen ergänzt; außerdem kam es zu privaten Abmachungen zwischen dem *Comptoir Français de l'Azote (CFA)* und dem *Stickstoff-Syndikat* (zunächst vom 1. Juni 1925 bis 31. Mai 1927; jährliche Lieferung<sup>7</sup> von 20000 t N). Frankreich führte auf Grund des Versailler Vertrages zwischen 1920 und September 1924 insgesamt 184000 t deutsches Ammonsulfat ein und bezog z. B. 1925: 138000 t in Ausfüh-

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1759; Chem.-Ztg. 1931, S. 503.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 856; Metallbörse 1932, S. 422, 887.

<sup>3</sup> Tageskapazität aller in Betrieb und Bau befindlichen *Claude*-Ammoniaksynthesen Frankreichs, 1930/31, 255 t  $\text{NH}_3$ .

<sup>4</sup> Vgl. allgemein: Chem. Ind. 1931, S. 658/59; Metallbörse 1931, S. 1312.

<sup>5</sup> Tageskapazität aller in Betrieb und Bau befindlichen *NEC*-Ammoniaksynthesen Frankreichs, 1930/31, 75 t  $\text{NH}_3$ .

<sup>6</sup> *Rabaté*, „1914—1924 Dix Ans d'Efforts etc.“, S. 1253—1254.

<sup>7</sup> Davon 80 Proz. als Ammonsulfat, 10 Proz. als salzsaures Ammon., 4 Proz. als Harnstoff und 6 Proz. in Form verschiedener Stickstoffdünger.

ring des *Dawes*-Plans. 1928 wurden rd. 200000 t Ammonsulfat von Deutschland nach Frankreich exportiert. Mit dem Erstarken der französischen Stickstoffindustrie und als Folge der Weltkrise sank diese Menge inzwischen beträchtlich (1929 rd. 123000 t, 1930 rd. 50000 t) und ist im Laufe des Jahres 1931 gänzlich sistiert worden<sup>1</sup>. Wie u. a. auch aus dem Bericht in Chem. Ind. 1932, S. 147/148, zu entnehmen ist, ist das ziemlich umfangreiche französische Produktionsprogramm für Nitratstickstoff noch in der Durchführung begriffen. Aus dieser Zwangslage heraus wird der Abschluß von Lieferungsverträgen über 150000 bis 200000 t Natronsalpeter aus Deutschland (vgl. Abschnitt II 2i) und über 50000 t Natronsalpeter aus USA (vgl. Abschnitt II 2k) verständlich.

Wer die französische Kunstdünger- und besonders die Stickstoffindustrie als Ganzes schildern will, darf an dem sehr aufschlußreichen Vortrag von *Berr* (*Établissements Kuhlmann*) nicht vorübergehen, den der Genannte am 26. Mai 1930 im *Conservatoire National des Arts et Métiers* gehalten hat<sup>2</sup>. Der Düngerverbrauch Frankreichs betrug 1928 20,2 kg  $P_2O_5$ , 7 kg N und 8,9 kg  $K_2O$  je Hektar; *Berr* glaubt, daß ersterer Wert in Zukunft das 1,5fache, der zweite das 6- bis 7fache und der dritte das 4- bis 5fache betragen wird<sup>3</sup>. Die Anlage Toulouse gewinnt Ammonsulfat mittels des Gipsverfahrens. Die Herstellung von Salmiak aus Ammoniak und Salzsäure erscheint wirtschaftlich ausgeschlossen und die Isolierung aus den Ablaugen der *Solvay*-Sodafabrikation technisch recht schwierig. Nach dem *Claudeschen* Vorschlag verwendet man daher Sylvinit (12 bis 18 Proz. Rein-kali) als Rohstoff und erzielt neben Natriumbicarbonat ein Chlorkalium-Chlorammonium-Doppelsalz, das als Potazote mit 12 bis 14 Proz. N und 20 bis 24 Proz.  $K_2O$  gehandelt<sup>4</sup> und besonders in Montereau sowie Waziers (1929 etwa 1500 t) erzeugt wird. Die Methode der *Société des Produits Azotés* zur Phosphazote-Fabrikation (Behandeln von wässrigen Kalkstickstoffsuspensionen mit  $CO_2$ , Hydrolysieren mittels  $H_2SO_4$  und Verwenden der schwefelsauren Harnstofflösung zum Aufschluß von Phosphat) hat sich nicht wesentlich<sup>5</sup> weiterentwickeln können. Um das Ammonnitrat für Düngungszwecke geeigneter zu machen, mischen es verschiedene französische Fabriken mit (40 bis 50 Proz.) Gipsmehl. Neben gewöhnlichem Chilesalpeter ist *Guggenheim*-Salpeter unter der Marke „Champion“ im Handel. Norwegischer Kalksalpeter wird auf Frachtbasis Dünkirchen, Rouen, Westen und Mittelmeer verkauft. In seinem Stickstoffgehalt (13 Proz. N) gleicht er dem entsprechenden Erzeugnis der *Établisse. Kuhlmann* (z. B. in Lille-La Madeleine), der *Soc. des Phosphates Tunisiens etc.*<sup>6</sup> (Marke „Le Gaulois“; Werk Soulom bzw. Pierrefitte-Nestlas; gekörnte Ware in Spezialsäcken) und der *Soc. des Mines de Lens* (Marke „Ammonia“; Frachtparität Wingles). Nitrate de chaux ammoniacal (Frachtbasis Dünkirchen sowie Rouen) hat dagegen bei ungeändertem Kalkgehalt (etwa 26 Proz.) 14,75 Proz. Salpeter und 0,75 Proz. Ammoniakstickstoff. Auch Magnesiumnitrat sowie ein Doppelnitrat von Magnesium und Kalk (beide mit 14 bis 15 Proz. N) sind für Sonderzwecke

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 84, 302: 4557 t.

<sup>2</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1629, 1685, 1741, 1853.

<sup>3</sup> (*Waeser*): Vgl. *Matignon*, Chim. et Ind. 1931, S. 271.

<sup>4</sup> *Matignon*, „1914—1924 Dix Ans d'Efforts etc.“, S. 408—409; vgl. dazu *Krauch*, Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27.

<sup>5</sup> In kleinem Umfang in einem französischen Werk und in Martigny (Schweiz). *Renault* nennt in einer Zuschrift an die Chem.-Ztg. (1927, S. 610) auf Grund meines (*Waeser*) Fortschrittsberichts die Werke *Soc. de l'Artois*, Feuchy, und *Bozel-Malétra*, Lescure, als französische Produzenten. Letzteres stellte damals eine Sorte mit 11 Proz. N neben 11 Proz. wasserlös.  $P_2O_5$  und eine zweite mit 4 Proz. N bzw. 12 Proz. wasserlös.  $P_2O_5$  her. Anstände waren noch nicht vorgekommen.

<sup>6</sup> Vgl. Chem. Ind. 1931, S. 1221.



auf dem Markt. Kunstsalpeter, Nitrates de soude synthét., spielt nur eine geringe Rolle. Die Aussichten des in 90 und 95 Proz. Reinheit gehandelten Kaliumnitrats als Dünger beurteilt *Berr* skeptisch. Nitropotasse (Toulouse), ein mechanisches Gemenge aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{KCl}$  mit je 8,25 Proz. Ammoniak- bzw. Salpeterstickstoff neben 25 Proz. Kali, hat den großen Nachteil, feste Blöcke oder Klumpen zu bilden. Der französische Verbrauch an Harnstoff (46 Proz. N) ist ziemlich unerheblich (1929: 2400 t). Außer Ammonchlorid (23 Proz. N) und Ammonnitrat<sup>1</sup> (33 bis 34 Proz. N) werden noch erwähnt: Nitrammo *Kuhlmann* (20,5 Proz. N; La Madeleine), Sulfonitrate de chaux et d'ammoniaque (Ammonit; je 7,75 Proz. Ammoniak- und Salpeterstickstoff; Toulouse) und Sulfonitrate<sup>2</sup> d'ammoniaque (26 Proz. N; Toulouse). Das schwefelsaure Ammoniak<sup>3</sup> wird als gewöhnliche Ware (20 Proz. N), als „trocken“ (20,4 Proz. N), als „extra trocken“ (20,8 Proz. N) sowie als „extra trocken Spezial“ (21 Proz. N)<sup>4</sup> gehandelt. Kalkstickstoff findet sich in granulierter Form (15 Proz. N), en grains (20 Proz. N), als „poudre huilée“ (18 Proz. N) und als „poudre brute“ (19 Proz. N).

Seit einigen Jahren schenkt man der Phosphorsäure als Bindemittel für Ammoniak starke Beachtung. Wichtig ist, daß Frankreich (1928)  $\text{P}_2\text{O}_5$  und N im Verhältnis von 2,6 zu 1 verbraucht hat, was nahezu der Zusammensetzung von Diammonphosphat (50 bis 53 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 20 bis 21 Proz. N) entspricht, und daß 100 kg des letzteren 350 kg gewöhnlichem Superphosphat zuzüglich 100 kg Ammonsulfat äquivalent sind (Frachten 1:4,5). *Berr* rühmt besonders das Diammonphosphat. Das Hauptproblem ist nach ihm,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und N im Ammonphosphat derartig zu verbilligen, daß sie der Parität von Superphosphat bzw. Ammoniumsulfat gleichkommen. *Berr* vergleicht den Naßaufschluß, das elektrothermische Verfahren und die Hochofenverschmelzung in ihrer Anwendung auf ein Tunisphosphat mit 64 Proz.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Die von der *IG*, der *ICI*, der *Montecatini* sowie den *Établissements Kuhlmann* ausgearbeiteten und durchgeführten Methoden des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschlusses unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Die Phosphatgipsrückstände — 1 t Rohphosphat gleich etwa 0,5 t Diammonphosphat gleich 0,1 t N gleich 1,4 t  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gleich 0,2 t N als Ammonsulfat — lassen sich besonders leicht mit Ammoniak und  $\text{CO}_2$  umsetzen. Insgesamt kann man auf diese Weise mittels 840 kg Schwefelsäure 300 kg Stickstoff binden, während der Aufwand für die entsprechenden Mengen Superphosphat und Ammonsulfat nicht weniger als 1790 kg Schwefelsäure beträgt. Will man Ammoniak durch Superphosphat selbst absorbieren lassen, dann muß man sehr vorsichtig arbeiten und darf nur 3,5 bis 4 Teile  $\text{NH}_3$  je 100 Tl. Superphosphat benutzen.

Die elektrothermische Phosphorsäuregewinnung könnte theoretisch mit 5,3 kWh je 1 kg P auskommen. Der Energieverbrauch zum Vorwärmen der Ofenbeschickung und die Wärme- bzw. Stromverluste sind jedoch so bedeutend, daß man selbst in sehr großen Aggregaten mit mehr als der doppelten Anzahl kWh (12 bis 14) rechnen muß. Von außerordentlicher Bedeutung ist die Ausnutzung des großen Energieinhalts, der in den Phosphordämpfen und CO-Gasen steckt. *Berr* unterscheidet prinzipiell die USA- und die deutsche Methode. Gemäß ersterer baut man die Öfen<sup>5</sup> so, daß die Abgase der Reaktionszone nach genau geregelter Zufuhr von Luft der Frischcharge entgegenströmen und diese weitgehend erwärmen, indem sie selbst zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CO}_2$  verbrennen ( $t = 1500$  bis  $1700^\circ$ ). Das Gas-Dampfgemisch wird gekühlt und dann unter geeigneten Bedingungen durch Wassereinstäubung hydratisiert. Es ist hierbei erforderlich, die Gasgeschwindigkeiten, Temperaturen usw. sehr sorgsam zu überwachen, da sich sonst aus dem Bau-

<sup>1</sup> Herstellung z. B. in Toulouse.

<sup>2</sup> Produktion nach Privatmitteilung des *Intern. Landw. Instituts*, Rom, 1929: 250 t (= Leunasalpeter).

<sup>3</sup> Die Produktion verteilt sich auf nahezu sämtliche Kokereien und Ammoniakfabriken.

<sup>4</sup> Nach *Industrie Chim.* 1931, S. 893, mit 0,02 bis 0,03 Proz. Säure und 0,2 Proz. Feuchtigkeit, große, reinweiße Krystalle bildend.

<sup>5</sup> (*Waeser*): Ihre Auskleidung soll heute eine Lebensdauer haben, die bei ununterbrochenem Betrieb 7 Jahre übersteigt.

material der Prallwände, den gasförmigen Fluorverbindungen und der Phosphorsäure kolloidale Silicophosphate bilden können. Ein Teil der  $H_3PO_4$  wird in den Hydratations-türmen gewonnen, die Hauptmenge jedoch in *Cottrell*-Apparaten niedergeschlagen. Sie ist wasserhell, hat etwa 85 Proz.  $H_3PO_4$  und enthält geringe Mengen von Blei, Arsenik bzw. Schwefelverbindungen. Auch *Klugh* hat diesen in den Anniston-Werken (Ala.) der *Federal Phosphorus Co.* seit 1920/21 entwickelten Prozeß in der Novembernummer 1929 von Chem. metallurg. Engin. ausführlich besprochen<sup>1</sup>. Ich (*Waeser*) entnehme seinen Daten, daß die Ausbeute 90,6 Proz. beträgt bzw. der Stromaufwand für 70proz. Phosphat zwischen 11,35 und 13,87 kWh/1 kg P liegt. — Das deutsche Verfahren fällt den Phosphor aus den Kohlenoxydgasen, die dann für sich mit Wasserdampf umgesetzt werden. Der Phosphor wird entweder mit Luft (Nebenprodukt ist Stickstoff) oder mit Wasserdampf über Katalysatoren (Nebenprodukt ist Wasserstoff) verbrannt. Die Verwirklichung des sehr interessanten Prozesses ist leider, wie ich (*Waeser*) bereits im Abschnitt II 2 h betonte, praktisch schwierig<sup>2</sup>, so daß auch *Berr* seinem Zweifel an der Möglichkeit seiner wirtschaftlichen Durchführung Ausdruck gibt. Die *Établissements. Kuhlmann* haben in ihrem Werk Brignoud (s. oben) 1927 eine Versuchsanlage errichtet und gefunden, daß die Schaffung von Großapparaturen vorläufig für riskant erscheint; sie arbeiten deshalb nur in kleinem Umfang auf Handels-Phosphorsäure. Je kg  $P_2O_5$  entstehen etwa 2,5 kg Calciumsilicat<sup>3</sup> in Form eines wertlosen Glases. Auch der Versuch, durch Bauxitzuschlag Schmelzzement zu erzielen, hat erhebliche Nachteile (vgl. jedoch Abschnitt II 2 h). Es ist schwer, eine Vergleichskalkulation<sup>4</sup> zwischen dem Naßaufschluß von Phosphat und seiner Verarbeitung im Elektroofen aufzustellen.

Die *Federal Phosphorus Company*, welche der *Swann Corporation* angehört, hat auf dem Werk Soulom (Pierrefitte-Nestalas), das ursprünglich der Ausübung des Lichtbogenverfahrens (s. oben) dienen sollte, eine Elektroofenapparatur aufgestellt, die doppelt so leistungsfähig ist wie die in Anniston. Neben Phosphorsäure wird hauptsächlich Diammoniumphosphat nach der Methode der *Federal Phosphorus* gewonnen. Die *Soc. des Phosphates Tunisiens et des Engrais et Produits Chimiques*, Paris, versorgt ihre Soulom-Anlage mit Phosphat (58 bis 63 Proz.) aus ihren Gruben Kalaa-Djerda; sie handelt die elektrothermisch erzielte Phosphorsäure in den Qualitäten „brut pour engrais (85 bis 90 Proz.)“, „précipité (85 bis 90 Proz.)“ und „raffiné (75 Proz.)“ bzw. das Diammoniumphosphat mit 53 Proz. völlig wasserlöslicher Phosphorsäure und 21 Proz. Ammoniakstickstoff unter der Marke „Le Gaulois“<sup>5</sup>.

*Berr* widmet dem Verfahren der *Victor Chemical Works* einige weitere Ausführungen. Diese haben seit 1920 eine Arbeitsmethode entwickelt, die von der Verwendung des elektrischen Ofens Abstand nimmt und darauf beruht, das Eisenerz im gewöhnlichen Hochofenprozeß durch  $SiO_2$  oder Tonerde zu ersetzen und neben Koks auch Phosphat zuzuschlagen. Der zunächst entstehende Phosphordampf verbrennt auf Kosten von  $CO_2$  zu  $P_2O_5$ ; aus dem Ofen entweichen 350 bis 400° heiße  $P_2O_5$ -Gase mit etwa 30 Proz. CO und einigen hundertstel Prozent  $CO_2$ . Sie werden mit dünner Phosphorsäure in innige Berührung gebracht, die sich dabei allmählich anreichert; die fühlbare Wärme der Gase wird teils zur Vorwärmung der Gebläseluft, teils zur Krafterzeugung ausgenutzt. Die *Victor Chemical Works* erzeugen nach *Berr* in einem Ofen 30 t  $P_5O_{10}$ /24 Stunden; während jedoch die Phosphorsäureausbeute beim Naßaufschluß 92 bis 93 Proz.<sup>6</sup> und im Elektro-

<sup>1</sup> (*Waeser*): Guter Auszug in Metallbörse 1930, S. 174—175, 232—233; Chem. Age 1932, S. 26; vgl. auch *Pike*, Ind. Engin. Chem. **22**, 242, 344, 349 und Abschnitt II 10; vgl. weiter *Jacob*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 16, und *Ross*, ebenda S. 19—20.

<sup>2</sup> Gasreinigung, Wahl der Baustoffe.

<sup>3</sup> (*Waeser*): Analyse nach *Klugh* 55,72 Proz. CaO — 38,64 Proz.  $SiO_2$  — 2,51 Proz.  $P_2O_5$  — 2,04 Proz.  $Al_2O_3$  — 1,09 Proz. MgO.

<sup>4</sup> (*Waeser*): Vgl. *Klugh*, a. a. O.

<sup>5</sup> (*Waeser*): Auch der Kalksalpeter der Firma trägt diese Bezeichnung (s. oben); seit 1929 hat die Gesellschaft Stickstoffinteressen in Jugoslawien; vgl. Abschnitt II 9.

<sup>6</sup> (*Waeser*): *Benker & Millberg*, Paris, rechnen mit 97 bis 98 Proz. bei 1 bis 1,5 Proz.  $P_2O_5$  im trockenen Rückstand.

ofen 87 Proz. (+ 3 Proz. als Ferrophosphor) beträgt, erreicht sie hier nur 75 Proz.; der Koksverbrauch ist mit 3 bis 4 kg/1 kg  $P_2O_5$  erheblich größer als im Elektroofen (1,2 bis 1,3 kg). Der Hochofenprozeß, dessen Schlackenproblem sich ähnlich gestaltet, dürfte nach *Berr* nur unter örtlich günstigen Bedingungen rentabler sein als die elektrothermische Phosphordarstellung.

*Berr* streift auch den *Urbainschen* Vorschlag, Feldspat und Kalk thermisch zu zersetzen, den Kaliumdampf mit  $CO_2$  zu verbrennen und das Oxyd unter Umständen direkt mit  $P_2O_5$  zu Metaphosphat zu vereinigen (*Matignon*, November-Nummer 1929 von *Chim. et Ind.*; Ofen in Givors für 10 t Rohstoff = 600 kg  $P_2O_5$  + 200 kg Kali). Sehr interessant sind die Ausführungen von *Berr* über Stickstoff-Phosphorsäure-Mischdünger, von denen er in erster Linie das sog. Nitrophosphat mit 15 Proz. löslicher Phosphorsäure und 7 Proz. Salpeterstickstoff nennt. Für dieses oder ein mit Hilfe von Mischsäure gewonnenes Superphosphat setze auch ich (*Waeser*)<sup>1</sup> mich aus vielen Gründen stark ein, ohne die Schwierigkeiten seiner Großfabrikation im geringsten zu unterschätzen. Als Hauptnachteil des bekannten *Liljenrothschen* Vorschlags, Ammonnitrat-Ammonphosphat-Mischdünger aus Phosphat, Salpetersäure und Gips-Ammonsulfat herzustellen, betrachtet *Berr*, daß die Landwirtschaft das Produkt bisher nicht schätzt. Er beschreibt dann einen anderen *Liljenroth-Prozeß*, der zu Dicalciumphosphat und ammoniakalischem Kalksalpeter (16 Proz. N, davon 1,2 Proz. Ammoniakstickstoff) führt.

Kalihaltige Dünger entstehen am einfachsten durch Zumischen von Chlorkalium. Daneben strebt man an, Kalisalpeter und auch Kaliumphosphat großindustriell zu erschließen. Die sehr leicht löslichen Kaliumphosphate neigen zur Bildung viscoser Massen. Einleiten von  $NH_3$  gibt Ammoniumkaliumphosphate und Diammonphosphat (*Urbain*). — Ein in Frankreich Verwendung findender, aus den Rückständen der Weindestillation in Nesle (Somme) hergestellter Abfalldünger hat 4 Proz. (organischen) Stickstoff und 10 Proz. Kali (als Sulfat). Ein Düngemittel „*Hercule*“ enthält je nach Sorte 2 oder 4 Proz. N, 7 oder 6 Proz.  $P_2O_5$  und 4 Proz.  $K_2O$ ; ein anderes, „*Nitror Elem*“, weist einen Gehalt an N von 2 bis 10 Proz. und an Phosphorsäure bzw. Kali von je 12 Proz. auf; „*Uraphos*“ hat 2 oder 4 Proz. N und 10 oder 7 Proz.  $P_2O_5$ .

Das seit 1907 bestehende *Comptoir Français de l'Azote (CFA)*<sup>2</sup>, Paris 8, verkauft u. a. die Stickstofferzeugung von annähernd 40 Kokereien mit ihren ammoniaksynthetischen Anlagen, von etwa 20 Gasanstalten und von einigen Kalkstickstofffabriken, das über Reparationskonto gelieferte deutsche Ammonsulfat sowie den eingeführten synthet. Natronsalpeter. Sowohl die *Délégation Française des Producteurs de Nitrate de soude du Chili* als auch die *Soc. Commerciale des Nitrates du Chili* haben ihren Sitz in Paris. Erstere ist in Frankreich mit 10 Zweigbüros und in Algier mit einem solchen vertreten. Das *CFA* unterhält 18 „*Bureaux de Renseignements Agricoles*“. Von den internationalen Verhältnissen<sup>3</sup> ist bereits im Abschnitt II 2 k gesprochen worden. Die neueste Entwicklung ist nicht nur durch Erschwerung der Einfuhr von Chilesalpeter<sup>4</sup> und anderen Stickstoffdüngern (Abschnitt II 2 k), sondern auch durch erhebliche Anstrengungen gekennzeichnet, die Produktion an Nitraten<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. 3, S. 1846 bis 1847; *Waeser*, Zukunftsprobleme der Superphosphatindustrie, Metallbörse 1931, S. 75, 123, 173; *Brandes*, Die Deutsche Superphosphatindustrie, Berlin 1930, S. 180/181.

<sup>2</sup> Preise: Metallbörse 1931, S. 1523.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Marcus* über deutsch-französische Gemeinschaftsarbeit in Metallbörse 1931, S. 1833ff.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 851, 971, 1695; Chem. Ind. 1931, S. 463; vgl. ferner Chem. Ind. 1932, S. 311.

<sup>5</sup> Chem. Fabrik 1931, S. 263; Chem.-Ztg. 1931, S. 738; Metallbörse 1931, S. 994/95.

zu steigern (s. o. und Abschnitt II 2 i). Auch der Fabrikation von kalihaltigen Misch- und Volldüngern (*Kali St. Thérèse* und *Soc. Commerciale des Potasses d'Alsace* einerseits, *Mines de Lens* und *Mines de Béthune* andererseits) schenkt man wachsende Beachtung<sup>1</sup>.

Nach *Annuaire Lambert* (*Lucas*, Chim. et Ind. 1931, S. 1221 ff.) hat Frankreich 1913 bzw. (1929) 1930 produziert: 75000 t bzw. (275800) 363000 t Ammonsulfat (davon 1929: 147000 t und 1930: 223000 t synthetischen Ursprungs), — bzw. (25800) 52000 t Kalksalpeter und 12446 bzw. (64000) 69700 t Kalkstickstoff. Die Chilesalpeterimport betrug 1913: 302115 t (Lagerbestand am 31. Dez. 105350 t), 1929: 532026 (291000) und 1930: 240884 t (251000). Die Außenhandelsstatistik<sup>2</sup> enthält weiter folgende Importziffern für (1929) 1930: Konversionssalpeter (263) 203 t, Natriumnitrit (646) 395 t, Ammonsulfatnitrat (262) 214 t, Ammonnitrat (1758) 808 t, Ammoncarbonat bzw. -bicarbonat (376) 418 t, Ammonphosphat (381) 342 t, Ammonsulfat und Ammonsulfatnitrat (116596) 92342 t, Natronsalpeter (578196) 280638 t (davon aus Deutschland 39155 bzw. 35350 t), Kalksalpeter (20484) 28335 t (davon aus Norwegen 10157 bzw. 28018 t) und Kalkstickstoff (12675) 19014 t. Ausgeführt<sup>3</sup> wurden (1929) 1930: Cyankalium (20) 68 t, Kaliumnatriumcyanid (1060) 542 t, andere Cyanide (232) 516 t, Rotkali (33) 21 t, Gelbkali (4,6) 13,3 t, Ammonsulfat (5156) 8177 t, Natronsalpeter (2982) 2055 t, Kalksalpeter (2699) 2332 t, Kalkstickstoff (2595) 1243 t.

*Reagan* und *Taylor*<sup>4</sup> geben als Produktion Frankreichs für 1930: 380000 t Ammonsulfat, 45000 t Kalksalpeter und 100000 t Kalkstickstoff an. Nach Privatmitteilungen des *Int. Landw. Instit.* in Rom hat Frankreich 1928: 10000 und 1929: 8800 t Leunasalpeter verbraucht. Der französische Kriegsminister hat im Frühjahr 1931 erklärt<sup>5</sup>, die staatlichen Werke und die Privatunternehmen hätten eine Tageskapazität von 400 t Salpetersäure. Nach Fertigstellung von Toulouse stehen weitere 200 t und nach Errichtung zweier neuer Werke in Rouen sowie in Zentralfrankreich nochmals 225 t, d. h. insgesamt 825 t/Tag, zur Verfügung. Die Jahreserzeugung 1930 betrug 51500 t bei 22000 t Verbrauch außerhalb und 27800 t innerhalb der Düngerindustrie<sup>6</sup>. Verbraucht wurden nach Chem. Ind. 1932, S. 148, 1930 (1929) für Düngungszwecke 340300 (410000) t Natronsalpeter, 62000 (46000) t Kalksalpeter, 360000 (420000) t Ammonsulfat, 56000 (70000) t Kalkstickstoff und 31000 (40000) t andere Stickstoffdünger (1929 = 178400 t N, 1930 = 148595 t N).

Die belgische Stickstoffindustrie hat sich aus kleinen Anfängen vor dem Weltkriege — 1913: 48600 t Ammonsulfat als Nebenprodukt der Kokereien und Gasanstalten — zu erheblicher Bedeutung entwickelt. Ihr Rückgrat bildet noch immer die Kokerei, die sich, gefördert durch die 1921 zustande gekommene Wirtschaftsunion mit Luxemburg, erheblich ausgedehnt hat (Er-

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 562.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 596 ff., 642 ff.; ferner Chem. Ind. 1932, S. 147/148.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 399; 1932, S. 302: Einfuhr 1931 Sulfat 22750, NaNO<sub>3</sub> 374051 t.

<sup>4</sup> Chim. et Ind. 1931, S. 488.

<sup>5</sup> Metallbörse 1931, S. 491; Chem.-Ztg. 1931, S. 236.

<sup>6</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 856; Chem. Ind. 1931, S. 1142.

zeugung an Nebenproduktstickstoff 1929: 15000 t N). Wichtiger ist jedoch, daß das Koksofengas in ständig steigendem Umfang als Wasserstoffquelle für die Ammoniaksynthese dient. 1923 gründete die *Claude-Gruppe* (*Air Liquide* und *Grande Paroisse*) gemeinsam mit der *Soc. Anon. d'Ougrée-Marihaye* die *Société Belge de l'Azote*<sup>1</sup> (*SBA*), Ougrée, welche Wasserstoff aus Koksofengas nach *Claude* gewinnt und synthetisches Ammoniak (jährliche Leistungsfähigkeit<sup>2</sup> 75000 t Ammonsulfat, 10000 t Ammonsalpeter, 25000 t Salpetersäure, 40000 hl Alkohol und Derivate, Ammonsulfatsalpeter mit 19,5 Proz. Ammoniak- und 6,5 Proz. Salpeterstickstoff, Potazote usw.) in *Claudeschen*

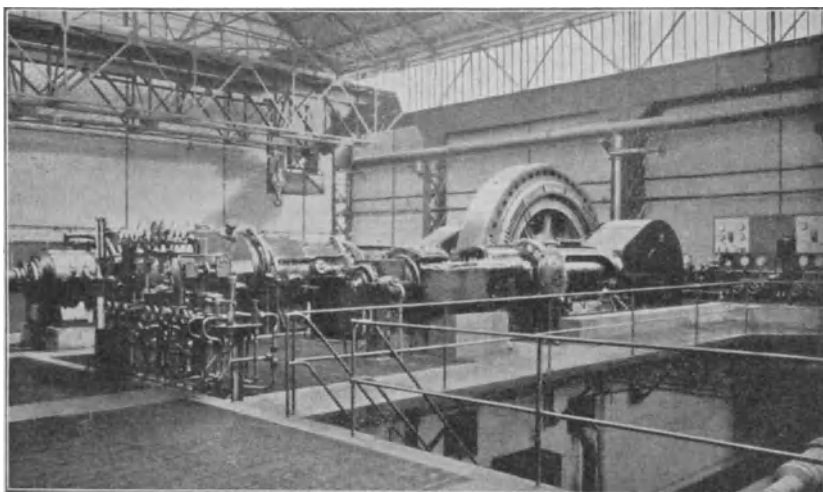


Fig. 21. 25 t-Type eines *Claudeschen* Hyperkompressors im Werk Ougrée.

Apparaturen erzeugt. Die ursprüngliche Tageskapazität betrug etwa 15 t (später rd. 50 t und dann nochmalige Vergrößerung auf das Doppelte).

Die *Société Anon. des Fours à Coke Semet-Solvay et Piette*<sup>3</sup> (*Union Chim. Belge*) hat in Ostende eine Ammoniakanlage errichtet, die aus vielen Gründen erhebliches Interesse beansprucht. Sie besteht aus einer Kombination von *Semet-Solvay et Piette*-Koksöfen, einer *Linde (Bronn)*-Wasserstoffanlage und der *Casale*-Ammoniaksynthese (erster Bauplan für eine Tagesleistung von 16 t  $\text{NH}_3$  in drei 8-t-*Casale*-Einheiten). Der Erfolg des heute zur *Union Chimique Belge (UCB)* gehörenden Werkes veranlaßte seine Erweiterung um vier *Casale*-Rohre und zwei große Wasserstoffeinheiten für Stundenleistungen von je 3000 cbm Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch (= 56 t  $\text{NH}_3$  Tageskapazität).

*F. A. F. Pallemmaerts* hat auf der zweiten International Conference on Bituminous Coal, Pittsburgh (Pa.), 19.—24. Nov. 1928, ausführlich über die Ostender Anlage berichtet.

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1527, 1666; vgl. Chem. Ind. 1932, S. 360, 436.

<sup>2</sup> Vortrag von *Lepersonne* vor der Société de Chimie Industrielle, Lüttich, Sept. 1930; Metallbörse 1930, S. 2564.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 562.

Seine detaillierten Angaben haben in interessierten Kreisen berechtigtes Aufsehen erregt, weil sie erstmalig einer breiten Öffentlichkeit Aufschluß über Einzelheiten gaben, die sie gemeinhin nicht erfährt. Der *Pallemaerts*sche Vortrag ist aus diesem Grunde von der Fachpresse besonders ausführlich gewürdigt worden<sup>1</sup>. *Pallemaerts* erörtert zunächst die Rentabilitätsverhältnisse für Wasserstoffherstellung aus Wassergas und aus Koksofengas, das er im allgemeinen als billigste europäische Wasserstoffquelle bezeichnet. Unter belgischen Verhältnissen ergeben sich folgende Rohstoffwerte — die Kosten der eigentlichen Wasserstoffgewinnung sind nicht eingeschlossen! — für 1 cbm Wasserstoff

In Wassergasform:

Wassergas aus Koks zu 170 belg. Fr. je t	0,22442 belg. Fr. [= 2,6 Rpf.]
„ „ Kohle „ 188 „ „ je t	0,214 „ „ [= 2,5 „ ]

in Koksofengasform:

1 cbm = 0,14 belg. Fr. [= 1,6 Rpf.], Restgas-calorien ebenso bewertet wie die des ursprünglichen Gases . . . . .	0,084 „ „ [= 0,98 „ ]
--	-----------------------

Wenn man sich in Ostende trotzdem entschloß, neben der Kokereigasverarbeitung eine Anlage auf Wassergasbasis<sup>2</sup> (Tageskapazität = 10 t NH<sub>3</sub>) zu errichten, so geschah es nur, um die starken Schwankungen im Gasbedarf der Stadt Ostende ausgleichen zu können. Einschließlich aller Kosten für Schwefelsäure, Löhne, Gehälter, Betrieb, Amortisation usw. gelangt man zu einem Gestehtungspreis von etwa 37 bis 38 Rpf. je kg N im fertigen Ammonsulfat.

Die Frage nach dem günstigsten Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Koksofengas wurde zugunsten des Systems *Linde* entschieden (verglichen wurden das Eisen-Wasserdampf-Verfahren der *Comp. d'Alais, Froges et Camargue*<sup>3</sup> [AFC], das *Bamag*-[*Messerschmitt*]-Schacht-Verfahren, die Systeme *Claude* und *Linde*).

In außerordentlich interessanten und detaillierten Ausführungen verbreitet sich *Pallemaerts* sodann über die praktische Durchführung des *Linde* (*Bronn*)-Verfahrens in Ostende (Gas-Feinreinigung durch Ammoniak bei gewöhnlichem Druck; Druckwasserwäsche, um aufgetretene Störungen durch Polymerisation von Kohlenwasserstoffen mit einem Löslichkeitskoeffizienten über 1 zu verhüten; Entfernung jeder Spur von Stickoxyden und flüchtigen Nitroverbindungen durch eine physikalisch-einfache Vorbehandlung; Vermeiden der Bildung von explosivem Acetylenkupfer; neue Methode der *UCB*, um das rohe Kokereigas von Ammoniak und Benzol zu befreien). Der CO-Gehalt des Wasserstoffs beträgt nur 0,001 Proz. Die Ostender Apparaturen verbrauchen 0,246 kWh je cbm Wasserstoff von Atmosphärendruck. Die Gesamtausgaben je cbm Wasserstoff (ohne Stickstoff) belaufen sich unter diesen Bedingungen auf 0,141 belg. Fr. [= 1,7 Rpf.]. Der Wert des Koksofengases ist hier zunächst unberücksichtigt geblieben. Man verkauft es in Ostende zum Preise der Kohlen-calorie; 2,3 cbm Koksofengas, die 1 cbm Wasserstoff entsprechen, kosten also 0,323 belg. Fr. [= 3,7 Rpf.]. Nach Extraktion des Wasserstoffs hat das Restgas (6500 bis 8000 kcal/cbm) noch 70 Proz. des ursprünglichen Heizwerts. Bewerten wir seinen Calorieninhalt wie oben, dann bleiben als effektiver Rohstoffpreis von 1 cbm Wasserstoff nur 30 Proz. von 0,323 = 0,0969 belg. Fr. [= 1,1 Rpf.] übrig. Alles in allem betragen demnach die Unkosten, den Wert des Koksofengases eingerechnet, 2,8 Rpf. [= 0,2379 belg. Fr.] für 1 cbm Wassergas (ohne Stickstoff) von Atmosphärendruck. Der Zusatzstickstoff aus *Linde*-Anlagen erfordert je cbm nur 0,2 kWh Kraftaufwand.

Nach sorgfältigem Studium der Ammoniaksynthesen von *Claude*, *Fausser* und *Casale* entschloß man sich, letztere zu wählen. Ostende hat 3 + 4 = 7 Acht-Tonnen-Einheiten,

<sup>1</sup> Chem. metallurg. Engin. **35**, 741; Ind. Engin. Chem. **21**, 22; Ind. Chemist chem. Manufact. **5**, 481 ff.; Metallbörse 1929, S. 62—64.

<sup>2</sup> Gestehtungskosten für 1 cbm Wasserstoff doppelt so hoch wie bei Koksgasverarbeitung!

<sup>3</sup> „Die Ammoniaksynthese nach dem *Casale*-Verfahren“, Rom 1929, S. 38/39.

die bei 750 at Druck arbeiten. Von 6 Kompressoren fördert jeder 1200 cbm Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch in der Stunde (Kraftverbrauch 1,22 kWh/1 kg  $\text{NH}_3$  gegen 1,05 kWh bei 300 at Druck; durch die Möglichkeit, den Wasserstoff von vornherein unter 9 at, dem Arbeitsdruck der Trennapparate, verwenden zu können, werden schließlich 0,82 kWh für die 6 t- bzw. 0,76 kWh für die 20 t-Einheit erreicht). Die Synthese liefert das Ammoniak in flüssiger Form. An Heizstrom verbrauchen die Syntheseröhren nur 0,27 bis 0,18 kWh je kg  $\text{NH}_3$ . Der durch Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoff unter Zusatz von Aktivatoren erzielte *Casale*-Katalysator ist so billig, daß die Unkosten auf 1 kg Ammoniak nur wenige belgische Centimes (100 belg. Cts. sind 11,69 Rpf.) ausmachen. Eine Feinreinigung des Wasserstoffs hinter dem Trennapparat erübrigt sich, denn die Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer über 12 Monate hinaus hat wenig Zweck, weil es ohnehin nützlich ist, das Kontaktrohr nach 1jähriger Betriebsdauer zu überprüfen, und die Auswechslung des Katalysators überdies nur wenige Stunden beansprucht. Der sehr aktive *Casale*-Katalysator ist nach *Pallemarts* durch einen bemerkenswert niedrigen Schwefelgehalt ausgezeichnet, der nur ein Viertel desjenigen neuerer USA-Kontaktmassen betragen soll.

Nach einigen Schwierigkeiten hat sich die *UCB*-Sättigungsmethode so gut bewährt, daß ein Apparat von etwa 2,75 m Durchmesser ausreicht, 100 Tagedonnen Ammonsulfat zu erzeugen. Das Sulfat wird zentrifugiert, mit Ammoniak neutralisiert und in einem gasbeheizten Drehrohrofen getrocknet. Daneben hat die *UCB* ein billigeres Gips-Ammonsulfat-Verfahren<sup>1</sup> ausgearbeitet. Sie benutzt dabei in einer Ostender Kleinanlage die kohlen säurehaltigen Abgase staubkohlebefuerter Kessel, um zunächst Ammoncarbonatlösung herzustellen. Die Eindampfung der Ammonsulfatlaugen ist durch einen Fällprozeß ersetzt.

Die zum Konzern der *Établissements Kuhlmann* gehörende *Société de Fours à Coke de Selzaete*, Selzaete, benutzt seit 1928 das *Casale*-Verfahren (installierte Tageskapazität 24 t  $\text{NH}_3$ ). Neue *NEC*-Einheiten sind fertiggestellt bzw. im Bau (Leistungsfähigkeit 10 + 25 = 35 t  $\text{NH}_3$ ).

Die *Société Ammoniaque Synthétique et Dérivés*<sup>2</sup>, Brüssel, eine Tochtergesellschaft der *Soc. Évence Coppée et Cie.*, arbeitet in Willebroeck nach dem *Fausser*-Verfahren auf Kokereigasbasis. Die Kapazität dieser Gesellschaft, an welcher der italienische *Montecatini*-Konzern beteiligt ist, betrug 1930 rd. 25 Tagedonnen  $\text{NH}_3$ , eine Erweiterung für 55 t war 1930/31 im Entstehen. Als Wasserstoffquelle dient hier wie in Selzaete und in den hierunter aufgezählten Fabriken, die teilweise 1930/31 noch im Ausbau begriffen waren, Koksofengas:

	<i>Casale</i> -Anlage der <i>Société Carbochimique</i> in Tertre	= 120 Tagedonnen $\text{NH}_3$ -Kapazität,
„	„ „ <i>Société pour la Fabrication d'Engrais Azotés (SAFEA)</i> in La Louvière	= 60 Tagedonnen $\text{NH}_3$ -Kapazität,
<i>Claude</i> -	„ „ <i>Société des Produits Chimiques du Marly</i> <sup>3</sup> in Vilvorde	= 50 Tagedonnen $\text{NH}_3$ -Kapazität,
<i>Fausser</i> -	„ „ <i>Société Charbonnage du Centre</i> in Astral	= 100 Tagedonnen $\text{NH}_3$ -Kapazität.

Der *NEC*-Anlage Tilleur<sup>4</sup> der *Soc. (Belge) des Engrais et Produits Chimiques de la Meuse*, die dem *Kuhlmann*-Konzern nahesteht, wurde schon bei Be-

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 688: Auf dem Werk Zandvoorde der *UCB* 1930 in Betrieb genommen; vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 931.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1959; vgl. auch Chem.-Ztg. 1931, S. 380: *Comp. Centrale pour la Fabrication de l'Ammon. Synthét.*

<sup>3</sup> Gruppe *SBA*; Metallbörse 1931, S. 1666.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 928; Chem. Ind. 1931, S. 659.

sprechung der französischen Stickstoffindustrie gedacht. Das Werk Vilvorde-Brüssel ist bereits vor dem Weltkriege bekannt geworden, weil dort der Versuch gemacht wurde, Kalkstickstoffammoniak zu Salpetersäure zu verbrennen<sup>1</sup>.

Die Kapazität der belgischen Ammoniakfabriken, die sich 1913 auf nur 48600 t Sulfat aus Kokereien und Gasanstalten bezifferte, beträgt (1931) nicht weniger als 185000 Jahrestonnen N<sup>2</sup>: 15000 t N liefern die Kokereien und Gasanstalten, 170000 t N entfallen auf die vorstehend genannten ammoniaksynthetischen Werke.

An der *Société Carbochimique*, deren zentrale Großkokerei in Tertre liegt, sind außer der *UCB* noch verschiedene andere Firmen und Hüttenwerke sowie neun der wichtigsten Grubenkonzerne des Borinage-Kohlenreviers beteiligt. Die angeschlossene Synthese verwendet die *UCB-Linde-Casale*-Verfahren. Eine zweite Zentralkokerei ist in Hainaut errichtet worden.

Wir haben bei unserer Würdigung der französischen Stickstoffindustrie erwähnt, daß einzelne der nordfranzösischen und belgischen Kraftzentralen ihren Spitzenstrom zur Carbid- und Kalkstickstoffherstellung ausnutzen. *Berr*, den wir zitierten, berichtet, daß die erste dieser Kalkstickstoffanlagen in Belgien (Langerbrugge am Kanal Gent—Terneuzen) Ende 1930 in Betrieb gekommen ist. Es handelt sich hier um die im Oktober 1928 gegründete *Société Belge d'Électrochimie*, Brüssel, an der die *SBA*<sup>3</sup> und die Konzerne *Air Liquide* sowie *Ougrée-Marihaye* beteiligt sind. Die jährliche Leistung soll dem Vernehmen nach etwa 20000 t erreichen.

Dem *Comptoir Belge des Engrais Azotés*, Brüssel, dem anfangs nur die *UCB*, die Gruppe *Coppée* und weitere Kokereien angeschlossen waren, gehören seit 1930 auch die übrigen führenden Konzerne, insbesondere die Konzerne *Kuhlmann* sowie *Ougrée-Marihaye* an, so daß die belgische Stickstoffwirtschaft durch diese Absatzorganisation einheitlich repräsentiert wird.

Belgien hat 1913: 48600 t, 1928: 125000 t, 1929: 191000 t (davon 10000 t synthetisch) und 1930: 166600 t Ammonsulfat produziert. Ein- bzw. Ausfuhr gestalteten sich wie folgt:

	1913	1928	1929	1930
Natronsalpeterimport . . . . .	327 895	167 000	208 000	180 000
Ammonsulfatimport . . . . .	17 000	50 581	37 601	36 602
Ammonsulfatexport . . . . .	16 800	16 588	51 581	80 399
Kalksalpeterimport . . . . .	—	7 500	9 517	13 716
Kalkstickstoffimport . . . . .	4 000	36 876	42 489	31 858

Eingeführt<sup>4</sup> wurden 1930 (1929) ferner 2436 (2633) t Ammonnitrat, 75 (39) t Cyanalkalien, 122 (112) t Gelbkali und Gelbnatron, 1698 (1081) t raffinierter Kalisalpeter, 1141 (4379) t Salmiak sowie 4544 (5732) t Salpetersäure; aus-

<sup>1</sup> 1. Aufl. des Werkes, S. 104, 177.

<sup>2</sup> Dazu kommen noch etwa 4500 t N als Kalkstickstoff (s. unten), so daß sich insgesamt nahezu 190000 t N ergeben.

<sup>3</sup> Metallbörse 1931, S. 1666.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 740, 835; Chem. Ind. 1931, S. 618.



geführt wurden 228 (195) t wasserfreies bzw. 1135 (1415) t flüssiges Ammoniak, 11756 (469) t Salmiak und 2997 (2170) t Salpetersäure. Der Eigenverbrauch an Stickstoffdüngern belief sich 1930 auf 132 000 t Ammonsulfat, 96 000 t Natronsalpeter, 7750 t Kalksalpeter und 33 000 t Kalkstickstoff<sup>1</sup>. Auf den Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche bezogen steht Belgien an der Spitze aller stickstoffdüngenden Staaten (1913 = 20,5 kg, 1928 = 34,2 kg, 1929 etwa 35,3 kg und 1930 rd. 31,7 kg N/ha)<sup>2</sup>.

Nach dem Scheitern der CIA-Erneuerungsverhandlungen hat Belgien durch Erlaß vom 17./21. Aug. 1931 Einfuhrbeschränkungen für stickstoffhaltige Erzeugnisse geschaffen<sup>3</sup>.

Die Niederlande düngen sehr intensiv<sup>2</sup> (1913 = 7,8 kg N, 1928 = 30,9 kg N/ha), ihre Stickstoffindustrie war jedoch bis vor kurzem (1929) recht unbedeutend und in der Hauptsache auf die Gaswerke beschränkt. Diese lieferten 1913 rd. 7000 Jahrestonnen Ammonsulfat. Die kommunalen Gasanstalten haben sich 1919 unter Führung der *N. V. Ammoniakfabriek voorheen van der Elst & Matthes*, Weesp, welche heute die Hauptmenge<sup>4</sup> des anfallenden Gas- bzw. Ammoniakwassers zentral auf Ammonsulfat usw. verarbeitet (*N. V. Vennotschap Centrale Ammoniakfabr.*, Weesp), zwecks gemeinsamen Verkaufs zusammengeschlossen (*Verkoopkantoor voor zwavelzuren ammoniak*, Amsterdam). Die Gasanstalten erzielten 1927 rd. 31 000 t Ammonsulfat, auf die Kokereibetriebe der staatlichen Gruben im Limburger Steinkohlenrevier entfielen etwa 12 000 t und auf das Hochofenwerk Ymuiden ungefähr 2000 t.

Den ersten industriell verwirklichten Versuch Hollands, sich auf dem Stickstoffgebiete zu betätigen, stellt die noch während des Weltkrieges gegründete *N. V. Stickstofbindingsindustrie Nederland*, Dordrecht, dar<sup>5</sup>, welche ein Verfahren von *Hamburger* verwertet. Zuerst war beabsichtigt, Stickstoff durch Alkali-Kohle-Gemische in Cyanide zu überführen und aus ihnen Ammoniak zu gewinnen. Die 1923 in Betrieb gesetzte Anlage beschränkt sich jedoch auf die Fabrikation von Cyanverbindungen (vornehmlich Ferrocyanide) und spielt im Rahmen der Stickstoffweltwirtschaft keine Rolle. Erst seit 1928/29 können wir vom Aufkommen einer wirklichen Stickstoffindustrie in den Niederlanden sprechen. Im September 1929 nahm das nach dem *Mont Cenis*-Verfahren arbeitende Werk Velsen bei Ymuiden die Fabrikation auf. Seine Kapazität beträgt 16 000 Jahrestonnen N; Rohstoff ist Kokereigas mit 56 bis 58 Proz. Wasserstoff. Auf gleicher Basis arbeiten die *Staatsmijnen* in Lutterade (Zeche Maurits in Heerlen, Prov. Limburg) und die Brüsseler *Comp. Néerlandaise de l'Azote* in Sluiskil, die beide *Fausser*-Anlagen besitzen; die tägliche Leistungsfähigkeit beläuft sich auf 120 t NH<sub>3</sub> in Lutterade und 150 t NH<sub>3</sub> in Sluiskil (Chem. Fabr. 1932, S. 160; Chem.-Ztg. 1932, S. 400).

<sup>1</sup> *Annuaire Lambert*, Paris 1931, S. 70.

<sup>2</sup> Metallbörse 1930, S. 630 (*Aeby*); Jahrbücher des *Internat. Landw. Instituts*, Rom.

<sup>3</sup> Metallbörse 1931, S. 1643, 1838; Chem. Ind. 1931, S. 821; vgl. Abschnitt II 2 k.

<sup>4</sup> Etwa 80 bis 85 Proz.

<sup>5</sup> I. Aufl. vorl. Werkes, S. 190/91.

Nach einem Bericht der Chem.-Ztg. 1931, S. 891, gehört das seit 1929 in Betrieb befindliche Ymuidener Werk der 1928 gegründeten *N. V. Mij. tot Exploitat. van Kooksovgasen (Mekog)*, an der die *Bataafsche Petroleum Mij.* (Shell-Konzern) und die *N. V. Koninklijke Nederlandsche Hoogovens<sup>1</sup> en Staal-fabrieken* beteiligt sind (Produkte: Ammonsulfat, Kalksalpeter, Ammonphosphate; zwei *Linde (Bronn)*-Einheiten für je 5000 cbm Kokereigas stündlich). In Lutterade arbeitet man seit Sommer 1930 (Ammonsulfat; Stickstoff-Wasserstoff-Anlage der *Messer & Co. G. m. b. H.*; Krackverfahren der *Établissem.*

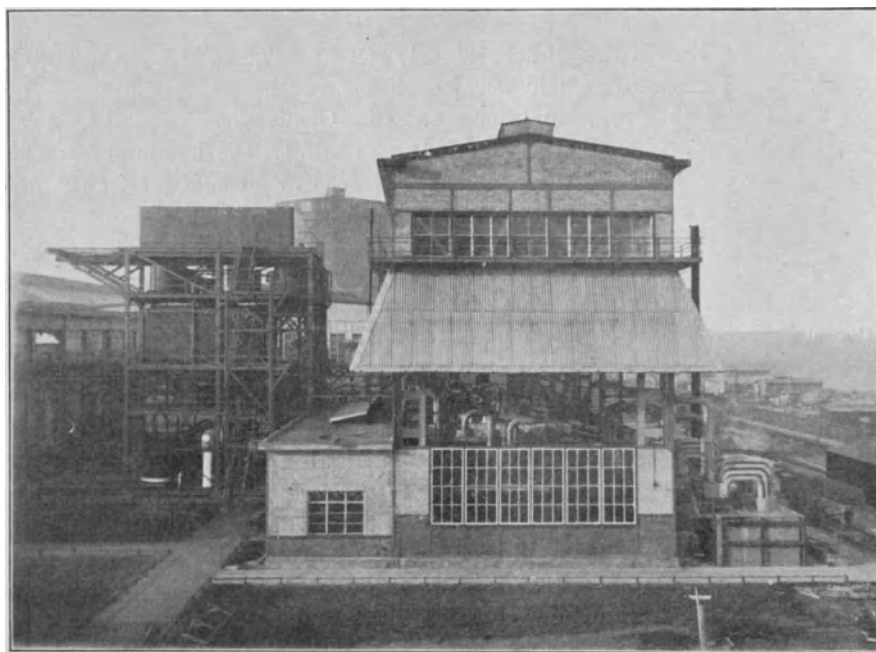


Fig. 22. Synthese-Ofenhaus der holländischen *Mont Cenis*-Anlage.

*Kuhlmann*; vier Einheiten für je 5000 cbm Koksofengas stündlich). An der Anfang 1929 gegründeten *Cie. Néerlandaise de l'Azote* sind *Ev. Coppée & Cie.* sowie die *Società Montecatini* beteiligt (Inbetriebsetzung Ende 1930; vier *Linde (Bronn)*-Einheiten für je 10000 cbm Kokereigas stündlich; Ammonsulfat).

Die Vollaussnutzung der genannten Kapazitäten — 87500 Jahrestonnen N — könnte Holland von Stickstoffeinfuhren unabhängig machen. Produziert sind 1928: 49000 t, 1929: 59000 t und 1930: 115000 t (Mai 1930 Inbetriebnahme Lutterade) Ammonsulfat. Eingeführt<sup>2</sup> wurden 1930: 347 t Salmiak, 19 t Kaliumferrocyanid, 5 t Natriumferrocyanid, 7233 t Salpetersäure, 61366 t

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1799.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 163; Chem.-Ztg. 1931, S. 720.

Chilesalpeter, 1527 t Kalisalpeter, 73124 t Kalksalpeter, 8930 t Kalkstickstoff, 15426 t Ammonsulfatsalpeter und 30720 t Ammonsulfat (Ausfuhr 91792 t). Verbrauchte wurden 1930 gemäß *Annuaire Lambert*<sup>1</sup> (Paris 1931)

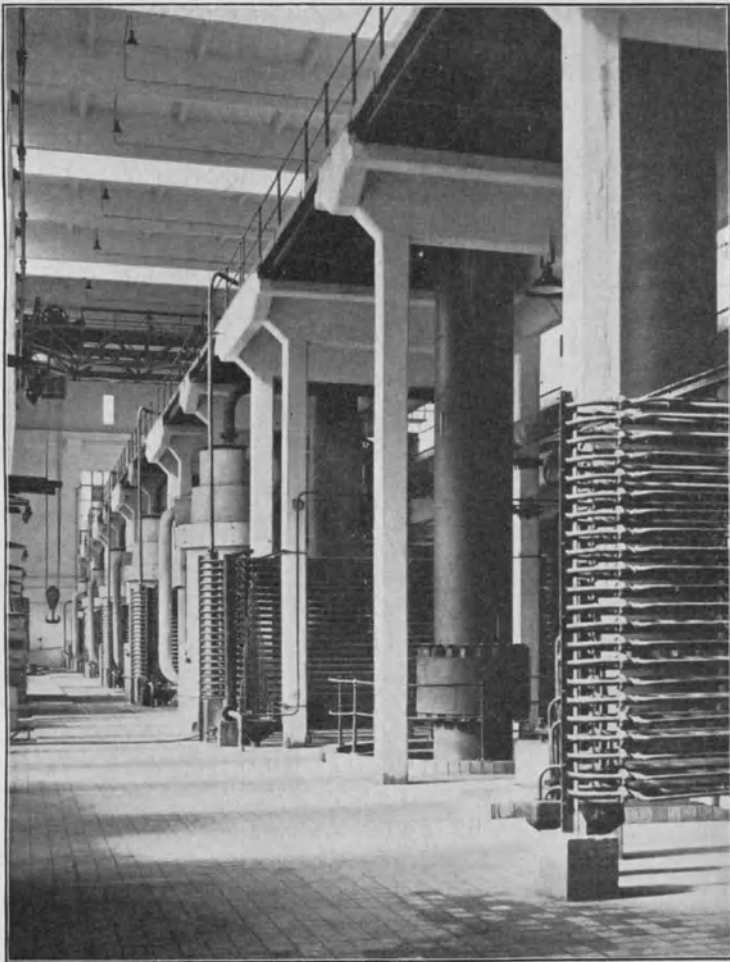


Fig. 23. *Fauser*-Ammoniakanlage Lutterade.

104000 t Natriumnitrat, 82000 t Kalksalpeter, 163000 t Ammonsulfat und 8912 t Kalkstickstoff. Nach *Chem. Ind.* 1932, S. 181, entfielen (1929/30) 1930/31 auf Chilesalpeter (121000) 49000 t, auf Ammonsulfat (115000) 70000 t, auf Kalksalpeter (86000) 78000 t, auf Kalkstickstoff (10000) 8000 t und auf Harnstoff (3000) 500 t.

<sup>1</sup> A. a. O. S. 71.

### 6. Die Stickstoffindustrie Großbritanniens.

Bereits in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>1</sup> wurde der Werdegang der Nebenproduktenindustrie gewürdigt. Großbritannien gewann 1891: 143700 t, 1900: 213000 t, 1910: 369000 t Ammonsulfat aus Steinkohle und Ölschiefer. Das Ausbringen an Nebenproduktstickstoff belief sich 1913 auf 89980 t, 1916 auf 90340 t, 1920 auf 85370 t, 1923 auf 91980 t und 1929 auf 80000 t N. Vor dem Weltkriege hatten die Gasanstalten die unbestrittene Führung, die z. B. 1913: 182000 t Sulfat (gegen 157000 t aus Kokereien) lieferten. 1930 entfielen auf erstere 129040 (einschl. Ölschieferverschmelzung) und auf letztere (einschl. Synthese) 514233 t. Nach Chem.-Ztg. 1932, S. 628, haben die Gasanstalten 1931: 130300 t und die anderen Werke (Hütten, Kokereien usw.) 463000 t Ammonsulfat erzeugt. Aus den Berichten der Alkaliinspektoren ist zu entnehmen, daß 1929 etwa 31500 t N in England und Wales, 4200 t N in Schottland sowie etwa 1100 t N im irischen Freistaat<sup>2</sup> in Gasanstalten gewonnen wurden (= zusammen rd. 185000 t Ammonsulfat). Auf die Ölschieferschmelereien entfielen 60000 t Ammonsulfat. Zwecks gemeinsamen Verkaufs ihrer Stickstoffprodukte haben sich die Kokereien und Gasanstalten bereits während des Krieges zur *British Sulphate of Ammonia Federation* (s. u.) zusammengeschlossen, deren Jahresberichte über die Weltstickstoffindustrie international ebenso anerkannt sind wie jene der Londoner Firma *Aikman* auf dem Gebiete des Chilesalpeters. Der Außenhandel Großbritanniens in Ammonsulfat, der sich über die ganze Erde erstreckt — Hauptabnehmer sind Japan, Spanien, Hongkong, Java, China, die Kanarischen Inseln usw. — ist sehr beträchtlich (1913: 328238 metr. t, 1926: 164145 metr. t, 1927: 269583 metr. t, 1928: 399735 metr. t, 1929: 596903 metr. t, 1930: 566857 metr. t., 1930/31: 463770 metr. t, 1931: 290170 metr. t).

Bereits bei Besprechung der chilenischen Salpeterindustrie ist erwähnt worden, daß hier das englische Kapital führend war und erst in den letzten Jahren seine starken Positionen abzubauen begann. Auch von der ersten Verknüpfung englischer Interessen mit den Kalkstickstoffwerken Odda und Alby war schon im Abschnitt II 4 die Rede. Die 1913 gegründete *Nitrogen Products Co.* setzte bei Ausbruch des Weltkrieges naturgemäß große Hoffnungen darauf, durch Verbrennen von Kalkstickstoffammoniak Salpetersäure für die Sprengstoffindustrie gewinnen zu können, obgleich der bereits bekannte Mißerfolg der belgischen Fabrik Vilvorde nicht ermutigend sein konnte. Man gab die Absicht, an der Themse und in Manchester Salpetersäureanlagen auf dieser Basis zu errichten, in der Tat bald auf, hat sich jedoch später zur Wiederaufnahme des Projekts entschlossen und bereits 1916/17 in Dagenham eine Anlage in Betrieb gesetzt. Das ursprüngliche *Ostwaldsche* Ammoniakverbrennungsverfahren wurde von *Barton* abgeändert, hat aber trotzdem den Erwartungen nicht entsprechen können. Auch die Umstellung auf Gas-

<sup>1</sup> A. a. O. S. 149ff.; *Waeser-Fyleman*, *The Atmospheric Nitrogen Industry*, London 1926, S. 190ff.

<sup>2</sup> Jahrbuch 1929/30 des *Intern. Landw. Instituts*, Rom, S. 573; Metallbörse 1931, S. 1259, 1283.

anstaltsammoniak brachte keinen vollen Erfolg. Kalkstickstoffdünger selbst wird in Großbritannien unter der Bezeichnung Nitrolim gehandelt.

Hinsichtlich der sonstigen Versuche, in England während der Weltkriegsjahre eine eigene Stickstoffindustrie ins Leben zu rufen, möchte ich (*Waeser*) in erster Linie auf die Arbeiten von *Maxted* (*Gas Developments Ltd.*) sowie auf die Vorschläge der Forschungsabteilung des Munitionsministeriums und des im Juni 1916 gebildeten *Nitrogen Products Committee* verweisen. Den viel diskutierten Plan, eine Kalkstickstoffabrik zu errichten, ließ man fallen, weil man an ihrer Wettbewerbsmöglichkeit nach Wiedereintritt normaler Verhältnisse zweifelte. Man begnügte sich im wesentlichen damit, die Schwefelsäureindustrie<sup>1</sup> großzügig auszubauen, den Chilesalpeterimport<sup>2</sup> zu verstärken, um genügende Mengen Salpetersäure<sup>3</sup> für Nitrierzwecke zu haben, und Ammonnitrat in großem Umfange durch doppelte Umsetzung (meist von Ammoniumsulfat mit Natriumnitrat) herzustellen. Gestützt auf die Arbeiten von *Maxted*, *Greenwood*, einem Schüler von *Haber*<sup>4</sup>, und anderen war das *Nitrogen Products Committee* Anfang 1918 so weit, der Regierung ein detailliertes Projekt über Einrichtung eines Versuchsbetriebes unterbreiten zu können. Im November 1918 waren die Anlagen, welche in Billingham-on-Tees geschaffen werden sollten, noch vollkommen unfertig. Die Arbeiten wurden nach Abschluß des Waffenstillstandes gänzlich eingestellt. Den Teilnehmern an der Imperial Agricultural Research Conference ist bei ihrem Besuch in Billingham, 19. Okt. 1927, ein von Sir *Alfred Mond*, dem späteren Lord *Melchett*<sup>5</sup>, verfaßtes, schön ausgestattetes Schriftchen über die Entwicklung des Billingham-Werkes überreicht worden, dessen Angaben wir hier folgen. Auf Anfordern der Regierung richtete die *Brunner, Mond & Co., Ltd.*, bzw. ihre Zweiggeseellschaft, die *Synthetic Ammonia and Nitrates, Ltd.*, im Jahre 1919 ein Speziallaboratorium mit vollständigen Kleinapparaturen für Ammoniaksynthese ein. Zur gleichen Zeit gelangte eine ähnliche Anlage für 2 Tagedonnen Ammoniak bei der *Castner-Kellner Ltd.* nach ihren Plänen zur Ausführung. Im Oktober 1919 wurden der *Brunner, Mond & Co., Ltd.*, Lizenzen auf 10 englische Patente der *BASF* erteilt. *Brunner, Mond & Co.* erwarben schließlich (1919) das Werk Billingham gegen Zahlung von 1 Mill. £ an den Staat. Ein Versuchsbetrieb begann im Mai 1921 zu arbeiten. 2 Jahre später wurde eine Fabrik

<sup>1</sup> Vgl. *Wyld*, Sulphuric Acid and Sulphur Dioxide, London 1923; *Wyld*, Manufacture of Sulphuric Acid (Chamber-Process), London 1924; *Parkes*, Concentration of Sulphuric Acid, London 1924; *Miles*, Manufacture of Sulphuric Acid (Contact Process), London 1925; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, besonders Bd. II, S. 1246ff., Bd. III, S. 1604ff., 1869—1879.

<sup>2</sup> 1913 wurden 24628 t N, dagegen 1916: 71515 t N in Form von Chilesalpeter eingeführt.

<sup>3</sup> *Cottrell*, Nitric Acid and Nitrates, London 1923.

<sup>4</sup> Vgl. z. B. *Schönfelder*, Ber. Ges. Kohlentechnik 1925, Heft 6, S. 390, und die auch von *Hilditch*, Catalytic Process in Applied Chemistry (auch deutsch von *Naujoks*, Die Katalyse in der angewandten Chemie, Leipzig 1932), New York 1929, S. 102, zitierte gemeinsame Veröffentlichung von *Haber* und *Greenwood* in Z. Elektrochem. 1915, S. 241; s. auch *Pascal*, Synthésés et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 25.

<sup>5</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 232.

für eine Tagesleistung von 120 t Ammonsulfat errichtet. Bereits im Oktober 1927 war eine Vergrößerung im Bau (Kapazität täglich 700 t Ammonsulfat). Daneben wurde die Herstellung von Salpetersäure, Ammonnitrat, flüssigem Ammoniak, Ammoncarbonat und Nitrochalk vorbereitet, soweit sie nicht schon im Gange war. Weitere Projekte bezogen sich auf die Herstellung von Ammonphosphat, Harnstoff und Volldüngern nach Nitrophoskaart. Nitrochalk aus Ammonnitrat und Calciumcarbonat erschien zuerst 1928 auf dem Markt.

Die in Billingham zur Durchführung gelangte Ammoniaksynthese ähnelt prinzipiell dem *Haber-Bosch*-Verfahren<sup>1</sup>. Sie unterscheidet sich davon durch die selbständige Entwicklung vieler Einzelheiten und Konstruktionen, deren Ausarbeitung Colonel *G. P. Pollitt* und anderen Fachleuten zu verdanken ist. Wir glauben nicht, daß *Schönfelders* Vermutung<sup>2</sup>, man arbeite in Billingham unter 120 bis 150 at Druck mit sehr großen Gasgeschwindigkeiten, ganz das Richtige trifft, sind aber davon überzeugt, daß *Hilditch*<sup>3</sup> ein Recht hat, zu schreiben "the efficiency of the Billingham plant is said to mark a considerable improvement over the original German plants", denn auch diese sind selbstverständlich nicht auf der Entwicklungsstufe von 1913 stehengeblieben. Aus Wassergas sowie Generatorgas, die aus Koks, Dampf und Luft gewonnen werden, wird katalysefertiges Gasgemisch neben  $\text{CO}_2$ <sup>4</sup> erzeugt. Letzteres dient dazu, Gips (Anhydrit), den man in Billingham auf dem Grund und Boden der Fabrik selbst abbaut, mit Hilfe von Ammoniak in Ammonsulfat überzuführen. Der  $\text{CaCO}_3$ -Rückstand zeichnet sich durch einen kleinen Restgehalt an Stickstoff und sehr feine Verteilung aus; er kommt (gleich dem Leunakalk) unter der Bezeichnung „Billingham Carbonate“ in den Handel. Weitere Arbeiten<sup>5</sup>, von denen *Sir Alfred Mond* spricht, erstrecken sich auf die Kohlehydrierung, die Methanolgewinnung und die Umwandlung von Methan in Acetylen.

Die in Billingham gewonnenen Düngemittel wurden 1927 von der zu diesem Zweck gegründeten *Nitram Ltd.* vertrieben, welche der *British Sulphate of Ammonia Federation* assoziiert war. Der *Nitram Ltd.* oblag nicht nur die Veranstaltung einer wirksamen Propaganda (auch in den Dominions bzw. Kolonien) durch Schaffung landwirtschaftlicher Versuchsstationen, durch wissenschaftliche Aufklärungsarbeit und durch Begründung von Beratungsstellen, sondern auch die Erforschung einer neuen Methode der Behandlung von Wiesen und Weiden, die gerade für England sehr bedeutungsvoll ist. Den chinesischen bzw. japanischen Märkten sowie der Düngung von Zuckerrohr und Baumwolle, die beide sehr empfänglich für Stickstoff sind, wurde von vornherein die stärkste Beachtung geschenkt. Anfang 1930 wurde die *Nitram Ltd.* aufgelöst; ihre Geschäfte sind auf die *Imperial Chemical Industries Ltd.*<sup>6</sup>, London, übergegangen, die 1926 aus den Firmen *Brunner, Mond & Co.*, *United Alkali*, *British Dyestuffs* usw. durch Fusion gebildet wurde. Nach dem Geschäftsbericht für 1930 hat *ICI* den etwa 25 Proz. betragenden Rückgang des Inland-Stickstoffabsatzes 1930 durch gesteigerte Ausfuhr mehr als ausgleichen können. Die Selbstkosten der auf das modernste eingerichteten Billingham-Anlage sind sehr niedrig<sup>7</sup>.

Der weitere Ausbau von Billingham ist programmgemäß durchgeführt worden. Ende 1927 wurde offiziell bekanntgegeben<sup>8</sup>, daß zwei neue Ein-

<sup>1</sup> *Mond*, a. a. O. — *Pollitt*, Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz 1930: Gesamtbericht II, S. 145—164.

<sup>2</sup> *Ber. Ges. Kohlentechnik* 1925, Heft 6, S. 390.

<sup>3</sup> *Catalytic Processes in Applied Chemistry*, New York 1929, S. 109 (auch deutsch von *Naujoks*, *Die Katalyse in der angewandten Chemie*, Leipzig 1932).

<sup>4</sup> Für Trockeneisfabrikation: *Metallbörse* 1931, S. 1336; *Chem. Ind.* 1931, S. 731.

<sup>5</sup> *Metallbörse* 1931, S. 659; *Chem. Ind.* 1931, S. 376.

<sup>6</sup> Gebräuchliche Abkürzung *ICI*.

<sup>7</sup> S. auch *Metallbörse* 1931, S. 995.

<sup>8</sup> *Fin. Times* 25. Nov. 1927; vgl. *Chem. Trade J.* 1926, S. 770.

heiten von je 50 000 Jahrestonnen Stickstoffkapazität errichtet werden sollten, um die Leistungsfähigkeit bis Mitte 1930 auf insgesamt 500 t  $\text{NH}_3$ /Tag oder rd. 150 000 t N im Jahr zu bringen. Aus neueren Veröffentlichungen<sup>1</sup> ist zu entnehmen, daß die Kapazität auf 170 000 Jahrestonnen N gesteigert werden soll. Auf Grund von Mitteilungen, die Lord *Melchett* (*ICI*) auf der Versammlung der *British Science Guild*, 24. April 1929, gemacht hat<sup>2</sup>, läßt sich die wirklich erzielte Produktion des Billingham-Werks angenähert errechnen. Lord *Melchett* hat nämlich erklärt, daß die Erzeugung der *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.* 1928 viermal soviel betrug wie 1927 bzw. achtmal soviel wie 1924, daß sie 1928 bereits 250 000 t überstieg, und daß man hoffte, etwa Ende 1929 den Stand von 750 000 t Stickstoffdüngemittel zu erreichen. Die Auswertung dieser Ziffern ergibt folgende Produktionen in metr. t N: 1924: 6500, 1927: 13 000 und 1928: 52 000. Für 1929 liegen Angaben von Colonel *G. P. Pollitt* (*ICI*)<sup>3</sup> vor, welche besagen, daß sich das laufende Ausbringen an Stickstoffdüngern auf 1100 Tagestonnen belief, was ungefähr 81 000 metr. t N/Jahr entspricht. Die englische Fachpresse und die beteiligten Kreise haben jedoch wiederholt erklärt<sup>4</sup>, daß dieses Ausbringen einige Monate hindurch beträchtlich unterschritten worden ist. Die im Enquete-Bericht „Die deutsche<sup>5</sup> chemische Industrie“ von *Bueb* und *Warmbold* für Billingham und das Jahr 1929 mitgeteilte, auch von *Grossmann* und *Weicksel*<sup>6</sup> zu 107 000 t angegebene Leistung dürfte also in Wirklichkeit kaum erreicht worden sein. An Einzelerzeugnissen zählt der Jahresbericht 1928<sup>7</sup> der *ICI* auf: Ammonsulfat, Nitrochalk<sup>8</sup>, Ammonnitrat, Natriumnitrat, Salpetersäure, Ammoniumbicarbonat, flüssiges Ammoniak und Methanol. *Curwen* führt in seinem Bericht<sup>9</sup> über die chemische Industrie Großbritanniens im Jahre 1931 nicht nur die Trockeneisanlage der *ICI* an, sondern erwähnt auch erfolgreiche Versuche über Herstellung von Wasserstoff für Schweißzwecke durch Kracken von Ammoniak (vgl. Abschnitt II 10). Das Jahr 1931 ist durch stark gesunkene Ammonsulfatausfuhr und einen keineswegs guten Inlandsabsatz für Stickstoffdünger unrühmlich gekennzeichnet<sup>10</sup>.

Die *Lopulco*-Staubkohle-Anlage<sup>11</sup> der Hochdruckkraftzentrale Billingham soll die größte ihrer Art sein (6 Kessel von je 122 t maximaler Wasserverdampfung, 56 at)<sup>12</sup>. Die Brenner sind von der *International Combustion Ltd.* konstruiert; *Raymond*-Mühlen und *Usco*-Entaschungen vervollständigen den Betrieb, der in einer Veröffentlichung des

<sup>1</sup> Nature 5. Jan. 1929, S. 18—20; 12. Jan. 1929, S. 51—54.

<sup>2</sup> Times 25. April 1929.

<sup>3</sup> Sheffield Telegraph 1. Febr. 1929.

<sup>4</sup> Halbjahrsbericht der *Aikman Ltd.*, London, 30. Juni 1930.

<sup>5</sup> Berlin 1930, S. 151.

<sup>6</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 137.

<sup>7</sup> Times 9. April 1929; Fin. Times 12. April 1929 (9).

<sup>8</sup> Ist in Perlforn im Handel.

<sup>9</sup> Chem. Ztg. 1932, S. 161.

<sup>10</sup> Metallbörse 1932, S. 358, 426.

<sup>11</sup> Ich (*Waeser*) bin in der angenehmen Lage, mich hinsichtlich vieler Angaben auf Privatmitteilungen der *ICI* stützen zu können.

<sup>12</sup> Chem. Trade J. 27. Jan. 1928, S. 95.

Institute of Electrical Engineers sehr genau beschrieben ist<sup>1</sup>. In Billingham steht eine Batterie von 64 *Simon-Carvès*-Koksöfen<sup>2</sup> (Kapazität je Ofen und Tag 21,75 t Kohle; Gesamtausbringen 1000 t Koks/Tag; das Koksogas hat 61,6 Proz. H<sub>2</sub> und 26,4 Proz. CH<sub>4</sub>; die Ausbeute an Rohbenzol beträgt 13,21/t Kohle). Die Wassergas-Generatorgas-Anlage<sup>3</sup> (*Power Gas Corporation Ltd.*, Stockton-on-Tees) besteht aus 12 Wassergaserzeugern mit Abhitzeesseln und automatischer Kontrolle, die 400 t Koks/24 Std. vergasen können, sowie aus 4 mechanischen Generatorgaserzeugern zur Lieferung des noch fehlenden Stickstoffs. Ein interessanter Artikel über die Art der automatischen Kontrollen, über die Registrierung des Flüssigkeitsstandes in den Behältern bzw. über die Benutzung photoelektrischer Selenzellen findet sich in „Nature“ vom 16. März 1929, S. 428. Die homogene Verbleiung ist nach einem deutschen Verfahren von *Ashmore, Benson, Pease & Co.*, Stockton-on-Tees, in Verbindung mit der *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.* ausgeführt worden<sup>4</sup>. — Um sich einen Abnehmer für das bei der Verarbeitung von Gips auf Ammonsulfat abfallende Calciumcarbonat zu sichern, erwarb die *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.* gegen Ende 1927 die *Casebourne Cement Co.*, Haverton Hill-on-Tees<sup>5</sup>. Die *ICI* sicherte sich ferner im Februar 1928 durch Aktienaustausch bestimmenden Einfluß auf die *Tees Salt Co.*, Haverton Hill-on-Tees<sup>6</sup>. — Gegen Ende 1929 wurde bekannt, daß der Betrieb der Glasgower Cyanidfabrik der *ICI* (früher *Cassel Cyanide Ltd.*) im Sommer 1930 nach Billingham verlegt werden sollte<sup>7</sup>.

Von großer Bedeutung ist der bereits erwähnte Vortrag von Colonel *G. P. Pollitt (ICI)* über die ammoniaksynthetische Industrie auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, weil er vielfach als symptomatisch für die Auffassung führender englischer Fachkreise angesprochen werden kann und sich hinsichtlich der Beurteilung der Wasserstoffgewinnung aus Kokereigasen in gewissem Gegensatz zu Anschauungen deutscher und französischer Interessentengruppen befindet.

*Pollitt*<sup>8</sup> zeigt zunächst die historisch-wirtschaftliche Entwicklung der Weltproduktion an einer Tabelle, die sich über die Jahre 1903 bis 1929 erstreckt, und die (in metr. t N) für 1929 beispielsweise zu folgendem Endergebnis führt: Guano = 15300, Chilesalpeter = 513000, Kalisalpeter = 900, Nebenproduktammoniak = 440500, Lichtbogenprozesse = 16800, Kalkstickstoff = 254100, synthet. Ammoniak = 1121800, insgesamt = 2362400. Er gibt dann weiter eine aufschlußreiche Übersicht über den Kraft-, Kohle- und Rohstoffverbrauch je metr. t gebundenen Stickstoffs nach den verschiedenen Methoden (S. 133).

Bezüglich der Lichtbogenverfahren verweist *Pollitt* auf die in Pierrefitte-Nestalas (Frankreich) und bei der *Norsk Hydro* vollzogenen Umstellungen. Auch Kalkstickstoff kann rentabel nur hergestellt werden, wenn billige hydro-elektrische Kraft verfügbar ist, oder wenn Spitzenstrom von Kraftwerken auf Kohlebasis ausgenutzt werden soll. Die Kalkstickstoffherstellung und die Fabrikation von Ammoniak über Elektrolytwasserstoff

<sup>1</sup> *Humphrey, Buisst* und *Bansall*, Engineering 14. März 1930, S. 350; vgl. auch Electrician 21. März 1930, S. 355—357.

<sup>2</sup> Iron Coal Trad. Rev. 21. März 1930, S. 483—488; Chem. Trade J. 12. Juli 1929, S. 36; beide mit eingehenden Beschreibungen.

<sup>3</sup> Engineering 22. März 1929, S. 348—350; 12. April 1929, S. 450—452; 26. April 1929, S. 508—510; *Millberg*, L'Industrie Chim., Dez. 1929; *Rambush*, Chem. Fabr. 1932, S. 95.

<sup>4</sup> Evening Standard 7. Juni 1928.

<sup>5</sup> Yorkshire Post 3. Dez. 1927.

<sup>6</sup> Fin. Times 1. März 1928.

<sup>7</sup> Northern Daily Mail 9. Okt. 1929; Chem. Ind. 1931, S. 247/48.

<sup>8</sup> Vgl. auch Abschnitt II, 14.



Verfahren	End- erzeugnis	Rohstoff		Energiebedarf für 1 t N in Form fertigen Düngers		Gesamt- Kohle- Äquivalent
		wirklich	Kohle- Äquivalent <sup>1</sup>	Elektrizität (oder Äquivalent)	Kohle- Äquivalent <sup>2</sup>	
Lichtbogen	Kalk- salpeter	Kalkstein 4 t	—	üb. 80000 kWh	64 t	64 t
Kalk- stickstoff	Kalk- stickstoff	Kalkstein 7,5 t Koks aus 3,5 t Kohle	3,12 t	12000 kWh	9,6 t	12,72 t
Synthet. Ammoniak	Ammon- sulfat	Gips 7,1 t (Anhydrit 5,6 t)	—	—	—	—
[Haber]- Bosch- Wasserstoff		und Koks aus 2,5 t Kohle	2,23 t	8000 kWh <sup>3</sup>	5,04 t <sup>3</sup>	7,27 t
Kokereigas- Wasserstoff		Wasserstoff aus Gas v. 16 t Kohle	3,21 t	4600 kWh <sup>4</sup>	3,06 t <sup>3</sup>	6,27 t
Elektrolyse von Wasser		Wasserstoff- herstellung erfordert 12500 kWh	10,00 t <sup>5</sup>	3500 kWh <sup>4</sup>	2,8 t	12,8 t

steht sich hinsichtlich des Äquivalent-Kohlenverbrauchs gleich. Erstere empfiehlt sich jedoch praktisch nur dann, wenn, wie in Deutschland und an den Niagarafällen, billiger Strom und Koks vorhanden sind. Fehlt letzterer, wie es in Japan und Jugoslawien der Fall ist, dann stellt sich die Ammoniaksynthese über Elektrolytwasserstoff günstiger. Für Kalkstickstoff spricht der Umstand, daß man sofort einen fertigen, kalkhaltigen Dünger erhält.

*Pollitt* würdigt dann die Verdienste *Habers* und die Entwicklung der Wasserstoff-Stickstoff-Herstellung aus Koks, Dampf und Luft durch *Bosch*. Die seitdem ausgearbeiteten Ammoniaksynthesen unterscheiden sich durch die Art der Wasserstoffherstellung, die Drucke, die Temperaturen und die Katalysatoren. Wirtschaftlich und für die zukünftige Entwicklung ist bei allen diesen Verfahren die Wasserstoffgewinnung von weit- aus größter Bedeutung. Unter Zugrundelegung von tatsächlichen Produktionen bis zum Düngerjahr 1928/29 sowie von Vorschätzungen für 1929/30<sup>6</sup> bzw. für 1930/31<sup>7</sup> und unter Zusammenziehung der Verfahren *Haber-Bosch* mit den ähnlichen Methoden von *Billingham*, *de Jahn*<sup>8</sup> usw. in eine einzige Gruppe, gelangt *Pollitt* zu umstehender Tabelle (in metr. t N):

<sup>1</sup> Als Kohle ausgedrücktes Wärmeäquivalent von wirklich verbrauchtem Koks oder Wasserstoff.

<sup>2</sup> In modernen Kraftwerken entsprechen 0,8 kg Kohle einer elektr. kWh.

<sup>3</sup> Das Kohleäquivalent ist in der Praxis kleiner als sich nach (2) errechnet, weil Dampfantrieb Verwendung findet.

<sup>4</sup> Einschließlich 2000 kWh für die Ammonsulfatanlage.

<sup>5</sup> Äquivalentmenge Kohle, die man hätte gemäß (2) verbrennen müssen, um den Strom für die Elektrolyse zu erzeugen.

<sup>6</sup> (*Waeser*): In Wirklichkeit nur etwa 950000 t N (s. nächste Fußnote).

<sup>7</sup> (*Waeser*): Die tatsächliche Produktion war niedriger (825000 t N), was jedoch wie bei der vorigen Fußnote für den relativen Vergleich von geringerer Bedeutung ist.

<sup>8</sup> *General Chemical Co.*

Art der Synthese	Düngejahr	Art der Wasserstoffgewinnung				Insgesamt
		Wassergas	Kokereigas	Wasserelektrolyse	Wasserstoff als Nebenprodukt der Chloralkalielektrolyse, der Gärung usw.	
<i>Haber-Bosch</i> und ähnliche Methoden	1926/27	478 300	—	—	1 200	479 500
	1929/30	838 400	—	66 600	2 900	907 900
	1930/31	904 700	—	66 600	2 900	974 200
<i>Claude</i>	1926/27	6 000	11 400	1 300	300	19 000
	1929/30	3 400	58 500	1 500	600	64 000
	1930/31	7 400	67 500	1 500	600	77 000
<i>Casale</i>	1926/27	—	5 000	20 100	3 500	28 600
	1929/30	47 500	53 300	73 500	2 000	176 300
	1930/31	71 300	65 000	93 500	2 000	231 800
<i>Fausser</i>	1926/27	—	—	12 700	—	12 700
	1929/30	—	18 000	48 300	—	66 300
	1930/31	—	42 000	54 800	—	96 800
<i>Mont Cenis</i>	1926/27	—	—	—	—	—
	1929/30	—	47 700	400	—	48 100
	1930/31	—	48 700	1 100	—	49 800
Andere synthet. Ammoniakprozesse <sup>1</sup>	1926/27	—	—	800	3 600	4 400
	1929/30	7 000	4 500	4 800	6 000	22 300
	1930/31	7 000	6 500	6 800	7 100	27 400
Insgesamt	1926/27	484 300	16 400	34 900	8 600	544 200
	1929/30	896 300	182 000	195 100	11 500	1 284 900
	1930/31	990 400	229 700	224 300	12 600	1 457 000

Die Verfahren des *Haber-Bosch*-Typs nahmen also an der Gesamterzeugung 1926/27 mit 86,5 Proz. und 1929/30 mit 70,8 Proz. teil; 1930/31 dürften auf sie noch immer 66,9 Proz. entfallen sein. Hinsichtlich der Wasserstoffherstellung ergibt sich folgendes Bild:

Prozentualer Anteil des Wasserstoffs aus verschiedenen Quellen an der Weltproduktion von synthetischem Ammoniak	Düngejahre				
	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Wassergas . . . . .	89,0	84,1	77,3	69,7	67,9
Koksofengas . . . . .	3,0	5,8	11,1	14,2	15,8
Wasserelektrolyse . . . . .	6,4	8,8	10,5	15,2	15,4
Andere Verfahren (Chloralkalielektrolyse, Gärung usw.) . .	1,6	1,3	1,1	0,9	0,9
Zusammen	100	100	100	100	100

Der verhältnismäßig gute Fortschritt, den die Wasserelektrolyse zu verzeichnen hatte, ist in erster Linie auf die Umstellung der *Norsk Hydro* zurückzuführen.

Der Wettkampf zwischen Wasserstoff und Koksofengas nach *Linde (Bronn)* oder *Claude* und solchem aus Wassergas nach dem [*Haber-*] *Bosch*-Verfahren ist erheblich bedeutungsvoller. *Pollitt* betont, daß sowohl die Erzeugung von Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen nach letzterem Prozeß als auch besonders die Wassergasherstellung selbst eine weitere Senkung der Kosten zulassen. Er nennt als Vorzüge und Nachteile:

- a) Die Wassergas/Generatorgas-Verarbeitung ist unabhängig von der Versorgung mit Nebenprodukten anderer Industriezweige und kann daher in beliebiger Größe aufgenommen werden.

<sup>1</sup> (*Waaser*): z. B. Kalkstickstoffzersetzung, Systeme *Duparc-Urfer*, *Harter* usw.

- b) Erfordert die wirtschaftliche Lage eine Betriebsreduktion, so sind „sekundäre“ Verluste mit einer solchen nicht verbunden, während man im Falle der Kokereigasverarbeitung nun schlechter verwertbaren Überschußwasserstoff haben würde.
- c) Billige und geeignete Kohle ist die für beide Prozesse notwendige Voraussetzung. Bezogen auf den Calorieninhalt ist es teurer, Gas zu transportieren als feste Kohle. Die weniger standortsgebundene Wassergas/Generatorgas-Verarbeitung kann sich die bezüglich der Versorgung mit Wasser bzw. sonstigen Rohstoffen, der Absatzverhältnisse sowie der Arbeiterschaft günstigste Ortslage freier wählen als die Kokereigas verwendende Anlage.
- d) Schon Einheiten kleiner Kapazität, die leicht und einfach zu bedienen sind, gestatten die Kokereigaszerlegung<sup>1</sup> wirtschaftlich durchzuführen. Da es sich um einen Nebenbetrieb handelt, sind die allgemeinen Unkosten nicht beträchtlich.

*Pollitt* gibt sodann schätzungsweise einen Überblick über die Gestehungskosten von Ammoniak. Um sich den Verhältnissen der Praxis tunlichst zu nähern, stellt er eine auf Wassergasbasis errichtete Anlage für 500 Tagedonnen  $\text{NH}_3$  einer Kokereigasverarbeitung für 50 und einer Wasserelektrolyse für 100 Tagedonnen  $\text{NH}_3$  gegenüber und benutzt nachstehende Richtzahlen:

- a) Abschreibungen: 5 Proz. auf die Apparaturen,  $2\frac{1}{2}$  Proz. auf die Gebäude. Kapitalaufwand für 1 metr. Jabrestonne  $\text{NH}_3$  (1 £ = 20,40 Rm.):

Wasserstoffquelle	Apparatur	Gebäude	Insgesamt
Wasserelektrolyse . . . . .	832,30 <sup>2</sup>	106,10	938,40
Wassergas . . . . .	622,20 <sup>3</sup>	93,85	716,05
Koksofengas . . . . .	591,60	81,60	673,20

- b) Generalia in normaler Höhe.

- c) Kohle und Kraft.

- a) Wasserelektrolyse. Der kWh-Preis, frei Fabrik, der naturgemäß für Elektrolyse und Synthese gleich hoch ist, bezieht sich auf 100000 V-Drehstrom. Die Verluste für Transformation und Umformung sind bei den Arbeitskosten der Synthese berücksichtigt.
- β) Wassergasverfahren. 1 t Steinkohle mit 10 Proz. Asche und 6500 kcal Heizwert ist frei Fabrik zu 12,25 Rm. eingesetzt.
- γ) Koksofengasverarbeitung. Der Koksofengaspreis ist zu (β) und (γ) aus seinem Calorieninhalt berechnet, wobei die Steinkohlencalorie als Ausgangspunkt gewählt ist. Der Wert des Wasserstoffs beträgt rd. 30 Proz. desjenigen des Kokereigases, weil Methan usw. in den Ofen zurückkehren<sup>4</sup>. Für die Gasbewegung ist ein Zuschlag in Höhe von Rm. 1,02/1000 cbm gemacht.

Alles in allem ergeben sich folgende Gestehungskosten für 1 metr. t  $\text{NH}_3$  in Form 25 proz. Lösung:

<sup>1</sup> (*Waeser*): Auf die aussichtsreichen Möglichkeiten, die Kohlenwasserstoffanteile der Restgase in anderer Weise zu verwerten, was sich kalkulatorisch höchst vorteilhaft auswirkt, geht *Pollitt* nicht ein.

<sup>2</sup> Anlagekosten der Kraftstation nicht eingesetzt, weil sie im kWh-Preis ihren Ausdruck finden.

<sup>3</sup> Einschließlich der zur Koksherstellung notwendigen Öfen.

<sup>4</sup> (*Waeser*): Auf dieser Grundlage berechnet sich der Preis von 1 cbm Kokereigas zu 0,9 Rpf., während man in Deutschland gewöhnlich 1,2 Rpf. annimmt; der Wertinhalt von 1 cbm Wasserstoff beträgt demnach 0,27 Rpf.

	Wasserstoffquelle	1 t NH <sub>3</sub> kostet
Elektrolyse	1 kWh = 0,425 Rpfg.	Rm. 142,80
	1 „ = 0,85 „	„ 189,75
	1 „ = 1,275 „	„ 238,70
Koksogengas		„ 183,60
Wassergas		„ 146,90

Es ist, wie ich (*Waeser*) unterstreichen möchte, bemerkenswert, daß von so autoritativen Fachleuten, wie es einerseits *Pollitt* (*ICI*) und andererseits *Krauch*<sup>1</sup> (*IG*) ist, die Wassergas/Generatorgas-Verarbeitung übereinstimmend für die billigste Rohstoffquelle der Ammoniaksynthese erklärt wird, und daß sich auch die *Du Pont*-Gruppe auf den gleichen Standpunkt stellt<sup>2</sup>.

*Pollitt* erwähnt unter den möglichen Verbesserungen die Druckelektrolyse von *Noeggerath*, die, wenn sie sich im großen als wirtschaftlich erweist, den Kapitalbedarf und die Arbeitskosten der elektrolytischen Wasserzerlegung senken könnte. Die inzwischen erzielten Fortschritte hinsichtlich der Wasserstoffgewinnung aus Wassergas gestatten auch hier eine Erniedrigung der Anlagekosten. Die jetzigen Wassergasgeneratoren haben einen schlechten thermischen Wirkungsgrad; eine Änderung ihrer Konstruktion würde die Gesteigungskosten des Wasserstoffs herabsetzen. Erheblichere Umwälzungen dieser Art sind für die jetzige Methode der Kokereigasverarbeitung nicht sehr wahrscheinlich. Die Zukunftsaussichten des Erdgases als Wasserstoffquelle hält *Pollitt* trotz der in Kalifornien im Bau befindlichen Anlage nicht für gesichert. Bessere Möglichkeiten lägen jedenfalls in der Entwicklung von Hydrierungsmethoden (*Standard-IG Co.*)<sup>3</sup>, deren Bedeutung übrigens auch von *McGowan* in der Generalversammlung der *ICI* 1931 aufs neue betont wurde.

Ich (*Waeser*) möchte bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen von *Ernst*<sup>4</sup> zitieren. Die *Theromatic Carbon Company*, Sterlington bei Monroe, Louisiana (USA), welche Erdgas auf „carbon black“ verarbeitet, läßt danach gewaltige Mengen eines Abgases mit 92 bis 94 Proz. H<sub>2</sub> und 8 bis 6 Proz. CH<sub>4</sub> ungenutzt in die Luft entweichen. Weitere Ausführungen von *Ernst* machen es wahrscheinlich, daß sich die *IG* vor Jahren ernsthaft für die Verwertung interessiert hat und alle Möglichkeiten durch eine besondere Kommission gründlichst studieren ließ.

*Pollitt* unterstreicht die Bedeutung, welche der Art der Überführung von Ammoniak in fertige Düngemittel zukommt. In erster Linie werden wirtschaftliche Gründe für ihre Auswahl maßgebend sein. Am Düngerverbrauch nahm Nitratstickstoff 1929 (1903) mit 35 (66), Ammoniakstickstoff mit 54 (32) und Amidstickstoff<sup>5</sup> mit 11 (2) Proz. teil. Ammonsulfat ist der bei weitem wichtigste Stickstoffdünger. Die *IG* verarbeitet Gips, die *ICI* Anhydrit, der in Billingham gefunden und direkt der Ammonsulfatfabrik zugeführt wird. Die Bindung von Ammoniak in Nitratform ist kostspieliger als die Verwendung von Schwefelsäure aus einer günstig liegenden Fabrik. Zusammengenommen dürfte das Gips (Anhydrit-)Ammonsulfat-Verfahren der *IG* oder *ICI* die überhaupt billigste Art sein, um Ammoniak in einen fertigen Dünger überzuführen. Ammonphosphat ist von bedeutendem Interesse. Ammonchlorid ist technisch interessant, weil es als Nebenprodukt der Sodafabrikation noch billiger hergestellt werden könnte als Gips-Ammonsulfat. Die Ungeklärtheit seiner Düngewirkung usw. macht jedoch eine Erzeugung größeren Umfangs zunächst wenig reizvoll. Kalksalpeter ist stickstoffarm und hat unvorteilhafte physikalische Eigenschaften. Kunstsalpeter (Deutschland, USA usw.) aus Salpetersäure und Soda ist teuer herzustellen, hat aber den Vorzug, Chilesalpeter ohne

<sup>1</sup> Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1930, S. 433ff.

<sup>3</sup> Metallbörse 1931, S. 658, 683, 688. Die gemeinsamen Interessen der *Standard-IG Comp.*, der *Royal Dutch Shell* und der *ICI* sind seit Frühjahr 1931 in den *Hydrogenation Comp.*, Vaduz und Haag, vereinigt.

<sup>4</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, London u. New York 1928, S. 97—98.

<sup>5</sup> Guano, Harnstoff.

Propaganda direkt ersetzen zu können. Ammonnitrat ist für Düngezwecke zu hygroskopisch. Man mischt es daher mit Kalk (Nitrochalk usw.) bzw. mit Kalksalpeter, um dessen Stickstoffgehalt zu erhöhen, oder setzt es mit Ammonsulfat zu *Leunaspeter* um. Von wirtschaftlichem Gesichtspunkt aus gesehen, leiden sämtliche synthetischen Nitrats darunter, daß ihre Herstellung aus Ammoniak eine nochmalige Umarbeitung erfordert und einen Gesamtverlust von wenigstens 5 Proz. N bedingt. Harnstoff bedeutet trotz aller Vorzüge eine Enttäuschung für die Praxis. Bei günstiger Versorgung mit Calciumsulfat ist das nach dem Wassergas/Generatorgas-Verfahren gewonnene Ammonsulfat das preiswerteste synthetische Düngesalz. Wenn sich die Kokereigasverarbeitung in den letzten Jahren auf seine Kosten ausbreiten konnte, so war das nur möglich, weil die Preise für Ammonsulfat hoch lagen. Ihre inzwischen erfolgte Herabsetzung<sup>1</sup> hat die Rentabilität dieser Anlagen sehr ungünstig beeinflusst, so daß ihre rasche Weiterausbreitung unwahrscheinlich geworden ist. Vom Standpunkt der Kokereien aus betrachtet, ist das recht bedauerlich, weil man große Hoffnungen auf die Ammoniakfabrikation setzte, und weil der Wasserstoffinhalt der Kokereigase von 20 Hauptproduktionsländern schon 1928 ausgereicht hätte, 7,5 Mill. t Stickstoff zu binden. Wasserstoff aus Kokereigas und aus Wassergas wird trotzdem weiter in einem gewissen Wettbewerb zueinander stehen. Wo überschüssiges Koksofengas vorhanden ist, wird die Anlage verhältnismäßig kleiner Ammoniakfabriken zur Versorgung benachbarter Märkte nach wie vor in Frage kommen. Die Großfabrikation dürfte aber den billiger arbeitenden Betrieben auf Wassergasbasis gehören. Kokereien mit verfügbarem Wasserstoff sollten sich daher in erster Linie mit Hydrierungsproblemen<sup>2</sup> befassen.

Von der *Cassel Cyanide Co.* (Gewinnung von Natrium und Cyannatrium) war schon oben die Rede<sup>3</sup>. Auf dem Gebiete der Cyanindustrie betätigt sich ferner die *British Cyanides Co*<sup>4</sup>, über deren Verfahren nähere Unterlagen fehlen. Im Gesamtrahmen der Stickstoffindustrie spielt die Cyanidherstellung nur eine geringe Rolle:

	Kaliumcyanid t	Ferro- und Ferri- cyanidkalium t	Natriumcyanid t	Ferro- und Ferri- cyanatrium t
Einfuhr 1927 . . . . .	29,6	504,9	48,9	86,2
Ausfuhr 1927 . . . . .	74,6	137,2	5102	310,1
Einfuhr 1928 . . . . .	3,05	579,6	584,4	46,6
Ausfuhr 1928 . . . . .	41,0	139,8	6807	197,5

Über die Rolle der *ICI* bzw. der englischen Stickstoffindustrie überhaupt im Rahmen der internationalen Stickstoffverhandlungen ist schon im Abschnitt II 2k gesprochen worden<sup>5</sup>.

Nach Annuaire *Lambert*, amtlichen sowie privaten Statistiken<sup>6</sup> und den Jahrbüchern des *Intern. Landwirtschafts-Institut*, Rom, hat Großbritannien (1913 = 420000) 1927 = 520000 t, 1928 = 559000 t, 1929 = 750000 t und 1930 = 643273 t Ammonsulfat gewonnen. Eingeführt wurden (1929) 1930: (76000) 46000 t Chilesalpeter und (11300) 9600 t Kalksalpeter. 1931 stieg

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1950.

<sup>2</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1932, S. 102, 181; *Krauch* u. *Pier* (*Grimm*), Z. angew. Chem. 1931, S. 953—958; *Pier*, Chem.-Ztg. 1932, S. 2—3.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 248.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 2039; Chem. Ind. 1931, S. 1183, 1221.

<sup>5</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 659, 683, 1523; Chem.-Ztg. 1932, S. 312.

<sup>6</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 1620; Chem. Ind. 1932, S. 73, 231.

der Natronsalpeterimport auf rund 82500 t. Die Ausfuhr an Ammonsulfat ist schon oben gekennzeichnet worden. Der Stickstoffdüngerverbrauch belief sich (1929) 1930 auf (64000) 49000 t Natriumnitrat, (11300) 10780 t Kalksalpeter, (165000) 167000 t Ammonsulfat und (800) 787 t Kalkstickstoff (im ganzen 1928 = 6,8 kg N/ha). In England eingeführte Düngemittel unterliegen seit 20. Juni 1931 einem Markierungszwang<sup>1</sup>. Über den Außenhandel in anderen Ammoniumsalsen, Cyaniden usw. geben Tabellen in Chem. Ind. 1931, S. 992 und 1932, S. 251 ff. Auskunft; wir zitieren daraus und aus Chem. Ztg. 1932, S. 272, für 1930 oder 1931 nachstehende Exportmengen:

	1930	1931
Kalialpeter . . . . .	11 591 cwts	14 347 cwts
Natriumcyanid . . . . .	124 410 „	?
Kaliumcyanid . . . . .	1 682 „	?
Rot- und Gelbkali . . . . .	775 „	?
Ammoniak, wasserfrei . . . . .	10 596 „	?
Ammoncarbonat . . . . .	2 539 t	?
Ammonchlorid . . . . .	4 079 t	?
Ammonnitrat . . . . .	3 490 t	?

Die *British Sulphate of Ammonia Federation* zählte am 30. Juni 1931 nach ihrem in Chem. Ind. 1932, S. 172/173, referierten Jahresbericht 245 Mitglieder, auf die 1930 zusammen 93 Proz. der gesamten Ammonsulfatproduktion entfielen. Während der letzten 2 Jahre stellten 107 Mitglieder des Verbandes die Sulfaterzeugung ein. Nachstehende Tabelle (in long t = 1016 kg) gestattet einen kleinen Überblick über die Ammonsulfatindustrie in Großbritannien und Irland:

Düngerjahr	Produktion	Landwirtsch. Inlandsverbrauch	Ausfuhr	Einfuhr
1913/14	364 500	40 000	323 444	?
1929/30	865 878	183 516	634 405	3556
1930/31	545 972	161 776 <sup>2</sup>	456 467 <sup>3</sup>	3085

Von der Ende September 1931 erfolgten Aufhebung des Goldstandards und der Einführung hoher Schutzzölle<sup>4</sup> (50 Proz. ad valorem) durch die Abnormal Importations (Customs Duties) Act wird auch der uns hier interessierende Außenhandel in Mitleidenschaft gezogen; so trifft, um nur ein Beispiel herauszugreifen, die mit Wirkung vom 19. Dez. 1931 erlassene dritte britische Notverordnung insbesondere den deutschen Salmiakexport nach England.

Nach dem in Chem. Ind. 1932, S. 273ff., referierten Produktionszensus hat die chemische Industrie (ohne Gasanstalten und Kokereien) Großbritanniens 1930: 4700 t Ammoncarbonate, 10000 t Salmiak, 358700 t Ammonsulfat, 16300 t andere Ammonverbindungen (für den Verkauf) und 6500 t Salpetersäure (für den Verkauf) hergestellt.

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 683.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 28.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 16.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1932, S. 53; Chem.-Ztg. 1932, S. 161.

### 7. Die Stickstoffindustrie der Schweiz, Italiens und Spaniens.

Die Schweiz hat weder als Stickstoffhersteller noch als Stickstoffverbraucher erhebliche Bedeutung. Das Kalkstickstoffwerk Martigny der (französischen) *Société des Produits Azotés* hat eine Jahreskapazität von 12000 t. Es arbeitet nach dem System *Frank-Caro*, während das Werk Gampel<sup>1</sup> der *Lonza Elektrizitätswerke und Chem. Fabriken AG.*, Basel, Kalkstickstoff nach *Polzenius-Krauss*<sup>2</sup> gewinnt. Die Kalkstickstoff-Gesamterzeugung der Schweiz wird für 1927 zu 12380 t, für 1928 zu 12400 t, für 1929 zu 15000 t und für 1930 zu 14700 t angegeben. Die Phosphazote-Fabrikation in Martigny hat nur kleinen Umfang. Die Lichtbogenverfahren waren ursprünglich durch das Werk *Chippis* (System *Moscicki*) der *Aluminium-Industrie AG.* vertreten, das 1909 in Betrieb kam und 1922 stillgelegt wurde<sup>3</sup>. Im Jahre 1915 gründete die *Nitrum AG.*, Zürich, eine Luft-

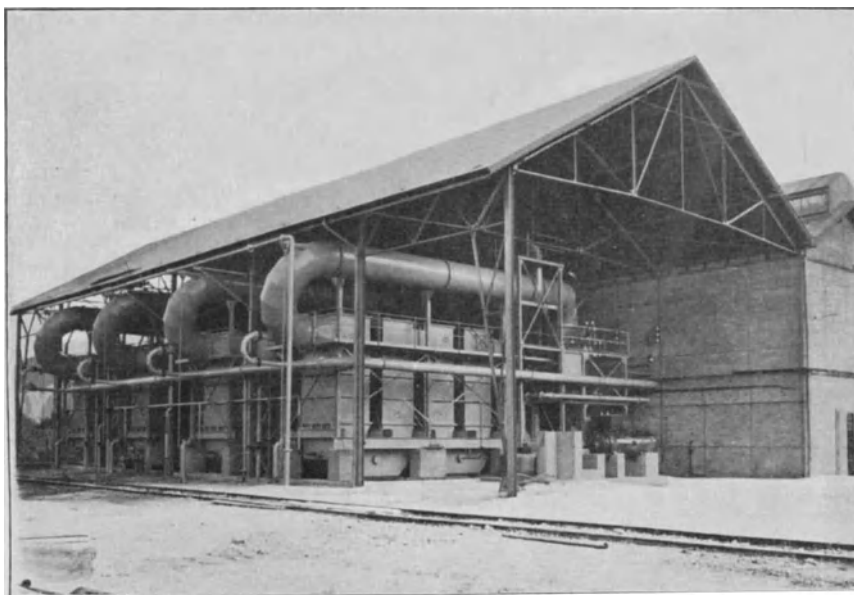


Fig. 24. Blausäuresynthese Monthey (CIBA).

salpetersäurefabrik (Ofensystem *Siebert*) in Bodio, die 1921 durch eine Explosion in der Tiefkühlanlage zerstört wurde und die Arbeiten nicht wieder aufgenommen hat. Der gleichen Gruppe, welche ferner die Anlage Rhina betreibt, gehörte auch die Fabrik *Zschornewitz*<sup>4</sup> an.

Die *Lonza-Werke* haben 1927 in Visp (*Viège*) die Ammoniakgewinnung nach *Casale* aufgenommen. Die Tageskapazität entspricht 23 t  $\text{NH}_3$ . Der Wasserstoff wird elektrolytisch erzeugt. Das von den *Lonza-Werken* ausgebildete Verfahren zur Oxydation von Ammoniumsulfid zu Sulfat wird zur Zeit nicht ausgenutzt, da die Ammonsulfatfabrikation wegen der schlechten Sulfatpreise nicht interessant ist. Das Ammoniak wird daher hauptsächlich in Salpetersäure und Nitrate verschiedenster Art übergeführt. Der *Lonza-Konzern* verwertet in seinen schweizerischen und seinen deutschen Werken jährlich gegen

<sup>1</sup> *Ullmann*, Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. II, Berlin 1929, S. 1—37; Jahreskapazität 12000 t.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 2b.

<sup>3</sup> Monatsbericht 11/1929 des *Schweizerischen Bankvereins*, S. 247/48.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt II 2d.

1 Milld. kWh und besitzt Wasserkraftgerechtheite in ungefähr derselben Höhe. Die Alkoholsynthese aus Carbid ist technisch voll durchgebildet; man hat das Verfahren während des Weltkrieges benutzt, übt es jedoch gegenwärtig nicht aus, weil die Interessen des Fiskus nicht mit einer industriellen Erzeugung von Alkohol parallel gehen. Die Fabrikation von Aldehyd- und Essigsäurederivaten konnte jedoch laut Geschäftsbericht<sup>1</sup> der *Lonza-Werke AG.* 1929/30 auf der vorjährigen Höhe gehalten werden; über die *Lonza-Werke G. m. b. H.*, Waldshut, vgl. Abschnitt II 2b.

Im Werk Monthey der *Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel (CIBA)* werden Blausäure bzw. Cyanide nach einem von *Andriessens* durchgebildeten Kreislauf-Lichtbogenverfahren<sup>2</sup> aus Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Wasserstoff-Gemischen hergestellt. Je 3 Gas-kreisläufe arbeiten gewöhnlich auf 1 Absorptionskreislauf. In jedem von ersteren befindet sich ein an eine Phase eines Drehstromnetzes angelegter Hochspannungs-Lichtbogenofen von 500 kW (= zusammen 1500 kW). Die 1proz. Ofengase werden in erster Linie auf Cyannatrium verarbeitet, doch kann ohne weiteres auch flüssige Blausäure gewonnen werden. Auf der Fig. 24 ist die offene Halle sichtbar, die 4 Ofenkreisläufe enthält. Weite Rohrleitungen verbinden sie mit den Absorptionsapparaturen, die in einem Nebengebäude untergebracht sind. Das Werk Monthey ist ferner dadurch bekannt geworden, daß dort Versuche im Gange sind, das ammoniaksynthetische Verfahren von *Urfer* bzw. von *Duparc* und *Urfer* in die Praxis zu übertragen. Wenn auch über die endgültigen Aus-sichten des Prozesses noch nichts gesagt werden kann, so sei doch nach Mitteilungen der *Soc. d'Etudes Minières et Industrielles*, Paris, erwähnt, daß es sich prinzipiell um die Ver-wendung von Kontaktmassen handelt, die schon bei Drucken unter 20 at ansprechen und bei Temperaturen von etwa 400° sowie Drucken von 90 at ansehnliche Ausbeuten geben.

Von der am 5. Dez. 1928 in Genf gegründeten *Hydro Nitro Soc. Anon.* (Kapital 7,075 Mill. schweiz. Fr.), welche sich der Verwertung drucksynthetischer sowie katalytischer Verfahren im allgemeinen und des *NEC*-Prozesses im besonderen widmet, war schon im Abschnitt II 2g bzw. bei Besprechung der französischen Stickstoffindustrie die Rede.

Die Schweiz ist ferner als der Sitz verschiedener auf dem Stickstoffgebiete tätigen Patent-Holdings-Gesellschaften bekannt. Wir erwähnen die *Ammonia Casale S.A.* in Lugano-Massagno, die „*Alpina*“ *Patent-Verwertungs AG.* (betr. *Mont Cenis*-Verfahren) in Basel und die *Kunstdünger-Patent-Verwertungs-AG.* (betr. *Liljenroth*-Verfahren) in Glarus.

Eine Nebenproduktenkokerei hat sich in der Schweiz nicht entwickeln können, weil Steinkohle fehlt. Die in den Gasanstalten (Produktion nach Chem.-Ztg. 1932, S. 263: 1930 = 226,6 und 1931 = 238,9 Mill. cbm) anfallenden kleinen Mengen Gaswasser werden auf Salmiakgeist und Ammoniumsulfat verarbeitet. Unabhängig von ihnen bestand früher ein Werk in Brugg, welches Salmiakgeist, reine Ammonsalze sowie flüssiges Ammoniak herstellte. Die gesamte Ammoniumsulfaterzeugung der Schweiz belief sich 1913 auf 778 t, 1926 auf 1084 t und 1929 auf 533 t; Superphosphat wurde 1913 in Mengen von 27000 t (1929: 28400 t) fabriziert. Die Einfuhrüberschüsse in Natronsalpeter beliefen sich 1913 auf 3299 t und 1929 auf 1918 t, die Ausfuhrüberschüsse in Ammoniumsulfat usw. 1928 auf 3288 t bzw. 1929 auf 764 t<sup>3</sup>. (1930) 1931 sind (2220) 973 t Salpetersäure importiert<sup>4</sup>. Verbraucht wurden<sup>5</sup> (1929) 1930 etwa (1470) 1500 t Natriumnitrat und (6070) 6530 t Kalkstickstoff.

Italien kann den Ruhm für sich in Anspruch nehmen, als erster Teil des Abendlandes um 1150 Bekanntschaft mit Salpeter gemacht und die Her-

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1930, S. 738; 1931, S. 659.

<sup>2</sup> Privatinformationen; vgl. auch *Engi*, Referat Z. angew. Chem. 1931, S. 854, 914/15; J. Soc. chem. Ind. 1931, 266 T; Chem. Ind. 1932, S. 382.

<sup>3</sup> Vgl. auch Chem. Ind. 1931, S. 1070 ff., 1166.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1932, S. 115.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1931, S. 1137.



stellung bzw. Destillation der Salpetersäure entdeckt zu haben<sup>1</sup>. Viele hundert Jahre später — Ende 1905 — ging in Piano d'Orta die erste *Frank-Caro*-Kalkstickstofffabrik in Betrieb<sup>2</sup>, und am 18./19. Jan. 1908 kam es zu der bereits erwähnten Verständigung mit den *Polzenius*-Interessenten in Mailand. Die italienische Kalkstickstoffindustrie hat sich aus diesen kleinen Anfängen heraus zu beachtlicher Höhe entwickelt. Sie wird heute durch die *Società per l'Industria e l'Elettricità „Terni“*<sup>3</sup> mit 13500 Jahrestonnen N-Kapazität, die Werke Domo-dossola (3500 t N) und San Marcel (1000 t N) des Konzerns „*Montecatini*“ *Società Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola*, Mailand, sowie durch die *Società Industriale Carbuoro*, Ascoli Piceno, (2500 t N) repräsentiert. 1929 wurden insgesamt 80000 t und 1930: 74000 t Kalkstickstoff gewonnen (nach Chem. Ind. 1931, S. 714, sind jedoch nur 50000 bzw. 45000 t Carbid azotiert worden).

Das Lichtbogenverfahren von *Pauling* war von 1908 ab durch die *Società Elettrochimica Dott. Rossi*, Legnano, vertreten; 1915 kam eine zweite Anlage gleichen Typs in Ponte Mammolo (Rom) hinzu. Die Stilllegung<sup>4</sup> erfolgte 1925.

Den nachhaltigsten Einfluß<sup>5</sup> übten die von *L. Casale* und von *G. Fauser* ausgearbeiteten Ammoniaksynthesen aus. In einigen der Würdigung der Tätigkeit des ersteren gewidmeten Sätzen erwähnt *Pallemaerts*, daß *Casale* bereits als Student (1916) der Universität Turin seine Untersuchungen aufgenommen hat und sie trotz sehr dürftiger finanzieller Hilfe zu Ende führte. Mit amerikanischer Unterstützung wurde dann 1920 eine kleine Versuchsanlage in Terni errichtet. Das heute weit verbreitete *Casale*-Verfahren ist durch Arbeitsdrucke von 700—800 at gekennzeichnet und wird durch die *Ammonia Casale S. A.*, eine schweizerische Gesellschaft in Lugano-Massagno, repräsentiert, deren Büros sich in Rom befinden. Die Tageskapazität der in Italien seit 1922/23 entstandenen *Casale*-Betriebe beträgt gegenwärtig 10 t NH<sub>3</sub> bei der *SIRI, Società Italiana Ricerche Industriali*, in Terni<sup>6</sup> und 47 t bei der *Società per l'Industria e l'Elettricità „Terni“* in Nera Montoro. Der Wasserstoff wird in beiden Fällen elektrolytisch gewonnen. Erstere Anlage erzeugt Stickstoff allein durch Verbrennen von Wasserstoff mit Luft (*Casale*-Brenner), letztere daneben auch aus flüssiger Luft.

Wir haben bereits im Abschnitt II 5 den aufschlußreichen Vortrag des belgischen Industriellen *Pallemaerts* über das nach dem *Casale*-Verfahren arbeitende Werk Ostende gewürdigt und erwähnten ferner, daß sich die *Ammonia Casale S. A.* für ihre Lizenznehmer das Benutzungsrecht des Verfahrens *Linde (Bronn)* zur Kokereigaszerlegung gesichert hat<sup>7</sup>. Kurze

<sup>1</sup> *E. O. v. Lippmann*, Chem.-Ztg. 1922, S. 25, 50, 55.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 2b.

<sup>3</sup> Bis 1929 auch Interessen in Jugoslawien, s. Abschnitt II 9; vgl. auch Chem. Ind. 1931, S. 709; Metallbörse 1931, S. 765.

<sup>4</sup> *Aita* u. *Molinari*, Gli Acidi Inorganici — Solforico, Nitrico, Cloridrico, Mailand 1928, S. 326.

<sup>5</sup> *Treves*, Chem.-Ztg. 1931, S. 272/73; *Pallemaerts*, Ind. Engin. Chem. 1929, S. 28.

<sup>6</sup> 1924 waren 3 Tagestonnen erreicht; über das Methanolverfahren dieser Gesellschaft vgl. Chem. Ind. 1932, S. 181.

<sup>7</sup> *Bronn*, Chem.-Ztg. 1927, S. 610.

Übersichten über den *Casale*-Prozeß finden sich in „The Times Trade and Engineering Supplement“, 26. Nov. 1927, S. 34, und 24. Nov. 1928, S. 27, 63. Das Flugschriftchen „Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren“, das auf Veranlassung der *Ammonia Casale 1929* herausgegeben wurde, erwähnt u. a., daß das erste Syntheserohr mit einer Tagesleistung von 2 t im August 1921 in Terni in Betrieb genommen wurde.

*G. Fauser*, Novara, hat sein Verfahren etwa um dieselbe Zeit technisch durchgebildet wie *Casale*, nachdem er sich zunächst mit der Konstruktion einer Zelle zur elektrolytischen Wasserstoffgewinnung<sup>1</sup> beschäftigt hatte. Er arbeitet mit Drucken von ungefähr 200 at. Die erste Anlage Novara leistete 1923 rd. 1 t NH<sub>3</sub> je Tag. Das Verfahren, an dem der Konzern *Montecatini* von vornherein maßgebend interessiert war, hat sich seitdem zu erheblicher Bedeutung entwickeln können. Unter den von *Fauser* ferner ausgearbeiteten Prozessen erwähnen wir die Gewinnung von Stickstoff aus den Abgasen der Verbrennungselemente, die Druckabsorption von nitrosen Gasen, die Herstellung von Ammonsulfat und die von Ammonnitrat. Die in Italien bestehenden *Fauser*-Anlagen gehören sämtlich der *Società Ammonia e Derivati* (Gruppe<sup>2</sup> *Montecatini*) und verwenden alle Elektrolytwasserstoff. Die Tageskapazität (in t NH<sub>3</sub>) beträgt gegenwärtig in Novara (1923) 12 t [1930 erhöht auf 20 t], in Mas (Belluno; 1924) 3 t, in Meran (1925) 80 t und in Crotone (1927) 65 t. In Coghinas (Sardinien) hat die *Società Sarda Ammonia 1927* ein Werk mit 12 t täglicher Ammoniakleistung erbaut (Elektrolytwasserstoff).

*Coppadoro* hat das Werk Meran in G. Chim. ind. appl. 1926, S. 248, eingehend beschrieben. Die *Montecatini* gründete 1924 die *Società Alto Adige Ammonia*, welche seit September 1925 im Etschtale unweit Meran arbeitet (Zentrale Töll oder Tel der *Etschwerke*; Kraftwerk Marling oder Marlengo; Ammoniakfabrik flußabwärts nahe der Einmündung des Sinich- oder Sinigo-Baches in die Etsch; die Etsch liefert im Jahresmittel 41 600 PS nominell bzw. 31 200 PS effektiv). In Marlengo stehen große Elektrolyseur-batterien (14 000 A; *Fauser*-Zellen von 1,10 × 0,76 × 1,26 m; Füllung 27proz. Kalilauge). Sinigo ist etwa 5 km von Marlengo entfernt; die nach dorthin führenden 2 Stahlrohrleitungen haben 150 mm Innendurchmesser (Druck bis 0,8 at). Der Stickstoff entstammt den Abgasen der Ammoniakverbrennungselemente. Hinter einem Mischgasbehälter von 5000 cbm Fassungsvermögen liegen 4 Kompressoren von 2000 cbm Stundenleistung (direkt gekuppelte Motoren von 700 kVA; 140 Touren/Min.; Höchstdruck 300 at). Es sind 8 Syntheseeinheiten für 10 Tagestonnen Ammoniak vorhanden, von denen jede ein 12 m hohes Kontaktrohr, eine Absorptionskolonne, einen Gaskühler und eine Umlaufpumpe (40 PS) umfaßt. Die Hauptmenge des Ammoniaks wird in Form einer 25proz. Lösung gewonnen. 10 Proz. bleiben gasförmig und treten direkt in die Ammonsulfatsättiger ein, von denen 6 für je 40 Tagestonnen Sulfat mit dazugehörigen Horizontalzentrifugen aufgestellt sind. Es findet 50er (1,53) Kammerschwefelsäure Verwendung, die an Ort und Stelle erzeugt wird (Jahreskapazität der Schwefelsäurefabrik 30 000 t). Die Ammoniakverbrennung ist mit *Bamag-Frank-Caro*-Elementen ausgerüstet. Es können täglich 10 t NH<sub>3</sub> oxydiert und in der anschließenden *Fauser*-Absorptionsanlage in 50 t

<sup>1</sup> *Fauser* hat auch einen interessanten Aufsatz über Druckelektrolyse unter dem Titel „L'elettrolisi dell'acqua ad alta pressine“ in G. Chim. ind. appl. 1929 (Nov.), S. 479, veröffentlicht; über die Ammoniakkapazitäten nach *Fauser* vgl. Chem. Ind. 1932, S. 255/6, und Chem. Ztg. 1932, S. 252 (400).

<sup>2</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 1047, 1071, 1120, 1163; 1932, S. 447.

Salpetersäure von 36° Bé (= 1,3325) übergeführt werden. Die Ammonitratfabrik leistet 30 t (35 Proz. N) in 24 Stunden. Die 65proz. Lösung wird zunächst auf 94 Proz. konzentriert und dann mittels Druckluft in eine große Kammer (camera di condensazione) eingestäubt.

*Fausser* hat dem III. Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata, Florenz, Mai 1929, einen Bericht<sup>1</sup>, „L'industria dell'azoto sintetico in Italia: Direttive vecchie e nuove“ erstattet, der eine Reihe wichtiger Einzelheiten enthält.

Er geht u. a. auf die Möglichkeit ein, die Kosten der elektrolytischen Wasserzersetzung durch Einführung von Druckzellen zu verringern<sup>2</sup>. Unter den Ammonsulfatverfahren erwähnt er besonders die Zerstäubung von Schwefelsäure in einer von Ammoniakgas erfüllten Kammer. Die Gipsverarbeitung könne nur in brennstoffreichen Ländern und in Fabriken in Frage kommen, die über reichliche Mengen Abfallkohlenensäure verfügten. Die Hoffnungen, die man auf die Herstellung von Salmiak mittels des *Solvay*-Verfahrens gesetzt hätte, wären nicht erfüllt worden. Harnstoff befriedige alles in allem nicht, dagegen seien Salpetersäure, Ammonitrat und Kalksalpeter von großer Bedeutung. Die Absorption von Ammoniak durch Superphosphat sei unzweckmäßig, weil sie „Rückgang“ der Phosphorsäure durch Bildung von Dicalciumphosphat zur Folge habe. Unter den Ammonphosphaten — Monoammoniumphosphat  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 61,7 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 12,2 Proz. N; Diammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 53 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 21,2 Proz. N; Triammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 35 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 30 Proz. N — sei das Diammoniumphosphat als Düngesalz am wichtigsten. *Fausser* bespricht seine Fabrikation und vergleicht den Schwefelsäure- mit dem (elektro-) thermischen Aufschluß des Rohphosphats. Er behandelt dann die Verbrennung des Phosphors mit Wasserdampf oder Luft und die Wasserstoffherstellung aus Kohlenoxydgasen des Elektroofens und Wasserdampf. Zum Schluß geht er auf den Leucitaufschluß sowie auf die Salpetersäure-Hochkonzentrierung ein.

Das *Claude*-Verfahren ist in Italien durch die Werke Bussi (Pescara) und Vado Ligure (Savona) der „*Azogeno*“ *Società Anonima per la Fabbricazione dell'Ammoniaca Sintetica e Prodotti Derivati*, Mailand, vertreten. Die Kapazität des ersteren (Elektrolyse) beträgt 5 und die des letzteren (Koksofengas) 10 Tagedonnen Ammoniak. Die Anlage Bussi ist dadurch bekannt geworden, daß dort *Toniolo* in Zusammenarbeit mit der *Nitrum AG.*, Zürich, ein Verfahren zur Turmkondensation nitroser Gase entwickelt hat, das heute als System *Toniolo-Nitrum*<sup>3</sup> bezeichnet wird [Anlagen dieses Typs auch in Ougrée (Belgien), bei Lille (Frankreich, vgl. Fig. 18), in Spanien usw.].

Nach Vollausbau beträgt die Kapazität der aufgezählten neun ammoniak-synthetischen Anlagen ungefähr 83500 Jahrestonnen N, so daß sich einschließlich der Leistungsfähigkeit der Kalkstickstoffabriken (20500 t N) 105500 Jahrestonnen N errechnen<sup>4</sup>. Das Nebenproduktammoniak (Gasanstalten, Vergasung von Torf bzw. Lignit) machte 1913 rd. 2750 und 1929 ungefähr 3000 t N aus. Bei 100proz. Ausnutzung aller Werke könnte Italien

<sup>1</sup> Protokoll VII, S. 263—279.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Fausser*, G. Chim. ind. appl. 1929, S. 479. Auch die Flugschrift „Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren“, Rom 1929, S. 35—36, berührt dieses Problem.

<sup>3</sup> *Toniolo*, L'assorbimento degli ossidi di azoto nell'industria dell'acido nitrico sintetico (Processo *Toniolo-Nitrum*), II. Congr. Nazionale di Chim. Pur. ed Appl., Palermo, Mai 1926, S. 681—707; Chim. et Ind., April 1927; Chem. metallurg. Engin., Febr. 1927.

<sup>4</sup> Nach Metallbörse 1931, S. 2094, etwa 90000 t N; allgem. vgl. Metallbörse 1931, S. 2174; Chem. Ztg. 1932, S. 264.

nach dem gegenwärtigen Stande 108 500 Jahrestonnen N (gegen etwa 5500 t N im Jahre 1913) herstellen. Die wirkliche Produktion dürfte 1929: 80 000 (1930 = 74 000) t Kalkstickstoff, 146 000 (1930 = 131 200) t Ammonsulfat, 10 500 t Ammonnitrat, 9800 (1930 = 39 300) t Kalksalpeter und 3700 t Ammonsulfatsalpeter, d. h. rd. 52 000 t N betragen haben<sup>1</sup>. An Salpetersäure wurden 1913: 13 600 t, 1929: 39 000 t, 1930: 74 700 t und 1931: 40 000 t gewonnen<sup>2</sup>. Großem Interesse begegnet der Bau des Werkes Civitavecchia bzw. Aurelia (Leucitauflösung mit Salpetersäure nach dem Verfahren von *Blanc*<sup>3</sup>; Herstellung von Tonerde und Kalidüngern). Auch eine *NEC*-Synthese war in Verres 1932 in der Einrichtung begriffen (Elektrolyse, Jahreskapazität 7000 t N). Von internationalen Verhandlungen, Vereinbarungen zwischen dem *Montecatini*-Konzern und der *IG* sowie Einfuhrbeschränkungen (29. Juli 1931)<sup>4</sup> war schon im Abschnitt II 2k die Rede.

Italien hat (1929) 1930 rd. (74 000) 75 000 t Natriumnitrat, (31 360) 32 750 t Kalksalpeter, (122 660) 105 656 t Ammonsulfat und (97 330) 86 250 t Kalkstickstoff verbraucht. Eingeführt<sup>5</sup> wurden (1929) 1930 u. a. (11 103) 21 143 t Ammonsulfat, (20 049) 10 868 t Kalkstickstoff, (83 132) 79 957 t Natronsalpeter, (25 077) 20 453 t Kalksalpeter, (309) 1148 t Salmiakgeist und (1799) 1747 t Kaliumnitrat; ausgeführt sind u. a. (16 734) 16 660 t Ammonsulfat sowie (100) 79 t Ammoncarbonat. Auf den Hektar kommt ein Düngestickstoffverbrauch von nur (1929) 3,6 kg N<sup>6</sup>. Die ungenügende Beachtung des *Liebig*schen Gesetzes vom Minimum verrät sich deutlich durch die sinkenden Hektarerträge an kalihungrigen Pflanzen (Zuckerrüben, Tabak); ich (*Waeser*)<sup>7</sup> bin im besonderen davon überzeugt, daß die „battaglia del grano“ einen noch viel beachtlicheren Erfolg gehabt hätte, wenn das Superphosphat nicht allzu einseitig bevorzugt worden wäre<sup>8</sup>. Die Schädlingsbekämpfung mit Hilfe von Blausäure (NaCN) führt sich nach Chem. Ind. 1932, S. 181, gut ein.

Es hat, wie schon in der 1. Aufl. dieses Werkes<sup>9</sup> gezeigt wurde, nicht an Versuchen gefehlt, eine umfangreichere Stickstoffindustrie in Spanien heimisch zu machen<sup>10</sup>. Wenn auch einerseits festgestellt werden muß, daß man heute — die Jahreskapazität der Ammoniaksynthese beträgt rd. 7750 t N — von diesem Ziel noch recht weit entfernt ist, so darf doch andererseits nicht übersehen werden, daß die reichen Vorräte an Pyriten, die Nähe ergiebiger Phosphatgruben, die Förderung von Kalisalzen (1929 = 45 000 und 1930 = 26 500 t K<sub>2</sub>O), das Vorhandensein bedeutender Wasserkräfte, die Steinkohlenlager der Provinzen Asturien und Leon, der Sierra Morena und der Ostpyrenäen, die Lignitvorkommen nördlich Barcelona und in Süd-Aragonien sowie die fruchtgünstige

<sup>1</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 237.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 460, 714; Metallbörse 1931, S. 2094.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1930, S. 1406; 1931, S. 1170/71; Chem. Fabrik 1931, S. 144; Chem.-Ztg. 1931, S. 273, 891; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 206.

<sup>4</sup> Metallbörse 1931, S. 1643, 2094.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1931, S. 766, 789; Verbrauch 1930/31: Chem. Ind. 1932, S. 361.

<sup>6</sup> Metallbörse 1930, S. 630 (*Aeby*).

<sup>7</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1894—1895; *Weicksel*, Chem. Ind. 1928, S. 1225.

<sup>8</sup> Jahrbuch 1929/30 des Intern. Landw.-Instituts, Rom, S. 142ff

<sup>9</sup> S. 184—187.

<sup>10</sup> Chem. Ind. 1929, S. 578; Chem.-Ztg. 1929, S. 600.

Lage zum chilenischen Salpeter Faktoren sind, die sich letzten Endes, und ruhige politische Verhältnisse vorausgesetzt, einmal auswirken sollten<sup>1</sup>.

Die Tagesleistungsfähigkeit der *Energia e Industrias Aragonesas S. A.*, die seit 1923/24 in Sabinanigo eine *Casale*-Anlage (Wasserelektrolyse) betreibt, beträgt 15 t NH<sub>3</sub>. Die *Soc. Iberica del Nitrogeno* arbeitet seit 1923/24 in Flix (Wasserstoff von der Chloralkalielektrolyse; 2 t NH<sub>3</sub>/24 L) und in Felguera (Kokereigas; 10 t NH<sub>3</sub>/24 L) nach dem *Claude*-Verfahren.

1929 wurden<sup>2</sup> 25559 t Ammonsulfat, 2320 t Ammoniak und 1527 t Salpetersäure produziert. Eingeführt<sup>3</sup> wurden (1929) 1930: (230000) 241175 t Ammonsulfat und (173000) 47000 t Chilesalpeter. Verbraucht<sup>4</sup> wurden 1929: 237000 t Ammonsulfat, 116000 t Chilesalpeter und 14000 t synthet. Natriumnitrat; für 1930 verzeichnet das *Annuaire Lambert* 147000 t Natronsalpeter, 245000 t Ammonsulfat und 3400 t Kalkstickstoff.

In Portugal<sup>5</sup> liegen die Verhältnisse im großen und ganzen ähnlich wie in Spanien. Die Eigenerzeugung an Ammonsulfat betrug 1929 nur 8 t (1913: 854 t). Eingeführt wurden 1930: 101 t Kalksalpeter, 370 t Kalisalpeter, 4792 t Natronsalpeter, 75 t Ammoncarbonat, 1723 t Kalkstickstoff, 13 t Salpetersäure und 98 t Ammoniak; der Gesamtverbrauch belief sich 1929 auf 3400 t Natronsalpeter und 15200 t Ammonsulfat.

## 8. Die Stickstoffindustrie in Polen, in der Tschechoslowakei, in Sowjet-Rußland (UdSSR) und den Randstaaten.

In Polen ist die Kokerei, die Kalkstickstoffindustrie und die Ammoniak-synthese vertreten. Erstere produzierte 1922: 3660 t N, 1928: 7500 t N und 1929: 7400 t N.

Die Verhältnisse des 1916 im damals deutschen Oberschlesien in Betrieb gesetzten Chorzower Kalkstickstoffwerkes sind bereits im Abschnitt II 2b geschildert worden. 1923 wurden 39000 t, 1925: 85047 t, 1927: 107487 t, 1928: 106828 und 1929: 148080 t Kalkstickstoff für den Verkauf hergestellt<sup>6</sup>. Die Fabrikation wurde nach verschiedenen Richtungen weiter ausgebaut [Salpetersäure; Ammonnitrat (1925); Chorzow-Salpeter „Nitrofos“ mit 15,5 Proz. N und etwa 9 Proz. Phosphorsäure; Saletzak aus Ammonnitrat und Kalkmehl (1930); Ammoniak-soda und Salmiak<sup>7</sup>; Wapnamon<sup>8</sup> aus Salmiak und gemahlenem Kalkstein (1931); Mischdünger<sup>9</sup> aus Cyanamid und Thomasmehl mit 9 Proz. N neben 10 Proz. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1931)]. Auch eine *NEC*-Ammoniakanlage für 20 Tagedonnen Ammoniakleistung wurde in Betrieb gesetzt. Der außerordentliche Absatzrückgang 1930/31 zwang zu empfindlichen Einschränkungen. Nach *Chem.-Ztg.* 1931, S. 411, bzw. *Chem. Ind.* 1931, S. 441, hat Chorzow (1929) 1930 erzeugt: Kalkstickstoff (163000) 79300 t,

<sup>1</sup> Vgl. auch *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäureindustrie, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1911—1914.

<sup>2</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 634; 1932, S. 21.

<sup>3</sup> *Annuaire Lambert* (1931), S. 30ff.; *Chem. Ind.* 1931, S. 551ff.

<sup>4</sup> Metallbörse 1930, S. 630 (*Aeby*); *Chem.-Ztg.* 1931, S. 688 (Preise), 719.

<sup>5</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 308, 853, 1083, 1105.

<sup>6</sup> Angaben des Poln. Statistischen Zentralamts für 1927—1929, *Chem. Ind.* 1931, S. 283; Gesamterzeugung 1927 = 24000, 1928 = 27800, 1929 = 32000 t N; nach *Chem.-Ztg.* 1931, S. 568, 1930 = 23765 t (1929 = 37700 t, 1928 = 33590 t usw.).

<sup>7</sup> *Chem. Fabrik* 1931, S. 256, 263.

<sup>8</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 521; nach *Chem.-Ztg.* 1931, S. 412, Wapnamon.

<sup>9</sup> *Chem.-Ztg.* 1932, S. 16.

Nitrofos (15400) 13400 t, Ammonnitrat (5600) 4150 t, Natronsalpeter (656) 7300 t, Saletrzak (—) 450 t. *Kwiatkowski*<sup>1</sup> hat mitgeteilt, daß die Produktion 1931 um etwa 40 Proz. verringert werden mußte; starke Betriebseinschränkungen waren deshalb unvermeidlich<sup>2</sup>. Der Inlandsabsatz verteilte sich (1929) 1930 wie folgt: Kalkstickstoff (137000) 81500 t, Nitrofos (12000) 9000 t, Ammonnitrat (5000) 4150 t, Natronsalpeter (600) 3400 t, Saletrzak (—) 450 t.

Eine weitere *NEC*-Anlage befindet sich bei der *Oswag Sp. Akz. (Fürstl. Pleßsche Verwaltung)* in Wry<sup>3</sup> (Elektrolytwasserstoff; Kapazität: 25 Tages-tonnen  $\text{NH}_3$ ). Die 1930/31 in Erscheinung getretenen Finanzschwierigkeiten des *Pleß*-Konzerns sind bereits im Abschnitt II 2g bei Besprechung der *Stickstoffwerke Waldenburg* erörtert worden.

Die erste ammoniaksynthetische Fabrik Polens war die auf den ehemals staatlich preußischen Steinkohlengruben in Knurów arbeitende, jedoch ab 1. Sept. 1931 stillgelegte<sup>4</sup> *Claude*-Anlage der *Société Fermière des Mines Fiscales de l'État Polonais* (1927; Tageskapazität 20 t  $\text{NH}_3$ ; Wasserstoff aus Kokereigas). Am bedeutungsvollsten ist das staatliche Stickstoffwerk (*Państwowa Fabryka Zwiasków Azotowych*), Moscice bei Tarnów, das nach dem bekannten Stickstofffachmann und jetzigen Staatspräsidenten *Moscicki* benannt ist, das System *Fausser* benutzt und eine Kapazität von etwa 100 Tages-tonnen Ammoniak hat. Das großzügig und auf das modernste eingerichtete, unter der Ägide von *Moscicki* in zweijähriger Arbeit geschaffene Moscice-Werk ist 1930 in Betrieb genommen.

Eine eingehende Beschreibung wurde von *Kaftal* in *L'Industria Chimica* 1930, S. 405—410, veröffentlicht. Der Wasserstoff wird aus Wassergas gewonnen (Tagesleistungsfähigkeit der Wassergasgeneratoren etwa 350000 cbm). Das Wassergas wird in üblicher Weise mit Wasserdampf umgesetzt. Die Feinreinigung ( $\text{CH}_4$ , CO) des mit Druckwasser (10 at) sowie Natronlauge vorgewaschenen, konvertierten Gases und die Herstellung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches für die Synthese erfolgt in *Linde*-Apparaturen. 3 *Sulzer*-Kompressoren (1060 kW; Höchstdruck 300 at) versorgen 8 *Fausser*-Einheiten à 10 t<sup>5</sup>. Aus einem 10000 cbm-Gasbehälter werden die ammoniakverarbeitenden Betriebssteile gespeist. Ein Teil des Ammoniaks wird verbrannt; die Kondensation der nitrosen Gase erfolgt nach der Methode von *Moscicki* (Tageskapazität 170 t Salpetersäure, 36° Bé = 1,3325, entsprechend 20 t  $\text{NH}_3$ ). Die Ammonnitratanlage ist von polnischen Ingenieuren entworfen. Die Ammonsulfatfabrik (für 80 t/Tag) arbeitet nach dem Spritzverfahren von *Fausser*. Die Herstellung der Kontaktmasse für die Ammoniaksynthese erfolgt in einem besonderen Teil des Betriebes. Eine landwirtschaftliche Versuchsstation (6 ha) schließt sich an. Nach *Chem.-Ztg.* 1931, S. 412, sowie *Metallbörse* 1932, S. 134, 325, wurden vom Moscice-Werk 1930 u. a. 36650 t Nitrofos, 180 t Ammonnitrat, 11400 t Ammonsulfat sowie 9600 t Saletrzak oder zusammen 12000 t N gewonnen, von denen 5000 t ausgeführt wurden. 1931 stieg die Gesamtzeugung auf 75000 und die Ausfuhr auf 35000 t. In *Chem. Fabr.* 1932, S. 112, wird von weiteren Neuanlagen berichtet.

Der *Fausser*-Betrieb der *Soc. Ammonium*, Wry-Laziska hat eine Tageskapazität von 20 t  $\text{NH}_3$  (Kokereigasbasis). — Die Gesamtleistungsmöglichkeit der

<sup>1</sup> *Metallbörse* 1932, S. 325.

<sup>2</sup> *Chem. Fabr.* 1932, S. 72; *Metallbörse* 1932, S. 383; *Chem. Ind.* 1932, S. 345.

<sup>3</sup> Vgl. *Chem.-techn. Rdsch.* 1931, S. 285; *Chem. Ind.* 1931, S. 993; *Metallbörse* 1931, S. 1911.

<sup>4</sup> *Chem. Fabrik* 1931, S. 308.

<sup>5</sup> Vergrößerung auf insgesamt 120 t/Tag vorgesehen.

polnischen Anlagen für Ammoniaksynthese errechnet, sich also zu rd. 52500 t N/Jahr, d. h. einschließlich 44000 t N Kalkstickstoff- bzw. 7500 t N Kokereikapazität könnte die polnische Stickstoffindustrie nach Vollausbau bei 100proz. Belastung 104000 t N jährlich produzieren (tatsächliche Leistung<sup>1</sup> 1930 = 42400 t N). Die Kapazität 1929 läßt sich auf 70000 t N schätzen. In Wirklichkeit wurden nach Aufzeichnungen des Polnischen Statistischen Zentralamts 1929 nur nachstehende Verkaufsmengen erzeugt<sup>2</sup>: 1296 t Ammoniaksuperphosphat, 53662 t Ammonsulfat, 5613 t Ammonnitrat, 148080 t Kalkstickstoff, 15400 t Nitrofos, 656 t Natronsalpeter, 51 t Kalksalpeter, 3514 t Mischdünger, 770 t Salpetersäure (Basis 40° Bé = 1,3833), 514 t Ammoniak (100proz.).

Die landwirtschaftliche Krisis und der Verfall der Stickstoffmärkte hat zu einem sehr erheblichen Absatzrückgang<sup>3</sup>, zu außerordentlichen Betriebs Einschränkungen, zu zeitweiliger Stilllegung<sup>4</sup> und beträchtlichen Preissenkungen geführt<sup>5</sup>. Der Inlandsabsatz an Kalkstickstoffdünger sank von über 100000 t 1929 auf etwa 22000 t 1930 und kaum 12000 t 1931. Während vor dem Weltkriege 210000 t Stickstoffdünger auf das polnische Gebiet entfielen, verbrauchte Polen 1930 rd. 320000 t, dagegen 1931 nur noch 130000 t (s. u.).

1918 war mit staatlicher Genehmigung die *Galizische Stickstoffdüngerfabrik Azot AG.*<sup>6</sup>, Jaworzno (südöstlich Myslowitz), gegründet worden, welche im Oktober 1918 die Arbeit aufnehmen und aus Kokereiammoniak mit Lichtbogensalpetersäure (*Moscicki*-Verfahren) Ammonnitrat (3400 Jahrestonnen) erzeugen sollte. Die Fabrik ist in dieser Form nicht in Betrieb gekommen. Sie gewinnt seit 1926 (= etwa 300 t N) unter Mitbenutzung der vorhandenen Apparaturen synthetische Cyanverbindungen. Wir verweisen auf die bereits zitierten Äußerungen von *Busemann*<sup>7</sup> über internationale Absprachen auf dem Cyanmarkt und führen weiter unter Vorbehalt eine englische Meldung an<sup>8</sup>, derzufolge Jaworzno auf die Erzeugung von Cyan- und Ferrocyanosalzen verzichtet und die Versorgung des polnischen Marktes der *IG* überlassen haben soll. Polen führt Cyanide nicht aus; dagegen belief sich der Export an Ferro- und Ferricyaniden 1927 auf 865,9 und 1928 auf 928,3 t. Die Einfuhr hob sich von 12,3 t 1927 auf 34,2 t 1930. 1930/31 gestalteten sich Außenhandel und Absatz auch hier ungünstig<sup>9</sup>. Von Neukonzessionierung einer Salpetersäurefabrik berichtet *Chem. Ind.* 1932, S. 226, nach englischen Quellen.

<sup>1</sup> *Chem.-Ztg.* 1931, S. 412.

<sup>2</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 235, 283.

<sup>3</sup> Metallbörse 1931, S. 59—60, 1043, 1115; 1932, S. 325; *Chem. Ind.* 1931, S. 521, 707, 919; *Chem. Ztg.* 1932, S. 123.

<sup>4</sup> *Chem. Fabrik* 1931, S. 71, 131; Metallbörse 1931, S. 539; s. auch oben.

<sup>5</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 138; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 719; 1932, S. 123.

<sup>6</sup> Heute *Towarzystwo Akcyjny „Azot“*; vgl. *Chem.-Ztg.* 1932, S. 323.

<sup>7</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 342—358; Abschnitt II 2e.

<sup>8</sup> Metallbörse 1931, S. 184; nach Metallbörse 1931, S. 1791, ist der finanzielle Status recht ungünstig.

<sup>9</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 523, 1183.

Die deutsche Ammonsulfateinfuhr aus Polen hat 1930 23783 und 1931 16043 t betragen<sup>1</sup>. Laut Verordnung vom 22. Juli bzw. 1. Aug. 1931 bestehen im gesamten Danzig-Polnischen Zollgebiet Einfuhrbeschränkungen für Stickstoffdüngemittel<sup>2</sup> usw. Im Frühjahr 1932 teilte das Ministerium für Gewerbe und Handel mit, es werde Einfuhrgenehmigungen für Düngestickstoff nicht mehr erteilen. Der Kunstdüngerhandel wird staatlicherseits kontrolliert<sup>3</sup>. Die mit der Superphosphat- und Stickstoffindustrie eng verbundene Schwefelsäurefabrikation Polens habe ich (*Waeser*) in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ ausführlich geschildert<sup>4</sup>.

Polen hat 1929: 79200 t und 1930: 29500 t Chilesalpeter eingeführt. Der Überschub der Einfuhr (+) bzw. der Ausfuhr (—) belief sich 1929 für Ammonsulfat auf —18120 t, für Ammonnitrat auf —1437 t, für Kalisalpeter auf +436 t und für Kalkstickstoff auf —14318 t. Die Einfuhr ist nur noch für Kalksalpeter beträchtlich (1929: 48104,6 — 1930: 48393,3 t). Die verschiedenen Angaben über den Verbrauch an Stickstoffprodukten<sup>5</sup> stimmen unter sich und mit den bereits oben zitierten schlecht überein, so daß ich (*Waeser*) auf ihre Wiedergabe verzichte.

Die Kokereien und Gasanstalten der Tschechoslowakei können jährlich etwa 9000 t N liefern. Die Kalkstickstoffindustrie ist in Falkenau bei Karlsbad vertreten. 1915/16 erwarben die *Buschtiehrader Eisenbahn* und der *Verein für Chemische u. Metallurgische Produktion* die dortigen Braunkohlenfelder und begannen mit dem Bau einer Kalkstickstoffabrik, die Anfang 1918 die Produktion aufnahm. Der Betrieb gestaltete sich erst ab 1925 regelmäßiger. Die Kapazität beträgt rd. 6000 Jahrestonnen N; produziert wurden 1926: 13662, 1927: 22271, 1928: 25152, 1929: 30974 und 1930: 27352 t Kalkstickstoff. Der *Verein für Chem. u. Metall. Produktion*, Außig, der neuerdings<sup>6</sup> Rationalisierung seiner Anlagen diskutiert, arbeitet seit 1928 auch nach dem *NEC*-Verfahren (Tageskapazität 10 t  $\text{NH}_3$ ). Im gleichen Jahre (Februar) hat die *Soc. Tchecoslovaque de Produits Azotés (Tschechoslowakische Stickstoff-Werke AG.)*<sup>7</sup> eine *Claude*-Anlage (Kapazität 30 t  $\text{NH}_3$ /Tag; Erweiterung 1930 um 40 t  $\text{NH}_3$ /Tag) auf Kokereigasbasis in Ignatz bzw. Marienberg bei Mährisch-Ostrau in Betrieb genommen; das Werk besitzt u. a. eine Salpetersäurefabrik (60 Tagedonnen), welche das Druckabsorptionsverfahren von *Fausser* benutzt. Es erzeugt u. a. einen Dünger mit 14 Proz. Salpeterstickstoff. Die zu erwartende Gesamtkapazität aller tschechoslowakischen Werke der Stickstoffindustrie (einschl. Kokereien) wird also rd. 35000 Jahrestonnen N betragen. (1929) 1930 sind außer Kalkstickstoff vornehm-

<sup>1</sup> Dem Vernehmen nach gegen das Versprechen, sich von den fernöstlichen Märkten zurückzuhalten (1930): Metallbörse 1931, S. 324.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 725; 1932, S. 37; Chem.-Ztg. 1931, S. 652; Metallbörse 1931, S. 2014; 1932, S. 23.

<sup>3</sup> Metallbörse 1932, S. 70.

<sup>4</sup> Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1900—1905; vgl. Chem. Ind. 1932, S. 158, 269; Metallbörse 1932, S. 183; Chem.-Ztg. 1932, S. 123.

<sup>5</sup> Metallbörse 1930, S. 630 (*Aeby*): 2,1 kg N/ha (1928); News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 299—300; vgl. Chem. Ind. 1932, S. 345, 366.

<sup>6</sup> Metallbörse 1931, S. 1874, 1922.

<sup>7</sup> Metallbörse 1931, S. 1991; 1932, S. 166.



lich (80043) 80985 t Ammonsulfat gewonnen worden. Seit Mitte 1927 besteht eine Stickstoff-Verkaufs-Vereinigung in Prag. Die Krise des Jahres 1931 hat die Düngemittelindustrie stark betroffen<sup>1</sup>. Die Einfuhr von Stickstoffdüngern, Ammoniakwasser und Salpetersäure unterliegt seit 6. Aug. 1931 einer besonderen Genehmigung<sup>2</sup>.

Die Tschechoslowakei hat 1930 bzw. 1931 91000 bzw. 36803 (dazu 12018 Ostrauer Salpeter) t Natronsalpeter, 51730 bzw. 48262 t Ammonsulfat, 16400 bzw. 9245 t Kalksalpeter und 28780 bzw. 22919 t Kalkstickstoff verbraucht (1928/29: 4,5 kg N/ha<sup>3</sup>). Im Jahre 1930 wurden<sup>4</sup> u. a. 1168 t Ammoniakwasser, 79 t Salmiakgeist, 1 t flüssiges Ammoniak, 819 t Salpetersäure (Ausfuhr: 1705 t), 16539 t Norgesalpeter, 16169 t Chilealpeter, 121 t Ammonsulfat (Ausfuhr: 16375 t), 53 t Kalisalpeter (Ausfuhr: 105 t), 2761 t gereinigter Natronsalpeter bzw. *Guggenheim*-Salpeter, 105 t Natriumnitrit (Aufsuhr: 11 t), 19 t Ammoncarbonat (Ausfuhr: 40 t) und 5773 t Kalkstickstoff (Ausfuhr: 10 t) eingeführt.

In Sowjetrußland (USSR) muß der Kunstdüngung<sup>5</sup> naturgemäß sehr große Bedeutung zukommen. Im Jahre 1913 fanden auf 208,3 Mill. ha u. a. 13809 t Ammonsulfat aus eigener Fabrikation sowie 43382 t Natronsalpeter aus Einfuhr, d. h. durchaus unzureichende Mengen, Verwendung. Die Verhältnisse haben sich durch den Weltkrieg und seine Folgen zunächst noch mehr verschlechtert.

Es ist daher selbstverständlich, daß der Fünfjahresplan<sup>6</sup> 1928/29—1932/33 dem raschen Aufbau einer modernen Düngemittelindustrie erhebliche Beachtung schenkt, schließt er doch u. a. mit einer Endforderung in Höhe von 1,07 Mill. t Stickstoffdüngemitteln (Basis: Ammonsulfat) ab, die 1932/33 hergestellt werden sollen<sup>7</sup>. Der Plan sieht vor, im Anschluß an die Kokereien des Donezgebietes nicht nur eine Nebenproduktenindustrie zu entwickeln, sondern den Wasserstoffinhalt der Koksogengase auch zur Durchführung der Ammoniaksynthese auszunutzen. Das Ammoniak soll auf Salpetersäure, Ammonsulfat, Ammonphosphat, Mischdünger usw. verarbeitet werden (Pyrite aus dem Ural und Kaukasus<sup>8</sup>; Kupferkies; Zinkkonzentrate; Phosphorsäure auch nach dem thermischen Verfahren von *Britzke*; Chem. Ind. 1932, S. 94, 270). Die im Wolgabecken liegende Tschernorjetschensker chemische Fabrik wird unter Ausnutzung der Balachninsker Torflager und der dortigen Elektrozentrale auf Erzeugung von Stickstoff-Phosphor-Mischdünger usw. umgestellt. Auch im Anschluß an die Hüttenindustrie des Urals will man Schwefelsäure- und Ammoniakbetriebe errichten. Hier soll das erste Ural-Chemiekombinat (Beresnjaki) Ammoniak mit Hilfe von Kokereiwasserstoff, Soda, Schwefelsäure und Mischdünger erzeugen. Die Ammonphosphat-Kali-Dünger sind zum Versand bestimmt, das Standard-Superphosphat (14 bis 16 Proz.) soll mehr in der Nähe abgesetzt werden. Die Gesamtproduktion des Kombinats an diesen Düngern soll am Ende des Jahrfünfts 350000 t (Basis: 14proz. Superphosphat) betragen. Das zweite Ural-Chemiekombinat stützt sich auf

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1931, S. 562, 770; 1932, S. 382; Metallbörse 1931, S. 1998.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1498; Chem. Ind. 1931, S. 749.

<sup>3</sup> Metallbörse 1930, S. 630 (*Aeby*); Verbrauchszahlen für 1931: Chem.-Ztg. 1932, S. 144; Chem. Ind. 1932, S. 20.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1931, S. 355/56, 376/77.

<sup>5</sup> Vgl. Metallbörse 1931, S. 1091.

<sup>6</sup> Vgl. Protokoll der 80. Sitzg. über allgem. Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsminist., 13. Mai 1931, S. 15ff.; Metallbörse 1931, S. 1018; Chem. Ind. 1931, S. 1051, 1063.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1929, S. 1036.

<sup>8</sup> Vgl. *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1914—1920.

die Koksofengase von Ssalde, die Schwefelsäure der Bogomolowsker Kupferhütte und die Phosphorite aus Wjatka. Wasserstoff der Koksofengase und sonstige Nebenprodukte des mächtigen Magnitogorsker Hüttenwerkes dienen dem dritten Düngemittelkombinat des Uralgebietes als Ausgangspunkt. Wegen der zu großen Entfernung von Schwefelkies- und Phosphoritlagern wird der Hauptteil des Ammoniaks in Salpetersäure bzw. Ammonnitrat übergeführt, das in Mischung mit Ammoniumsulfat in den Baumwollpflanzungen Zentralasiens Anwendung finden soll. Auch das Chemiekombinat am Dnjepr soll in erster Linie Ammonsulfatsalpeter mit 26 Proz. herstellen. Im Kaukasus, Sibirien und dem fernen Osten wird eine chemische Industrie nur allmählich ins Leben gerufen werden können. In dieser Beziehung ist geplant, im Altai-Kusnezker Bezirk synthetisches Ammoniak, Schwefelsäure, Ammonsulfat bzw. -nitrat herzustellen und die Wasserkräfte des Flusses Tschirtschik<sup>1</sup> auszubauen, um auch dort Ammoniak zu erzeugen. Nach Notizen in Chem.-Ztg. 1932, S. 171, und Chem. Fabr. 1932, S. 96, ist beabsichtigt, die Nepheline der Kola-Halbinsel auf Kali-Natronsalpeter zu verarbeiten.

1928/29 sollte der *Nördliche Chemietrust (Ssewerochim)* 4300 t Salpetersäure, 4070 t Ammoniak sowie 500 t Ammoniumsulfat und der Trust *Koksobenzol* 8800 t Ammoniakwasser (100proz.), 16000 t Ammonsulfat, 1815 t Ammonnitrat, 900 t Salmiakgeist, 985 t Natriumnitrit sowie 645 t Kaliumnitrat herstellen<sup>2</sup>. Insgesamt wurden 1927/28: 13392 t Ammoniumsulfat gewonnen (10746 t für landwirtschaftlichen und 1246 t für industriellen Verbrauch, 1400 t für Ausfuhr)<sup>3</sup>. Der Preis für die Tonne Ammonsulfat hat 1913: 122,—, 1926/27: 250,— und 1928: 97,90 Goldrubel betragen<sup>4</sup>. Der Industrieplan sah für 1929/30 die Erzeugung von 20000 t Ammoniumsulfat vor<sup>5</sup>. Wirklich gewonnen wurden 1927/28 12564 t in den Kokereien sowie 848 t in chemischen Fabriken und 1928/29 14586 bzw. 4437 t<sup>6</sup>. Die 1929/30 erzielten Fortschritte genügten nicht, die Belieferung der Landwirtschaft zu sichern, welche für die Herbstbestellung 1930 nur 530000 t Düngemittel erhielt<sup>7</sup>. Produktionsnachweisungen über Salpetersäure, Ammonnitrat usw. fehlen. Im Fiskaljahr Okt./Sept. 1929/1930 (Okt./Sept. 1928/1929) wurden u. a. 34899 (19243) t Chilealpeter, 2210 (2122) t Kalisalpeter, 1098 (56) t Kalinatronsalpeter, 47385 (22153) t Ammoniakpräparate sowie 526 (237) t Natrium-, Kalium- bzw. Bariumcyanid eingeführt<sup>8</sup>. Nach chilenischen Meldungen ist im Herbst 1931 ein Austauschabkommen über Lieferung von Salpeter, Erdöl und Erdölderivaten zwischen Chile und Sowjet-Rußland abgeschlossen worden<sup>9</sup>.

Im Jahre 1932, dem 4. des Fünfjahresplans, wird die Düngemittel- bzw. Stickstoffindustrie das Gesamtprogramm nur zu 32,4 bzw. 17,5 Proz. erfüllen können<sup>10</sup>. Der zweite Fünfjahresplan legt deshalb verstärkten Nachdruck auf Hebung der Düngemittelproduktion. Nachfrage (1928: 391800, 1931: 5550000 t Düngemittel) und Angebot (1928: 256900, 1931: 2349000 t) entfernen sich immer mehr voneinander<sup>11</sup>. Im nächsten Jahrfünft (1933/37) sollen hergestellt werden (in Mill. t): 1933 = 13,693 — 1934 = 18,062 — 1925 = 24,095 — 1936 = 33,8 — 1937 = 46,066. Die Produktion an wasserfreiem Ammoniak betrug 1930: 7395 t<sup>12</sup>.

Die *Casale-Anlage* (1928) des *Zentralen Chemietrustes* in Dserschinsk hat eine Tageskapazität von 48 t NH<sub>3</sub> (Wassergas; Stickstoff aus flüssiger Luft).

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1931, S. 897.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1929, S. 822.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1929, S. 1266.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1929, S. 885.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1930, S. 193.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1930, S. 763.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1931, S. 378.

<sup>8</sup> Chem. Ind. 1931, S. 660.

<sup>9</sup> Metallbörse 1931, S. 1902.

<sup>10</sup> Chem. Ind. 1932, S. 192, 291/92.

<sup>11</sup> Chem. Ind. 1932, S. 148.

<sup>12</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 123.

Die *Fausser*-Apparatur Gorlowka (Trust *Koksobenzol*) soll 100 t NH<sub>3</sub>/Tag leisten; sie arbeitet mit Kokereigas. Auch die Leistungsfähigkeit der Systeme Bobriki und Beresniki soll je 100 t NH<sub>3</sub>/Tag betragen. Einige Einzelheiten über diese Kombinate und die von *A. Borsig* gelieferten Wasserstoff-Stickstoff-Kompressoren (300 atü; 10000 cbm/h) finden sich in Metallbörse 1931, S. 1043; 1932, S. 198; Chem. Ind. 1931, S. 633, 1162/63; 1932, S. (134), 158, 270, 437; Chem.-Ztg. 1931, S. 688; 1932, S. 69; Chem. Fabrik 1931, S. 427/28, 444; 1932, S. 96. Insgesamt binden die Fabriken rd. 66000 Jahrestonnen N (nach Vollausbau 385000 t).

Estland<sup>1</sup>, Finnland<sup>2</sup>, Lettland und Litauen<sup>3</sup> verfügen nicht über Stickstoffanlagen, wenn wir von dem geringen Anfall ihrer Gasanstalten absehen wollen. Gemessen an dem immerhin höheren Verbrauch an Superphosphat erscheint die Anwendung von Düngestickstoff und Kali später steigerungsfähig. Eingeführt wurden 1929 (in t):

	Natron- salpeter	Kali- salpeter	Ammon- sulfat	Ammon- nitrat	Kalk- salpeter	Kalk- stickstoff	Nitrophos/ Nitrophoska	Leuna- salpeter
Estland . . .	2410 (1930: 2085)	73	529 (1930: 202)	—	114	73 (1930: 152)	100	—
Finnland <sup>4</sup> . .	214	38	286	357	18573	386	—	—
Lettland . . .	3078 (1930: 1705)	— (1930: 26)	1158 (1930: 255)	—	2334 (1930: 1495)	—	324 (1930: 548)	—
Litauen . . .	1143 (1930: 2069)	26 (1930: 36)	— (1930: 684)	—	— (1930: 373)	—	— (1930: 330)	— (1930: 971)

Über die Ausnutzung der finnischen Imatra-Wasserkräfte für die Zwecke der Stickstoffindustrie usw. ist sehr viel debattiert worden. Dem Vernehmen<sup>5</sup> nach hat eine belgische Finanzierungsgesellschaft große Kapitalien dafür bereitgestellt. Da Finnland nur 829000 ha Äcker aufweist, kann man über die wirtschaftlichen Aussichten einer finnischen Stickstoffdüngerfabrik recht geteilter Ansicht sein.

## 9. Die Stickstoffindustrie in Österreich, Ungarn, Rumänien, Jugoslawien und sonstigen europäischen Staaten.

Österreich hat keine Stickstoffindustrie mehr, wenn wir nicht die Gewinnung von Nebenproduktammoniak aus Gaswasser (Fabriken Leopoldau und Simmering des *Skoda-Wetzler*-Konzerns) als eine solche ansehen wollen, und es ist, nach einem Bericht von *Pollak*, dem Präsidenten des Zentralverbandes der chemisch-metallurgischen Industrie Österreichs in der Öst. Chem.-Ztg., heute aus guten Gründen froh, keine zu haben<sup>6</sup>. Die Stickstoffanlagen<sup>7</sup> der im Weltkrieg erbauten staatlichen Pulverfabrik Blumau sind auf Grund des Trianoner Vertrages abgerissen worden, und auch die 1907 nach dem *Pauling*-Lichtbogenverfahren errichtete Fabrik Patsch der *Luftverwertungs-Gesellschaft*, Innsbruck, ist 1927 stillgelegt; sie hat zwischen 1924 und 1927 je etwa 1000 Jahrestonnen N gebunden.

Der Überschuß der Einfuhr (+) bzw. der Ausfuhr (—) betrug 1929 bei Natronsalpeter +3639 t, bei Ammonsulfat —1203 t, bei Ammonnitrat +1234 t, bei Kalksalpeter +5010 t und bei Kalkstickstoff +10512 t. Verbraucht wurden 3600 t Natronsalpeter, 2200 t Ammonsulfat, 1200 t Ammonnitrat, 5000 t Kalksalpeter, 10500 t

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 738; Chem. Ind. 1931, S. 1221.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. S. 380; Chem. Ind. 1931, S. 493, 844, 896/97.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 411; Chem. Ind. 1931, S. 1162.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1931, S. 308.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 406; Chem. Fabrik 1931, S. 223, 364; Chem. Ind. 1931, S. 732.

<sup>6</sup> Metallbörse 1931, S. 250; vgl. weiter Chem. Ind. 1932, S. 251, 416.

<sup>7</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 833.

Kalkstickstoff und 2100 t Leunasalpeter<sup>1</sup>. Die Einfuhrstatistik 1930 enthält u. a. folgende Zahlen (in t): Salpetersäure 1332, Natriumnitrat 3030, Ammonchlorid 201, Natriumnitrit 41, Ammonsulfat 328, Leunasalpeter 1494, Ammonnitrat 829, Ammonphosphat 108, Nitrophoska 3457, flüssiges Ammoniak 15, Harnstoff und Thio-carbamid 45. Als Eigenprodukt werden für 1929 5779 t Ammonsulfat genannt. Der Absatz an Kunstdüngern hat inzwischen einen außerordentlichen Tiefstand erreicht<sup>2</sup>.

Ungarn<sup>3</sup> ist ein ausgesprochenes Agrarland. Trotzdem ist sein Verbrauch an Kunstdüngern klein (1929 z. B. 1500 t Natronsalpeter, 2300 t Ammonsulfat od. dgl. und 12100 t Kalkstickstoff). 1930 sind u. a. 48 t Kalkstickstoff, 1411,5 t Ammonsulfat, 1237 t Chilesalpeter und 277 t Kalisalpeter u. dgl. eingeführt. Die Stickstoff-Eigenproduktion betrug 1928 1236 t Ammonsulfat. Das früher ungarische Kalkstickstoffwerk Dicsöszentmárton ist rumänisch geworden (Dicio-Sân-Martin). Das während des Weltkrieges erbaute „Ungarnwerk“ Magyarovar dient heute, soweit es noch besteht, anderen Zwecken (Erzeugung von Schwefelsäure, Superphosphat usw.). Der Verbrauch an Düngestickstoff in Höhe von etwa 3300 t N (davon 3000 t Einfuhr) ist durchaus ungenügend. Es ist daher begreiflich, daß man in Ungarn seit Jahren daran arbeitet, die Stickstoffdüngung zu fördern und sich hinsichtlich der Versorgung selbständig zu machen. *Grossmann-Weicksel*<sup>4</sup> berichten von den Plänen (1928) der Gruppe *Gutbrod*, Frankfurt a. M., welche darauf abzielten, Wasserstoff aus den Abgasen der Verarbeitung von Salgótárjányer Kohle<sup>5</sup> zu gewinnen. Unter Benutzung dieses Wasserstoffs sollten dann in der Nähe von Varpoloca synthetische Stickstoffdünger erzeugt werden. Vorgänge finanzieller Art, in welche die *Gutbrod*-Gruppe verwickelt wurde (*Frankfurter Versicherungs-AG.*), hatten die Nichtausführung dieser Projekte zur Folge. Im Herbst 1930 konstituierte sich die *Ungarische Ammoniakfabrik-AG.* mit einem Kapital von 4 Mill. Pengö (= rd. 3 Mill. Rm.), um die ursprünglichen Pläne wiederaufleben zu lassen (System *NEC*). Ein *Borsig*-Kompressor hat eine stündliche Ansaugleistung von etwa 4000 cbm bei 300 atü Enddruck<sup>6</sup>. Beteiligt sind nach Zeitungsmeldungen<sup>7</sup> die *Ungarische Kommerzialbank*, die *Ungar. Escompte- und Wechselbank*, die ungarische Filiale des *Wiener Bankvereins* und die *Salgótárjányer Bergwerks-AG.* Gemäß „Pester Lloyd“ wird „das neue Unternehmen in Pétfürdő eine Ammoniakfabrik errichten, die ungarische Lignitkohle verwerten und das Rohmaterial für die *Péter Nitrogen Kunstdünger-Fabrik AG.* (*Péti Nitrogén Műtrágyagyár*, Budapest) liefern“. Der Bau begann im Frühjahr 1931. Sie verarbeitet<sup>8</sup> 20 Tagestonnen synthetisches NH<sub>3</sub> auf konz. Salpetersäure bzw. in der Hauptsache auf Kalkammonsalpeter (1 : 1), der kalt granuliert wird (11,5 Tagestonnen NH<sub>3</sub> werden insgesamt in *Bamag*-Elementen oxydiert). Nach Chem. Ind. 1932, S. 291, ist die Inbetriebsetzung der Ammoniakfabrik für den Sommer 1932 zu erwarten.

In Rumänien hat das bereits erwähnte, früher ungarische Kalkstickstoffwerk (30070 PS) Dicio-Sân-Martin (*Polzenius-Krauss*-Verfahren) eine Jahreskapazität von rd. 5000 t N; die wirkliche Produktion entsprach 1928: 3900 (= 17252 t Kalkstickstoff), 1929: 4000 und 1930: 3500 t N. Nach der Rationalisierung (1931) wird auch konz. Salpetersäure hergestellt werden<sup>9</sup>. 1928 sind ferner<sup>10</sup> 414 t Ammoniak in Lösung, 15 t ver-

<sup>1</sup> Privatmitteil. d. *Intern. Landwirtsch. Instituts*, Rom.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1932, S. 116, 166.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 441, 646, 896, 1000.

<sup>4</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 166.

<sup>5</sup> (*Waeser*): Es handelt sich um ein miozänes Braunkohlenlager.

<sup>6</sup> Chem. Fabrik 1931, S. 299.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1930, S. 1274; 1931, S. 236; Chem.-Ztg. 1931, S. 284; Metallbörse 1931, S. 1258; Chem. Fabrik 1931, S. 331.

<sup>8</sup> Privatmitteilungen; vgl. ferner Metallbörse 1932, S. 118; Chem. Ind. 1932, S. 158; Chem. Fabrik 1932, S. 56; Chem.-Ztg. 1932, S. 204.

<sup>9</sup> Chem. Ind. 1931, S. 403/04; Metallbörse 1931, S. 832; Chem.-Ztg. 1931, S. 380.

<sup>10</sup> Chem. Ind. 1031, S. 147, 170, 194, 1113.

dichtetes Ammoniak in Stahlflaschen, 49 t Salpetersäure, 124 t Ammonsulfat und -bisulfat gewonnen worden. Ausgeführt wurden 1927: 16951 t und 1928: 15982 t Kalkstickstoff. Eigenverbrauch und Außenhandel in Kalkstickstoff und allen sonstigen Düngern (z. B. Einfuhr 1927: 722 t Kalisalpeter, 232 t Natronsalpeter, 1155 t Superphosphat; Ausfuhr: 16000 t Kalkstickstoff) sind ohne Bedeutung.

In Jugoslawien<sup>1</sup> ist die Kalkstickstoffindustrie seit 1908 beheimatet. Sie stützt sich auf die ergiebigen Wasserkräfte der Krka und Cetina<sup>2</sup> und ist von so bedeutendem Umfang (Kapazität etwa 100 000 Jahrestonnen), daß sie bei der fehlenden Aufnahme-fähigkeit des Binnenmarktes vornehmlich auf Export angewiesen bleibt. Die Kalkstickstoffwerke Almissa (Dugirat bei Omis-Almissa) und Sebenico (Šibenik; Cernica) gehörten ursprünglich der *Società Anon. per la Utilizzazione delle Forze Idrauliche della Dalmazia*, Triest [= *SUFID*] und sind 1929 aus den Händen des *Terni*<sup>3</sup>-Konzerns in den Besitz der *Société des Phosphates Tunisiens et des Engrais et Produits Chimiques*<sup>4</sup>, Paris, übergegangen, die sie unter der Firma „*La Dalmatienne*“ *Société Française des Forces Hydro-électriques de la Dalmatie* zusammengefaßt haben (System *Frank-Caro*; Leistung von Sebenico 1912/13 = 5000 Jahrestonnen Kalkstickstoff; jetzige Jahreskapazität 7000 t N). Die „*Dalmatienne*“ hat u. a. die Verpflichtung übernommen, eine Salpetersäurefabrik mit einer Kapazität von 20 Tagestonnen, eine Ammonphosphatanlage sowie weitere elektrochemische bzw. elektrometallurgische Betriebe neu einzurichten. Der Bau der *Casale-Anlage* (40 Tagestonnen NH<sub>3</sub>) Dugirat begann 1930. Sie arbeitet mit Elektrolyt-wasserstoff. Die Ammoniakoxydation und Druckabsorption der nitrosen Gase erfolgt nach *Fausser*<sup>5</sup>. Über den voraussichtlichen Umfang der elektrothermischen Phosphor-säurefabrikation und der Ammoniakphosphatherstellung (Verfahren *Federal Phosphorus Comp.*) ist nur bekannt, daß geplant wurde, die Kapazität gegenüber Soulom zu vergrößern<sup>6</sup>.

Ein erheblicher Teil des in Fala (Slowenien) erzeugten Stromes (1929: 42000 PS = 1724, Mill. kWh) wird an die *Tvornica za dušik d. d. Ruše* (Stickstoffwerke AG. in Ruše) abgegeben. Das Werk Ruše (Maria-Rast) bei Maribor (Marburg) ist eine Gründung der Gruppen *Dynamit Nobel*, *Bosnische Elektrizitätsgesellschaft* und *Prager Eisenindustrie* aus dem Jahre 1916. Es arbeitet nach *Polzenius-Krauss* und hat eine Jahreskapazität von etwa 27000 t Kalkstickstoff. Die Stickstoffwerke Ruše mußten ab September 1930 größere Einschränkungen eintreten lassen<sup>7</sup>. Der Carbidbetrieb lag im Winter 1930/31 still. Man wollte die großen Lagervorräte<sup>8</sup> teilweise auf Kalkstickstoff verarbeiten und diesen der Regierung gegen besondere Abmachungen zur Verfügung stellen.

Jugoslawien hat 1930 28 t Kalisalpeter (1927: 532 t), 807 t Ammonnitrat, 435 t Ammonsulfat, 153 t Ammonchlorid und 2474 t Natronsalpeter eingeführt<sup>9</sup>. Die Ausfuhr an Kalkstickstoff betrug 1928: 52975 t und 1929: 32715 t; die Produktion erreichte 1927: 70000 t (= 15500 t N), 1928: 70000 t (= 15500 t), 1929: 35000 t (= 7750 t N) und 1930: 31620 (7000 t N). Der Eigenverbrauch an Düngestickstoff ist unbedeutend. Die Düngemittel unterliegen einer Kontrolle hinsichtlich Zusammensetzung, Reinheit usw. Einfuhr von Mengen über 100 kg ist nur mit Bewilligung des Landwirtschaftsministers statthaft (Chem.-Ztg. 1932, S. 16).

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1931, S. 780, 930, 1203; 1932, S. 146, 270; Chem.-Ztg. 1931, S. 380, 988.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 100—102.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt II 7.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt II 5; Mitbeteiligung der *Bozel-Malétra* und der *Aciéries de Firminy*.

<sup>5</sup> Chem. Fabrik 1931, S. 144; allgemein s. Chem. Fabrik 1931, S. 316; Chem.-Ztg. 1931, S. 644.

<sup>6</sup> *Klugh*, Chem. metallurg. Engin., Nov. 1929.

<sup>7</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 179.

<sup>8</sup> Chem. Ind. 1930, S. 325; Carbidausfuhr Jugoslawiens 15143 t.

<sup>9</sup> Chem. Ind. 1931, S. 563.

Griechenland<sup>1</sup> schenkt der Steigerung der Kunstdüngung und der Stärkung seiner Inlandproduktion neuerdings stärkere Aufmerksamkeit (Schutzzölle usw.). Die Chilesalpeterimportierung hob sich von 3272 t 1928 auf 14782 t 1929; der Ammonsulfatimport belief sich 1927 auf 3899 t und 1929 auf 1093 t; an Kalisalpeter wurden 1927: 113 t und 1929: 160 t bezogen. Die Mischdüngererzeugung beträgt etwa 45000 Jahrestonnen, die Produktionskapazität für Salpetersäure 3 Tagestonnen (*Soc. Anon. de Prod. et Engrais Chim.*, Athen).

In Bulgarien hat man eine Zeitlang Stickstoffpläne erörtert. Der Düngerverbrauch ist ganz ungenügend [Einfuhren 1928: 55 t Knochenmehl (1929: 102 t), 80 t Chilesalpeter, 40 t Ammonsulfat, 80 t Harnstoff und 5 t Kalksalpeter]. Nach einem Bericht in Chem. Ind. 1932, S. 189, werden kaum mehr als 0,02 kg N + K<sub>2</sub>O + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je ha erreicht.

Luxemburg<sup>2</sup> hat 1926 rd. 900 t Natronsalpeter, 2000 t Ammonsulfat und 2400 t Kalkstickstoff verbraucht.

## 10. Die Stickstoffindustrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika (USA) und Kanadas.

Bis vor kurzem waren Kokerei und Chilesalpeterimportierung in erster Linie für die Stickstoffversorgung der USA ausschlaggebend; von den synthetischen Stickstoffdüngern spielte daneben nur der aus Kanada importierte Kalkstickstoff eine Rolle. Nach *Annuaire Lambert* (1931) wurden 1929 (1930) verbraucht: 922000 (890000) t Natronsalpeter, 31200 (42050) t Kalksalpeter, 748000 (705000) t Ammonsulfat und 111100 (?) t Kalkstickstoff<sup>3</sup>. Nach Aufzeichnungen des *Internat. Landwirtschafts-Instituts*, Rom, fanden 1927 insgesamt 4488000 t „mixed fertilizers“ mit durchschnittlich 3,2 Proz. NH<sub>3</sub>, 8,6 Proz. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 4,2 Proz. K<sub>2</sub>O Verwendung.

1931<sup>4</sup> entstammten über 96 Proz. der gesamten Koksproduktion der USA modernen Nebenprodukt- und nur der Rest den Bienenkorböfen. Für 1930 veröffentlichte das Bureau of Mines folgenden Überblick (in metr. t)<sup>5</sup>:

	Produktionsmenge	Absatzmenge
Ammonsulfat . . . . .	608 695	594 583
Ammoniak, flüssig (als Ammoniak gerechnet) . .	22 241	20 579
Insgesamt (als Ammonsulfat gerechnet) . . . .	697 657	676 799

Nach anderen Quellen betrug das Gesamtausbringen (auf Ammonsulfat bezogen) 1929 781430 und 1930 768600 metr. t. Die Koksproduktion 1931 ist gegenüber 1930 auf etwa 72 Proz. gesunken. Ende 1931 arbeiteten 86 Kokerien, die jedoch nur mit etwa 45 Proz. ihrer Kapazität beschäftigt waren. An der Stickstoffherzeugung alles in allem nahmen die Kokerien 1924 mit 97 Proz., 1925 mit 92<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Proz. und 1926 mit 92 Proz. teil. Für Ammoniakstickstoff und die Jahre 1924—1926 ergibt sich nachstehendes Bild (in metr. t Reinstickstoff):

<sup>1</sup> Chem.-techn. Rdsch. 1931, S. 283/84; Chem. Ind. 1931, S. 653, 678, 798, 1063, 1131; 1932, S. 64, 158, 211, 292.

<sup>2</sup> Metallbörse 1931, S. 1710.

<sup>3</sup> Vgl. auch Jahrbücher des *Internat. Landw. Inst.*; Chem. Ind. 1929, S. 309; 1930, S. 139—140; American Fertilizer Handbook, Philadelphia 1927; Fortschrittsberichte Ind. Engng. Chem. 1931, S. 14, 19.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. 1932, S. 231.

<sup>5</sup> Chem. Ind. 1930, S. 231; 1931, S. 756; Chem.-Ztg. 1932, S. 28.

	1924	1925	1926
<b>Produktion</b>			
in Kokereien . . . . .	98860	116100	126980
in Gasanstalten . . . . .	5000	5000	4535
aus Luftstickstoff . . . . .	3175	10000	11610
aus Knochen usw. . . . .	180	180	180
<b>Einfuhr</b>			
als Ammonsulfat <sup>1</sup> . . . . .	1090	4810	1815
Insgesamt verfügbar	108305	136090	145120
<b>Verwendung</b>			
für Mischdünger . . . . .	41725	47165	49885
als Ammonsulfatdünger . . . . .	1815	1815	1995
als wasserfreies Ammoniak . . . . .	12245	13605	13605
für Sprengstoffe . . . . .	6530	21770	22675
für Ammonsalze . . . . .	4535	4535	4810
<b>Ausfuhr</b>			
als Ammonsulfat . . . . .	24000	25035	35190
anscheinende Zu- bzw. Abnahme der Vor- räte . . . . .	-2540	+15330	+9525

Die seitens der Behörden der USA und der *National Fertilizer Association* (Washington) herausgebrachten Informationsveröffentlichungen gestatten, den Werdegang der USA-Stickstoffindustrie genau zu verfolgen. Ich (*Waeser*) nenne in erster Linie: „Nitrogen Survey“ (U. S. Department of Commerce, 1924), Teil I von *Bain* und *Mulliken* über die Kosten von Chilesalpeter, Teil II von *Curtis* über die Lage der Stickstoffindustrie in USA, Teil III von *Braham*<sup>2</sup> über die Luftstickstoffverfahren, Teil IV von *Curtis* und *Ernst* über die Verhältnisse der Stickstoffindustrie in Europa, „Nitrogen and its compounds“ (U. S. Bureau of Mines, Information Circular 6385) von *Johnson*, „Survey of the fertilizer industry“ (U. S. Department of Agriculture, Circular 129) von *Howard*, „Recent developments in the fertilizer industry“ (1930) von *Brand* und „The world war in nitrogen“ (1930) von demselben.

Aus den in der 1. Auflage dieses Werkes mitgeteilten Zahlen geht hervor, daß sich die Chilesalpeterimport der USA, die 1913: 635905 t betrug, im Mittel der letzten Weltkriegsjahre nahezu verdreifacht hat. Auch heute noch ist die nordamerikanische Union der beste Kunde Chiles, und der Erwerb der *Anglo-Chilean* und *Lautaro* durch die *Guggenheim*-Gruppe im Jahre 1925 hat der Salpeterindustrie Chiles einen mächtigen Impuls gegeben (vgl. Abschnitt II 3). Die USA haben an Natronsalpeter abgenommen (metr. t):

1926	1927	1928	1929	1930	1931 <sup>3</sup>
928970	760798	1049480	945389	576980	560000

Schwerwiegende Rückwirkungen des Aufblühens der Luftstickstoffindustrie der USA auf die Chilesalpeterimport können nicht ausbleiben. In den USA

<sup>1</sup> Ohne die als „Chemikalien“ eingeführten Ammonsalze (= 3000 t N).

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engin. **32**, Nr. 17, S. 862 (1925); Le Phosphate **35** (1926), Nr. 1441, S. 50.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1932, S. 358.

hat man noch zu einer Zeit Salpetersäure aus Chilesalpeter hergestellt, als dieses Verfahren in Deutschland bereits endgültig verlassen war. *Parsons*<sup>1</sup> erwähnt, daß Mitte 1927 nur ein Werk (20 t Tagesdurchsatz) Ammoniak verbrannte. Das Jahr 1927 bedeutet insofern einen Wendepunkt, als zwei weitere Oxydationsanlagen geschaffen wurden und durch Berechnungen von *Parsons* sowie von *Killeffer*<sup>2</sup> einwandfrei nachgewiesen wurde, daß die aus Ammoniakwasser oder flüssigem Ammoniak erzielte Salpetersäure billiger ist als die aus Chilesalpeter und Schwefelsäure gewonnene. *Parsons* einerseits bzw. *Scott* und<sup>3</sup> *Leech* andererseits ziehen daher den Schluß, daß letzteres Verfahren Mitte 1932 aus den Staaten verdrängt sein wird. Auch *Spangler*<sup>4</sup> unterstreicht die großen wirtschaftlichen Vorteile der Ammoniakverbrennung.

Die technische Geschichte der nordamerikanischen Luftstickstoffindustrie beginnt sehr frühzeitig, nämlich im Herbst 1902, mit der praktischen Vorführung einer Betriebseinheit<sup>5</sup> des *Bradley-Lovejoy*-Luftsalpetersäureofens in Niagara Falls. Die empfindliche Apparatur ist bereits in der 1. Aufl. dieses Werkes<sup>6</sup> beschrieben worden<sup>7</sup>. Sie verursachte im Dauerbetrieb so viele Reparaturen, daß die *Atmospheric Products Co.* ihren Betrieb 1904 stilllegte, zumal sich auch der Kraftverbrauch (430 kg Salpetersäure je kW-Jahr) wirtschaftlich ungünstig auswirkte. 1913 errichtete die *Southern Electro-Chemical Company* (Gründung der *Southern Power Comp.*) eine *Pauling*-Anlage in Nitrolee (Süd-Carolina), die auch Apparaturen zum Konzentrieren von Salpetersäure und zur Herstellung von Ammoniumnitrat umfaßte<sup>8</sup>. Nach der Vergrößerung konnte sie 7000 PS aufnehmen, hat jedoch in Wirklichkeit im März 1915, ihrem besten Betriebsmonat, weniger als die Hälfte verbraucht. Wegen des wirtschaftlich schlechten Gesamteffektes ging die Fabrik Anfang 1916 endgültig außer Betrieb. Auch ein dritter Versuch mit dem Lichtbogensystem verlief letzten Endes nicht viel glücklicher. Die *American Nitrogen Products Comp.* errichtete 1917 eine Anlage in La Grande (Wash.), die im Mai 1927 durch Feuer zerstört und nicht wieder aufgebaut wurde. Wir verdanken *Westby* eine gute und instruktive Beschreibung<sup>9</sup> des mit 9 Öfen vom *Wielgolaski*-Typ ausgerüsteten Werkes. Nach dem Brande löste sich die Gesellschaft auf.

Im Jahre 1907 wurde im Staate Maine die *American Cyanamid Company*<sup>10</sup> registriert; 1909 nahm diese Gesellschaft, die sich seitdem in machtvoller Entwicklung zu einem der größten Konzerne der amerikanischen chemischen Industrie<sup>11</sup> ausgewachsen hat und nicht nur zahlreiche Firmen dieses Gebietes, sondern auch die im Apparatebau eine wichtige Rolle spielende *Chemical Construction Co.*, die *Chem. Engineering Corp.* und die *Catalytic Process Corp.* kontrolliert, die Fabrikation von Kalkstickstoff (damalige Jahreskapazität 5000 t Kalkstickstoff) nach dem Verfahren *Frank-Caro* auf (Anlage Niagara Falls auf der kanadischen Seite der Niagarafälle). Die Anfänge der

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 789.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1153.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 170.

<sup>4</sup> Chem. metallurg. Engin., Juni 1928.

<sup>5</sup> Vgl. *Haber*, Chem.-Ztg. 1928, S. 121.

<sup>6</sup> A. a. O. S. 146/47.

<sup>7</sup> Vgl. *Pauling*, Elektrische Luftverbrennung, Halle a. S. 1929, S. 52ff.

<sup>8</sup> *F. A. Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 13—14.

<sup>9</sup> Ind. Engin. Chem. 1930, S. 1099.

<sup>10</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 157; vgl. auch Metallbörse 1931, S. 1269.

<sup>11</sup> *Haynes*, Chem.-Ztg. 1931, S. 121 (1932, S. 14); Ind. Engin. Chem. 1931, S. 7.



Gesellschaft und ihre Verbindungen zur deutschen *Frank-Caro*-Gruppe sind bereits in der 1. Auflage dieses Werkes<sup>1</sup> gewürdigt worden. Die Kapazität betrug 1927 25000 t N; sie ist seitdem so bedeutend ausgebaut worden — nach Chem.-Ztg. 1932, S. 252, bis 80000 Jahrestonnen N —, daß im Durchschnitt der letzten Jahre je etwa 35000 t N in Form von Kalkstickstoff erzeugt werden konnten. Als Abnehmer für den Kalkstickstoff kommen zu über 95 Proz. die USA in Betracht<sup>2</sup>. Der Eigenverbrauch Kanadas an Kalkstickstoff ist nicht groß (s. unten). Den Anteil der USA an der kanadischen Kalkstickstoffausfuhr<sup>3</sup> läßt folgende Tabelle (in metr. t) erkennen:

	1926	1927	1928	1929	1930
Kalkstickstoffausfuhr Kanadas .	75236	100577	122947	175022	156692
Kalkstickstoffeinfuhr der USA .	89791	111084	137905	187217	146845

Das Annuire *Lambert* gibt folgende Produktion für Kanada an: 1913 = 48000, 1927 = 80000, 1928 = 148000, 1929 = 150000, 1930 = 145000 t Kalkstickstoff. *Wilson* berichtet in *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 358, daß die USA-Einfuhr 1931 auf rund 52000 t zurückging. Auch für das teils als Rohcyanid, teils als Cyannatrium und teils Calciumnatriumcyanid geführte Produkt, das (seit 1917) in Niagara Falls durch Erhitzen von Kalkstickstoff mit Chlornatrium gewonnen wird, sind in erster Linie die USA Abnehmer. In ihrer Außenhandelsstatistik spielt lediglich das Cyannatrium eine Rolle, denn die Einfuhr<sup>4</sup> von Kaliumcyanid (1929: 62,14 metr. t; 1930: 41,25 t) und Gelbnatron (1929: 861,84 metr. t; 1930: 725,76 t) ist wenig bedeutend. Die Natriumcyanideinfuhr der USA<sup>5</sup> belief sich 1929 auf 18144 und 1930 auf 11975 metr. t; der Anteil<sup>6</sup> Kanadas und damit der des Niagara Falls-Werks der *American<sup>7</sup> Cyanamid Co.* an der Bedarfsdeckung (= 11000 t Cyanide, Basis 97 Proz. NaCN) kann zu etwa 41 Proz. angenommen werden. Über die Gewinnung des Rohcyanids aus 2 Tl. Kalkstickstoff und 1 Tl. NaCl (Zuschlag von CaC<sub>2</sub>) in elektrischen Öfen<sup>8</sup> sind wir durch Veröffentlichungen von *Landis*<sup>9</sup> unterrichtet („Aero Brand Cyanide Grade X“ mit 36 bis 37 Äquivalentprozenten NaCN und „Aero Brand Cyanide Grade XX“ mit 45 Äquivalentprozenten NaCN; im wesentlichen Gemische aus Calciumcyanid, NaCl sowie freiem Kalk; Verunreinigungen: etwa 1 Proz. CaC<sub>2</sub>, CaCN<sub>2</sub>, Koksasche). Durch Verbesserung des Verfahrens

<sup>1</sup> A. a. O. S. 207 ff.; s. auch *Landis*, *Ind. Engin. Chem.* 1915, S. 433—438.

<sup>2</sup> *Chem. Ind.* 1928, S. 939; 1931, S. 1027.

<sup>3</sup> Nach dem Jahrbuch 1929/30 des *Intern. Landw. Inst.*, Rom, und *Chem. Ind.* 1931, S. 720.

<sup>4</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 290.

<sup>5</sup> *Chem. Ind.* 1930, S. 112.

<sup>6</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 1017.

<sup>7</sup> Nach *News Edit.* von *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 304, ist sie die bedeutendste Cyanproduzentin der Erde.

<sup>8</sup> 1916 wurden 5 Widerstands-Kippöfen und 2 feste Salzschnmelzöfen aufgestellt.

<sup>9</sup> *Chem. metallurg. Engin.* **22**, 265; *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 653; *Chem. Ztrbl.* 1921 II, S. 264; IV, S. 652.

ist der Gehalt weiter gesteigert worden. Das heutige Aero Brand Cyanide enthält im Mittel 25,44 Proz.  $CN'$  = 45,03 Proz.  $Ca(CN)_2$  [entspr. 47,94 Proz. NaCN; steigend bis fast 50 Proz.] neben 19,79 Proz. Chlor, 32,13 Proz. Calcium und 12,11 Proz. Natrium. Es wird namentlich für Erzlaugung, Oberflächenhärtung von Stahl (Aerocase Process), Flotation, Schädlingsbekämpfung und Ferrocyanidfabrikation benutzt. Die Chem.-Ztg. 1932 zitierte auf S. 263 einen Bericht von *Thompson*, dem zu entnehmen ist, daß (Basis 97 proz. NaCN) durchschnittlich 5300 Jahrestonnen Cyanid aus Kanada und 3700 Jahrestonnen aus Deutschland, Frankreich und der Tschechoslowakei eingeführt werden, während die Eigenerzeugung in Niagara Falls 3800 t beträgt. Das Cyannatrium ist heute vielfach durch flüssige Blausäure (97 Proz. HCN), „gepulverte Blausäure“ (25 Proz. HCN) und rohes Cyancalcium (= 48 Proz. NaCN) ersetzt. 33 Proz. des Absatzes entfallen auf die Schädlingsbekämpfung, 33 Proz. auf die Galvanotechnik, 13 Proz. auf die Edelmetallindustrie, 8 Proz. auf die Stahlhärtung, 8 Proz. auf die Gewinnung von Chemikalien, Farbstoffen od. dgl. und 5 Proz. auf die Erzflotation. Die *American Cyanamid Co.* nimmt auch die Weiterverarbeitung von Rohcyanid in ihrem „*Ammo-phos*“-Werk, Warners (New Jersey), vor, welches allerdings in erster Linie zur Herstellung von Ammo-phos bestimmt ist. In *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 4, wird übrigens auch ein entsprechender Volldünger Ammo-phos-ko erwähnt.

Ammo-phos wird in 2 Sorten gehandelt (14 Proz.  $NH_3$  und 47 Proz.  $P_2O_5$ ; 20 Proz.  $NH_3$  und 20 Proz.  $P_2O_5$ ); das reine Monoammoniumphosphat hat 14,7 Proz.  $NH_3$  neben 61,7 Proz.  $P_2O_5$ . Ammo-phos wird nach *Ernst*<sup>1</sup> in der Weise hergestellt, daß konzentrierte Phosphorsäure mit Ammoniak (aus Kalkstickstoff) neutralisiert wird. Durch Einleiten von  $NH_3$  in das durch Aufschluß von Phosphaten mit Schwefelsäure gewonnene Säuregemisch entsteht die 2. Qualität Ammo-phos. An Stelle der Vakuumapparate, die infolge des Sauerwerdens der Lösungen rasch zerstört werden, haben sich Drehtrommeln bewähren können.

Ein sehr großer Teil des Kalkstickstoffs wird auf Mischdünger verarbeitet (etwa 60 lbs. je Tonne mixed fertilizer). In dem bekannten green book „*Who's who*“ des Oil, Point and Drug Reporter, New York, finden wir die *American Cyanamid Co.* u. a. als Herstellerin von Ammoniumcarbonat und -chlorid erwähnt. Während des Weltkrieges sind beträchtliche Mengen Ammonnitrat aus Kalkstickstoffammoniak hergestellt worden.

Gestützt auf das Gesetz über die nationale Verteidigung vom 3. Juni 1916 griff die Regierung der USA in die Stickstoffwirtschaft ein, zu deren Förderung zunächst \$ 20000000 ausgeworfen wurden. Es wurde eine besondere Kommission der National Academy of Sciences und der American Chemical Society mit dem Studium der gesamten Stickstoffindustrie sowie mit der Aufgabe betraut, die besten Wege für das Secretary of War ausfindig zu machen, um die Stickstoffversorgung der USA zu reorganisieren. Die Bemühungen dieses Nitrate Supply Committee gipfelten, wenn wir so wollen, in zwei zusammenfassenden Gutachten von *Parsons* vom 27. Jan. und 30. April 1917, die in ihrer vollen Bedeutung bereits in der 1. Aufl. dieses Werkes<sup>2</sup> gewürdigt worden sind. Als ich (*Waeser*) diese verfaßte<sup>3</sup>, wirkten sich in Deutschland schwerste politische Krisen der Nachkriegszeit aus. Es war weder an Besichtigungsreisen, noch an ein Einziehen authentischer Informationen zu denken, und zum Überfluß machte der Währungsverfall den

<sup>1</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 113—114.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 212ff.; s. auch *Ind. Engin. Chem.* 1917, S. 829—841.

<sup>3</sup> 1920/1922.

Bezug ausländischer Originalveröffentlichungen unmöglich. Ich war daher in der Hauptsache auf die spärlich fließenden deutschen Quellen angewiesen. Die 1926 in London herausgekommene englische Ausgabe<sup>1</sup> meines Buches ist, was in der Natur der Sache liegt, eine wortgetreue Übersetzung; sie enthält infolgedessen alle Irrtümer der 1. Auflage. Eine textliche Umarbeitung war damals nicht beabsichtigt. Ich halte mich für verpflichtet, hervorzuheben, daß ich den gerechten Urteilen meiner USA-Kritiker *Curtis*<sup>2</sup> sowie *Ernst*<sup>3</sup> voll und dankbar zustimme; ich hoffe, nachdem die erwähnten Schwierigkeiten beseitigt sind, ein zutreffenderes Bild auch von der USA-Industrie zeichnen zu können.

Man beschloß 1917 zur Sicherstellung der Kriegslieferung ein Kalkstickstoffwerk für 40000 Jahrestonnen Stickstoffkapazität zu errichten — U. S. Nitrate Plant No. 2 in Muscle Shoals (Alabama). Nicht nur in der 1. Aufl. des vorliegenden Werkes<sup>4</sup>, sondern auch bei *Ernst*<sup>5</sup> und *Jones*<sup>6</sup> finden wir genaue Schilderungen der Kalkstickstoff-, Salpetersäure- bzw. Ammonitrananlagen von Muscle Shoals und im Wasserkraft-Jahrbuch 1925/26<sup>7</sup> ein Gesamtbild der gewaltigen Kraftzentrale. Mit Ausnahme eines Versuchsbetriebes von 2 Monaten ist die Fabrik Muscle Shoals bisher nie in Tätigkeit gewesen. Es hat seither nicht an Projekten gefehlt, die stillstehende Anlage ihrer eigentlichen Bestimmung zuzuführen. Gegen eine direkte Bewirtschaftung durch den Staat wurden gewichtige Gründe ins Feld geführt, aber auch zur Verpachtung an die Gruppe der *American Cyanamid Co.* oder der *Farmers Federated Fertilizer Corporation (American Farm Bureau Federation)* ist es bis heute nicht gekommen, und das schließliche Schicksal des aufs neue ausgeschriebenen<sup>8</sup> Muscle Shoals-Werks ist noch ungewiß<sup>9</sup>. Im Januarheft 1932 von *Ind. Engin. Chem.* (S. 3/4) werden die letzten Vorschläge der Muscle Shoals-Kommission redaktionell kritisiert, soweit sie die Herstellung konzentrierter Dünger empfehlen. An Hand statistischer Zahlen wird gezeigt, daß im Gegenteil die Fabrikation von niedriggrädigeren, aber wirksameren Kunstdüngern anzuraten ist (s. unten). Die genannte Kommission glaubt im übrigen auch, daß den allgemeinen Interessen am besten durch eine Verpachtung des Muscle Shoals-Werks an Private gedient wird.

Bei der *General Chemical Company* war in den ersten Jahren des Weltkrieges vornehmlich von *de Jahn* ein modifizierter *Haber-Bosch*-Prozeß ausgearbeitet worden. Die Gesellschaft traf Vorbereitungen, eine Anlage mit 7,5 Tagestonnen Ammoniakkapazität in Shadyside (N. Y.) zu errichten. In Verfolg der Expertenuntersuchungen wurde dann das Verfahren vom War Department übernommen, das in Sheffield (Ala.) die U. S. Nitrate Plant No. 1 erbauen ließ. Einschließlich der 7,5 t von Shadyside sollte die gesamte Leistungsfähigkeit 30 Tagestonnen  $\text{NH}_3$  erreichen. Das Werk blieb unvollendet. Bei Abschluß des Waffenstillstandes war nur eine 7,5 t-Einheit genügend weit fertiggestellt, um die Aufnahme eines bescheidenen Versuchsbetriebes zu erlauben. Zu dauernder, erheblicher Ammoniakherzeugung ist es jedoch nicht gekommen. — Für die Entwicklung der amerikanischen Kriegsindustrie war es naturgemäß von großer Bedeutung, daß ihr durch die *Chemical Foundation* wichtige beschlagnahmte deutsche Patente zur Verfügung gestellt wurden<sup>10</sup>. — Auch die Förderung der bis in die Jahre 1911/12 zurückreichenden Arbeiten von *Bucher*<sup>11</sup> über die Stickstoffbindung durch Natriumcarbonat-Kohle-Eisen-

<sup>1</sup> *Waaser-Fyleman*, The Atmospheric Nitrogen Industry, London 1926.

<sup>2</sup> *Ind. Engin. Chem.* 1927, S. 434.

<sup>3</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, S. 140.

<sup>4</sup> A. a. O. S. 322—325, 510—512.

<sup>5</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, S. 40—49.

<sup>6</sup> *Chem. metallurg. Engin.* 1920, S. 417—419.

<sup>7</sup> München 1926, S. 203 (204).

<sup>8</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 853.

<sup>9</sup> Vgl. z. B. *Chem. Ind.* 1928, S. 767; 1929, S. 1431; 1930, S. 341, 510; *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 1—2; 1932, S. 370.

<sup>10</sup> Vgl. *Bosch* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 121; *Bueb* u. *Warmbold*, ebenda S. 150.

<sup>11</sup> *Ind. Engin. Chem.* 1917, S. 233ff.; 1919, S. 946; 1. Aufl. dieses Werkes, S. 390ff.

Gemische hat man sich angelegen sein lassen. Die *Nitrogen Products Company* richtete Versuchsanlagen in Saltville (Virgin.) sowie in Greene (Rhode Island) ein, und die Regierung nahm 1918 den Bau einer Fabrik für 10 Tagestonnen Cyannatrium in Angriff — U. S. Chemical Plant No. 4, Saltville (Virgin.). Der Betrieb konnte im September 1918 (Leistung etwa 4 t Cyannatrium in 24 Stunden) aufgenommen werden. Sowohl die Unkosten der Cyanid-, als auch die der Ammoniakgewinnung erwiesen sich jedoch als zu hoch, um die Wirtschaftlichkeit der Anlage zu sichern, die deshalb im Dezember 1918 stillgelegt, und später abgerissen wurde.

Während also die Synthese (mit alleiniger Ausnahme der Kalkstickstoff-Herstellung in Niagara Falls) der amerikanischen Stickstoffwirtschaft während des Weltkrieges irgendwelche Erzeugnisse in nennenswertem Umfang nicht zu liefern vermochte, haben Kokereiammoniak bzw. Chilesalpeter in um so erheblicherem Umfang zur Fabrikation von Salpetersäure und Ammonitrat gedient. Dabei wurde erstere teils direkt aus Salpeter und Schwefelsäure, teils aber auch durch Oxydation von Ammoniak gewonnen. Das bekannteste Verbrennungselement amerikanischer Bauart ist das von *Parsons* mit zylindrischem Platinkontaktkörper<sup>1</sup>. Der *Chemical Construction Comp.*<sup>2</sup> ist es inzwischen gelungen, die Lebensdauer der Platingaze in Elementen des *Parsons*-Typs zu steigern. Die Kapazität dieser „Chemico Ammonia Oxydation“-Systeme liegt heute zwischen 5 lbs NH<sub>3</sub> je Stunde und 12000 lbs HNO<sub>3</sub> je Tag bzw. Element. Die *Chemical Construction Co.* gehört, wie schon erwähnt wurde, dem Konzern der *American Cyanamid Comp.* an<sup>3</sup>. *J. Bishop & Co.*, Malven (Pa.), empfehlen ihre Katalysatorgazen aus Bishop A 137 [Drahtstärke 0,003", 80 Maschen je Quadratzoll] und *Baker & Co.*, Newark (N. J.), ihre Platin-Rhodium-Gazen DB 750<sup>4</sup>.

Seit 1915 arbeitete *Jones* — zuerst für die Regierung, dann für die *Semet-Solvay Co.*, Syracuse (N. Y.) — über Drucksynthese im allgemeinen und Ammoniakgewinnung im besonderen. Auf seine Versuche geht in erster Linie das heute als *NEC*-Synthese bekannte Verfahren der von ihm mitbegründeten *Nitrogen Engineering Corporation*, New York, zurück<sup>5</sup>. Wir haben die Entstehungsgeschichte im Abschnitt II 2g gestreift und auch bereits darauf hingewiesen, daß die am 5. Dez. 1928 in Genf ins Leben gerufene *Hydro Nitro S. A.*<sup>6</sup> in erster Linie seiner Verwertung dient. Der Arbeitsgang selbst — 200 bis 300 at, 500° — ist dem beim System *Haber-Bosch* so ähnlich<sup>7</sup>, daß er von *Müller*<sup>8</sup>, Mannheim, und *Pollitt*<sup>9</sup>, *ICI*, mit den Methoden der Billingham-

<sup>1</sup> 1. Aufl. dieses Werkes, S. 509; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, S. 410—411, 1015—1016.

<sup>2</sup> Private Mitteilungen.

<sup>3</sup> *Haynes*, Chem.-Ztg. 1931, S. 121; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 157.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem., März 1931, Anzeigenseiten 13 und 89.

<sup>5</sup> Private Mitteilungen.

<sup>6</sup> Vgl. Abschnitt II 2g und II 7.

<sup>7</sup> *Bueb* und *Warmbold*, Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 150.

<sup>8</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 409—410, 414; *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 452.

<sup>9</sup> Vgl. Abschnitt II 6 und Vortrag von *Pollitt* auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930: Gesamtbericht II, S. 145—164.

Werke, des *Fixed Nitrogen Research Laboratory (FNRL)* und der *General Chemical Co. (de Jahn)* unter dem Stichwort „Haber-Bosch“ zu einer Gruppe zusammengefaßt wird. Das *NEC*-Verfahren wird von der Anlage Niagara Falls der *Mathieson Alkali Works*, deren Tageskapazität zu 15 t  $\text{NH}_3$  (flüssig) angegeben wird<sup>1</sup>, benutzt; Verwendung findet Nebenproduktwasserstoff der Alkalichloridelektrolyse<sup>2</sup>. Ein zweiter *NEC*-Betrieb ist für die *Commercial Solvents Corporation*<sup>3</sup> eingerichtet worden. Diese gewinnt in Terre Haute (Ind.) und in Peoria (Ill.) Butanol und Aceton durch Vergärung von Mais mit *Clostridium acetobutylicum (Weizmann)*. In Terre Haute stehen täglich bis 1950000 Kubikfuß<sup>4</sup> und in Peoria bis 4200000 Kubikfuß Gas zur Verfügung, die im Durchschnitt 60 Proz.  $\text{CO}_2$  und 40 Proz.  $\text{H}_2$  enthalten. Seit Sommer 1925 beschäftigte man sich mit dem Problem, die Abgase wenigstens in Peoria nutzbar zu machen<sup>5</sup>. Diese reißen zwar Dämpfe von Butanol, Aceton und Äthylalkohol mit, sind aber sonst nur durch Spuren von Schwefelverbindungen verunreinigt. In Aktivkohleabsorbieren scheidet man aus den Gasen zunächst ein Gemisch aus 55 Proz. Aceton neben je 22,5 Proz. Butanol und Äthylalkohol ab. Das Restgas wird dann in *Raschig*-Ring-Türmen mit Wasser und Natronlauge unter Druck gewaschen; es ist nunmehr ebenso katalysenrein wie Elektrolytwasserstoff. Die *NEC*-Anlage ist im April 1927 erfolgreich in Betrieb gesetzt worden; sie ist für eine Tagesleistung von 12 t flüssigem  $\text{NH}_3$  dimensioniert, kann jedoch 24 bis 30 t leisten. Das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird durch Verbrennen von Wasserstoff mit Luft erzielt. Das eigentliche Kontaktrohr aus Chrom-Vanadin-Stahl ist 9,75 m lang und hat 61 cm Innendurchmesser sowie 20,3 cm Wandstärke. Die Anlage war nur sehr kurze Zeit in Betrieb. Da es sich nämlich als vorteilhafter erwies, auch den  $\text{CO}_2$ -Inhalt der Gase auszuwerten, ging man bereits ab 11. Mai 1927 zur synthetischen Methanolherstellung über.

Eine Versuchsapparatur<sup>6</sup>, die zuerst von den *Mathieson Alkali Works*, Niagara Falls, benutzt worden war, dient bei der *Great Western Electrochemical Company*, Pittsburg (Calif.), zur Gewinnung von flüssigem Ammoniak. Der Wasserstoff steht als Nebenprodukt der Alkalichloridelektrolyse zur Verfügung. Die ursprüngliche 1 t-Einheit ist um 2 weitere gleich große Einheiten ergänzt worden, so daß die Gesamttageskapazität rd. 3 t betragen dürfte.

Die Anwendung des vom *Fixed Nitrogen Research Laboratory (FNRL)* des U. S. Bureau of Soils in Washington entwickelten, dem *Haber-Bosch*-Prozeß nachgebildeten Verfahrens<sup>7</sup> mit aktiviertem Eisen als Kontaktmasse beschränkt sich auf zwei Anlagen. Die *Roessler & Hasslacher Chemical Co.*

<sup>1</sup> Private Mitteilung.

<sup>2</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 122—123.

<sup>3</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 304.

<sup>4</sup> 1 Kubikfuß = 0,0283 cbm.

<sup>5</sup> *Woodruff*, Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1147ff.; *Killeffer*, ebenda S. 46ff.

<sup>6</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 123.

<sup>7</sup> Ind. Engin. Chem. 1926, S. 1305, 1307; *Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 410.

benutzt diese Methode in Niagara Falls, um den Nebenproduktenwasserstoff ihrer Natriumfabrikation in Ammoniak zu überführen, das sie im eigenen Betriebe weiter verwendet (Cyanide usw.). Die Jahreskapazität belief sich 1927 auf 865 t N und wird heute vielleicht 2350 metr. t N betragen. Nach dem Eingehen der *Niagara Ammonia Corporation* (s. unten) verarbeitet die *Roessler & Hasslacher Chemical Co.* auch den Wasserstoff<sup>1</sup>, der bei der Alkalischloridelektrolyse der *Hooker Electrochemical Comp.*, Niagara Falls, als Nebenprodukt erhalten wird. Die *Roessler-Hasslacher* selbst gehört seit 1930 zum Konzern *Du Pont*<sup>2</sup>. Die *Pacific Nitrogen Corporation*, Seattle (Wash.), der *Du Pont*-Gruppe ist der einzige Ammoniakbetrieb der USA, der Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser herstellt. Obgleich der Kraftpreis (30 \$ pro kW-Jahr) nicht besonders günstig ist, arbeitet das Werk wegen seiner vorteilhaften Lage doch wirtschaftlich<sup>3</sup> (Kapazität rd. 865 t N/Jahr).

Auch das Verfahren von *de Jahn-General Chemical Co.* lehnt sich eng an das Vorbild der Methode *Haber-Bosch* an und soll durch Verwendung von niedrigeren Drucken (90 bis 100 at) sowie Katalysatoren von besonders langer Lebensdauer ausgezeichnet sein<sup>4</sup>. Es ist in der Anlage *Syracuse* (N. J.) zum ersten Male in die Praxis übertragen worden<sup>5</sup> (Tageskapazität 40 t NH<sub>3</sub>); der Betrieb gehört heute der *Atmospheric Nitrogen Corporation*, einer Untergesellschaft der *Allied Chemical and Dye Corp.*, deren Kern die *General Chemical Co.* bildet<sup>6</sup>. Nachdem die das gleiche System und auch Wasser gas als Rohstoff verwendende Großanlage Hopewell der *Atmospheric Nitrogen Corporation* in Betrieb gekommen ist, arbeitet<sup>7</sup> Syracuse nur für Forschungs- und Versuchszwecke weiter. Gleichzeitig wurden die Produktionsmittel der dem gleichen Konzern angehörenden *Solvay Process Co.* verstärkt, um die Belieferung der ausgedehnten Kunstsalpeteranlagen des Hopewell-Werkes mit Soda erhöhen zu können. Im Gegensatz zu sonstigen Gruppen der USA hat es die *Atmospheric Nitrogen Corporation* vermieden<sup>8</sup>, der Öffentlichkeit authentische Daten bekanntzugeben, so daß auch ich (*Waeser*) nur unter Vorbehalt berichten kann<sup>9</sup>. 1927 entsprach die Kapazität der in Hopewell (Virgin.) im Bau befindlichen Ammoniakanlage 35000 Jahrestonnen N; unter Aufwand von 37 Mill. \$ für die Ammoniakfabriken sollten diese letzteren in der ersten Ausbaustufe auf eine jährliche Leistungsfähigkeit von etwa 125000 t N gebracht werden. Von Beginn des Dauerbetriebes an — Herbst

<sup>1</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 94.

<sup>2</sup> *Haynes*, Chem.-Ztg. 1931, S. 121; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 194; s. auch unten.

<sup>3</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 123.

<sup>4</sup> *Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 409; vgl. ferner *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 452.

<sup>5</sup> *J. Soc. chem. Ind.* 1927, S. 313.

<sup>6</sup> *Haynes*, Chem.-Ztg. 1931, S. 121.

<sup>7</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 4, S. 57.

<sup>8</sup> Private Mitteilung vom 26. Juli 1930.

<sup>9</sup> Vgl. News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1930, Nr. 1, S. 12; Chem.-Ztg. 1930, S. 984; Metallbörse 1930, S. 911; Chem. Ind. 1931, S. 378—379.

1929 — scheint jedoch die Kapazität nicht voll ausgenutzt zu sein, denn *Rötger*<sup>1</sup> gibt die Erzeugung für Ende 1929 zu 200 und *Hitchcock* sie für Anfang 1930 zu 130 t N je Tag an. Mit weiteren 20 Mill. \$ sollte die ursprüngliche Kapazität 1930 verdoppelt werden (= 250 000 t N/Jahr); die Inbetriebsetzung der Erweiterung war dem Vernehmen nach für 1931 vorgesehen. Im März 1931 berichtete jedoch die internationale Presse<sup>2</sup>, daß sich die Stickstoffwerke der *Allied Chemical* als Fehlinvestition erwiesen hätten, und daß der zweite Teil der Anlagen vorläufig nicht fertiggestellt werden würde. Offensichtlich tragen die Höhe des Kapitaldienstes und die inzwischen eingetretene Marktverengung bzw. Preisverschlechterung die Hauptschuld an diesem Mißgeschick. Hopewell ist das erste Werk der Staaten, das nicht flüssiges Ammoniak, sondern in erster Linie Stickstoffdüngemittel gewinnt. Von den zwischen der *Allied Chem. (Barrett Co.)* und dem *Compt. Français de l'Azote* 1932 abgeschlossenen Salpeterlieferungsverträgen war bereits in den Abschnitten II 2k und II 5 die Rede. Das Werk Hopewell war 1931 nur zu durchschnittlich 33,3 Proz. seiner Kapazität beschäftigt.

*E. I. Du Pont de Nemours & Co.* verfügen über zwei Stickstofffabriken. Ihre Tochtergesellschaft, die *Lazote Inc.*, hatte sich zuerst das *Claude*-Verfahren gesichert und betrieb seit 1926 eine verhältnismäßig kleine Anlage auf Wassergasbasis in Belle (Westvirginien; Kanawha-Tal; etwa 10 Meilen stromaufwärts von Charleston), deren Kapazität bzw. Leistung 1927 25 bzw. 15 Tagestonnen Ammoniak betrug. Das Ammoniak sollte zunächst teils für Kühlzwecke verkauft, teils für die eigenen Betriebe in Salpetersäure überführt werden. *Ernst* und *Sherman*<sup>3</sup> berichten schon 1927 von Vergrößerungsplänen (insgesamt 100 t NH<sub>3</sub> je Tag) und von der Absicht, auch Stickstoffdüngemittel herzustellen. 1928 erwarb der *Du Pont*-Konzern die Ausführungsrechte des *Casale*-Verfahrens und die Anteile der *Niagara Ammonia Company*, Niagara Falls, welche eine *Casale*-Apparatur in Betrieb gehabt hatte und den notwendigen Stickstoff in *Casale*-Brennern herstellte. Die Tageskapazität der *Niagara Ammonia Company* hatte sich auf 17 t NH<sub>3</sub> belaufen. Einen Teil des Wasserstoffs (= 8 t NH<sub>3</sub>/Tag) lieferte die Alkalichloridelektrolyse der benachbarten *Hooker Electrochemical Comp.*, und der Rest sollte durch Elektrolyse von Wasser erzeugt werden. Trotz des durch alte Verträge gewährleisteten niedrigen Kraftpreises war der Strom noch zu teuer, um die Wasserelektrolyse wirtschaftlich betreiben zu können. Die *Casale*-Anlage wurde daher während des ganzen Jahres 1927 nur mit Nebenproduktwasserstoff betrieben (= 8 Tagestonnen NH<sub>3</sub>), kam aber 1928 völlig zum Erliegen. Die *Niagara Ammonia Company* ging schließlich, wie erwähnt, in den Besitz der *Du Pont*-Gruppe über. Die *Casale*-Apparaturen wurden abgebrochen und in Belle wieder aufgestellt. Nach Angaben der 1929 auf Veranlassung der *Ammonia Casale S. A.* herausgegebenen Werbeschrift „Die

<sup>1</sup> In *Honcamps* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 452.

<sup>2</sup> Vgl. auch Metallbörse 1931, S. 1211 und 1932, S. 134, 407.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 202.

Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren“ war die *Casale*-Kapazität von Belle damals 22,5 t  $\text{NH}_3$ /Tag, während eine Vergrößerung um 30 Tages-tonnen  $\text{NH}_3$  im Bau war. Über die gegenwärtige *Casale*-Kapazität von Belle fehlen nähere Daten, doch kann man vielleicht 100 Tages-tonnen als rechnerische Grundlage annehmen<sup>1</sup>. Die *Air Liquide* nennt als tägliche Leistungsfähigkeit der in Belle am 1. März 1930 arbeitenden Ammoniaksysteme nach *Claude* 125 t; Apparaturen für weitere 50 t waren damals in Errichtung begriffen. Zusammengekommen würde sich also eine Kapazität von 275 metr. t oder 300 sh. t  $\text{NH}_3$ <sup>2</sup> in 24 Stunden ergeben, wobei jedoch ausdrücklich auf folgenden Satz aus der in Ind. Engin. Chem. 1930, S. 433, veröffentlichten Beschreibung des Werkes Belle hingewiesen sei: „As a result the *Du Pont*

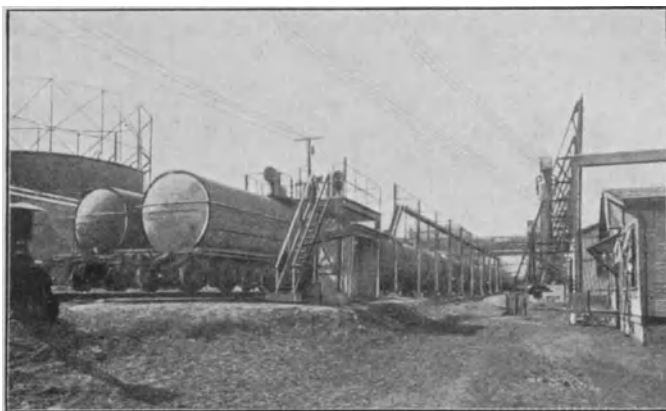


Fig. 25. Füllstation Belle für Kesselwagen mit flüssigem Ammoniak.

*Ammonia Corporation*<sup>3</sup> process has decidedly new and advantageous features and represents a radical departure from the original *Claude* process.“

Der soeben angezogenen Veröffentlichung entnehmen wir ferner eine Reihe interessanter Einzelheiten. Die Wassergasgeneratoren (Tageskapazität rd. 2 Mill. cbm; 50 Proz.  $\text{H}_2$  + 40 Proz. CO) werden mit Koks einer eigenen Nebenproduktkokerei versorgt. „*Du Pont Ammonia Corporation* experience shows that manufacture from coke water gas provides far cheaper hydrogen than can be obtained from coke-oven gas, even with ovens only a hundred yards distant and no alternative use for the coke-oven gas except as fuel.“ Das Wassergas wird in üblicher Weise auf ein Gemisch aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd verarbeitet. Die bei ungefähr 25 at arbeitende Druckwäsche ist in sehr geschickter Weise mit einer Wasserkraftstation kombiniert, welche das Gefälle eines etwa 45° steilen, rd. 213 m hohen Talhanges ausnutzt. Die Anlagekosten sollen geringer sein als für *Pelton*-Räder. 60 Proz. der in den Druckwäschen aufgewandten Energie werden wiedergewonnen; die Entgasung erfolgt in Spritztürmen. Das Stickstoff und Wasserstoff im richtigen Verhältnis enthaltende Gas wird dadurch von CO befreit,

<sup>1</sup> Vgl. die folgenden Ausführungen über das *Claude*-Verfahren in Belle.

<sup>2</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 122; Metallbörse 1930, S. 911; die Tagesleistung in Belle betrug 120 t N.

<sup>3</sup> Diese trat an die Stelle der ursprünglichen *Lazote Inc.*, ist aber am 1. Sept. 1931 aufgelöst worden (s. unten).



daß man es von den Hyperkompressoren (1000 at) zunächst in einen Methanolkonverter drücken läßt, welcher alles Kohlenoxyd in  $\text{CH}_3\text{OH}$  überführt. Nach Abscheidung des Methanols tritt das Gas in die Ammoniakkontaktrohre ein. Das gebildete Ammoniak wird in flüssiger Form gewonnen und das Restgas mit Kondenswasser gewaschen. Das flüssige Ammoniak wird in Tanks gelagert und versandt. Die *Du Pont*-Gruppe legt großen Wert darauf, den Absatz von flüssigem Ammoniak zu steigern. Sie sieht ein sehr wichtiges Gebiet in der Verwendung von gekracktem Ammoniak als Brennstoff. Eine Stahlflasche mit 100 lbs flüssigem Ammoniak (= 45,36 kg) liefert mindestens 3000 Kubikfuß Wasserstoff (= 84,95 cbm). Da 1 lb mit 15 bis 15,5 c berechnet wird<sup>1</sup>, kosten 1000 Kubikfuß Wasserstoff (= 28,32 cbm) ungefähr 5 \$, während beim Kauf von 1000 Kubikfuß Wasserstoff im komprimierten Zustand rd. 10 \$ ausgegeben werden müssen. Die Frachtersparnis ist recht beträchtlich und der Unkostenaufwand für die Spaltung des Ammoniaks unbedeutend.

Hatte schon die vorstehend auszugsweise wiedergegebene Mitteilung in *Ind. Engin. Chem.* 1930, S. 436, Aufsehen erregt, so unterstrich *J. E. Crane*, Präsident der *Du Pont Ammonia Corporation*, die Bedeutung des neuen Vorschlags noch durch weitere Ausführungen vor der Manufacturing Chemists' Association<sup>2</sup>. Verbrenne man das gekrackte Gas mit Luft zu Stickstoff (neben reinem Wasser), dann entspreche eine 100 lbs-Ammoniakflasche ungefähr 39 Stickstoffbomben (= 7800 Kubikfuß Stickstoff). Die *Du Pont Ammonia Corporation* könne jetzt in ihrem „Ammonia Cracker“<sup>3</sup> mit elektrisch beheiztem Kontakt aus 100 lbs flüssigem Ammoniak 4500 Kubikfuß Spaltgas mit 3400 Kubikfuß Wasserstoff (= 17 Stahlflaschen) herstellen. — *Berliner* und *Burke*<sup>4</sup> haben die sehr einfache Apparatur näher beschrieben, die in *News Edition* Nr. 23 (S. 14) von *Ind. Engin. Chem.* 1930 abgebildet ist. Die Spaltungskosten belaufen sich auf etwa 1 ct/1 lb  $\text{NH}_3$  oder auf rd. 30 cts/1000 Kubikfuß Wasserstoff (= rd. 4,5 Pfg./1 cbm). Auf Wunsch der Redaktion der „Metallbörse“ habe ich (*Waeser*) die Kostenverhältnisse für Deutschland durchgerechnet. Ich habe gezeigt, daß je cbm Wasserstoff (1 cbm = 0,85 Rm.) 804 kcal theoretisch oder etwa 1608 kcal praktisch aufzuwenden sind, daß die Ersparnis bei Benutzung von Bombenammoniak (1 kg = 0,80 Rm.) rd. 50 Proz. ausmacht, und daß sie sich noch erhöht, wenn man flüssiges Ammoniak in Kesselwagen einkauft. Über entsprechende Arbeiten der *ICI* ist im Abschnitt II 6 berichtet.

*Crane*<sup>5</sup> hat 1930 a. a. O. betont, daß „Ammoniak zu 6 cts je Pfund mit 2,5 cts je Pfund kaustischer Soda gleichwertig ist“. Er sagt damit dasselbe, was ich (*Waeser*), obgleich deshalb wiederholt angegriffen, in meinem Beitrag zu *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, III. Bd., 2. Abt., S. 591, im Jahre 1928 angedeutet habe. Die Düngemittel- bzw. Salpetersäureindustrie und die Kältetechnik nehmen die größten Mengen Ammoniak auf. Daneben seien außer der bereits erwähnten Technik der autogenen Metallbearbeitung die Stahlhärtung, die Ölraffination, die Ammoniak-Chlor-Sterilisierung<sup>6</sup> von Wasser und die Papierfabrikation<sup>7</sup> genannt (vgl. Abschn. III 3 l). Der Artikel über das Werk Belle<sup>8</sup> betont in seinem Schlußteil, daß die kleinste Ammoniakkapazität, die (1930) noch wirtschaftlich ist, 300 Tagedonnen beträgt (Kapital: \$ 250,—

<sup>1</sup> Laut *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 477, kostete 1 lb flüss.  $\text{NH}_3$  bei Bezug in 50000 lbs-Kesselwagen nur 5,625 cts.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* 1930, S. 1124, nach *Scientific Amer.* 143, 311; *Haynes*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 120.

<sup>3</sup> *Chem. Fabrik* 1931, S. 180.

<sup>4</sup> *Chem. metallurg. Engin.*, Dez. 1930, S. 751; *Braun*, *Metallbörse* 1931, S. 267—268.

<sup>5</sup> Vgl. *Haynes*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 120. Die Notierungen vom Frühjahr 1932 betragen je lb für Ammoniak, flüssig, in Kesselwagen 5,625 cts und für kaustische Soda 2,5 cts.

<sup>6</sup> Anzeige der *Mathieson Alkali Works, Inc.*, in *Ind. Engin. Chem.* 1931, Nr. 3, Anzeigenseite 20; *Chem. Markets* 29, 148; vgl. ferner *Chem. Zbl.* 1931 II, S. 1892/93, 2766.

<sup>7</sup> *Haynes*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 120.

<sup>8</sup> *Ind. Engin. Chem.* 1930, S. 436—437.

für 1 Jahrestonne  $\text{NH}_3 = \$ 25000000$  insgesamt). Einzelheiten über einen *Westinghouse Ammonia Dissociator* finden sich in News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1932, S. 46.

Die *Du Pont*<sup>1</sup>-Gruppe hat mit der *National Ammonia Company* auch deren Tochtergesellschaft, die *Pacific Nitrogen Corp.*, Seattle, erworben, von der wir schon berichtet haben. Durch Aufnahme der *Roessler & Hasslacher Chemical Co.* (s. oben) hat sich die *Du Pont*-Gruppe auch die Kontrolle über die Ammoniakfabrikation dieser Gesellschaft zu sichern gewußt. Die Geschäfte<sup>2</sup> der am 1. Sept. 1931 aufgelösten *Du Pont Ammonia Corp.* werden vom Ammonia Department der *Du Pont Co.* weitergeführt.

Wir haben bereits im Abschnitt II 6 unter Zitierung von *Ernst*<sup>3</sup> von der Erdgasverarbeitung der *Thermatomic Carbon Company* und von Studien der *IG* gesprochen. Inzwischen ist ein ähnliches Projekt der *Shell Chem. Co.* in Kalifornien verwirklicht worden, das in der Nähe von San Francisco (Contra Costa County) das *Mt. Ceniz*-Verfahren auf Erdgasbasis ausnutzt (12000 Jahrestonnen N). Ein Werk gleichen Systems verwendet bei der *Pennsylvania Salt Manufacturing Co*<sup>4</sup>, Wyandotte (Mich.), Nebenproduktwasserstoff der Alkalischloridelektrolyse (4500 t N/Jahr).

Die verschiedenen sonstigen Pläne, von denen man gelegentlich hörte — hingewiesen sei z. B. auf solche der *IG* und der *Standard Oil*-Gruppe, die sich auf Gründung einer Stickstoffabrik in Louisiana beziehen sollten —, sind bisher nicht verwirklicht worden. Ein Zusammengehen dieser Riesenkonzerne ist an sich schon deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil ihre Interessen auf dem Gebiete der Hydrierung bereits in der *Hydro Patents Comp.* und der *Standard-IG Company* liiert sind, und weil diese Verständigung darüber hinaus auch die *Royal Dutch Shell* und die *ICI* umfaßt<sup>5</sup>. Über ein von der *Standard Oil* ausgeübtes Wasserstoffverfahren der *IG* wurde bereits im Abschnitt II 2 g gesprochen. Es ist bemerkenswert, daß Ind. Engin. Chem. 1931, S. 5, im Rückblick auf das Jahr 1930 folgendes schreibt: „Hydrogenation seems destined to join nitrogen fixation and rayon manufacture as a world chemical industry which was born in the research laboratory.“

Nach vorstehenden Aufstellungen beträgt die Stickstoffkapazität der in USA in Betrieb befindlichen Ammoniaksynthesen rd. 225000 (metr.) Jahrestonnen. Ihre wirkliche Leistung schätze ich (*Waeser*) für 1930 auf etwa 120000 und für 1931 auf rund 55000 t N. Die Volleistungsfähigkeit der gänzlich stillliegenden ammoniaksynthetischen Betriebe und der noch unvollendeten Erweiterungen usw. glaube ich auf etwa 125000 Jahrestonnen N veranschlagen zu sollen, so daß sich eine theoretische Gesamtleistung von 350000 metr. t N/Jahr ergibt. Hinzuzurechnen sind bis zu rd. 35000 Jahres-

<sup>1</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 194.

<sup>2</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 282.

<sup>3</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, S. 97—98.

<sup>4</sup> Vgl. News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, S. 304; nach Chem. Ztg. 1932, S. 252 beträgt die Tagesleistung dieser Anlage nur 6 sh. t  $\text{NH}_3$ .

<sup>5</sup> Gründung der *Internat. Hydrogenation Patent Comp.* in Vaduz (Liechtenstein) sowie der *International Hydrogenation Engineering and Chemical Co.* im Haag, Frühjahr 1931.

tonnen N, die dem Verbrauchsgebiet der USA in Form von Kalkstickstoff und Derivaten durch die *American Cyanamid Co.* zugeführt werden können, sowie ungefähr 180000 Jahrestonnen Kokereistickstoff-Kapazität. Am Schluß des Jahres 1926 betrug die Kapazität der ammoniaksynthetischen Anlagen der USA 17000 t N oder 30000 t N, wenn man die im Bau befindlichen hinzurechnet; der Wasserstoff stammte zu 60 Proz. aus Wassergas (1927: 50 Proz.)<sup>1</sup>.

Eine in Chem.-Ztg. 1932, S. 252, abgedruckte, aus Chem. Met. Eng. vom Januar 1932 entnommene Tabelle gibt Auskunft über die Erzeugung, den Verbrauch und die Kapazität der USA, ausgedrückt in sh. t N (= 907,2 kg):

	1929	1930	1931
Erzeugung, synthetisch . . . . .	84000	132000	60000
Erzeugung, Nebenprodukt . . . . .	182200	164300	115000
Gesamterzeugung . . . . .	266200	296300	175000
Einfuhr für den Verbrauch	243000	170000	165000
Insgesamt . . . . .	509200	466300	340000
Ausfuhr . . . . .	46300	35000	37000
Geschätzter Verbrauch . . . . .	462900	431300	303000
Geschätzte Kapazität am 1. Jan.			
Synthese . . . . .	152400	221000	317000
Nebenprodukt . . . . .	200000	200000	200000
Insgesamt . . . . .	352400	421000	517000

Die Produktionskapazität an synthetischem Ammoniak belief sich Anfang 1932 auf 1070 sh. t/Tag, Anfang 1931 auf 747 t, Anfang 1930 auf 515 t, Anfang 1929 auf 313 t und Anfang 1928 auf 93 t. Die Übereinstimmung mit meinen (*Waeser*) obigen Schätzungen ist befriedigend. Von anderer Seite wird die wirkliche Erzeugung der Synthese im Jahre 1931 um 10 Proz. höher angegeben.

Bereits bei Besprechung des *Berrschen* Vortrages im Abschnitt II 5 haben wir von den Phosphorverfahren der *Federal Phosphorus Company* und der *Victor Chemical Works* gehört. Die *Federal Phosphorus Comp.* oder *Swann Chemical Company—Federal Phosphorus Division*, Birmingham (Ala.), die unter der *Swann Corporation*<sup>2</sup> als Holding-Gesellschaft arbeitet, hat ihr von *B. G. Klugh*<sup>3</sup> genau beschriebenes elektrothermisches Verfahren seit 1920/21 in den *Anniston-Werken* (Ala.) entwickelt. Sie stellt Phosphorsäure verschiedener Reinheitsgrade, Mono-, Di- und Trinatriumphosphat, Natriumpyro- und -metaphosphat, Mono-, Di- und Tricalciumphosphat sowie Mono- und Diammonphosphat her. Das gleiche Verfahren wird von der *Soc. des Phosphates Tunisiens et des Engrais et Produits Chimiques* auf ihren *Soulom-Werken* zur Gewinnung von Phosphorsäure und Diammonphosphat ausgenutzt. Im Abschnitt II 9 wurde erwähnt, daß die Methode auch bei der „*Dalmatienne*“ in Dugirat Anwendung finden soll. Gemäß Notiz in Chem. Ind. 1932, S. 138, verspricht sich die *Swann Chem. Co.* sehr viel von einem neuen N-P-K-Volldünger mit mindestens 64 Proz. Nährstoffinhalt (s. unten). Die *Victor Chemical Works*, Chicago, haben eine Versuchsanlage nach ihrem Hochofenverfahren 1923 auf ihrem Werk Chicago Heights eingerichtet. Der erste Großofen (Nashville, Tenn.)

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1927, S. 575.

<sup>2</sup> Private Mitteilung.

<sup>3</sup> Chem. metallurg. Engin., Nov. 1929; Metallbörse 1930, S. 174ff.; Chem. Age 1932, S. 274; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 371; vgl. *Jacob*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 16.

ist seit 2 bis 3 Jahren in Betrieb. Es wird reine Phosphorsäure in bedeutenden Mengen hergestellt<sup>1</sup>. Nach News Edition<sup>2</sup> Nr. 19 von Ind. Engin. Chem. 1930 beabsichtigten die *Victor Chemical Works* im Oktober 1930 Erweiterungen vorzunehmen, um in Nashville Tripel-Superphosphat zu fabrizieren.

Die bereits weiter oben erwähnte redaktionelle Notiz von Ind. Engin. Chem. 1932, S. 3—4, über die Muscle Shoals-Verhandlungen zeigt in charakteristischer Weise die Verschiedenheit zwischen amerikanischen (vgl. jedoch oben *Swann Chem. Co.*) und deutschen Ansichten in der Frage konzentrierter Dünger. Sie führt u. a. aus, daß die Nitrophoska-Verkäufe in USA bisher nie 12000 Jahrestonnen überstiegen hätten (gegenüber etwa 8 Mill. Jahrestonnen Düngerabsatz insgesamt), und daß auch die Nachfrage nach Ammophos-ko bzw. Ammo-phos oder selbst nach Düngern mit 20 bis 25 Proz. Nährstoffinhalt relativ gering sei. Letzterer sei beispielsweise im Staate Mississippi auf mindestens 16 Proz. festgelegt. Nach einem Bericht des zuständigen Commissioner of Agriculture hätten 1930 89 Proz. der verkauften Düngemittel dieser Bedingung entsprochen und 95,7 Proz. hätten 18 Proz. oder weniger Nährstoffe enthalten. Im Circular 91 der Georgia Experiment Station vom Dezember 1930 würden die Ernteerträge an Baumwollsamem (in lbs je acre) bei Düngung mit 16proz. Superphosphat (668; Verhältniszahl 100), mit Diammonphosphat (507; Verhältniszahl 76) und mit Monoammoniumphosphat (549; Verhältniszahl 82) verglichen. Diese Ziffern bewiesen, daß man auch den Gehalten an Calcium und Schwefel sowie der Frage der Acidität Beachtung schenken müsse (vgl. Abschnitt II 2i und II 5 betr. Nitrophosphat).

Die USA hatten sich weder der internationalen Kalkstickstoffverständigung noch der CIA<sup>3</sup> angeschlossen.

Nach den Aufzeichnungen des Bureau of Census wurden in USA hergestellt\* (1 long t = 1016,048 kg; 1 lb = 0,4536 kg):

	1929	1927
Salpetersäure, insgesamt . . . . .	156313	121991
In denselben Fabriken		
gewonnen und verbraucht . .	122477	93285
zum Verkauf gestellt . . . . .	33836	28706
Blausäure, zum Verkauf . . . . .	2068000 lbs	2283000 lbs
Phosphorsäure, zum Verkauf . . . .	29895000 „	22397000 „

Die Salpetersäureproduktion<sup>5</sup> erreichte 1928: 132000 und 1930: 142000 t; die Kunstseideindustrie<sup>6</sup> hat 1928: 2700 t (Basis 100 Proz.) aufgenommen.

Die Ausfuhr der USA betrug<sup>7</sup> (1 long t = 1016,048 kg; 1 lb = 0,4536 kg):

	1929	1930	1931
Natriumcyanid . . . . .	1816000 lbs	1242000 lbs	1121000 lbs
Ammoniak, wasserfrei . . . . .	2329000 „	2272000 „	1892000 „
Ammonsulfat . . . . .	144761 t	81662 t	67000 t
Ammonverbindungen außer wasserfreiem Ammoniak und Ammonsulfat . . . . .	1746000 lbs	2365000 lbs	1263000 lbs

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 16; *Jacob*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 16; vgl. auch Chem. Ind. 1931, S. 755.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt II 2k.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1931, S. 197 (953—954).

<sup>5</sup> Chem. Ind. (1930, S. 204—205) 1931, S. 222.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1930, S. 262.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1930, S. 823; 1931, S. 314—315; Ind. Engin. Chem. 1931, S. 432; 1932, S. 370.

Die hauptsächlichsten Abnehmer für das Ammonsulfat waren (long t):

	1928	1929	1930
Japan . . . . .	24 229	60 025	25 263
Niederländisch-Indien . . . . .	37 518	37 330	24 681
Philippinen . . . . .	12 229	30 376	12 344

Die Einfuhr der USA gestaltete<sup>1</sup> sich wie folgt (1 long t = 1016,048 kg; 1 lb = 0,4536 kg):

	1929	1930	1931
Ammonchlorid . . . . .	9561 000 lbs	6628 000 lbs	5672 000 lbs
Ammonnitrat . . . . .	9496 000 „	8165 000 „	6706 000 „
Alle sonst nicht genannten			
Ammoniumverbindungen . .	974 000 „	661 000 „	526 000 „
Kaliumcyanid . . . . .	137 000 „	91 000 „	94 000 „
Kaliumnitrat . . . . .	12 800 t	12 799 t	14 520 „
Natriumcyanid . . . . .	40047 000 lbs	26401 000 lbs	18695 000 „
Natriumferrocyanid . . . . .	1940 000 „	1590 000 „	1185 000 „
Natriumnitrit . . . . .	312 000 „	61 000 „	2 000 „
Kalkstickstoff . . . . .	184 000 t	144 530 t	51 000 t
Kalksalpeter . . . . .	32 000 t	43 871 t	28 761 t
Natronsalpeter . . . . .	930 000 t	567 894 t	551 000 t
Ammonsulfatsalpeter . . . . .	16 000 t	8 141 t	5 263 t
Ammonsulfat . . . . .	18 812 t	33 784 t	11 225 t
Andere Stickstoffdünger (Harnstoff) . . . . .	89 818 t	102 941 t	49 089 t
Mischdünger . . . . .	5 066 t	12 096 t	10 969 t

Aus einer Arbeit von *Wilson* in Ind. Engin. Chem. 1932, S. 354, ist zu ersehen, wie stark die Ammonsulfateinfuhr nach Wegfall des Zolls (\$ 5,60/t) im Juni 1930 zunahm. Der Import an Kalksalpeter, Ammonsulfatsalpeter usw. ist 1931 gesunken. Die Aufzeichnungen der *National Fertilizer Association*<sup>2</sup> besagen, daß der Düngemittelabsatz in 16 Staaten der Union 1930 bzw. 1931 rd. 99,6 bzw. 73 Proz. desjenigen vom Vorjahr erreicht hat (1932 weiter rückgängig), während er 1930 in 13 Südstaaten um 0,9 Proz. höher lag und sich 1930 in drei anderen Staaten auf 78,3 Proz. des vorjährigen belief. Nach Mitteilung<sup>3</sup> der *National Fertilizer Association* werden die Stickstoffgehalte der Düngemittel ab 1. Jan. 1932 in 12 Oststaaten der Union als Proz. N angegeben.

*Grossmann* und *Weicksel*<sup>4</sup> haben eine Tabelle über das Jahr 1928 wiedergegeben, aus der hervorgeht, daß damals 114 000 sh. t N für technische Zwecke verbraucht wurden. Als Hauptposten sind 43 000 sh. t N für Salpeter zur HNO<sub>3</sub>-Herstellung, 22 500 sh. t N für die Sprengstoffindustrie und 14 000 sh. t N in Form von Ammoniak für die Kältetechnik ausgewiesen. Wegen der Zurückdrängung des Salpeters in der HNO<sub>3</sub>-Industrie ist die Statistik heute überholt. Soll die Voraussetzung von *Grossmann-Weicksel* richtig sein, daß 80 Proz. des Gesamtstickstoffs auf den landwirtschaftlichen

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1930, S. 788 ff.; 1931, S. 290 ff.; 1932, S. 350; Ind. Engin. Chem. 1931, S. 432; 1932, S. 354.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 294; 1932, S. 182, 405.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 557, 1010; Metallbörse 1931, S. 1950.

<sup>4</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1928, S. 189.

und 20 Proz. auf den technischen Verbrauch entfallen, dann müßte man aus 114 000 sh. t technischem auf 570 000 sh. t Gesamtstickstoffkonsum rückschließen müssen, während *Grossmann* und *Weicksel* eine Seite früher nur 431 800 sh. t N als Aufkommen für 1928 nachweisen. Ich (*Waeser*) glaube nach dem Stande von 1930 etwa 80 000 sh. t N im Jahr für den Verbrauch an technischem Stickstoff veranschlagen zu sollen, wobei rd. 40 000 sh. t N auf Salpetersäure und 16 000 sh. t N auf flüssiges Ammoniak für Kühlzwecke entfallen dürften. Gemäß Censusbericht sind 1925: 31 725 000 und 1927: 45 233 000 lbs wasserfreies, flüssiges Ammoniak für den Verkauf hergestellt worden<sup>1</sup>. Die Kältemaschinen der USA haben im Jahresmittel 1923—1928<sup>2</sup> 24 bis 27 Mill. lbs und 1929 29 bis 30 Mill. lbs verflüssigtes Ammoniak verbraucht (Ausfuhr s. oben). Die Stickoxydulerzeugung<sup>1</sup> belief sich 1927 auf 65 625 000 Gallonen<sup>3</sup> (1925 = 54 882 000).

Nach *Annuaire Lambert*<sup>4</sup> haben die USA (1929) 1930 u. a. folgende Mengen Düngemittel verbraucht: (922 000) 890 000 t Natriumnitrat, (31 200) 42 050 t Kalksalpeter und (705 000) 748 000 t Ammonsulfat.

Nach Aufzeichnungen der *National Fertilizer Association*, die in *Chem.-Ztg.* 1932, S. 263/64, abgedruckt sind, haben die USA einschließlich Hawai und Porto-Rico verbraucht in 1000 sh. t:

	1928	1929	1930
N als Natriumnitrat . . . . .	99	107	98,5
„ „ Ammonsulfat . . . . .	130	127,4	124
„ „ Kalkstickstoff . . . . .	24	20,4	15,75
„ „ Ammoniak . . . . .	3	20	30
„ „ Kalksalpeter . . . . .	4	5,3	5,64
„ „ Ammonsulfatnitrat . . . . .	19	9,4	2,4
„ „ Ammonphosphat (einschl. Nitrophoska)	0,4	7,1	6,34
„ „ Harnstoff und Calurea . . . . .	0,6	6,9	9,23
Zusammen	280	303,5	291,86
N als organische Dünger . . . . .	55,17	51,55	56,39
N insgesamt	337,17	355,05	348,25
Phosphorsäuredünger: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	817	804,4	816,6
Kalidünger: K <sub>2</sub> O . . . . .	354,64	338,74	362,82

Kanada ist in der Geschichte der Stickstoffindustrie zuerst durch die *American Cyanamid Co.* bekanntgeworden, die seit 1909 auf der canadischen Seite der Niagarafälle arbeitet (Näheres s. oben).

In den Kokereien und Gasanstalten wurden 1929 etwa 6000 t N als Nebenprodukt gewonnen (1913: 1970 t, 1923: 4000 t). Erst in den letzten Jahren bemüht man sich, eine leistungsfähigere Kunstdüngerindustrie ins Leben zu rufen. Ich (*Waeser*) habe schon in meinem „Handbuch<sup>5</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ erwähnt, daß die *Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.*, in dieser

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1929, S. 747.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1930, S. 283.

<sup>3</sup> Entsprechend etwa 491 t.

<sup>4</sup> Paris 1931, S. 71.

<sup>5</sup> Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1939ff; vgl. auch Chem. Ind. 1932, S. 271; Chem.-Ztg. 1932, S. 284.

Beziehung bereits 1927/28 besonders aktiv war. Die Kontakt-Schwefelsäure-Anlagen des Werkes Trail (Brit.-Kolumbien) haben nach *Jacob*<sup>1</sup> eine Tageskapazität von 375 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 Proz.) entsprechend 450 t Rohphosphat. Die erzeugte Säure soll in erster Linie zur Fabrikation von Düngemitteln dienen. Mit Hilfe des *Dorr*-Verfahrens werden die niedriggrädigen Phosphate von Britisch-Kolumbien und die hochprozentigen Sorten von Montana sowie Idaho auf Phosphorsäure verarbeitet. Die Endprodukte (1931 = 25000 t) sind Tripelsuperphosphat (1931 = 15000 t) bzw. Ammoniumphosphat (1931 = 5000 t) einer- und Ammonsulfat (1931 = 5000 t) andererseits. Der Ende Oktober 1931 fertiggestellte Ammoniakbetrieb<sup>2</sup> (System *Fausser*) hat eine Tageskapazität von 50 t NH<sub>3</sub>; der Wasserstoff wird elektrolytisch in *Fausser*-Zellen gewonnen. 1932 sollen 75000 bis 100000 t Düngemittel hergestellt werden. Nach Chem.-Ztg. 1932, S. 252, beträgt die Kapazität 2 × 50 t NH<sub>3</sub>. Die *Canadian Industries Ltd.* sind im Besitz einer *Casale*-Anlage (Kapazität 8 Tagestonnen Ammoniak) in Windsor<sup>3</sup>. An dieser Gesellschaft sind der amerikanische *Du Pont*-Konzern und die *ICI*<sup>4</sup> beteiligt. Die *Shawinigan Chemicals Ltd.* erzeugen Carbid und daraus Acetylen, Essigsäure usw.

Nach den Annuare *Lambert* und den Jahrbüchern des *Intern. Landw. Instituts* hat Kanada (1929) 1930 etwa (150000) 145000 t Kalkstickstoff, (27000) 26300 t Ammonsulfat und (37775) t Mischdünger produziert, während (34000) 35000 t Natriumnitrat, (800) 1000 t Kalksalpeter, (12500) 17000 t Ammonsulfat und (26500) 25740 t Kalkstickstoff<sup>5</sup> verbraucht wurden. Exportiert wurden 1930<sup>6</sup> u. a. 156692 t Kalkstickstoff sowie 12203 t Ammonsulfat. An der Einfuhr nimmt insbesondere Ammonnitrat mit im Mittel 2000 bis 2500 t und Ammonchlorid mit 1700 bis 1800 t teil.

### 11. Die Stickstoffindustrie im sonstigen Nord- und Südamerika.

Neben Chile (s. Abschnitt II 3), den USA und Kanada (s. Abschnitt II 10) spielen Stickstoffherstellung und -verbrauch in keinem Lande beider Amerika eine Rolle.

Costa Rica, Porto-Rico, Mexiko, Argentinien, Brasilien, Uruguay usw. haben zwar große landwirtschaftlich genutzte Flächen, und auch die tropischen bzw. subtropischen Kulturen im sonstigen Mittel- und Südamerika sind von erheblicher Bedeutung, die Verwendung von Kunstdüngern steckt aber noch in den Anfängen, wie u. a. nachstehende Einfuhrziffern<sup>7</sup> (1929; in t) beweisen:

Land	Natronsalpeter	Ammonsulfat
Martinique . . . . .	2232 (1928)	2944 (1928)
Porto-Rico . . . . .	639 (1930: 393)	46783 (1930: 47347)
Argentinien . . . . .	838	45
Mexiko . . . . .	3247 (1927)	—
Brasilien . . . . .	5187	—
Peru . . . . .	1563 (1927)	—
Barbados . . . . .	—	4764

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 18; Chem. Ind. 1932, S. 244.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 264.

<sup>3</sup> Vgl. allgemein Chem. Ind. 1931, S. 550, 694, 718, 998, 1026.

<sup>4</sup> Chem. Ind. 1931, S. 330, 550.

<sup>5</sup> Nach Annuare *Lambert*, Paris 1931, S. 71; wahrscheinlicher sind wohl die Verbrauchsziffern des *Intern. Landw. Inst.*: 1928 = 1400 t, 1929 = 800 t.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1931, S. 720.

<sup>7</sup> Vgl. auch Chem. Ind. 1931, S. 410, 454, 746, 842, 849.

Man hat zwar in Brasilien (*Cia. Hydroelectrica de Adubos quimicos e Alcalis*) und Argentinien gelegentlich Stickstoffpläne erörtert, ohne daß aber diese Projekte bisher feste Formen angenommen hätten. Allein die Schwefelsäureindustrie und im Anschluß daran die Herstellung von Salpetersäure sowie von Superphosphat hat festen Fuß fassen können, wie u. a. die *Compañia Argentina di Acidos (CADA)* in La Plata, die „*La Sulfúrica*“ (*Rivadavia*) in Sarandi, die *Comp. Gen. de Productos Quimicos Ltda.*, die *Cia. Argentina de Acidos Gerli, F.C.S.*, und das *Instituto de Quimica Industrial* in Montevideo (*Capurro*) beweisen. Die Schwefelsäure wird in Gerli und Sarandi in Bleikammern gewonnen, deren Grundflächen kleiner sind als ihre Decken, so daß die Wände schräg nach oben zeigen. Sie wurden gleich den Salpetersäurebatterien von *Paoli* (Buenos Aires) gebaut<sup>1</sup>. Porto-Rico hat 1930: 557 t Ammonsulfatnitrat, 897 t Kalksalpeter, 64 t Kalkstickstoff und 4326 t andere Stickstoffdünger bezogen, während Argentinien 1929: 1033 t wasserfreies bzw. 29 t flüssiges Ammoniak, 102 t Ammoncarbonat und 802 t Ammonchlorid einfuhrte.

## 12. Die Stickstoffindustrie in Japan und im übrigen Asien.

Die Geschichte der japanischen Stickstoffindustrie beginnt im Jahre 1909 mit der Inbetriebsetzung der ersten *Frank-Caro*-Kalkstickstoffanlage. Es ist schwer, sich ein klares Bild über den heutigen Stand dieser Industrie zu verschaffen, da ihr Primärprodukt in erheblichem Umfange zu Ammonsulfat verarbeitet wird, und da die Betriebe zum Teil bereits auf direkte Ammoniak-synthesen umgestellt worden sind. *Krauss* nennt in *Ullmanns Enzyklopädie* (1. Aufl., 1916) Bd. III, S. 222, nur die Anlage Osaka, während nach den Angaben von *Krauss*, *Pohland* und *Ullmann* in der 2. Auflage dieses Sammelwerks<sup>2</sup> Kalkstickstoffabriken in Osaka, Kagami und Kamamoto vorhanden waren. Ich (*Waeser*) selbst führe in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>3</sup> die Fabriken Osaka sowie Hokkaido an und berichte von drei weiteren, die projektiert bzw. im Bau waren; in meinem späteren<sup>4</sup> Schriftchen „Stickstoffindustrie“ halte ich an der Gesamtzahl der Produzenten mit fünf fest. *Arndt*<sup>5</sup> spricht nur von der Anlage Kagoshima und einer Leistungsfähigkeit von 10000 Jahrestonnen Kalkstickstoff. Nach *Ernst* und *Sherman*<sup>6</sup> bestanden 1927 die Werke Osaka, Hokkaido und Fushan, die zusammen mit einer Fabrik in der Mandschurei eine Kapazität von 20000 Jahrestonnen N repräsentierten<sup>7</sup>. *Grossmann* und *Weicksel*<sup>8</sup> beziffern die Zahl der japanischen Kalkstickstoffabriken auf acht bzw. neun, während *Maugé*<sup>9</sup> nur einen Betrieb anführt. Am zuverlässigsten dürfte eine in der Z. japan. Ges. chem. Ind. enthaltene Tabelle<sup>10</sup> sein, die neun Einzelanlagen ausweist (Produktion 1929 = 180000 t);

<sup>1</sup> Private Mitteilung und Rev. Facult. Cienc. Quimicas, La Plata, Bd. IV, Teil 2a, S. 125; vgl. auch *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1942—1943.

<sup>2</sup> A. a. O. Bd. III (1929), S. 1—37.

<sup>3</sup> A. a. O. S. 245.

<sup>4</sup> Dresden-Leipzig 1924, S. 26.

<sup>5</sup> *Muspratt-Neumann*, Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 549.

<sup>6</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 198; ebenso *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 130.

<sup>7</sup> In erheblichem Umfang auf Ammonsulfat umgearbeitet.

<sup>8</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 149.

<sup>9</sup> Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 610.

<sup>10</sup> Metallbörse 1930, S. 2620.



ihre Jahresleistung (1929) veranschlage ich (*Waeser*) auf etwa 37000 t N, von denen 50 Proz. als Ammonsulfat und 50 Proz. als Kalkstickstoff verkauft wurden. Neben dem ursprünglichen *Frank-Caro*-Verfahren hat sich bereits 1911 ein System *Fujiyama*<sup>1</sup> entwickelt. Soweit ich (*Waeser*) weiß, ist der Hauptteil des Projekts<sup>2</sup> der 1928 gegründeten *Showa Chisso Kabushiki Kaisha* zurückgestellt worden. Die Kalkstickstoff-Verkaufs-Gemeinschaft hat im Sommer 1931 beschlossen, die Produktion 1931/32 auf 50 Proz. herabzusetzen<sup>3</sup>.

Wegen des Mangels an großen Kohlenvorräten beschränkt sich das Ausbringen an Nebenproduktstickstoff auf einige Hüttenwerke bzw. Kokereien und auf die Gasanstalten der großen Städte. 1909 sind auf diese Weise 170 t, 1913: 1640 t und 1929: 6000 bis 7000 t N gewonnen worden.

Mit dem Jahr 1924 hat die direkte Ammoniaksynthese mit den Verfahren *Claude* und *Casale* ihren Einzug in Japan gehalten. Gegenwärtig sind in Japan, Korea und der Mandschurei vorhanden<sup>4</sup>:

Firma	Standort	Ammoniaksystem	Ammoniakkapazität in t NH <sub>3</sub> /Tag	Wasserstoffquelle
<i>Mitsui Mining Co.</i>	Hikoshima	<i>Claude</i>	10	Wassergas
<i>Mitsui Mining Co.</i>	Miike	„	25 (1930/31 im Bau)	Kokereigas
<i>Nihon Chisso Hiryo Kabushiki Kaisha</i>	Nobeoka	<i>Casale</i>	62	Elektrolyse
<i>Nihon Chisso Hiryo Kabushiki Kaisha</i>	Minamata	„	100	„
<i>Nihon Chisso Hiryo Kabushiki Kaisha</i>	Konan (Korea)	„	320 (weitere 160 t 1930/31 im Ausbau)	„
<i>Dai Nihon Jinzohiryo Co.</i>	Toyama	<i>Fausser</i>	25 (weitere 50 t 1930/31 im Ausbau)	„
<i>Sumitomo Fert. Works Ltd.</i>	Nuhama	<i>NEC</i>	30 (1930/31 im Bau)	Wassergas
<i>South Manchuria Railway Co.</i>	Anzan (Mandschurei)	<i>Mont Cenis</i>	100 (1930/31 in der Entwicklung begriffen)	Kokereigas

Das Werk Miike (*Miike Nitrogen Ind. Comp. Ltd.*) ist am 1. Nov. 1931 in Betrieb gegangen (Chem. Fabr. 1932, S. 56)<sup>5</sup>; es soll in erster Linie 30000 Jahrestonnen Ammonsulfat liefern. Nach vollendetem Ausbau<sup>6</sup> kann man eine Leistungsfähigkeit von insgesamt 255000 t N/Jahr<sup>7</sup> erwarten (1930:

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Ö. P. 86270 und A. P. 1481088 von *T. Fujiyama*.

<sup>2</sup> Kombination von Kalkstickstoffverfahren und Ammoniaksynthese nach *Mont Cenis* sowie nach *Shibata*.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 635.

<sup>4</sup> Nach Angaben der betr. Konstruktionsfirmen bzw. nach Metallbörse 1931, S. 2620.

<sup>5</sup> Chem. Ztg. 1932, S. 284.

<sup>6</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 332; Chem. Ind. 1931, S. 854; vgl. auch Metallbörse 1932, S. 70.

<sup>7</sup> Metallbörse 1931, S. 2030: 740 000 t Ammonsulfat (davon 60 000 t als Nebenprodukt).

157 000 t N), so daß einschließlich 6000 bis 7000 t Nebenproduktstickstoff, 18500 t N als Kalkstickstoff und 18500 t N in Form von Ammonsulfat aus Kalkstickstoff rd. 298 000 t N jährlich (1930: 200 000 t N) zur Verfügung stehen würden. Nach einem Bericht in Chem. Ztg. 1932, S. 264, können die japanischen Kalkstickstoffanlagen nur zur Hälfte ihrer Kapazität ausgenutzt werden (s. oben). Die *Mitsui*-Gruppe kontrollierte praktisch 50 Proz. der Ammonsulfatgewinnung. Neue Projekte bestehen bei der *Formosan Electric Power Co.* (Ammonsulfat).

Der Verbrauch betrug gemäß Nachweisung des *Internationalen<sup>1</sup> Landwirtschafts-Instituts*, Rom, 1928: 47 900 t Natronsalpeter, 70 400 t Kalkstickstoff, 37 700 t Ammophos<sup>2</sup> und 3400 t Leunaphos<sup>2</sup>. Das *Annuaire Lambert<sup>3</sup>* weist, abgesehen von der unwahrscheinlichen Ziffer für Natronsalpeter (200 000 t), für 1930: 515 000 t Ammonsulfat und 127 400 t (Gesamtmenge!) Kalkstickstoff aus. Die Produktion belief sich nach *Annuaire Lambert* (1929) 1930 auf (210 000) 242 000 t Ammonsulfat und (110 000) 108 000 t Kalkstickstoff. Die Einfuhrüberschüsse erreichten (1929) bei Natronsalpeter 88 567 und bei Ammonsulfat<sup>4</sup> 380 658 t. — Man hat früher die Abfälle der Sojabohnenverarbeitung zur Düngung der Reis- und Maulbeerkulturen verbraucht, doch geht man jetzt mehr und mehr zur Kunstdüngung über.

Aus dem Enquete-Bericht „Die deutsche<sup>5</sup> chemische Industrie“ möchte ich (*Waeser*) folgende Ausführungen von *Bosch, IG Farbenindustrie AG.*, zitieren: „Die japanische Regierung hat während des Krieges unsere Stickstoffpatente beschlagnahmt und für einen verhältnismäßig geringen Preis an die *Toyo Chisso Gornei Kaisha* veräußert. Nach dem Kriege wurde uns die Einfuhr unserer Produkte im Hinblick auf diese Patente verweigert und erst nach langen Verhandlungen und nur gegen Zahlung einer Lizenz gestattet.“ Einen guten Überblick geben *Bueb* und *Warmbold<sup>6</sup>*, *Stickstoff-Syndikat*, welche u. a. darauf hinweisen, daß in Japan Chilesalpeter wegen der vorherrschenden Irrigationskultur kaum zur Düngung benutzt werden kann, und daß sich schwefelsaures Ammoniak billiger stellt als Sojabohnenabfall.

Deutschland hat im Düngerjahr 1924/25: 15 038 t, 1925/26: 37 286 t, 1926/27: 39 586 t, 1927/28: 42 362 t und 1928/29: 53 536 t N nach Japan ausgeführt. 1930 (1931) hat Japan u. a. 198 693 (205 036) t Ammonsulfat, 2169 t Ammonphosphate u. dgl., 144 t Kali- bzw. Natronblutlaugensalz, 988 t Ammonnitrat und 260 t Ammoncarbonat aus dem Deutschen Reich bezogen (einschließlich der Mengen auf Grund von Sachlieferungsverträgen<sup>7</sup>). Die Ammonsulfateinfuhr<sup>8</sup> hat mehrfach den Gegenstand von Verhandlungen (Zollwünsche u. dgl.) gebildet; mit Wirkung ab 8. Dez. 1931 sind besondere Regierungslizenzen festgesetzt worden<sup>9</sup>, die sich auf Ein- und Aus-

<sup>1</sup> Jahrbuch 1929/30, S. 609.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen des *Intern. Landw. Instituts*.

<sup>3</sup> Paris 1931, S. 71.

<sup>4</sup> Die von *Grossmann-Weicksel*, Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 153, genannten Zahlen sind Wertziffern in 1000 Yen, vgl. Chem. Ind. 1929, S. 789.

<sup>5</sup> Berlin 1930, S. 121.

<sup>6</sup> An gleichem Ort, S. 182—183.

<sup>7</sup> Siehe z. B. Chem. Ind. 1931, S. 260.

<sup>8</sup> Metallbörse 1931, S. 156, 324, 372, 755, 1259, 1332; Frankfurt. Ztg., Febr. 1931; Chem. Ind. 1931, S. 735; Chem.-Ztg. 1931, S. 316, 910.

<sup>9</sup> Chem. Ind. 1931, S. 1158; 1932, S. 19, 68; allgemein vgl. ebenda 1932, S. 2, 79, 303; Metallbörse 1932, S. 438.

fuhr erstrecken; der Kontrolle unterliegen ferner alle Düngemittel, die über 80 Proz. Ammonsulfat enthalten.

Japan<sup>1</sup> hat 1914: 455, 1919: 8500, 1927: 6400 und 1928: 7500 t Salpetersäure bzw. 1929: 4222 t 10proz. und 237 t 38proz. Ammoniak gewonnen (Jahreskapazität 1927: 1000000 lbs flüssiges NH<sub>3</sub>). An synthet. wasserfreiem NH<sub>3</sub> wurden 1927 etwa 180 und 1928 rd. 1000 t produziert.

Die Erzeugung aller übrigen asiatischen Länder an künstlichen Stickstoffdüngern ist unbedeutend. Zu nennen ist hier lediglich Britisch-Ostindien<sup>2</sup>, wo die Kokereien der *Indian Iron and Steel Ltd.* sowie der *Bengal Iron Comp. Ltd.* 1927: 13451 t, 1928: 15085 t, 1929: 17567 t bzw. 1930: 16131 t Ammonsulfat als Nebenprodukt erzielt haben. Die Aufbereitung der natürlichen Salpetererde liefert Kali- oder Bengalsalpeter, doch war die Gesamterzeugung 1903 nur 2530 t, 1913: 1980 t, 1916: 3440 t, 1925: 870 t, 1926: 680 t, 1927: 840 t, 1928: 590 t und 1929: 600 t N. Ausgeführt wurden 1913: 15479 t, 1926: 5020 t, 1927: 6250 t, 1928: 4550 t, 1929: 4659 t und 1930: 3888 t Kalisalpeter. Die indischen Teegärten verwandten 1924 noch 1100 t Kalisalpeter; später stellten sich eingeführte Mischdünger billiger, und der Verbrauch sank auf 250 t 1928 bzw. 800 t 1930. Außerdem hat Indien 1928: 10760 t und 1929: 9204 t Guano sowie 1930 ferner 4850 t Ammonsulfat exportiert. Die von der *ICI* verfolgten Pläne, in Indien eine Stickstoffanlage zu errichten, sind einstweilen zurückgestellt. Die Einfuhr belief sich in den Fiskaljahren 1929/30 und 1930/31 u. a. auf 11722 t bzw. 4329 t Natronsalpeter neben 24819 t bzw. 19851 t Ammonsulfat.

Die Märkte des Fernen Ostens, von denen wir Formosa, Korea und die Mandchurei bereits unter Japan erwähnten, dürften sicherlich berufen sein, steigende Mengen Kunstdünger umzusetzen. Bisher betrug die Einfuhr:

	Natronsalpeter (t)		Ammonsulfat (t)		Kalkstickstoff (t)	
	1928	1929	1928	1929	1928	1929
Ceylon <sup>3</sup> . . . . .	2851	5066 (1930: 3715)	14017	16708 (1930: 16386)	3060	4275 (1930: 526)
China <sup>4</sup> . . . . .	4949	4000 (1930: 5000)	106150	112300 (1930: 189550)	....	....
Britisch-Ostindien . .	8466	12626	14416	24285	....	....
Niederländ.-Indien <sup>5</sup> .	1389	742	130489	121732	....	....
Philippinen <sup>6</sup> . . . . .	....	.....	22752	27413 (1930: 27600)	....	....

Deutschland lieferte (Philippinen 1930 = 13500 t, 1931 = 28277 t; Niederländisch-Indien 1931 = 31769 t):

	1925/26	1927/28	1928/29
nach China . . . . .	1976 t N	3625 t N	5131 t N
„ Java . . . . .	7978 t N	7685 t N	9028 t N

1930 bzw. 1931 hat China 81402 t bzw. 128214 t deutsches Ammonsulfat bezogen; es erhielten ferner Britisch-Ostindien 1930 u. a. 159,6 t bzw. die Philippinen 130,5 t Ammoncarbonat aus Deutschland. Für letztere spielt naturgemäß nordamerikanisches

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1927, S. 364; 1930, S. 441; 1931, S. 92; 1932, S. 172, 237.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 672, 882; 1932, S. 161, 183, 272, 301.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 756—757.

<sup>4</sup> Vgl. Chem. Ind. 1931, S. 1137; 1932, S. 22.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 316.

<sup>6</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 872; Chem. Ind. 1931, S. 1115, 1138.

Ammonsulfat die Hauptrolle; in den übrigen Gebieten begegnen sich deutsche, englische und USA-Ware, neben der sich besonders in Niederländisch-Indien der Wettbewerb der aufblühenden Stickstoffindustrie Hollands sehr erheblich fühlbar macht. China führte 1929 bzw. 1930 ferner ein: Salpetersäure 1150 bzw. 1260 t, Ammoniak 153 bzw. 165 t, Ammonchlorid 114 bzw. 3635 t, Kalisalpeter 1500 bzw. 1375 t. Die Natronsalpeterzufuhr der Britisch. Malayenstaaten<sup>1</sup> betrug 1930: 289 long t.

*Bueb und Warmbold*<sup>2</sup> (*Stickstoff-Syndikat*) glauben an die Zukunft Chinas als Stickstoffabsatzgebiet, weil sein Boden auf weiten Gebieten seit Jahrtausenden in landwirtschaftlicher Kultur ist und z. T. bis zu  $\frac{3}{4}$  m Tiefe aus einer Art Gartenerde besteht.

Außer in Britisch-Ostindien (s. oben) werden auch in Niederländisch-Indien und namentlich in China<sup>3</sup> Pläne diskutiert, die auf Schaffung einer eigenen Stickstoffindustrie abzielen. Endgültige Beschlüsse liegen jedoch vorläufig auf keiner Seite vor.

Die *ICI* hat es durch Schaffung eines Netzes von Verkaufsagenturen verstanden, ihren Düngemittelabsatz in Palästina, Syrien, dem Irak, der Türkei<sup>4</sup> und Cypem<sup>5</sup> 1930 um etwa 25 Proz. (gegenüber 1929) zu steigern<sup>6</sup>.

### 13. Die Stickstoffindustrie in Afrika und Australien.

Unter den afrikanischen Ländern sind vom Standpunkt der Stickstoffindustrie nur Ägypten und die Südafrikanische Union bemerkenswert. Ägypten verbrauchte 1929 193100 t Natronsalpeter, 2600 t Ammonsulfat, 64800 t Kalksalpeter, 1700 t Kalkstickstoff, 3500 t Leunasalpeter<sup>7</sup> und 1700 t nicht näher bezeichnete Mischdünger<sup>7</sup>. Eingeführt wurden<sup>8</sup> (in t):

	1928	1929	1930
Natronsalpeter . . . . .	188077	193125 (201500)	181000 (170050)
Ammonsulfat . . . . .	4480	2590 <sup>9</sup>	2880 (2746)
Kalksalpeter . . . . .	39886	64795	51000 (74302)
Kalkstickstoff . . . . .	2093	1662	?

Hauptsächlich aus Tradition hängt die ägyptische Landwirtschaft am Chilealpeter<sup>10</sup>, doch führt sich auch englischer Nitrochalk (1929: 2055 t, 1930: 5184 t) neben Kalksalpeter allmählich ein. Der gesicherte Absatz an Stickstoffdüngemitteln läßt es begreiflich erscheinen, daß die alten Pläne<sup>11</sup>, am Staudamm von Assuan eine Stickstoffanlage und zwecks Ausnutzung der Phosphate am Roten Meer eine Schwefelsäure-<sup>12</sup> und Superphosphatfabrik zu errichten, immer von neuem erörtert werden.

<sup>1</sup> Chem. Ind. 1931, S. 1090.

<sup>2</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 184—185.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1931, S. 734; Chem. Fabrik 1931, S. 380; Chem.-Ztg. 1931, S. 793.

<sup>4</sup> Betr. verschiedener Einfuhrkontingente vgl. Chem. Ind. 1931, S. 1198.

<sup>5</sup> Chem.-techn. Rdsch. 1931, S. 284.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1931, S. 379.

<sup>7</sup> Private Mitteil. des *Intern. Landw. Instituts*.

<sup>8</sup> Jahrbuch 1929/30 des *Intern. Landw. Instituts*, S. 594ff.; Chem.-Ztg. 1931, S. 200; Chem. Ind. 1931, S. 1202; vgl. auch Metallbörse 1930, S. 630—631; 1932, S. 598.

<sup>9</sup> Dazu 3841 t Leunasalpeter.

<sup>10</sup> Chem. Ind. 1931, S. 1202—1203.

<sup>11</sup> 1. Aufl. dieses Werkes, S. 240; Chem. Ind. 1931, S. 165, 379; Metallbörse 1931, S. 251, 660; es sollen ungefähr 4 Mill. £ investiert werden; Chem. Fabr. 1932, S. 184.

<sup>12</sup> *Wasser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1948.

Die Südafrikanische Union hat 1929 u. a. 113 t Kalisalpeter, 173 t Natronsalpeter, 2782 t Ammonsulfat, 7779 t N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischdünger<sup>1</sup> (1928), 2650 t K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischdünger<sup>1</sup> und 24127 t N-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischdünger<sup>1</sup> eingeführt. Als Verbrauch 1929 führt das Jahrbuch 1929/30<sup>2</sup> des *Internat. Landwirtsch. Instituts* 200 t Natronsalpeter und 2800 t Ammonsulfat an.

Lord *Melchett* hat im Frühjahr 1930 bei seiner südafrikanischen Reise in Kapstadt erklärt, daß die *ICI* den Bau einer Stickstoffanlage in Südafrika prinzipiell ins Auge gefaßt habe<sup>3</sup>. Einige Einzelheiten finden sich bei *Grossmann* und *Weicksel*<sup>4</sup>; der Geschäftsbericht 1930 der *ICI* sagt hinsichtlich der *African Explosives and Industries Ltd.*, daß diese Gesellschaft befriedigende Fortschritte gemacht habe<sup>5</sup>. Die *Chem. Ind.* 1932, S. 138/139, und die *Chem.-Ztg.* 1932, S. 264, zitieren nach amerikanischer Quelle, daß die neue Anlage (Modderfontain) nach dem System *Haber-Bosch (ICI)* arbeiten wird und zunächst zur Versorgung der Sprengstoffbetriebe dienen soll<sup>6</sup>.

Über die wirtschaftliche Abbauwürdigkeit der 1929 entdeckten Salpeterlager — im Mittel 16 Proz. NaNO<sub>3</sub>, 5,6 Proz. NaCl, 5,3 Proz. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5 Proz. KCl — ist verbindlich nichts bekannt geworden. Zeitungsmeldungen zufolge hat ein neugebildetes *Diamond Nitrate Syndicate* mit Wirkung ab 1. Dez. 1930 einen Vertrag mit der südafrikanischen Regierung geschlossen, der ihm Schürfrechte insbesondere auf Salpeter in einem 57350 qkm großen Gebiet sichert<sup>7</sup>. — Die Guanoproduktion betrug 1928: 10248 t.

Auf die Bedeutung Nordafrikas für die Phosphatförderung der Welt braucht nicht eingegangen zu werden. Stickstoffprodukte spielen hier und im übrigen Afrika eine ungleich kleinere Rolle. Wir finden folgende Einfuhrzahlen:

	Natronsalpeter		Ammonsulfat	
	1928	1929	1928	1929
Algier . . . . .	890 t	990 t	6908 t	9649 t
Mauritius . . . . .	3032 t	3658 t	6539 t	8944 t
Réunion . . . . .	709 t	848 t	671 t	857 t
Tunis <sup>8</sup> . . . . .	151 t	236 t	....	....

Die Guanoerzeugung von Madagaskar (Juan de Nova) belief sich 1929 auf 13441 t, die der Seychellen auf 12789 t (1928: 15408 t). Das Tanganjika-Mandatsgebiet (früher Deutsch-Ostafrika) führte 1929: 2209 und 1930: 946 t Düngemittel ein<sup>9</sup>.

Verschiedene Inseln Ozeaniens (Angaur, Makatea, Nauru usw.) sind wichtige Fundstellen für Rohphosphate. Eine Superphosphatindustrie hat

<sup>1</sup> Private Mitteil. des *Intern. Landw. Instituts*.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 609ff.

<sup>3</sup> *Chem. Ind.* 1930, S. 341.

<sup>4</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 182.

<sup>5</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 330, (367), 575.

<sup>6</sup> Vgl. die von *Bramwell, Wood, Howing* und *Brisley* veröffentlichte Beschreibung, *J. Soc. African Inst. Engin.* 1932, S. 121—131; *Chem. Abstracts* 1932, S. 1716.

<sup>7</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 165; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 316.

<sup>8</sup> Vgl. *Chem. Ind.* 1931, S. 849—850.

<sup>9</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 1022.

sich jedoch nur im festländischen Australien (Produktion 1929: 885379 t) und in Neuseeland (Produktion 1928: 279706 t) entwickeln können. In Australien gewinnt man auch kleine Mengen Nebenprodukt-Ammonsulfat (1927: 10916 t, 1928: 11342 t). Die Einfuhr ist nicht von Belang<sup>1</sup>:

	Natronsalpeter		Ammonsulfat	
	1928	1929	1928	1929
Australien . . . . .	8252 t	8412 t	408 t	5716 t
Neuseeland . . . . .	869 t	2132 t	2155 t	9136 t
		(1930: 1854 t)		(1930: 8245 t)

Australien hat außerdem 1929: 714 t Kalisalpeter sowie 182 t Ammonnitrat und Neuseeland 1930: 994 cwts Salmiak, 1284 cwts Kalisalpeter, 100 t Kalkstickstoff, 4444 cwts Cyannatrium und 465 cwts Cyankalium bezogen. Dem Vernehmen nach sind bei der *Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand, Ltd.*, Stickstoffprojekte erörtert worden. Aus dem Geschäftsbericht<sup>2</sup> 1930 der *ICI* ist zu ersehen, daß sich die australische Gesellschaft gut entwickelt. Eine Notiz in *Chem. Ind.* 1932, S. 227, unterrichtet über die Gewinnung von Nebenprodukt-Ammonsulfat in neuseeländischen Gasanstalten.

#### 14. Die Weltstickstoffindustrie.

Es ist häufig versucht worden, einen Überblick über die gesamte Stickstoffindustrie zu geben. Wir nennen außer den Berichten der *Aikman Ltd.* sowie der *British Sulphate of Ammonia Federation*, die Jahrbücher des *Internationalen Landwirtschafts-Instituts* in Rom, die *Annuaire Lambert-Statistique* des Engrais et Produits Chimiques, die bereits im Abschnitt II 10 angezogenen Informations-Veröffentlichungen der U. S. Department of Commerce, U. S. Bureau of Mines bzw. U. S. Department of Agriculture, die Arbeiten von *Harker*<sup>3</sup>, *Braham*<sup>4</sup>, *Ernst* und *Sherman*<sup>5</sup>, die dem Komitee B des „Vorbereitenden Ausschusses der Internationalen Wirtschaftskonferenz des Völkerbundes“ im September 1926 vorgelegte<sup>6</sup> Monographie „Die Chemische Industrie“, das Werk von *Ernst*, *Fixation of Atmospheric Nitrogen*<sup>7</sup>, die Protokolle der 78. und 79. Sitzung (6. Mai bzw. 7. Nov. 1930) über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium<sup>8</sup>, den unter II 6 ausführlich referierten Vortrag von *Pollitt (ICI)* „The Synthetic Ammonia Industry“ auf der 2. Weltkraftkonferenz<sup>9</sup> in Berlin (1930) sowie den Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“<sup>10</sup> mit Beiträgen von *Bosch (IG)*, *Bueb-Warmbold (Stickstoff-Syndikat)*. Die von *Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*<sup>11</sup>, von *Grossmann-*

<sup>1</sup> Vgl. auch *Chem. Ind.* 1931, S. 741, 834, 1065/66, 1090/91; 1932, S. 294; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 316.

<sup>2</sup> *Chem. Ind.* 1931, S. 330.

<sup>3</sup> Nitrogen Products Committee, Dep. of Scientific and Industrial Research, London 1921.

<sup>4</sup> *Chem. metallurg. Engin.* **32**, Nr. 17, S. 862; *Le Phosphate* **35**, Nr. 1441, S. 50.

<sup>5</sup> *Ind. Engin. Chem.* 1927, S. 196—204.

<sup>6</sup> A. a. O. S. 22—24.

<sup>7</sup> New York-London 1928, S. 129—137.

<sup>8</sup> Besonders S. 12 bzw. S. 11.

<sup>9</sup> Gesamtbericht II, S. 145—164.

<sup>10</sup> Berlin 1930, S. 111ff.

<sup>11</sup> 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 413.

*Weicksel*<sup>1</sup> und von *Rötger*<sup>2</sup> wiedergegebenen Zahlen gehen größtenteils auf die vorstehend angeführten Originalveröffentlichungen zurück. Auf die von (*Grossmann*) *Franck*, *Makkus* und *Janke* 1931 herausgegebene, im Abschnitt II 2 b gewürdigte Monographie über Kalkstickstoff sei nochmals Bezug genommen. Ich (*Waeser*) darf schließlich auf *Toniolo* (Congr. Chim. Ind.) und meine Zusammenstellungen in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 252—257, in meinem Buche „Stickstoffindustrie“ (Dresden-Leipzig 1924), S. 27, in den Fortschrittsberichten Nr. 2 der Chem.-Ztg. 1927, S. 39 bzw. Nr. 40/42/44 der Metallbörse 1931, S. 939ff., 1932, S. 593, 657, sowie in Chem.-Ztg. 1932, S. 4, 45, 65, 308 verweisen.

Ich begnüge mich damit, die *Brahamschen*<sup>3</sup> Produktionsziffern für 1913 zu zitieren:

Synthetischer Stickstoff . . . . .	55000 t N <sup>4</sup> =	7,1 Proz.
Nebenprodukt-Ammoniak . . . . .	283000 t „ =	36,7 „
Chilesalpeter . . . . .	433000 t „ =	56,2 „
	<u>771000 t N =</u>	<u>100 Proz.</u>

und zu erwähnen, daß sich gemäß der erwähnten<sup>5</sup> Monographie „Die Chemische Industrie“ Kapazität und Erzeugung 1926 wie folgt stellten:

	Kapazität	Erzeugung
Synthetischer Stickstoff . . .	856000 t N	682000 t N
Nebenprodukt-Ammoniak . . .	413000 t N	280000 t N
Chilesalpeter . . . . .	465000 t N	399000 t N
	<u>1734000 t N</u>	<u>1361000 t N</u>

Wenn ich (*Waeser*) den Versuch mache, hierunter einige eigene Zusammenstellungen zu geben, so sei vorausgeschickt, daß diese nur anorganischen Stickstoff, Kalkstickstoff und synthetischen Harnstoff umfassen, also Guano nicht berücksichtigen (1929 = etwa 15300 t N). *Pollitt* und *Grossmann-Weicksel* haben diesen mit einbezogen. Ich stehe jedoch auf dem Standpunkt, daß man mit dem gleichen Recht auch Knochenmehl, Hornmehl und die vielen organischen Abfalldünger hinzuzählen müßte, welche dann, soweit sie überhaupt erfaßbar sind, das Gesamtbild verschleiern würden.

Das Jahr zu 350 Tagen gerechnet, ergeben sich folgende Produktionskapazitäten (in metr. t N) für die direkte Elementarsynthese des Ammoniaks<sup>6</sup>:

<sup>1</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 22—24.

<sup>2</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Berlin 1931, Bd. II, S. 456.

<sup>3</sup> Nitrogen Survey III, S. 41 (1924).

<sup>4</sup> 34000 t N als Kalkstickstoff, 14000 t N als Kalksalpeter und 7000 t N als synthetisches Ammoniak.

<sup>5</sup> S. 24.

<sup>6</sup> Zur Gruppe *Haber-Bosch* rechnen hier auch die Systeme *ICI* und Tochtergesellschaften, *FNRL*, *General Chemical Co.* und der Hauptteil der *Norsk Hydro*. — Es ist angenommen, daß trotz der zur Zeit abgebrochenen Arbeiten die Fertigstellung der 2. Baustufe der Anlage Hopewell 1931/32 erfolgt. — Das Werk Belle ist in der Hauptsache unter System *Claude* eingereicht; ein Teil ist unter *Casale* geführt und ein anderer als 1931 noch im Bau befindlich betrachtet.

Lfd. Nr.	Systeme <sup>1</sup>	1929/30 fertige Produktionskapazitäten	1930/31 im Bau gewesene Produktionskapazitäten	Gesamtkapazität Stand 1931/32	in Proz.
1	<i>Haber-Bosch</i> und nahe verwandte Verfahren	1 105 750	145 000	1 250 750	47,66
2	<i>Casale</i>	343 560	144 115	487 675	18,58
3	<i>Fausser</i>	61 970	223 280	285 250	10,87
4	<i>Claude</i>	138 910	108 085	246 995	9,41
5	<i>Mont Cenis</i>	101 000	84 000	185 000	7,05
6	<i>NEC</i>	43 230	125 615	168 845	6,43
Zusammen		1 794 420	830 095	2 624 515	100

Der Bedeutung der Wasserstoffversorgung trägt die nächste Tabelle Rechnung, in der die Kapazitäten in metr. t N auf die einzelnen Wasserstoffquellen verteilt sind:

Lfd. Nr.	Wasserstoffquelle	1929/30 fertige Produktionskapazitäten	1930/31 im Bau gewesene Produktionskapazitäten	Gesamtkapazität Stand 1931/32	in Proz.
1	Wassergas . . . . .	1 169 370	190 625	1 359 995	51,82
2	Koksofengas . . . . .	282 870	503 870	786 740	29,98
3	Elektrolyse . . . . .	318 630	119 100	437 730	16,67
4	Nebenprodukt-Wasserstoff	23 550	4 500	28 050	1,07
5	Erdgas . . . . .	—	12 000	12 000	0,46
Zusammen		1 794 420	830 095	2 624 515	100

Nach meiner (*Waeser*) sorgfältigsten Schätzung gibt es auf der Erde Ende 1931, abgesehen von allen Nebenproduktkokereien oder ähnlichen Betrieben und von sämtlichen Werken, die sich mit dem Abbau natürlichen Salpeters und von Guanos beschäftigen, 92 Fabrikationsstätten für Ammoniak-synthese, 38 Kalkstickstoffwerke und 3 Lichtbogen-Salpetersäure-Anlagen. Unter den Kalkstickstoffwerken ist Muscle Shoals und eine Reihe japanischer Betriebe mitgezählt, deren Endprodukt Ammonsulfat ist. Nach Abzug aller Werke, die nach mehreren Methoden arbeiten, verbleiben etwa 127 Unternehmen, die sich Ende 1931 in der Stickstoffindustrie betätigten oder betätigen wollten. Außerdem erzeugen ungefähr 4 oder 5 Anlagen, die hier nicht aufgenommen sind, synthetische Cyanverbindungen. Die 92 Fabrikationsstätten für Ammoniak-synthese umfassen 94 Betriebe. Das Schwergewicht ihrer Produktion liegt bei den 9 Werken, die das System *Haber-Bosch* oder ein nahe verwandtes benutzen; 26 weitere verwenden das System *Casale*, 19 das von *Claude*, 16 das von *Fausser*, 16 das der *NEC* und 8 das von *Mont Cenis*. Die 127 Werke verteilen sich auf nachstehende Länder: Deutschland 15, USA 10, Japan 15, Frankreich 28, Großbritannien 1, Belgien 11, Italien 13, Polen 5, Norwegen 2, Niederlande 4, Sowjetrußland 3, Kanada 3, Tschechoslowakei 3, Schweden 2, Schweiz 3, Spanien 3, Ungarn 1, Rumänien 1, Jugoslawien 3 und Südafrika 1.

<sup>1</sup> Größtenteils nach Angaben der betr. Konstruktionsbüros bzw. nach Geschäftsberichten, Daten der Fachliteratur und persönlichen Erkundigungen.



Die Gesamtkapazitäten aller Zweige der Stickstoffindustrie dürften 1931/32 nachstehende sein (die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf 1929/30):

Lfd. Nr.	Art des Verfahrens usw.	Gesamt-Kapazität 1931/32 in metr. t N	in Proz. (1931/32)
1	Direkte Elementarsynthese von Ammoniak	} { 2624515 (1794420) }	} 65,74
2	Ammoniak aus Kalkstickstoff		
3	Chilesalpeter	500000 (500000)	12,52
4	Kokerei, Gasanstalten	472000 (472000)	11,83
5	Kalkstickstoff (ohne 2) <sup>1</sup>	361700 (354100)	9,06
6	Lichtbogenverfahren	21000 (21000)	0,53
7	{ Cyanidsynthese (nicht aus Ammoniak oder Kalkstickstoff)	} 2000 (2000)	} 0,05
8	Bengalsalpeter		
Zusammen		3992215 (3164520)	100

Die Anteile der Einzelländer an diesen Stickstoffkapazitäten 1931/32 be tragen (die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf 1929/30):

Lfd. Nr.	Land	Gesamt-Kapazität 1931/32 in metr. t N	in Proz.
1	Deutschland <sup>2</sup> . . . . .	1175755 (1130000)	29,45
2	USA. <sup>1</sup> . . . . .	575000 (400000)	14,40
3	Chile . . . . .	500000 (500000)	12,53
4	Japan <sup>3</sup> . . . . .	298000 (190000)	7,46
5	Frankreich . . . . .	270000 (190000)	6,76
6	Großbritannien . . . . .	250000 (220000)	6,26
7	Belgien . . . . .	190000 (50000)	4,76
8	Italien . . . . .	107000 (80000)	2,68
9	Polen . . . . .	104000 (80000)	2,61
10	Norwegen . . . . .	100000 (90000)	2,51
11	Niederlande . . . . .	95000 (30000)	2,38
12	Sowjetrußland <sup>4</sup> . . . . .	90000 (25000)	2,25
13	Canada . . . . .	58000 (45000)	1,45
14	Tschechoslowakei . . . . .	35000 (24000)	0,88
15	Andere Länder . . . . .	144460 (110520)	3,62
Zusammen		3992215 (3164520)	100

Meine Berechnung für 1929/30 stimmt gut mit der Angabe von *Osten (Stickstoff-Syndikat)* überein, laut welcher die Weltstickstoffkapazität in fertig stehenden Anlagen 1928/29: 2490000 t N und 1929/30: 3144000 t N be tragen hat. Die *British Sulphate of Ammonia Federation*<sup>6</sup> kommt insofer

<sup>1</sup> Muscle Shoals ist mit 40000 Jahrestonnen N eingesetzt worden.

<sup>2</sup> Für Waldenburg und *Ewald* ist Vollausbau angenommen; unter Berücksichtigung aller Maximalziffern ergeben sich 1,21 Mill. Jahrestonnen N als Gesamtkapazität (A schnitt II 2 a).

<sup>3</sup> Einschließlich Korea und Mandschurei.

<sup>4</sup> 66000 t synthetischer und 24000 t Kokerei-Stickstoff.

<sup>5</sup> Niederschrift der 79. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preu Landwirtschaftsministerium am 7. Nov. 1930, S. 11.

<sup>6</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 68.

zu einer etwas anderen Schätzung, als sie für 1929/30 ausschließlich Chilesalpeter nur 2400000 t N als Kapazität annimmt.

In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 457/58, veröffentlicht *Rötger* einige Angaben, die besonders den Anteil des synthetischen Ammoniaks an der Weltproduktion bzw. der Weltkapazität erkennen lassen. An synthetischem  $\text{NH}_3$  sind danach 1913: 750, 1917: 75000, 1919: 63000, 1926: 520000 und 1928 etwa 900000 t N produziert worden, wovon 750, 75000, 63000, 450000 bzw. 655000 t N auf Deutschland entfielen. Die Kapazität der in Deutschland in regelmäßigem Betrieb befindlichen 7 Anlagen (Oppau, Leuna, Piesteritz/*Fausser*, *Gaveg-Mt. Cenis*, *Hibernia*, *Ruhrchemie-AG.*, *Rauxel*) belief sich im Juni 1930 auf etwa 892450 t N. Auf Belgien (4 Werke) entfielen 49000, auf England (2 Werke) 173000, auf Frankreich (15 Werke) 114200, auf Holland (2 Werke) 30000, auf Italien (9 Werke) 45500, auf Norwegen (2 Werke) 83500, auf Polen (4 Werke) 32700, auf Rußland (1 Werk) 7000, auf Schweden (1 Werk) 2500, auf die Schweiz (1 Werk) 6600, auf Spanien (3 Werke) 8000, auf die Tschechoslowakei (2 Werke) 8700, auf Japan (6 Werke) 61000 und auf die Ver. Staaten (5 Werke) 125000 t N (zusammen 64 Werke mit 1639150 t N). Es waren beteiligt die Systeme *Haber-Bosch* und ähnliche mit 1080000, *Claude* mit 130200, *Casale* mit 177100, *Fausser* mit 84150, *Mt. Cenis* mit 60000 sowie *NEC* und andere mit 107700 t N (vgl. die Statistiken für 1931/32 weiter oben).

Für die Weltproduktion gibt das Jahrbuch 1929/30<sup>1</sup> des *Internationalen Landwirtschafts-Institutes* in Rom einige Zahlen:

Chilesalpeter (1929) . . . . .	3 237 594 t	[15,5 Proz. N = 501 827 t N]
Norgesalpeter (1929) 13 Proz. N	1 417 000 t	[18 421 t N]
„ ( „ ) 15,5 „ N	6 500 t	[1 008 t N]
Kalkstickstoff (1928) . . . . .	1 180 000 t	[22,0 Proz. N = 259 600 t N]
Ammonsulfat (1928) . . . . .	3 835 000 t	[20,5 Proz. N = 786 175 t N]
Zusammen	8 400 794 t	[1 567 031 t N]

*Berr* kommt in Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515, für 1928/29 zu folgender Schätzung der Welterzeugung an synthetischem Stickstoff:

Ammonsulfat	=	485 000 t N
Kalsalpeter	=	136 000 t N
Andere synthet. N-Dünger	=	365 000 t N
Kalkstickstoff	=	210 000 t N
Zusammen	=	1 196 000 t N

Wir haben zwar im Abschnitt II 6 die Produktionsstatistiken von *Pollitt*<sup>2</sup> (*ICI*) über die Ammoniaksynthesen bereits berücksichtigt, trotzdem erscheint es angebracht, hier nochmals auf dieselben zurückzugreifen, um Vergleichsmöglichkeiten zu bieten. *Pollitt's* Zahlen sind die folgenden:

<sup>1</sup> A. a. O. S. 571 ff.

<sup>2</sup> 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, Gesamtbericht II, S. 145 ff.

Lfd. Nr.	Systeme	Geschätzte Produktion 1929/30 in t N	Geschätzte Produktion 1930/31 in t N (Vorschätzung!)
1	<i>Haber-Bosch</i>	907 900 (= 70,8 Proz.)	974 200 (= 66,9 Proz.)
2	<i>Casale</i>	176 300 (= 13,7 „)	231 800 (= 15,9 „)
3	<i>Fausser</i>	66 300 (= 5,2 „)	96 800 (= 6,6 „)
4	<i>Claude</i>	64 000 (= 4,9 „)	77 000 (= 5,3 „)
5	<i>Mont Cenis</i>	48 100 (= 3,7 „)	49 800 (= 3,4 „)
6	Sonstige	22 300 (= 1,7 „)	27 400 (= 1,9 „)
Zusammen		1 294 900 (= 100 Proz.)	1 457 000 (= 100 Proz.)

Lfd. Nr.	Wasserstoffquelle	Geschätzte Produktion 1929/30 in t N	Geschätzte Produktion 1930/31 in t N
a	Wassergas	896 300 (= 69,7 Proz.)	990 400 (= 67,9 Proz.)
b	Koksofengas	182 000 (= 14,2 „)	229 700 (= 15,8 „)
c	Elektrolyse	195 100 (= 15,2 „)	224 300 (= 15,4 „)
d	Nebenprodukt-Wasserstoff	11 500 (= 0,9 „)	12 600 (= 0,9 „)
Zusammen		1 284 900 (= 100 Proz.)	1 457 000 (= 100 Proz.)

Die Weltproduktion an Stickstoff hat nach *Pollitt*, wenn wir Guano (1928 und 1929 je 15 300 t N) unberücksichtigt lassen, 1903: 345 600, 1905: 407 900, 1910: 598 800, 1912: 689 300, 1917: 999 400, 1918: 1 057 300, 1921: 727 300, 1925: 1 381 300 und 1927: 1 437 600 metr. t N betragen. Für 1928 und 1929 ergibt sich folgendes Bild (in metr. t N):

Jahr	Ammoniak-synthese	Chile-salpeter	Kokerei und Gasanstalten	Kalk-stickstoff	Lichtbogen-verfahren	Bengal-salpeter	Insgesamt
1928	776 900 (= 40,2 Proz.)	490 500 (= 25,4 Proz.)	421 800 (= 21,83 Proz.)	216 200 (= 11,2 Proz.)	26 100 (= 1,324 Proz.)	900 (= 0,046 Proz.)	1 932 400 (= 100 Proz.)
1929	1 121 800 (= 47,79 Proz.)	513 000 (= 21,9 Proz.)	440 500 (= 18,762 Proz.)	254 100 (= 10,8 Proz.)	16 800 (= 0,71 Proz.)	900 (= 0,038 Proz.)	2 347 100 (= 100 Proz.)

Die deutsche Erzeugung an Salpetersäure hat 1929<sup>1</sup> etwa 85 000 t erreicht. Nach der amtlichen Ausfuhrstatistik berechnet sich der Stickstoffinhalt der deutschen Exporte für 1929 zu rd. 280 000 t N und für 1930 (1931) zu je etwa 190 000 t N. Die deutsche Landwirtschaft hat 1929/30 einschließlich Chile-salpeter 415 000 t N und 1930/1931 357 000 t N aufgenommen. Unter Berücksichtigung des sonst im Inland verbrauchten Industriestickstoffs und eines angemessenen Zuschlags für unverkaufte Lagerbestände kann man die gesamte deutsche Stickstoffherzeugung für 1929/30 (1930/31) auf überschläg-lich 700 000 (550 000) t N schätzen<sup>2</sup>, was ungefähr 61,9 (um 47) Proz. der vorhandenen Kapazität bedeuten würde. Es ist nicht überraschend und spricht für die Richtigkeit unserer Rechnung, daß sich als Weltdurchschnitt für 1929/30 bzw. 1930/31 rd. 69,6 bzw. 42,4 Proz. ergeben, wenn wir die oben ermittelten Werte für die Kapazität (= 3 164 520 bzw. 3 992 215 t N) mit den-

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 549.

<sup>2</sup> Gemäß Frankfurt. Ztg. hat der Gesamtabsatz des *Stickstoff-Syndikats* 1928/29: 663 000 t N (davon 70 Proz. IG) betragen; vgl. Abschnitt II 2 a; Metallbörse 1932, S. 645.

jenigen Produktionsmengen (= 2 203 540 bzw. 1 694 288 t N) vergleichen, welche die *British Sulphate of Ammonia Federation* festgestellt hat<sup>1</sup> (s. S. 186).

Nach Angaben der Monographie „Die chemische Industrie“<sup>2</sup>, welche der internationalen Wirtschaftskonferenz des Völkerbundes vorgelegt wurde, hat sich die deutsche Stickstoffproduktion 1913 auf 1 210 000 t, 1924 auf 3 600 000 und 1925 auf 4 500 000 t N belaufen. Der Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“<sup>3</sup> führt für 1927/28: 7 300 000 t und für 1928/29: 8 200 000 t N als Produktion, an der die Kokereien sowie Gasanstalten mit 100 000 und die Kalkstickstoffbetriebe mit 90 000 Jahrestonnen N beteiligt sind. — Nach *Matignon*<sup>4</sup> hat die Welterzeugung u. a. 1,9 Mill. t Nebenprodukt-Ammonsulfat, 4 850 000 t N in Form von synthetischem Sulfat und 1,155 Mill. t Kalkstickstoff betragen. An Chilesalpeter sind 3,22 Mill. t gewonnen worden.

Die *British Sulphate of Ammonia Federation*<sup>5</sup> hat u. a. nachstehende Zahlen (in metr. t N und Düngerjahren) veröffentlicht (Produktion 1923/24: 1 057 500, 1924/25: 1 154 300; Verbrauch: 1923/24: 1 059 000, 1924/25: 1 149 800):

	1928/29	1929/30	1930/31
<b>A. Produktion:</b>			
Ammonsulfat als Nebenprodukt . . . . .	376 000	424 440	359 594
Synthetisches Ammonsulfat . . . . .	485 000	442 100	349 087
Zusammen	861 000	866 540	708 681
Kalkstickstoff <sup>6</sup> . . . . .	210 000	263 800	200 932
Kalksalpeter . . . . .	136 000	130 500	110 585
Anderer Formen des synthetischen N <sup>7</sup> . . . . .	365 000	427 300	393 150
„ „ „ Nebenprodukten-N <sup>7</sup> . . . . .	51 000	51 400	30 940
Chilesalpeter . . . . .	490 000	464 000	250 000
Zusammen	1 252 000	1 337 000	985 607
Gesamterzeugung . . . . .	2 113 000	2 203 540	1 694 288
<b>B. Verbrauch:</b>			
Industriell gewonnene N-Verbindungen . . . . .	1 452 630	1 586 904	1 377 005
Chilesalpeter . . . . .	419 450	363 893	244 305
Gesamtverbrauch . . . . .	1 872 080	1 950 797	1 621 305
Davon landwirtschaftlicher Verbrauch . . . . .	1 684 000	1 750 000	1 455 000

Die Stickstoffherzeugung hat zwischen 1923/24 und 1929/30 um ungefähr 108 Proz. zugenommen, obgleich sich der Gesamtverbrauch nur um etwa

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 380; Chem. Ind. 1932, S. 172/173; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1932, S. 40.

<sup>2</sup> Berlin 1926, S. 23.

<sup>3</sup> Berlin 1930, S. 157.

<sup>4</sup> Chim. et Ind. 1931, S. 255.

<sup>5</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1931, S. 380; Chem. Ind. 1932, S. 172—173.

<sup>6</sup> Der in Japan gewonnene Kalkstickstoff, aus dem Ammonsulfat hergestellt wurde, ist unter „synthet. Ammonsulfat“ geführt.

<sup>7</sup> Einschließlich Stickstoffverbindungen für technische Zwecke und N in Mischdüngern.

84,2 Proz. steigerte<sup>1</sup>. Dieses Mißverhältnis findet einen weiteren Ausdruck im beträchtlichen Anwachsen der Lagerbestände. *Oster*<sup>2</sup> hat angegeben, daß sich die Absatzzunahmen gegenüber dem jeweiligen Vorjahr 1925/26 auf 6 Proz., 1926/27 auf 7,5 Proz., 1927/28 auf 23 Proz., 1928/29 auf 17 Proz. und 1929/30 auf 3 Proz. belaufen haben; während zu Beginn des Düngersjahres 1928/29 noch 25 Proz. der vorjährigen Erzeugung lagerten, waren es am 1. Juli 1929 rd. 29 Proz. und am 1. Juni 1930 sogar 38 Proz. Auf die Abschnitte II 2 a und II 2 k sei verwiesen.

Im Düngersjahr 1929/30 (1928/29) wurden in metr. t N verbraucht (*British Sulphate of Ammonia Federation*):

Länder	Ammon- sulfat	Chile- salpeter	Kalkstick- stoff und Ammophos	Andere synth. Stickstoff- dünger	Ammoniak für industrielle Zwecke	Insgesamt
1. Skandinavien, Rußland, Balt. Staaten, Deutsch- land, Großbritannien, Holland, Schweiz, Öster- reich, Ungarn, Rumänien, Jugoslawien, Bulgarien	353 130 (346 180)	155 950 (167 780)	160 180 (160 240)	281 470 (263 610)	90 000 (82 430)	1 040 730 (1 020 240)
2. Spanien, Portugal, Azo- ren, Madeira, Italien, Ägypten u. a. Mittelmeer- länder	87 090 (77 170)	65 070 (61 430)	17 040 (13 460)	27 920 (19 920)	3 000 (3 200)	200 120 (175 180)
3. Brit.-Indien, Ceylon, Phi- lippinen, Holl.-Ostindien, Siam, Borneo, Japan, Korea, China	212 480 (195 980)	8 550 (16 860)	30 050 (19 380)	6 900 (7 000)	4 400 (5 680)	262 380 (244 900)
4. Afrika [ohne Ägypten] u. benachbarte Inseln	3 460 (3 000)	5 540 (3 830)	100 —	210 (440)	270 (270)	9 580 (7 540)
5. Ver. Staaten, Canada, Zentral- u. Südamerika, Westindien, Kuba, Pu- erto-Rico, Hawaii	118 600 (100 600)	125 190 (167 920)	36 700 (24 000)	58 190 (58 970)	96 300 (65 300)	434 980 (417 190)
6. Australien, Ozeanien . .	7 440 (4 730)	2 090 (1 630)	— —	300 (270)	1 100 (400)	10 930 (7 030)
Zusammen	782 200 (727 660)	362 390 (419 450)	244 070 (217 480)	374 990 (350 210)	195 070 (157 280)	1 958 720 (1 872 080)

Der Prozentsatz der unbeschäftigten Kapazitäten ist bei den ammoniak-synthetischen Prozessen am größten. Beim Kalkstickstoff fällt der Vergleich der Leistungsfähigkeit und der wirklichen Produktion zu ungünstig aus, weil wir das Werk Muscle Shoals, das praktisch nie in Betrieb war, mitberücksichtigen müssen.

<sup>1</sup> Die Zunahme des landwirtschaftlichen Verbrauchs ist 87,4 Proz.; auf die Einbeziehung des Jahres 1930/31 in die Vergleichsrechnung glaubte ich (*Waeser*) verzichten zu sollen, weil dieses allzusehr unter der Rückwirkung der Weltkrise steht.

<sup>2</sup> Niederschrift der 79. Sitzung über allem. Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium, 7. Nov. 1930, S. 11.

Die arbeitsfähige Weltkapazität schätze ich (*Waeser*) für 1930/31 auf etwa 3,48 Mill. metr. t N; der Weltstickstoffverbrauch 1930/31 war ungefähr 1,621 und die Produktion 1,6 Mill. t N. Alles in allem ergibt sich also rein rechnerisch aus den Absatzziffern, daß im Durchschnitt des Düngerjahres 1930/31 nur ungefähr 46 Proz. der vorhandenen Kapazitäten<sup>1</sup> ausgenutzt sein dürften. Die tatsächliche Belastung war vermutlich niedriger (etwa 44 Proz.), da sich die Lagerbestände am Schluß des Düngerjahres doch verkleinert haben dürften. Die chilenischen Vorräte hatten sich zwischen Ende 1929 und Ende 1931 stark vermehrt<sup>2</sup>, und auch diejenigen an industriell gewonnenen Stickstoffverbindungen sind nach *Aikman*<sup>3</sup> Anfang 1931 (580000 t N) noch um 130000 t größer gewesen als zur gleichen Zeit des Vorjahres. Berücksichtigen wir alle diese Momente, dann errechnet sich, in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit, eine durchschnittliche Belastungsquote von ungefähr 44 Proz. (s. S. 183).

Eine internationale Verständigung (Abschnitt II, 2 k) scheint unter solchen Verhältnissen an sich geboten, und man wird Neubaupläne selbst unter dem Gesichtspunkt, daß internationale Verständigungen, dem Kleinproduzenten einen gewissen Schutz gewährleisten, sehr, sehr ernsthaft zu prüfen haben, ehe man sich verantwortungsbewußt zu ihrer Verwirklichung entschließt. Ich (*Waeser*) möchte hierzu ferner, ohne mich damit identifizieren zu wollen, auf kritische Ausführungen eines nationalökonomischen Nichttechnikers, *Jul. Hirsch*<sup>4</sup>, verweisen.

<sup>1</sup> Vgl. die Notizen über die *Leunawerke* in News Edit. von Ind. Engng. Chem. 1930, Nr. 21 auf S. 7.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1—2; *Annuaire Lambert*; Chem.-Ztg. 1932, S. 379.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 200.

<sup>4</sup> Die Weltwirtschaftskrise, Berlin 1931, S. 21—22.

### III. Die technisch wichtigsten Verfahren der Stickstoffindustrie.

#### 1. Kurzer Überblick über die Methoden der Nebenproduktindustrie.

Der Raum verbietet, auf die in Frage kommenden Verfahren und Arbeiten anders als in großen Zügen einzugehen. Auf das umfassende „Handbuch der Kokerei“ von *Glund* (1928), das Fortschrittsbändchen „Kokereiwesen“ von *Hock* (1930) und die Abschnitte I sowie II 2 f/g sei dabei ausdrücklich Bezug genommen<sup>1</sup>.

Der Koks interessiert die Stickstoffindustrie vornehmlich wegen seiner Verwendung im Carbid- bzw. Kalkstickstoffbetrieb und im Generator. In allen diesen Fällen ist gute Reaktionsfähigkeit, leichte Verbrennlichkeit und geeignete Stückgröße von Bedeutung<sup>2</sup>. Bei Einsatz in den Carbidofen ist wesentlich, ein asche-, schwefel- und phosphorarmes Material zu haben. Im Wassergas- und im gewöhnlichen Generator führt kleinstückiger Koks zur Entstehung einer örtlich scharfbegrenzten, heißeren Verbrennungszone sowie gleichmäßiger zusammengesetzter, besserer Gase.

Von 1,2 Proz. N, die durchschnittlich in der Kokskohle enthalten sind, bleiben 60 Proz im Koks, 20 Proz. gehen als  $\text{NH}_3$  und 20 Proz. als N in das Gas über. Der Ammoniakgehalt des rohen Koksofengases liegt bei etwa 8 bis 12 g/cbm. Eine ganze Reihe von Erfindern hat sich die Aufgabe gestellt, das Ammoniak ausbringen durch Verwendung von Schutzgasen, Wasserdampf, Kalk, Salzen usw. zu verbessern, ohne daß diese Vorschläge bisher besondere Bedeutung erlangt hätten. Prinzipiell lassen sich drei Methoden unterscheiden, um das gekühlte, entteerte Gas von seinem Ammoniakgehalt zu befreien. Beim alten indirekten Verfahren wird zunächst Gaswasser gewonnen, das dann für sich abgetrieben wird, beim direkten leitet man das gesamte Gas nach heißer Teerscheidung durch das Schwefelsäurebad, beim halbdirekten (*Koppers* um 1906) endlich führt man die Abscheidung des Teers sowie der fixen Ammoniumsalze bei niedriger Temperatur durch, ehe man die wieder über den Taupunkt erwärmten Gase in des Schwefelsäuresättiger eintreten läßt, und destilliert das ammonsalzhaltige Kondensat für sich unter Zusatz von Kalkmilch. Das indirekte Verfahren, welches die Fig. 26 (nach *Koppers*<sup>4</sup>) im Schema zeigt, zeichnet sich durch Sicherheit und Unabhängigkeit des Betriebes sowie durch Bildung von sauberem, gut verkaufsfähigem Sulfat aus; Dampf- bzw

<sup>1</sup> Vgl. ferner *Bertelsmann* u. *Schuster*, „Ammoniak“ in *Ullmanns Enzyklopädie* 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 349, „Ammoniumverbindungen“, ebenda S. 427, „Kokerei“ ebenda Bd. VI (1930), S. 671, bzw. „Leuchtgas“, ebenda Bd. VII (1931), S. 314; *Bertelsmann* u. *Schuster*, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe, Berlin 1930; *Roelen*, Brennstoff-Chem. 12, 111; *Kilbinger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung usw Bd. II (Berlin 1931), S. 412ff.

<sup>2</sup> *Häusser* u. *Besthorn*, Bericht Nr. 22 des Kokerei-Ausschusses des Ver. Dtschl Eisenhüttenleute; Berichte der *Ges. f. Kohlentechnik* 1925, Heft 6, S. 345ff.; 1926, Heft 7, S. 457ff.; *Hollings* u. *Siderfin*, Gas J. 1927, S. 598; *Brender à Brandis* u. *Le Nobel*, H. Gas 1927, S. 154; *Drakeley* u. *Wilkins*, Chem. and Ind. 1931, T 331; *Riefjel*, Chim. et Ind. 1931, S. 280.

<sup>3</sup> *Koppers-Mitt.* 1921, Heft 6, S. 175ff.; *Ohnesorge*, ebenda 1923, Heft 1, S. 23ff 1924, Heft 1, S. 17ff.; 1925, Heft 4, S. 130ff., Stahl u. Eisen 1910, S. 113, und Brennstoff-Chem. 1923, S. 118ff.; *Koppers-Mitt.* 1928, Heft 1, S. 1ff.; *Holton*, Gas World 94, 62

<sup>4</sup> *Koppers-Mitt.* 1928, Heft 1, S. 4—5, 6—7.

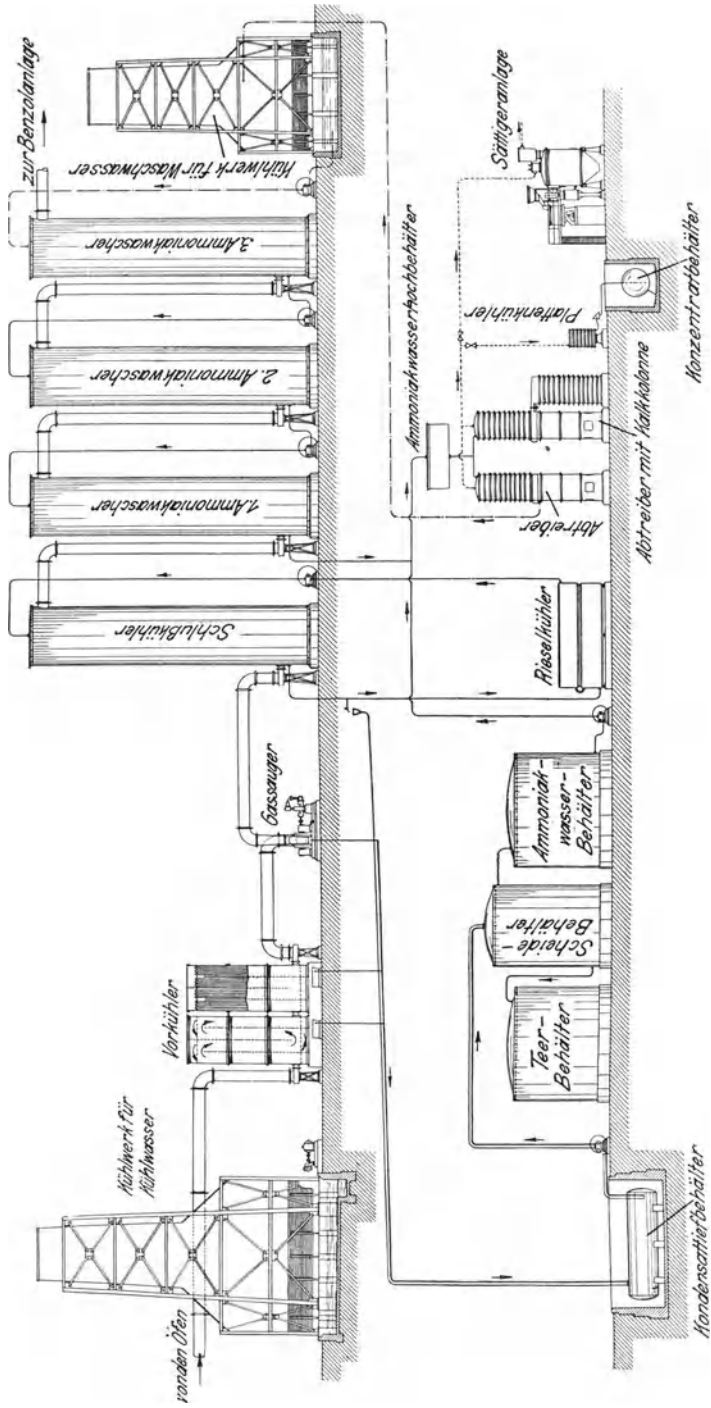


Fig. 26. Koppers-Schema des indirekten Verfahrens zur Gewinnung von Ammonsulfat aus Koksogefangas.



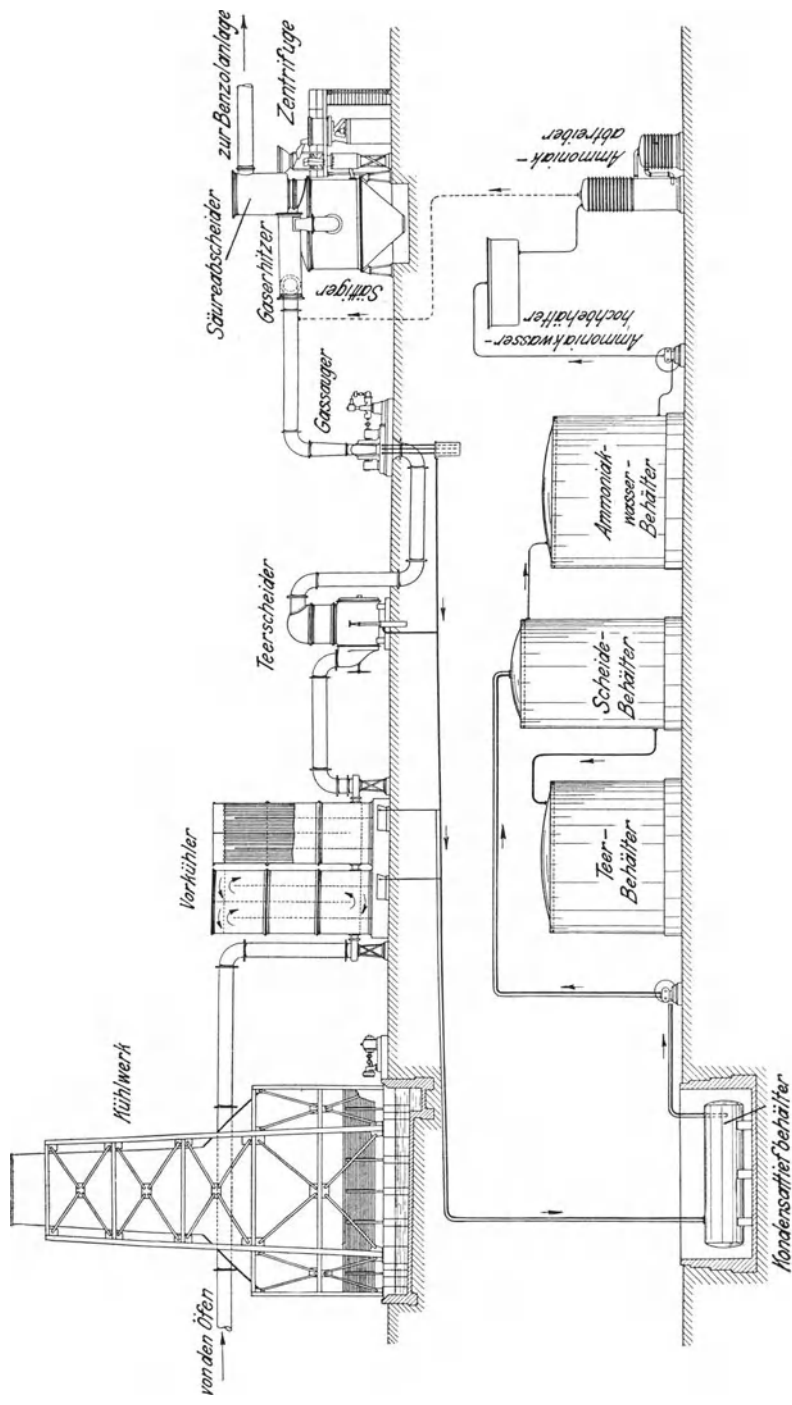


Fig. 27. Koppers-Schema des halbdirekten Verfahrens zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Koksofengas.

Kühlwasserverbrauch und Abwassermenge sind dagegen bei ihm am höchsten. Es erlaubt aber statt des Sulfats auch beliebige andere Ammoniumsalsze, Salpetersäure od. dgl. herzustellen. Das direkte Verfahren, das heute nur noch vereinzelte Anwendung findet, braucht wenig Dampf, spart Kühlwasser und Kalk, gibt jedoch durch Teer verunreinigtes Sulfat und sauren Teer. Das halbdirekte Verfahren (Fig. 27 nach *Koppers*<sup>1</sup>) steht in der Mitte. Verglichen mit dem indirekten System ist die Abwassermenge kleiner; der Verbrauch an Kalk ist ähnlich, der an Dampf niedriger; das Sulfat ist sauber und gut verkaufsfähig. Es geht so viel Wasserdampf mit in das Gas über, wie dem Partialdruck bei der Temperatur des Säurebades entspricht. Der Gassauger (Turbogebläse) wird meist durch eine Dampfturbine direkt angetrieben, deren Abdampf in die Ammoniakkolonne gelangt. Ein elektrisches Gebläse dient als Reserve. Die Sättigerkonstruktion ist in allen Fällen dieselbe. Die Gleichheit des

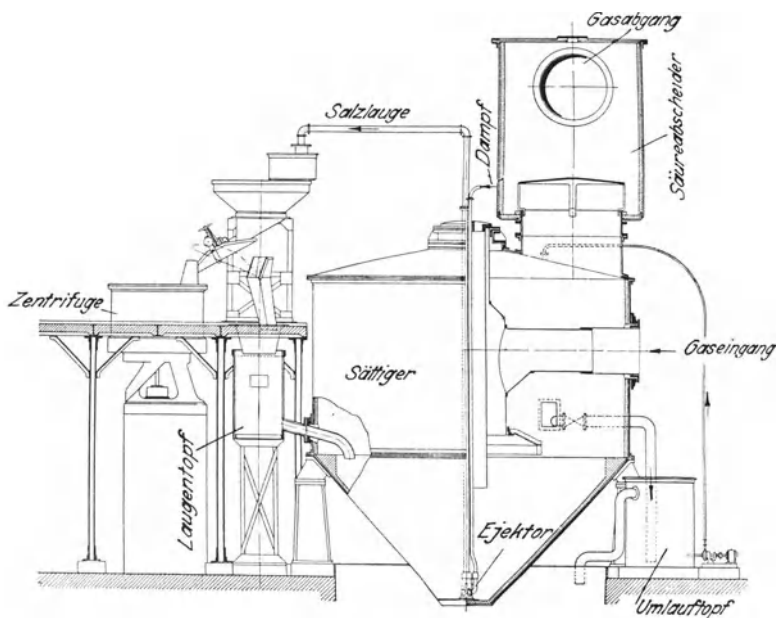


Fig. 28. Ammonsulfatsättiger, Bauart *Koppers*.

Arbeitsvorganges bedingt, daß sich die von zahlreichen Firmen erbauten Sättiger prinzipiell kaum voneinander unterscheiden. In der 1. Aufl. vorl. Werkes<sup>2</sup> ist ein *Bamag*-Sättiger wiedergegeben, während hier<sup>3</sup> ein solcher, Bauart *Heinrich Koppers AG.* in Essen, dargestellt ist (Fig. 28), wie er besonders für das halbdirekte Verfahren Verwendung findet. Das seitlich in das Zentralrohr einströmende Gas wird durch besondere Vorrichtungen im Säurebad verteilt. Es tritt von der kuppelförmigen Decke des Sättigers in einen Säureabscheider und einen Schlußkühler (Außentemperatur) über. Die konischen Bäder selbst bestehen aus innen verbleiten Schmiedeeisengehäusen; ihr Durchmesser beträgt für Stundenleistungen von 1600 bis 45000 cbm Gas (= 160 bis 4300 Tagestonnen Trockenkohlendurchsatz der Anlage) 1,6 bis 5,25 m. Der Ejektor befördert das ausgefallene Salz von Zeit zu Zeit in eine Salzpflanze. Es wird in einer Zentrifuge trocken geschleudert und nach Bedarf gedarrt. Zur Abtrennung des sich im Laufe der Zeit auf dem Bade ansammelnden Teerschaums ist ein Umlauftopf mit -pumpe vorgesehen. Das Endgas hat gewöhnlich 2 bis 3 g  $\text{NH}_3$ /100 cbm.

<sup>1</sup> *Koppers-Mitt.* 1928, Heft 1, S. 4–5, 6–7.

<sup>2</sup> S. 317, Abb. 13.

<sup>3</sup> *Koppers-Mitt.* 1928, Heft 1, S. 7–8.

Als Beispiel eines Abtreibeapparates diene die in Fig. 29 gezeigte Apparatur der *Bamag-Mequin AG.*, Berlin<sup>1</sup>. Die Böden der übereinander angeordneten Zellen sind mit Überläufen und Zackentellern versehen. Das vorgewärmte Rohwasser fließt von oben nach unten dem Dampf entgegen. Das freie Ammoniak entweicht ohne weiteres; auch Schwefelammonium und Ammoncarbonat verflüchtigen sich. Die fixen Ammoniumsalze (Chlorid, Rhodanid, Thiosulfat usw.) werden durch Zusatz von etwas überschüssiger

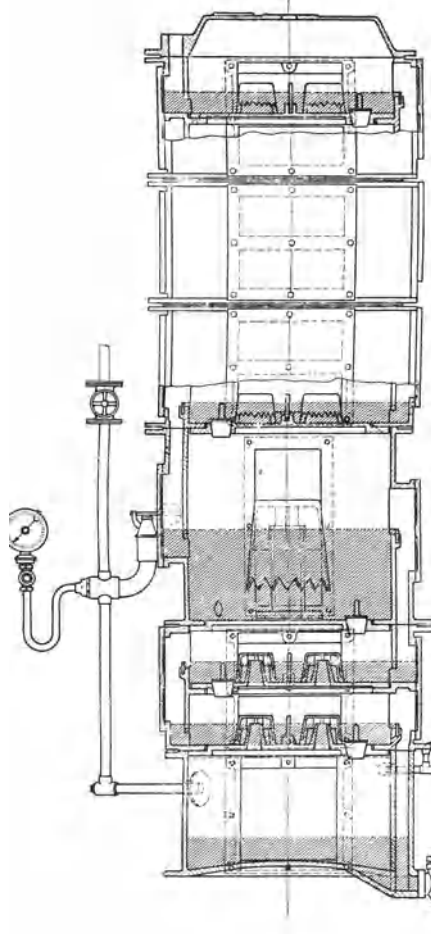


Fig. 29. Ammoniakabtreiber der *Bamag-Mequin AG.*

Kalkmilch in einer größeren Zelle des Abtreibers mit tiefer Tauchung zersetzt. Abdampf von 0,5 bis 1 atü genügt zum Betrieb des Apparates. Das Abwasser hat etwa 100° und nur noch 0,005 Proz.  $\text{NH}_3$ ; es gibt seine Wärme in einem Röhrenvorwärmer an das frische Gaswasser ab ( $t = 70$  bis 75°). Das Ammoniakgas entweicht, wasserdampfbeladen, mit einer Temperatur von etwa 90 bis 95°. Der größte Teil seines Wassergehalts wird ihm in einem Gußeisen-Rückflußkühler entzogen, der gewöhnlich als *Uhlmann*-Wärmeaustauscher ausgebildet ist und mit dem aus dem Vorwärmer ablaufenden frischen Gaswasser als Kühlmittel beschickt wird. Das im Kühler niedergeschlagene Kondensat kehrt in den Abtreiber zurück. Schlammige oder dickbreiige Flüssigkeiten sowie solche, die auskristallisierende oder krustenbildende Salze enthalten, müssen, wie noch erwähnt sei, in rotierenden Abtreibern verarbeitet werden, bei denen die Zwischenböden als mittels einer senkrechten Welle bewegliche Tassen ausgebildet sind. Die Zackenteller sind durch Glocken ersetzt, die feststehend mit dem Gußeisenmantel der Kolonne verbunden werden. Kratzer sorgen für die Reinhaltung der Innenteile.

Es mag hier gleich der Ort sein, um der Arbeit von *Terres* und *Schmidt*<sup>2</sup> zu gedenken, welche zeigen, daß sich zwischen 0° und 110° in Bädern mit 0 bis 18 Proz. freier Schwefelsäure reines Am-

monsulfat bildet. Der Siedepunkt der sulfatgesättigten Schwefelsäurelösung steigt mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt (0 bis 18 Proz.) von 105° auf 112°. Beim halbdirekten Verfahren muß dem Säurebade Hitze zugeführt werden, da die Reaktionswärme nicht genügt, um Wasserdampfkondensation zu verhüten. — *Ernst* und *Edwards* beschreiben in *Ind. Engng. Chem.* 1927, S. 768ff.<sup>3</sup>, eine ältere Form einer Ammonsulfatanlage mit

<sup>1</sup> Mitteilung der *Bamag-Mequin AG.*

<sup>2</sup> Gas- u. Wasserfach 1927, S. 725ff.; *Koppers-Mitt.* 1928, Heft 1, S. 5.

<sup>3</sup> S. auch *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York-London 1928, S. 101ff.

bleiausgeschlagenem Holzstäbiger und Absorptionsturm. Sie teilen eine thermochemische Bilanz mit, laut welcher die aus Ammoniakgas und  $60^\circ \text{Bé}$  (1,71)-Schwefelsäure im

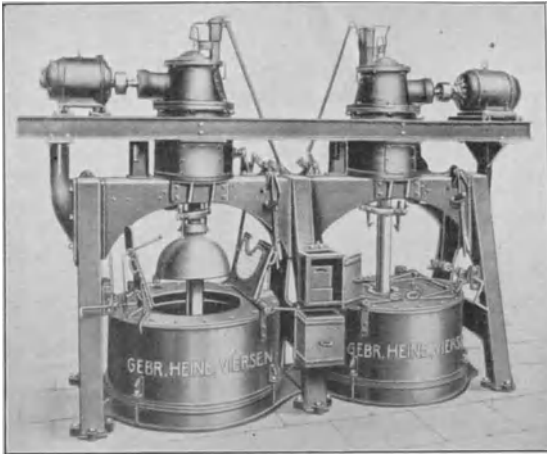


Fig. 30. Pendelzentrifugen von *Gebr. Heine*.

verdünntem  $\text{NH}_3$ -Gas, das noch 1 bis 4 Proz.  $\text{CO}_2$  enthält, 58000 bis 59000 cal)<sup>1</sup>. — Über ein halb direktes Verfahren berichtet *Holton* in *Gas World* **95**, 468.

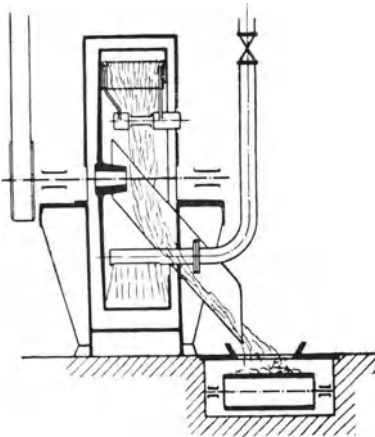


Fig. 31. Horizontalzentrifuge der *Haubold AG*.

Mittel kann man bei 1500 mm Trommeldurchmesser und 400 mm Tiefe mit 1750 kg/h rechnen. Als Baustoffe kommen vorwiegend homogen verbleites Eisen, Kupfer, sowie V2A-Metall in Frage; neuerdings verwendet man, um die Lebensdauer zu steigern, auch Einzelteile mit Gummiüberzügen.

<sup>1</sup> Vgl. die Daten von *Fauser* im Abschnitt III 7.

<sup>2</sup> Über Baustoffe dafür vgl. *Block*, *Chem. Apparatur* **17** u. **18**, *Korrosion und Metallschutz* **5**, 33; **6**, 17 ff.

7 proz. Bad entwickelte Wärme theoretisch ausreicht, um 111 Gallonen (= 420,1 l) Zusatzwasser je Tonne (2000 lbs = 907,18 kg) Ammonsulfat zu verdampfen. Sehr interessant sind die Messungsergebnisse, die *Roth* und *Zewner* in *Z. angew. Chem.* 1931, S. 559, veröffentlichten. Als Bildungswärme von 1 g-Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus  $\text{NH}_3$  und 100proz. Schwefelsäure finden sie 65400 cal. Bei Verwendung einer Badflüssigkeit mit 10 Proz. freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und luftverdünntem Ammoniakgas ergeben sich für den kontinuierlichen Sättigungsprozeß unter Zufuhr von etwa 95proz. Frischsäure 62000 bis 62100 kcal (469 kcal/l kg Sulfat) als Bildungswärme von 1 g-Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (bzw. mit

Die Ansichten über die beste Art der Zentrifugen<sup>2</sup> schwanken. Einheitliche Richtlinien dürften sich schon aus dem Grunde schwer geben lassen, weil das Ammonsulfat in verschiedener Krystallkörnigkeit anfällt. Wir nennen gewöhnliche Untenentleerungs- sowie Pendelzentrifugen der Firma *Gebr. Heine*, Viersen (Rhld.). Die Fig. 30 stellt letztere Form für Untenentleerung und oberen Antrieb durch Transmission oder normalen Motor dar. Die Fig. 31 zeigt halbautomatisch bzw. intermittierend arbeitende Großleistungszentrifugen horizontaler Bauart der *C. G. Haubold AG.*, Chemnitz. Die Füllung erfolgt mittels Rohr, bei dickeren Breien auch durch Schnecke. Bei halber Geschwindigkeit der Schleuder fällt das Gut in die Trommel, die dann auf volle Drehzahl gebracht wird. Das entfeuchtete Salz wird durch einen Löffelschaber von der gelochten Trommelwand abgenommen; es gelangt dann in eine geräumige Auffangrinne und rutscht auf dieser nach außen. Der Antrieb erfolgt durch Fest- und Losscheibe. Leistungsangaben sind natürlich bei der Verschiedenheit des Schleudergutes unsicher; im

Auf die Trocknung<sup>1</sup> des Ammonsulfats einzugehen erübrigt sich, da sie Besonderheiten nicht bietet und man sich in vielen Fällen mit dem Abschleudern begnügt. In erster Linie dürften Trommeltrockner in Gebrauch sein. Die Fig. 32 veranschaulicht beispielsweise den Temperaturverlauf in einer direkt beheizten Rieseltrommel der *Benno Schilde AG.*, Hersfeld (Hessen-Nassau), bei der sich die mit etwa 500° eintretenden Heizgase und das Salz im Gleichstrom zueinander bewegen. Im ersten Teil der Trommel kommen daher die heißesten Gase mit dem feuchtesten Gut in Berührung; es findet hier eine lebhaftere Verdampfung der anhaftenden Feuchtigkeit statt, und die Temperatur sinkt rasch. Das Sulfat beginnt bereits gegen 100° Ammoniak abzuspalten, indem Ammonbisulfat entsteht, das bei 147° schmilzt und bei etwa 300° ganz in seine Komponenten zerfallen ist. Es empfiehlt sich also unter Umständen, automatische Temperaturregler anzuordnen. Die Wirkungsweise eines solchen, wie er z. B. von der *Steinle & Hartung G. m. b. H.*, Quedlinburg, gebaut wird, beruht auf Ausdehnung von Quecksilber in einem Tauchkörper, die mittels eines Hilfsantriebs oder elektromagnetisch auf eine Regulierwelle übertragen wird. — *Hock*<sup>2</sup> beschreibt „*Torkret*“-Trockner, die u. a. bei den *Ver-einigten Stahlwerken, Kokerei Hörde*, Verwendung finden.

Das Kokerei-Ammonsulfat ist in manchen Fällen durch organische bzw. teerige Verbindungen, in manchen anderen durch Eisensalze od. dgl. verunreinigt<sup>3</sup>. Diese Mißfärbungen treten weniger leicht auf, wenn man Teer und Phenole möglichst vollkommen entfernt und auf die Qualität der Säure achtet. Während man früher ein Salz mit 0,4 Proz. freier Säure erzeugte, das schlecht streufähig war, beim Lagern äußerst harte Klumpen bildete und die Säcke zerstörte, legt man jetzt Gewicht auf neutrales Salz (durchschnittlich 0,02 Proz. freie Säure). Da es unwirtschaftlich sein würde, im Sättiger selbst alkalisch zu arbeiten, stumpft man die freie Säure des Salzes nachträglich ab<sup>4</sup>. Wirkungsvoll, aber vielleicht etwas umständlich, ist die Durchgasung des fertigen Sulfats mit Ammoniak in einer an den Trockenofen angeschlossenen Kühltrommel, einer gasdichten Zentrifuge, einer Staubkammer oder Mühle. Von allen Vorschlägen — Behandeln mit Natronlauge, Sodalösung, Ammoncarbonat, Kreide usw. — halte ich (*Waeser*) den Zusatz von sulfatgesättigtem Ammoniakwasser in der Zentrifuge nach dem Decken mit reiner Sulfatlösung für am zweckmäßigsten und wirtschaftlichsten. Das aus Gips gewonnene Ammonsulfat ist selbstverständlich von vornherein neutral. Wie die von *Glud* und *Ritter*<sup>5</sup> veröffentlichten Mikrophotographien (Fig. 33/34) erkennen lassen, ist dieses synthetische Sulfat dicktafelig grob<sup>6</sup>, die Kokereiware dagegen nadeliger und feiner. *Glud* und *Ritter* zeigen, daß die erstere Form durch Vakuumverdampfung nicht zu saurer Lösungen unter starker Bewegung in glatt-verbleiten Gefäßen leicht zu erhalten ist. In Fortsetzung dieser Untersuchung beweisen dann *Glud*, *Klempt* und *Ritter*<sup>7</sup>, daß das in

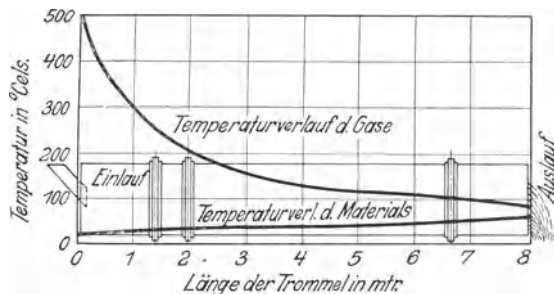


Fig. 32. Trommeltrockner der *Benno Schilde AG.*

<sup>1</sup> *Thau*, Gas- u. Wasserfach 1925, S. 826.  
<sup>2</sup> Kokereiwesen, Dresden-Leipzig 1930, S. 112.  
<sup>3</sup> *Weindel*, Brennstoff-Chem. 1927, S. 104; *Thau*, Gas- u. Wasserfach 1925, S. 424; *Schramm*, Brennstoff-Chem. 1928, S. 46.  
<sup>4</sup> *Batemann*, Gas World 1926, S. 280; *Thau*, Gas- u. Wasserfach 1926, S. 832.  
<sup>5</sup> Berichte Ges. f. Kohlentechnik III, Heft 2, S. 208—209.  
<sup>6</sup> *Rötger* in *Honcamp*s Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 464.  
<sup>7</sup> Berichte Ges. f. Kohlentechnik III (1931), Heft 4, S. 371—384.  
*Waeser*, Luftstickstoff-Industrie. 2. Aufl.

den Sättigerlaugen der Kokereien gelöste Eisen für die Entstehung der langgestreckten Krystalle verantwortlich zu machen ist. Sie geben ein Verfahren an — Versuchsanlage *Zeche Kaiserstuhl II* —, um die Sättigerlaugen nach dem Ammoniakalischmachen durch Luftoxydation oder durch den im Rohgase enthaltenen  $H_2S$  im Betrieb von Eisen zu befreien. Die Aufgabe kann heute sowohl in Verbindung mit dem direkten, als auch mit dem indirekten oder halbdirekten Verfahren als gelöst gelten, aber die Praxis ließ inzwischen ihre Forderung, Kokereisulfat in der gleichen Struktur wie Ammonsulfat aus Gips herzustellen, fallen. Wichtiger ist heute, eine möglichst grob-kristallisierte Ware zu erzielen, welche sich besser schleudern oder decken läßt, weniger klumpt und griffiger bzw. leichter streubar bleibt. In dieser Beziehung muß eine Reihe von Gesichtspunkten beachtet werden, von denen wir in erster Linie die niedrige Temperatur der nur schwach-sauren, aber durch Lufteinleiten starkbewegten Sättigerlauge, die Verwendung schlammfreier Säure, die an Eisensalzen arm ist, sowie die Benutzung von Großraumsättigern mit tunlichst glattflächigen Bleiwänden nennen. Die deutschen Syndikatstypen 1931/32 — I: grob-

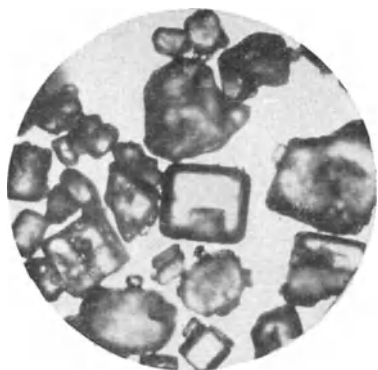


Fig. 33.

Mikrophographien von Ammonsulfatkrystallen nach *Glud - Ritter* (33 = Gips-, 34 = Kokerei-Ammonsulfat).



Fig. 34.

körnig mit ungefähr 21 Proz. N, II: mittel- bis feinkörnig mit ungefähr 20,8 Proz. N — unterschieden sich hinsichtlich ihres Krystallgefüges in ähnlicher Weise. Auch das trockene, säurefreie, grob-kristalline Sulfat der *South Metropolitan Gas Co.*, London, ist sehr hochgrädig (garantierter Gehalt 25,71 Proz.  $NH_3 = 21,17$  Proz. N; E. P. 156963, 170613, 176977, 177726; A. P. 1360785, 1467193; F. P. 530876). Über das französische Sulfat „extra trocken Spezial“ mit 21 Proz. N und 0,02—0,03 Proz. Säure vgl. Abschnitt II 4.

Kokereien mit Anlagen nach dem direkten Verfahren können lediglich Ammonsulfat fabrizieren. Für die übrigen kann es sich empfehlen, höherprozentige Ammoniakwasser, Salmiakgeist oder flüssiges (wasserfreies) Ammoniak herzustellen. Kleine oder mittlere Gaswerke<sup>1</sup> beschränken sich öfters darauf, das aus dem Rückflußkühler der Abtreibeapparatur entweichende Ammoniak in gußeisernen Zellenkühlern zu 15- bis 18proz. Ammoniakwasser zu verdichten. Vorteilhafter ist es, das Rohwasser zunächst durch Erwärmen in einem Zersetzer auf 90 bis 93° (Vorwärmung bis 70 oder 75°) von der Hälfte der Kohlensäure und einem Teil des Schwefelwasserstoffs zu befreien und dann erst dem Abtreiber zuzuführen, um unter wesentlicher Kalkersparnis (*Bamag*-Verfahren) in ähnlicher Weise wie oben verdichtetes Ammoniakwasser mit 22 bis 26 Proz.  $NH_3$  zu gewinnen. Soll Salmiakgeist (meist 25proz.) erzielt werden, dann ist dabei die Kalkmilchzufuhr (Rührwerk) so zu bemessen, daß nicht nur sämtliches Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, sondern auch die Restgehalte an  $CO_2$  und  $H_2S$  quantitativ gebunden werden.

<sup>1</sup> Mitteilungen der *Bamag-Mequin AG.*

Das Ammoniakgas wird kräftig gekühlt, in einer Waschorlage gewaschen, in Koks- oder Holzkohlefiltern gereinigt und durch Behandlung mit Öl sowie mit Natronlauge von den letzten Spuren organischer Bestandteile bzw. Schwefelwasserstoff befreit. Je nach Leistung und gewünschter Reinheit wird das Ammoniakgas periodisch oder kontinuierlich in Absorptionsgefäßen oder Kondensatoren unter Kühlung mit destilliertem oder möglichst reinem Gebrauchswasser in Berührung gebracht. Zwecks Erzeugung von flüssigem Ammoniak wird das reine, scharf getrocknete Ammoniakgas vor der Kompression in einem Gasometer (Ölabschluß) gesammelt. Ammoniakwasser, Salmiakgeist und flüssiges (wasserfreies) Ammoniak aus synthetischem  $\text{NH}_3$  haben den vorstehend beschriebenen Methoden in vielen Ländern jede Bedeutung genommen.

Wir müssen uns des weiteren kurz mit der Frage der Entphenolung<sup>1</sup> beschäftigen. Die Häufung von Gaswasserverarbeitungsanlagen in einem Revier hat die Schäden durch phenolhaltige Abwässer offenbart, welche das Wachstum der Pflanzenwelt stören, die biologische Selbstreinigung stark hemmen und die Fischerei in den betroffenen Wasserläufen schwer schädigen. Der Entphenolung können sowohl die rohen Gaswässer (meistens), als auch die Destillationsabwässer (selten) unterworfen werden. Die *Bamaq-Mequin AG.*, der ich (*Waeser*) hier folge, gibt an, daß ihre Anlagen noch wirtschaftlich arbeiten, wenn in 24 Stunden mindestens 100 cbm Wasser mit nicht unter 2 g Phenol/Liter verarbeitet werden. Das phenolhaltige, rohe Ammoniakwasser (Gaswasser) wird zunächst in einem Klärbehälter mittels Benzol (*a*) entteert, nun in einem Röhrenkühler oder -vorwärmer auf 50 bis 55° gebracht und schließlich in einem Gegenstromwäscher mit Benzol (*b*) gewaschen. Das phenolhaltige Benzol (*b*) fließt über einen Scheidebehälter dem Natronlaugewäscher zu, in welchem das Phenol als Natriumphenolat gebunden wird. Die Lösung des letzteren passiert abermals einen Abscheider und sammelt sich als Fertigprodukt in Vorratskesseln. Das entphenolte Benzol (*b*) gelangt über einen Scheidetopf in den Kreislauf zurück. Das teerangereicherte Benzol (*a*) wird zur Reinigung destilliert. Das Waschbenzol (*b*) nimmt außer Phenol auch  $\text{H}_2\text{S}$  auf; beträgt der Gehalt mehr als 1,5 g  $\text{H}_2\text{S}$ /l Gaswasser, dann stört er bei der späteren Verarbeitung der Phenolatlauge. In diesem Fall entschweifelt man das Waschbenzol (*b*) in einem mehrstufigen Behälter mittels Natronlauge, die oben eintritt, während das Benzol (*b*) unten zugeführt wird. Das von der Lauge anfänglich mit aufgenommene Phenol wird auf dem Wege durch die Apparatur durch den  $\text{H}_2\text{S}$  ausgetrieben. *Hock* erwähnt, daß das Verfahren im Prinzip von *Raschig* sowie *Pott-Hilgenstock* stammt; er nennt als Erbauer entsprechender Anlagen im Ruhrrevier außer der *Bamaq-Mequin AG.* die Firmen *Still*, *Koppers* sowie *Walter Feld & Co.* Nach *Raschig*<sup>2</sup> handelt es sich im ganzen um 27000 t Phenol im Jahr, von denen nach *Hoening*<sup>3</sup> etwa 5000 bis 6000 t gewonnen werden. Auf die in den Berichten der *Ges. f. Kohlentechnik* I, S. 161, und III, S. 202, veröffentlichten Arbeiten von *Gluud*, *Schönfelder*, *Klempt* und *Ritter* sei verwiesen.

Einen kleinen Überblick über einige Veröffentlichungen<sup>4</sup> der letzten Jahre bietet nachfolgende Zusammenstellung:

- a) Gaswasser-(Ammoniakwasser-)Gewinnung und Destillation: *DRP.*  
 300530, 330080, 335552, 337430, 350568, 351633, 352432, 352776, 353499,  
 360283, 370221, 373284, 375178, 375309, 388381, 399900, 402182, 418623,  
 420498, 420627, 426863, 444013, 462186, 469003, 471332, 479002, 479693,  
 491297, 521361 — *E. P.* 147736, 153177, 161244, 165833, 167540, 182803,  
 217611, 230705, 239934, 272641, 272970, 281288, 292830 — *F. P.* 523200,  
 663104, 682838 — *A. P.* 1356885, 1366111, 1375475/8, 1375483/5, 1455299,  
 1457877, 1487768, 1600228, 1625807, 1673374, 1696224, 1747616, 1781987,  
 1826561 — *Russ. P.* 3856, 12159, 20648 — *Oe. P.* 83246. — *Ung. P.* 88645.

<sup>1</sup> Eine gute Übersicht findet sich bei *Hock*, Kokereiwesen, Dresden-Leipzig 1930, S. 113—118; s. auch *Hollen*, Gas World **95**, 468.

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. 1927, S. 897.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 1929, S. 325.

<sup>4</sup> Vgl. auch Abschnitt III 31.

- b) Gaswasser (Ammoniakwasser), allgemeine Arbeiten: Z. angew. Chem. **34**, 95 — Chem. Age **4**, 150, 358; **22**, 573 — Gas World **74**, 37; **75**, 167; **77**, 88 — Pharmaceutic. J. **107**, 10 — Chem. metallurg. Engin. **23**, 120; **25**, 1062; **32**, 443, 506, 704 — Glückauf **59**, 69 — Gas- u. Wasserfach **64**, 102, 786; **65**, 128; **66**, 97; **70**, 842; **73**, 767; **74**, 318 — Metallbörse **13**, 68, 116, 164 — J. Gasbeleuchtg. **63**, 693 — Ind. Engin. Chem. **13**, 735; **18**, 744 — Rev. Prod. Chim. **24**, 397 — Gas J. **155**, 161; **159**, 89, 150; **161**, 331; **162**, 219; **176**, 391; **187**, 245 — Chem. Trade J. **77**, 36 — Chem. and Ind. **44**, 835 — Chem. Apparatur **9**, 77, 1161; **13**, 17 — J. Soc. chem. Ind. **41**, T 229 — Het Gas **42**, 293; **49**, 364 — Apparatebau **37**, 171 — J. russ. phys.-chem. Ges. **54**, 335 — Z. kompr. flüss. Gase **25**, 82 — Wass. u. Gas **14**, 753 — J. chem. Ind. (russ.) **5**, 992 — Gas Age-Rec. **63**, 823 — Ukrain. chem. J. **5**, Techn. Teil, S. 193. — Chem. Ztg. 1932, S. 7 bis 8, 177, und Angew. Chem. 1932, S. 268 (*Thau*).
- c) Entphenolung usw.: *DRP.* 333703, 397466, 399676, 481306, 504337, 506021, 509154, 517000/1, 541148, 544589 — *F. P.* 667122, 676871, 683793, 684796, 687275, 696837, 698390, 703721 — *E. P.* 200070, 260686, 305494, 305657, 326112, 344282, 345579, 348100, 353625 — *A. P.* 1473750, 1696224, 1823364, 1831968 — Metallbörse **14**, 44 — Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. Monatsbull. **7**, 75 — Ind. Engin. Chem. **19**, 168 — Proc. Int. Conf. bitum. Coal 1928 II, S. 726 — Gas J. **181**, Sonder-Nr., S. 77 — Z. angew. Chem. **42**, 325 — Asphalt u. Teer **30**, 552 — Ind. Chemist chem. Manuf. **6**, 327 — Brennstoff-Chem. **11**, 285; **12**, 69 — Gesamter. 2. Weltkraftkonferenz (Berlin) II, S. 75 — J. chem. Ind. (russ.) **8**, 720. — Gas- u. Wasserfach **74**, 1005.
- d) Gaswasserverwendung: *DRP.* 330167, 368534, 463416 — *E. P.* 152387, 153006 — *F. P.* 522203, 615634, 638035 — *Holl. P.* 8916 — *Schwz. P.* 91578 — *Oe. P.* 90260, 95731 — *A. P.* 1471979 — Staz. sperim. agrar. ital. **52**, 521 — Wass. u. Gas **13**, 796 — Gas- u. Wasserfach **66**, 25; **74**, 13 — Chim. et Ind., Mai 1924, S. 147; **16**, 673.

Wir werden im Abschnitt III 7 noch von der Ammonsulfatherstellung aus Gips bzw. nach sonstigen Methoden und von den wichtigsten Sättigerpatenten zu sprechen haben.

Das Ammonsulfat ist bis heute das Haupterzeugnis der Kokereien und Groß-Gasanstalten geblieben. Wegen der Zwangsläufigkeit seiner Entstehung genießt sein Absatz laut Syndikatsvertrag gewisse Vorrechte (Abschnitt II 2i). Die hohen Preise für Schwefelsäure einerseits und die zunehmenden Absatzschwierigkeiten andererseits machen es begreiflich, daß die Nebenproduktindustrie nach neuen Wegen sucht. Trotz der aufgewandten Mühe sind die praktischen Erfolge bisher nicht sehr ermutigend. Es handelt sich in erster Linie<sup>1</sup> um Gewinnung von Ammoniumcarbonat bzw. -bicarbonat (*a*) und um Herstellung von Chlorammonium z. B. nach dem Grundprinzip des Ammoniaksoda-Verfahrens (*b*). Besonders durch die schönen Arbeiten von *Gluud*<sup>2</sup> und *Riese* zu (*a*) bzw. von *Häusser*, *Gluud*, *Keller* und *Löpman*<sup>3</sup> zu (*b*) ist zwar bewiesen, daß technische Schwierigkeiten ernsterer Art nach keiner der beiden Richtungen bestehen, aber die Großeinführung der genannten Salze als Düngemittel ist bisher nicht gelungen. Die Carbonate lassen wegen ihrer Zersetzlichkeit die Sicherheit in der Wirkung des Düngestickstoffs vermissen, und gegen das Chlorid wird insbesondere seine physiologisch saure Reaktion sowie sein hoher Chlorgehalt ins Feld geführt. Die *Deutsche Ammoniak-Verkaufsvereinigung* bringt deshalb eine Mischung von Salmiak mit kohlen-saurem Kalk als Kalkammon DAVV mit rund 17 Proz. N und etwa 30 Proz. CaCO<sub>3</sub> in den Handel. Der Kalk entstammt der Kaustizierung von Soda; auch der CaCO<sub>3</sub>-Rückstand der Gips-Ammonsulfat-Fabrikation oder der Kalkstickstoffzersetzung kann mit Vorteil Verwendung finden. *Baud* (*F. P.* 673321) hat, wie hier erwähnt sei, vorgeschlagen, Chlorcalciumlösungen mit

<sup>1</sup> Näheres s. Abschnitt III 7.

<sup>2</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* I, S. 127, 320; II, S. 259; vgl. Abschnitt III 7.

<sup>3</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* I, S. 9, 16, 77; III, S. 101, 133, 135; IV, S. 73, 96; vgl. Abschnitt III 7.



Ammoniak und  $\text{CO}_2$  zu fällen, und die *Kali-Chemie AG.* (DRP. 506968) empfiehlt, Salmiak mit Kaliummagnesiumcarbonat zu mischen. Meine (*Waeser*) noch im Gange befindlichen Arbeiten betreffen vielversprechende Kombinationen von Salmiak und Calcium- bzw. Calciumkaliumphosphaten.

Von großer Bedeutung sind die Methoden der Gasreinigung<sup>1</sup>. Während die Entstaubung auf dem hier betrachteten Gebiete gemeinhin keine besondere Rolle spielt, sind jene von höchstem Interesse. Sie lassen sich prinzipiell auf die Leuchtgasindustrie zurückführen, die von jeher gezwungen war, ihre entteerten, ammoniakfreien Gase von Schwefel- und Cyanverbindungen zu befreien, indem sie dieselben über eisenoxydhaltige Reinigungswasser leitete. In den Abschnitten II 2e—g, auf die bezüglich der Verfahren *Burkheiser*, *Feld* usw. verwiesen sei, wurde erwähnt, daß die Entschwefelung in erster Linie wichtig ist, und daß die für Kokereigase in Betracht kommenden Verfahren auch in weitestem Umfange Anwendung finden, um den für die Ammoniaksynthese notwendigen Wasserstoff auf Katalysenreinheit zu bringen. Es ist vollkommen ausgeschlossen, die Methoden der Gasentschwefelung hier so zu würdigen, wie sie es eigentlich verdienen. Allein die tabellarische Zusammenstellung der nach vielen Hunderten zählenden Patente und Veröffentlichungen der letzten 10 Jahre müßte unweigerlich den Rahmen unseres Buches sprengen. Ich (*Waeser*) möchte mich daher auf die Hervorhebung einiger charakteristischer Einzelheiten beschränken. Was zunächst die Reinigung mit festen Eisenoxydmassen anbetrifft, so ist dazu zu bemerken, daß sich moderne, mechanisierte Anlagen dieser Art auch den Betriebsverhältnissen von Großkokereien anzupassen vermögen. In den *Koppers-Mitt.* 1919, Heft 9, S. 12ff., sind beispielsweise die Reiniger (2 Reihen von je 4 à 352 cbm Fassungsraum) der während des Weltkrieges errichteten *Seaboard By Product Co.*, New Jersey, nach *Gas World* (Coking Section) vom 6. Sept. 1919 beschrieben, die in 24 Stunden 467 000 cbm Gas aufnehmen können. *Fritzsche* berichtet in *Brennstoff-Chem.* **12**, 468, über entsprechende Drehtrommel-Versuche, und von *Lambris* wird gemäß Referat der *Chem. Ztg.* 1932, S. 8, das platzsparende Trocken-Turmverfahren von *Lenze* erwähnt. Hinsichtlich Einfachheit der Bedienung sind die mit flüssigen Mitteln<sup>2</sup> entschwefelnden Prozesse den Kastenreinigern überlegen. Wir haben in dieser Beziehung zunächst von dem Verfahren zu berichten, das von der *BASF* seit 1916 (DRP. 299 163) ausgearbeitet und durch zahlreiche Patente geschützt wurde. Die *BASF* benutzte Alkalicarbonatlaugen, in denen hydratische Eisenoxyde unter Zusatz von Oxalsäure, Weinstein, Zellpech, Melasse usw. gelöst bzw. aufgeschlämmt waren. Die in Waschtürmen mit  $\text{H}_2\text{S}$  beladenen Lösungen wurden durch Lufteinblasen regeneriert, wobei molekularer Schwefel gewonnen wurde. Der Hauptteil der Patente war schon 1922/23 nicht mehr in Kraft, der Rest ist in den folgenden Jahren gelöscht<sup>3</sup>, weil sich das Aktivkohleverfahren, von dem wir noch hören werden, als zweckmäßiger erwies. Ich (*Waeser*) habe über diesen Waschprozeß in meinem nach *Lunge* bearbeiteten „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“<sup>4</sup> ausführlich berichtet und habe im Anschluß daran die prinzipiell ähnliche Methode der *Koppers Co.*, Pittsburgh, gewürdigt. Die erste europäische *Thylox-Anlage*<sup>5</sup> zur Gasentschwefelung ist von der *H. Koppers AG.* 1931 errichtet (Ilseeder Hütte, 240 000 cbm Kokereigas täglich, 16 g  $\text{H}_2\text{S}$  je cbm). Der von der *Koppers Co.* entwickelte Prozeß wäscht mit Sodalösung (Zusätze), überführt Cyan in Rhodan und gewinnt mindestens 95 Proz. des Schwefels nach Wahl in dreierlei Form). Die Betriebsergebnisse des älteren (1921) *Seaboard-Koppers-Verfahrens*<sup>6</sup> (sodaalkalische Aufschlämmung aktiver Eisen- oder Nickeloxycyde) sind z. B. in San Fran-

<sup>1</sup> Vgl. auch Abschnitt II 2g und III 5; *Muhlert*, Der Kohleschwefel, Halle a. S. 1930; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 916; *Dtsche. Bergwerks-Ztg.* 1932, Nr. 125, S. 6.

<sup>2</sup> Allgemein s. *Chem. Weekbl.* **28**, 246.

<sup>3</sup> *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, Bd. I—III.

<sup>4</sup> Braunschweig 1930, Bd. I, S. 130ff.

<sup>5</sup> *Gas Age-Rec.* 1929, S. 205; *Hock*, Kokereiwesen, S. 152; Taschenbuch für Gaswerke usw., 1930, S. 189.

<sup>6</sup> *Gas Age-Rec.* **63**, 895; *Chem. metallurg. Engin.* **36**, 588; *Chem. Markets* **29**, 363.

cisco folgende: Rohgas mit 4,6 bis 4,7 g S/cbm — Grad der erzielten Entschwefelung 85 bis 100 Proz. — Sodaverbrauch 0,141 lbs<sup>1</sup> je 1000 Kubikfuß Reingas oder 0,48 lbs je 1 lb H<sub>2</sub>S — Nickelsalzaufwand 0,023 lbs je 1000 Kubikfuß Reingas. Die neuesten Patente der *Koppers Co.* (*Sperr jr., Seil, Bragg, Gollmar, Jacobson, Shoeld, Hansen* usw.) sind: A. P. 1792097, 1798912, 1799444, 1802580, 1806370, 1808938, 1809818, 1815933, 1817777, 1817778, 1819658, 1819833, 1822380, 1824103/04, 1827082, 1837493, 1840579, 1841419, 1841421, 1841644, 1844694.

Bei der *Gesellschaft für Kohlentechnik*, Dortmund-Eving, nahmen *Glud* und *Keller* 1919 Versuche auf, um ein für die Kokereien brauchbares Naßentschwefelungsverfahren zu schaffen<sup>2</sup>. Die mit alkalischen Eisenhydroxydaufschlämmungen arbeitende Methode regeneriert die erschöpften Lösungen durch Lufteinblasen. Sie wurde 1922 in einer Versuchsanlage der *Zeche Tremonia* vervollkommenet und dann in einer durch die Firma *C. Still*<sup>3</sup> erstellten Apparatur von der *Gewerkschaft Mont Cenis* im größten Maßstabe

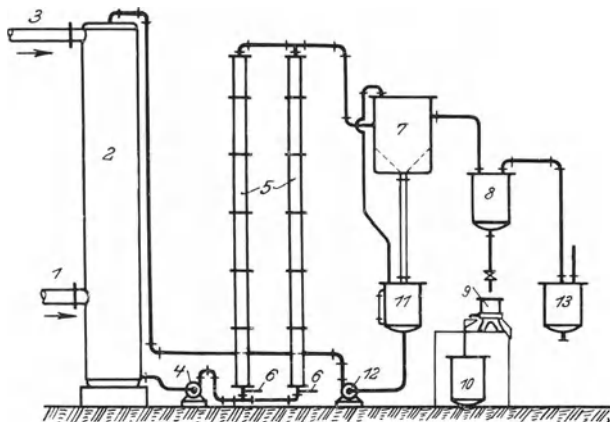


Fig. 35. *Glud-Still*-Gasentschwefelung (*Gesellsch. f. Kohlentechnik*).

erprobt. Das entteerte, ammoniak- und benzolhaltige Rohgas durchstreicht zunächst einen wohl mit Ammoniumpolysulfidlösung<sup>4</sup> beschickten Rhodan- (bzw. Cyan-) Wäscher und tritt dann bei 1 (Fig. 35) in den Entschwefelungsturm 2 ein, den es bei 3 verläßt<sup>5</sup>. Da das Werk *Mont Cenis* Eisenvitriolzusatz benutzt, hat die Lauge 3,5 Proz. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,8 Proz. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 Proz. NH<sub>3</sub> sowie 0,2 Proz. Fe in Hydroxydform; sie enthält außerdem komplexe Eisencyanide und (NH<sub>4</sub>)CNS, wenn der Rhodanwäscher ausgeschaltet ist. Die Zentrifugalpumpe 4 be-

<sup>1</sup> 1 lb = 0,4536 kg; 1000 Kubikfuß = 28,32 cbm.

<sup>2</sup> Vgl. dazu die von *Glud*, *Schneider*, *Schönfelder*, *Keller*, *Klempf*, *Riese*, *Ruland*, *Brodkorb*, *Bestehorn*, *Erlbach*, *Schultze* und *Nüssler* herrührenden Beiträge in den *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* I, S. 18, 186, 325; II, S. 23, 26, 54, 97—147 (Schwefelheft); III, S. 145, 160, 197, 304, 309, 385 ff., 465 ff.; IV, S. 21 ff.; s. auch DRP. 415587; A. P. 1771293, 1774366, 1818615; E. P. (356 190) 362669; Geschäftsbericht Chem.-Ztg. 1931, S. 515.

<sup>3</sup> Von dieser selbst rühren die DRP. 469003, 527297 und das Russ. P. 12606 (*Fritzsche*) her.

<sup>4</sup> Nähere Angaben fehlen; vgl. *Glud*, *Handbuch der Kokerei*, Bd. II, S. 74.

<sup>5</sup> Die Pfeilstellung in Fig. 35 entspricht dem Original, *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* II, Heft 2, S. 113; die Entschwefelung beträgt 99,5 bis 99,9 Proz.

befreite Lösung des Scheiders fließt (Zentrifugalpumpe 12) über den gleichen Topf 11 aufs neue dem Wäscher 2 zu. Die aus der Schwefelvorlage 8 entweichende Luft (3 g NH<sub>3</sub>/cbm) wird in 13 mit Schwefelsäure nachbehandelt, ehe sie ins Freie tritt. Nach dem Stande von 1927 erforderte die Errichtung einer derartigen Anlage (400000 cbm Gas mit 7 g S/cbm) 215000 Rm. für die Apparatur und 35000 Rm. für Gebäude; je Schicht sind 2,5 Mann und je 24 Stunden 1762 kW sowie 12000 cbm Preßluft nötig; gewonnen werden täglich 3,4 bis 4 t Rohschwefel (60- bis 70proz.) und 0,4 t Ammonthiosulfat. Der Sodaverbrauch ist nach *Gluid* und *Brodkorb* der empfindlichste Punkt des ganzen Verfahrens. Er beträgt auf den Zechen *Viktoria*, Lünen, 3,8 bis 7,5 kg, *Mont Cenis* 4,56 kg, *Shamrock* 4,63 kg und *Fuchsgrube* (Waldenburger Revier) 3,5 kg je 1000 cbm Gas. Zum Ersatz des in den Schwefelschäum übergehenden Eisens kann außer Eisen- vitriol auch Abbrand der *Duisburger Kupferhütte AG.*, Luxmasse von *Friedr. Lux*, Ludwigshafen, oder Rot- schlamm der *Vereinigten Aluminium-Werke*, Lautawerk, dienen; aufzuwenden sind 4,5 bis 10 kg Eisenmasse/ 1000 cbm Gas. *Ferber*<sup>1</sup>, der über die auf der *Fuchs- grube*, Juliusacht, in Betrieb befindliche *Gluid- Still-Anlage* berichtet, bemängelt den hohen Soda- verbrauch (4 kg/10 kg S) und die schlechten Preise für den unreinen Schwefel; er nennt als Reinigungs- kosten ohne Kapitaldienst 0,153 Pfg./cbm. Ich (*Waeser*) glaube, daß es am zweckmäßigsten sein würde, den Rohschwefel zu extrahieren, um ohne Preisgabe seiner besonders guten toxischen Eigen- schaften („Teerreste!“), „ventilierten“ Weinbergsschwefel herzustellen.

Einen neuen und aussichtsreichen Weg schlagen *Gluid*, *Klempt*, *Brodkorb* (*Erlbach*) in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.*, Bd. III (1931), Heft 5, S. 465 ff., vor (Versuchsanlage auf der Kokerei der *Gewerkschaft Viktoria*, Lünen). Aus dem Rhodan- wascher (berieselt mit ammoniakalischer Schwefel- suspen- sion) tritt das NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S enthaltende Rohgas in den Schwefelwascher ein (ammoniakalische Eisen- hydroxydaufschlammung mit etwa 3 g Fe/l), in wel- chem der H<sub>2</sub>S als schwarzes FeS gebunden wird. In die erschöpfte Waschflüssigkeit wird in einem be- sonderen Behälter SO<sub>2</sub> eingeleitet. Die entstehende 35 bis 40° warme Lauge hat 0,1 bis 1 Proz. Ammonsulfid. Sie wird von unten dem „Oxydeur“ zugeführt, in den gleichzeitig Luft gedrückt wird, um neben braunem Eisenhydroxyd Ammonthiosulfat- lösung zu bilden. Diese kehrt solange im Kreise in den Schwefelwascher zurück, bis sie sich auf etwa 30 Proz. Ammonthiosulfat und 5 bis 10 Proz. Ammonsulfat angereichert hat, dann wird sie geklärt und mit Säure zersetzt. Die Zersetzung kann so geleitet werden, daß Ammonsulfat, Ammonnitrat, Ammonphosphat oder Mischdünger entstehen (Vorwärmung auf 50 bis 70°, mit der betr. Säure zusammenbringen, 8 Stunden auf 95 bis 100° halten, Reinschwefel abzentrifugieren, Lösung eindampfen). Die Ammon- sulfaterzeugung soll beispielsweise mindestens 30 Proz. billiger sein als nach dem in- direkten Verfahren. Die NaBentschwefelung, System *Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.*, kann sich, wie *Gluid*, *Klempt* und *Brodkorb* weiter zeigten<sup>2</sup>, auch gut dazu eignen, Sättigerabschwaden (30 bis 40 Proz. H<sub>2</sub>S + 1,1 Proz. HCN) zu reinigen. Einige weitere Beiträge über Rhodanverarbeitung und Cyanwaschung finden sich in den angezogenen Berichten IV, S. 21 ff.

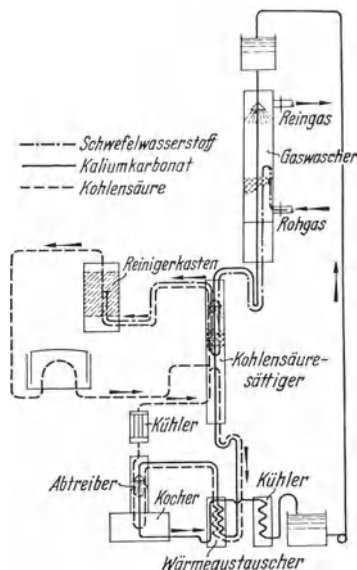


Fig. 36. Neues Carbonatwaschver- fahren von *Petit-Dr. C. Otto & Co.*

<sup>1</sup> Gas- u. Wasserfach 1928, S. 1133.

<sup>2</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, (1931) Heft 5, S. 497—504.

An die Vorschläge von *Petit*<sup>1</sup> aus den Jahren 1911—1913 knüpft das sog. neue Carbonatverfahren von *Petit* an, welches die Firma *Dr. C. Otto & Co.*, Bochum, technisch verwirklicht und praktisch erprobt hat (Fig. 36). Man wäscht danach das Gas in bestimmt dimensionierten Apparaturen z. B. mit Pottaschelösung, bis diese unter Bildung von  $\text{KHCO}_3$  und KSN erschöpft ist. Ihre Regenerierung erfolgt unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  (aus  $\text{KHCO}_3$  durch Erwärmen); der entweichende Schwefelwasserstoff wird in *Claus*-Öfen zu Schwefel verbrannt oder in sonstiger Weise weiterverarbeitet. *Lorenzen*<sup>2</sup> gibt an, daß neben  $\text{H}_2\text{S}$  auch 60 bis 80 Proz. des organisch gebundenen Schwefels aus den Gasen entfernt werden.

Die von *Fr. Fischer*<sup>3</sup> zur Gasentschwefelung empfohlene alkalische Ferricyankaliumlösung ist recht wirksam; die anodische Oxydation der Ferrocyanalkaliumablage erfordert jedoch ungefähr 3,4 kWh auf 1 kg S. Über diejenigen Waschverfahren zu sprechen,

die mit anderen Oxydationsmitteln, mit flüssigem Ammoniak usw. arbeiten wollen, erscheint mir (*Waeser*) noch nicht geboten.

Die Verfahren von *Burkheiser* und *Feld*<sup>4</sup>, die darauf abzielen, Schwefel und Ammoniak gleichzeitig in Form von Ammoniumsulfat zu gewinnen, sind bereits in Abschnitt II 2g kurz charakterisiert worden. Die *Heinrich Koppers AG.*<sup>5</sup> hat die Vorschläge von *Feld* 1927 wieder aufgegriffen und ihnen unter der Bezeichnung „Cyan-Ammon-Schwefel-“

oder kurz „CAS“-Verfahren eine neue Form gegeben. Das von den Koksöfen kommende Rohgas wird, wie üblich, durch Kühlung von Teer und Ammoniakcondensaten befreit (Fig. 37). Diese letzteren werden so weit verdichtet, daß sie 8 bis 12 Proz.  $\text{NH}_3$  enthalten. Das

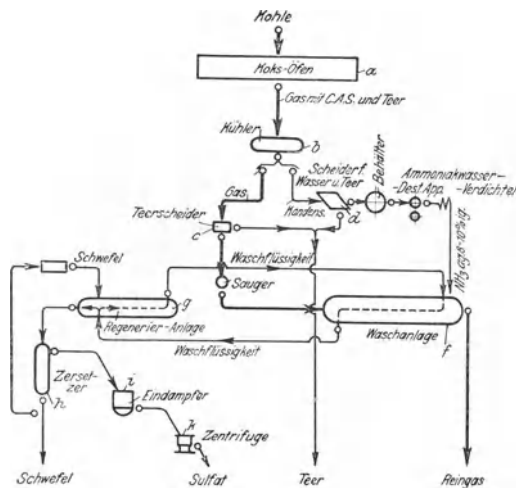


Fig. 37. CAS-Verfahren der *H. Koppers AG.*

Gas gelangt über einen Teerscheider in die Waschanlage, die mit Umlaufslauge unter Zusatz von Ammoniakwasser beschickt wird und ihm seinen Gehalt an Cyanverbindungen, Ammoniak sowie  $\text{H}_2\text{S}$  entzieht. Während ein Teil der Umlaufslauge regeneriert wird, wird der Rest mittels  $\text{SO}_2$  in Polythionat-Sulfat-Lösung umgesetzt. Letztere gelangt in eine Autoklavenapparatur, in der sich die Umwandlung in etwa 50proz. Ammoniumsulfatlauge (Eindampfer, Zentrifuge) und schmelzflüssigen Schwefel vollzieht. Der Schwefel findet teilweise im Kreislauf Verwendung, der meist vorhandene Überschuß wird verkauft. Das CAS-Verfahren ist seit 1928 auf dem Gaswerk Minden erprobt worden; die erste Großanlage (Kokerei *Georgsschacht* des *Gesambergamts Oberrhein*) ist etwa Mitte 1929 in Betrieb gegangen. Auch die *Gewerkschaft Ewald* benutzt diese Methode. Infolge Fortfalls des Schwefelsäurebezuges und weiterer Vereinfachung

<sup>1</sup> Belg. P. 255993; *Stavorinus*, *Het Gas* 1923, Mai-Nr.; *Chem. Weekbl.* **26**, 542; *Brennstoff-Chem.* **11**, 67; *Gas- u. Wasserfach* **73**, 827; *Natuurwetensch. Tijdschr.* **12**, 155; *DRP.* 502908, 539733; *E. P.* 345873; vgl. auch *Ung. P.* 102785.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* 1929, S. 772.

<sup>3</sup> *Brennstoff-Chem.* 1928, S. 122; *Ges. Abhdlg. z. Kenntnis d. Kohle* **9**, 494; *DRP.* 454772; *F. P.* 653503; s. auch *DRP.* 502883, 503118, 504501, 514666, 534365; *Chem. Zbl.* 1931 II, S. 402.

<sup>4</sup> *Gas- u. Wasserfach* **71**, 49ff.; *Z. angew. Chem.* **43**, 1048.

<sup>5</sup> *Peischer, Koppers-Mitt.* 1929, Heft 2, S. 65ff.; *Chem.-Ztg.* **53**, 909; *Gas J.* **188**, 643.

sollen sich nach *Peischer* die Selbstkosten einer Kokerei mit 1000 t Trockenkohledurchsatz in 24 Stunden um etwa 93,50 Rm. je Tonne Ammonsulfat ermäßigen (verglichen mit dem halbdirekten Verfahren). Die z. T. auf die *H. Koppers AG.*, z. T. auf *Hansen* oder auf beide lautenden DRP. 504777, 513953, 536428, 538392, 545829, E. P. 299302, 299765, 301061, 307903, 340663, 343493, F. P. 661507, 662709, 678520, 681307—08, Oe. P. 122702, Ung. P. 101042—43 und die Aust. P. 17300/1928, 17732/1929<sup>1</sup> betreffen weitere Einzelheiten der Arbeitsmethoden. Von der *IG* und (z. T.) von *Hansen* rühren u. a. die DRP. 476382, 504640, 507396, 510488, 523678, 524792, 526079, 527220, 527956, 529110, 533111, 539317, die F. P. 630731, 666131, 678822 (Zus. 38066), 686986, das A. P. 1740342, das Kan. P. 278558, die E. P. 285999, 292669, 321982, 346452 und das Holl. P. 25474 her, die sich auch auf die Verwendung von Polythionat-Thiosulfat-Ammoniak-Lösungen zur Schwefelauwaschung aus Gasen beziehen.

Einer Arbeit von *Dolch* in Chem. Apparatur 1932, S. 39—42, entnehmen wir, daß sich Laugen, deren Zusammensetzung derjenigen der hier in Betracht kommenden Waschlösungen ähnelt, mit Vorteil in *Sauerbrey-Jung*-Druckfiltern mit Filterkerzen verarbeiten lassen dürften.

*Tern* hat einen Prozeß<sup>2</sup> unter Patentschutz (F. P. 680791, E. P. 338869, Oe. P. 123383) stellen lassen, der in der Gasanstalt Swinemünde entwickelt und 1929 in Engelsdorf bei Leipzig (*Thüringer Gasgesellschaft*) ins Große übertragen wurde. Ich (*Waeser*) habe dieses Elektrostickstoffverfahren in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“<sup>3</sup> auf Grund von Originalmitteilungen eingehender beschrieben. Es bezieht darauf, in üblicher Weise gewonnene Gasreinigungsmasse abzurösten, die dünnen SO<sub>2</sub>-Gase in der elektrischen Flamme zu SO<sub>3</sub> zu oxydieren und die SO<sub>3</sub>-Dämpfe mit getrockneten Ammoniakgasen (abgetrieben aus entteertem Gaswasser) in einem Elektrofilter zusammzuführen. In diesem wird ein Elektroammon elektrostatich direkt in fester Form gefällt, das mindestens 22 Proz. Gesamt-N aufweist (90 Proz. Sulfat und 6 Proz. Carbonat).—Nach dem Russ. P. 18734/35 (*Wolkowitsch*) soll man übrigens aus einem Gemisch von Chlor, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Wasserdampf ein Sulfat-Chlorid-Gemisch elektrostatich fällen.

Die *IG* verwendet seit Jahren das Aktivkohleverfahren, um ihre Gase zu entschwefeln. Generator- und Wassergas<sup>4</sup> werden zunächst für sich in Türmen sowie rotierenden Wäschern gewaschen, in Gasometern gesammelt, durch Geschwindigkeitsregulierung im konstanten Verhältnis von 1:2 miteinander vermischt, nochmals in Gaszentrifugen gewaschen und dann über Aktivkohle gereinigt. Es handelt sich normalerweise allein in den *Leumawerken* um täglich 8 Mill. cbm Rohgasgemisch<sup>5</sup>. Die seit 1917<sup>6</sup> von *Engelhardt* (*Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* in Leverkusen) ausgearbeitete Methode bildet den Gegenstand sehr vieler Patente der *IG*. Ihr guter Erfolg (= 5000 t S/Jahr) beruht letzten Endes darauf, daß die Aktivkohle infolge ihrer großen „inneren Oberfläche“ in der Lage ist, den H<sub>2</sub>S bei so niedriger Temperatur zu Schwefel zu verbrennen, daß H<sub>2</sub>, CO, Kohlenwasserstoffe usw. unangegriffen bleiben. Die Rohgase müssen also soviel Luftsauerstoff enthalten, daß er genügt, um den Wasserstoff des H<sub>2</sub>S als H<sub>2</sub>O zu binden. Der Kohlekontakt belädt sich allmählich — 1 cbm Aktivkohle kann 400 bis 600 kg S aufnehmen —

<sup>1</sup> Oe. P. 120395, E. P. 356739, Ung. P. 102051, Aust. P. 26533/30 usw. sind der *H. Koppers AG.* und der *Friedr. Krupp AG.* gemeinsam erteilt; sie betreffen Umsetzung von Ammonsulfiten in Sulfat und Schwefel in Gefäßen aus Nickel-Chrom-Stahl; vgl. Abschnitt III 7.

<sup>2</sup> Vgl. Chem.-Ztg. **53**, 833; Chem. Fabrik 1929, S. 461; Glückauf **65**, 1703; *Waeser*, Brennstoff-Chem. **12**, 293.

<sup>3</sup> Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1800ff.

<sup>4</sup> *Müller* in *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I, Berlin 1928, S. 378; *Krauch*, Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27; *Parmelee*, Chem. metallurg. Engin. 1928, S. 336.

<sup>5</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 440.

<sup>6</sup> DRP. 303862, 25. Mai 1917; Z. angew. Chem. 1921, S. 293; Het Gas **43**, 19; Chem. Ztg. 1921, S. 515; 1927, S. 806; Gas- u. Wasserfach 1928, S. 290.

mit feinverteiltem Schwefel. Seine Regenerierung erfolgt durch Sublimation oder Extraktion; am einfachsten ist es nach Angaben der Patentliteratur, ihn mittels Ammoniumsulfidlauge zu lösen, aus welcher er dann durch Kochen in Form von sandigem Pulver, Brocken- oder Stangenschwefel erhalten werden kann. Von den zahlreichen Patenten der *IG (Koppe, Wietzel, Luther)* seien genannt: DRP. 411389, 428087, 457221, 466037, 495955, 526475, 528915, 529110; E. P. 269546, 323908, 323919, 346452, 351975; F. P. 538470 mit Zusatz 36133, 632012, 678822 mit Zusatz 38066; N. P. 46091. Nach Mitteilungen von *Gluud* und *Schönfelder*<sup>1</sup>, *Lorenzen*<sup>2</sup> sowie *Hock*<sup>3</sup> hat sich das Verfahren in der Kokereindustrie bisher nicht im großen durchsetzen können. Als Gründe werden genannt: Verschmutzung und Vergiftung der Aktivkohle durch die Bestandteile des Kokereigases, Abhängigkeit von fremden Bezugsquellen, verhältnismäßig hoher Preis der Aktivkohle sowie Erzielung von gelblich-grauem Schwefel. Ersatz der Kohle durch Aktivkieselsäure ist möglich (E. P. 207196, A. P. 1507105, F. P. 573184)<sup>4</sup>.

*Bähr*<sup>5</sup> und die *Friedr. Siemens AG.* haben auf Zeche *Tremonia* ein Verfahren erprobt, bei dem das noch ammoniakhaltige, auf 300° vorgewärmte Gas über Katalysatoren in der Weise verbrannt wird, daß nur SO<sub>2</sub> bzw. elektrostatisch fällbares Ammoniumsulfid entsteht, falls man nicht vorzieht, das NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-Gemisch katalytisch zu Schwefelsäure-Salpetersäure zu oxydieren. Die Schutzrechte sind inzwischen auf die *IG* übergegangen, von der eine Reihe weiterer Patente (z. T. mit *Bähr* bzw. *Wietzel*; DRP. 411389, 510488, 525066, 526894, 528915, 529110, 538435; E. P. 312769, 319396; F. P. 669421, 678822, 699574, 710070, 713663; A. P. 1782590; vgl. ferner DRP. 532293, 536719, 539317) herührt<sup>6</sup>. *Lorenzen*<sup>7</sup> bezeichnet das Verfahren als zu empfindlich, um sich den schwankenden Betriebsverhältnissen einer Kokerei anpassen zu können.

Die Druckwasserwäsche (z. B. DRP. 507301, 543945; F. P. 621329 mit Zusatz 38966 der *Soc. Anon. Ammonia*) dürfte nur in Ausnahmefällen in Betracht kommen; quantitative Entschwefelung ist mit ihrer Hilfe nicht möglich.

Verwiesen sei auf das E. P. 342611 der *Ruhrgas AG.*, die DRP. 534938, 536208 und E. P. 362805 von *Klönne*, die E. P. 349061, 355832 der *ICI (McAulay)*, das F. P. 699839 der *Gewerkschaft Matth. Stinnes*, das DRP. 528500 der *Gaveg*, F. P. 702667, 705289 und DRP. 542064 der *Gutehoffnungshütte Oberhausen AG.*, die E. P. 354207, 355832 der *ICI (Tyrrer, Clark)*, sowie allgemein auf die DRP. 488417, 521648, 528502—03, 529698, 541302, 545602, die F. P. 693106, 700570, 702712, 706503, 706505, 708837, 709464, 710732, die A. P. 1624625, 1792939, 1816533, 1822293, 1832448, die E. P. 345067, 358851, das Holl. P. 23223, das Oe. P. 120482, das N. P. 46091, das Ung. P. 88644 und das Russ. P. 19618.

Während *Weindel*<sup>8</sup> erörtert, ob es überhaupt Zweck hat, sich um die Erfassung des Gasschwefels der Kokereien zu bemühen, schreibt die führende amerikanische Zeitschrift *Ind. Engin. Chem.* 1930, S. 110: "The future may see coal used as gas on a far greater scale, if for no other reason than to make possible the reduction of sulfur in our atmosphere." — Wir verweisen zum Schluß auf folgende zusammenfassende Darstellungen<sup>9</sup>: *Gluud-Schönfelder*, Schwefelheft der Berichte der *Gesellsch. f. Kohlentechnik* II, 2 (1927), S. 97 ff. — *Gluud*, Handbuch der Kokerei, Bd. II (1928) — *Lorenzen*, *Z. angew. Chem.* 1929, S. 768 ff. — *Muhlert-Drews*, *Technische Gase* (1928); *Muhlert*, *Der Kohlen Schwefel*

<sup>1</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* II (1927), Heft 2, S. 102—103.

<sup>2</sup> *Z. angew. Chem.* 1929, S. 770—771.

<sup>3</sup> Kokereiwesen, Dresden-Leipzig 1930, S. 144—145.

<sup>4</sup> Vgl. Literaturübersicht in *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 130, 145—146, 150 ff.

<sup>5</sup> Gas- u. Wasserfach 1928, S. 169, 204; E. P. 268024; F. P. 609931; *Hock*, Kokereiwesen, S. 145.

<sup>6</sup> Vgl. auch DRP. 533111 der *IG (Schneider)*.

<sup>7</sup> *Z. angew. Chem.* 1929, S. 771.

<sup>8</sup> *Brennstoff-Chem.* 1927, S. 85.

<sup>9</sup> Vgl. auch Gas- u. Wasserfach 74, 653 ff.

(1930); Apparatebau **42**, 232; Wass. u. Gas **21**, 793 — *Hock*, Kokereiwesen (1930) — *Waeser*, Chem.-Ztg. 1928, S. 617ff.; Metallbörse 1930, S. 61ff.; Handbuch der Schwefelsäurefabrikation (1930), Bd. I u. III — *Davis*, Gas World (Coking Section) **93**, 18 [vgl. **95**, 225] — *Müller*, Gas- u. Wasserfach **74**, 653 — *Kronacher*, Gas Age-Rec. **68**, 37 — *Bräuer-Reistötter*, Z. angew. Chem. 1931, S. 411 — *Singleton*, Gas J. **195**, 326 [vgl. *Reid*, ebenda S. 742] — *Simmons*, Journ. Western Soc. Engineers **36**, 330 — *Müller*, Z. österr. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **71**, 229 — *Osthoff*, Gas- u. Wasserfach **74**, 1207 — Chem.-Ztg. 1932, S. 7—8, 177 (*Thau*). *Schefflan* und *McCrosky* haben über das System Ammoniak-Schwefelwasserstoff gearbeitet (J. Amer. Chem. Soc. **54**, 193). Eine interessante Notiz über die Verwendung von Rhenium als Entschwefelungsmittel für Kohlenwasserstoffe usw. findet sich in Chem.-Ztg. 1932, S. 203.

Ohne auf sonstige Einzelheiten eingehen zu wollen, sei das Prinzip eines modernen wasserlosen Gasometers an Hand einer schematischen Darstellung (Fig. 38; *Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg AG.*, Nürnberg) kurz erläutert. Ein solcher *MAN*-Gasbehälter<sup>1</sup> besteht im wesentlichen aus einem festen, überdachten, vieleckigen Gehäuse mit 8 bis 28 Seiten, in dessen Innerem eine bewegliche Deckenscheibe den oberen Abschluß des Gasraumes bildet (Roll- und Tangentialführung; Abdichtung durch Ringtasse mit Gasometerölfüllung). In Fig. 38 bedeutet 1 = Teersammelbehälter und Bodentasse, 2 = Teersteigleitung, 3 = Scheibentasse, 4 = Scheibe, 5 = Reserveteerbehälter, 6 und 7 = Entlüftung, 8 = bewegliche Leiter, 9 = Ausblaserrohr, 10 = Gas-eintritt. Hochdruckbehälter (Gasdrucke von 2,5 atü, 6 atü usw., flüssiges Ammoniak) in Kugel-, Zylinder- oder Eiförmig werden u. a. von *F. A. Neumann*, Eschweiler, gebaut. Die Behälter ruhen hierbei mittels eines geschlossenen Tragringes auf einem geschlossenen Ringfundament<sup>2</sup>.

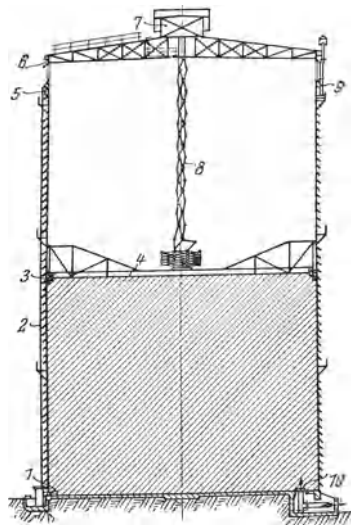


Fig. 38. Schema eines wasserlosen *MAN*-Gasbehälters.

## 2. Die Rohgase der Ammoniaksynthese.

Die Höhe der Selbstkosten der Ammoniaksynthese wird, normale Verhältnisse vorausgesetzt, in erster Linie vom Preis des Wasserstoffs bestimmt. Der großindustriell wichtigste Rohstoff für seine Herstellung ist das Wassergas (vgl. Abschnitt II 14), das insbesondere die Riesenwerke Oppau, Leuna, Billingham, Toulouse, Hopewell sowie Belle als Ausgangspunkt benutzen, und für das sich, wie wir gesehen haben, eine Reihe maßgebender Fachleute — *Krauch (IG)*, *Pollitt (ICI)*, *Du Pont Co.* — in überzeugenden Ausführungen einsetzt. Meine (*Waeser*) eigenen Berechnungen (s. unten) führen zum gleichen Ergebnis<sup>3</sup>. Die in Frage kommenden Gasmengen sind ungeheuer groß. Der Spitzenleistung der deutschen ammoniak-synthetischen Anlagen entsprachen 1928 bei 100proz. Ausbeute rechnerisch über 1,65 Milld. cbm Wasserstoff und 550 Mill. cbm Stickstoff (+20°, 760 mm).

<sup>1</sup> Privatmitteilungen; ein *MAN*-Wassergasbehälter in Chicago faßt 566000 cbm!

<sup>2</sup> Privatmitteilungen; Kugelbehälterdurchmesser z. B. 10 m.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Waeser*, Metallbörse 1927, S. 2497ff.

Das *Linde-Frank-Caro*-Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Wassergas durch partielle Verflüssigung, dem wir in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>1</sup> noch einen breiteren Raum widmeten, hat seine praktische Bedeutung eingebüßt. Es bleibt aber historisch interessant, weil sich aus ihm, wenn wir so wollen, die Methoden der Kokereigasverflüssigung entwickelt haben, und weil es dasjenige gewesen ist, welches die erste ammoniaksynthetische Fabrik der Welt, Oppau, anfänglich benutzt hat, ehe<sup>2</sup> sie 1915 auf das noch jetzt ausgeübte Wasserstoffkontaktverfahren umgestellt wurde. Die Verwendung von *Linde*-Apparaturen in so großen Ausmaßen machte nämlich erhebliche Schwierigkeiten, und man suchte aus diesem Grunde bei der *BASF* unter Leitung von *Bosch* nach einem Ausweg. Den Kernpunkt des Wassergaskontaktverfahrens<sup>3</sup> bildet die katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ , die von *Wild* seit 1912 ausgearbeitet wurde<sup>4</sup>. Wir folgen in unserer kurzen Beschreibung vielfach den Schilderungen von *Müller* in *Ullmanns* Enzyklopädie 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 377ff., bzw. von *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 439ff., und endlich der Beschreibung des Werkes Oppau, die in *Techn. mod.*, Paris 1922, S. 449, veröffentlicht ist<sup>5</sup>. Die theoretische Grundlage der in Frage kommenden Umsetzungen ist verhältnismäßig einfach. Für das Wassergasgleichgewicht fand *Hahn* (*Haber*)<sup>6</sup> zwischen 686 und 1100° nachstehende Beziehung

$$\log K = \log \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}} = -\frac{2116}{T} + 0,783 \log T - 0,00043 T,$$

aus der für verschiedene Temperaturen  $T$  nachstehende Werte für  $K$  folgen:

$T = 400^\circ$	$500^\circ$	$600^\circ$	$700^\circ$	$800^\circ$	$900^\circ$	$1000^\circ$
$K = 0,05$	$0,15$	$0,32$	$0,58$	$0,90$	$1,25$	$1,62$

Um eine möglichst vollkommene Umwandlung von  $\text{CO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu erreichen, muß man versuchen, mit tunlichst tiefen Temperaturen auszukommen. Wegen

<sup>1</sup> S. 429ff.

<sup>2</sup> Die geplante *Lindesche* Kokereigasverarbeitung — Abschnitt II 2c — ist nicht verwirklicht worden.

<sup>3</sup> *Muhlert-Drews*, Technische Gase, Leipzig 1928, S. 16, geben an, daß das Ausführungsrecht der *Bamag* übertragen ist.

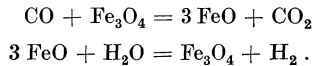
<sup>4</sup> DRP. 268 929, 271 516, 279 582, 282 849, 284 176, 292 615, 293 585, 300 032, 303 952, 337 153.

<sup>5</sup> Vgl. ferner *Pascal*, Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 38ff. (2. Aufl. 1930); *Taylor*, Industrial Hydrogen, New York 1921, S. 60ff.; *Hilditch*, Catalytic Processes in Applied Chemistry, New York 1929, S. 78ff. (deutsch von *Naujoks*, Leipzig 1932); *Muhlert-Drews*, Technische Gase, Leipzig 1928, S. 12ff.

<sup>6</sup> *Z. physik. Chem.* 1902, S. 705; 1903, S. 513; 1904, S. 735; *Hofmann* u. *Groll*, *Z. angew. Chem.* **40**, 282; *Terwen*, *Chem. Weekbl.* **19**, 400; *Kohn*, *Ind. Engin. Chem.* **14**, 69; *Haslam*, *Hitchcock*, *Rudow*, *Ind. Engin. Chem.* **15**, 115; *Thiele* u. *Haslam*, ebenda **19**, 882; *Reinders*, *Z. physik. Chem.* **130**, 405; *Neumann-Köhler*, *Z. Elektrochem.* **34**, 218; *Nitzschmann*, *Metallbörse* **20**, 285; *Bunte-Gießen*, *Gas- u. Wasserfach* **73**, 241; *Emmett-Schultz*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1782; *Klempt-Brodkorb*, *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* III, S. 261; *Pichler*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 423; *Z. angew. Chem.* 1931, S. 472; *Partington-Shilling*, *Chem. and Ind.* **51** (1932), T 82; *Dolch*, *Chem.-Ztg.* 1932, S. 424.

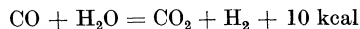


der dann starken Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit ist das im gewöhnlichen Wassergasgenerator praktisch unmöglich. Man mußte daher bis heute darauf verzichten, aus Koks und Wasserdampf in einem Arbeitsgang ein nur aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  bestehendes Gasgemisch herzustellen. Die Durchführung der Reaktion in zwei Phasen gestattet jedoch ihre technische Verwirklichung. Schon *Mond* und *Langer* zeigten nämlich im E. P. 12608 von 1888, daß Nickel oder Kobalt die Umsetzung von CO (und Kohlenwasserstoffen) mit Wasserdampf stark im Sinne einer vermehrten Wasserstoffbildung beschleunigen<sup>1</sup>. Auch in manchen der ersten Patente<sup>2</sup> der *BASF* finden sich Hinweise auf Nickel- oder Kobaltkontakte, aber es zeigte sich bald, daß hier die Neigung zur Hydrierung unter Bildung von Methan bestand; man griff daher auf Eisenoxydkontakte<sup>3</sup> zurück, deren Wirkung wir uns mit *Hilditch*<sup>4</sup> und in Anlehnung an die bekannte Eisen-Wasserdampf-Reaktion ungezwungen wie folgt vorstellen können:



Die jahrelang haltbare Eisenoxydkontaktmasse soll von S und P frei sein; sie wird mit aktivierenden Zuschlägen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  od. dgl.) versetzt und darf zwecks Erhaltung einer maximalen, porösen Oberfläche (auch bei der Vorbereitung des Erzes) nicht über 500 bis 600° erhitzt werden (Reaktionstemperatur 500°).

Es wird von vornherein Wert auf einen möglichst schwefelarmen Koks gelegt. In Abstichgeneratoren<sup>5</sup> wird Generatorgas mit etwa 60 Proz.  $\text{N}_2$ , 30 Proz. CO, 6 Proz.  $\text{H}_2$  und 3 Proz.  $\text{CO}_2$  erzeugt. Die Wassergasherstellung (ungefähr 50 Proz.  $\text{H}_2$ , 40 Proz. CO, 4 bis 6 Proz.  $\text{N}_2$ , 4 bis 6 Proz.  $\text{CO}_2$ ) erfolgt in Drehrostgeneratoren (Heißblaseperiode etwa 1 Minute, Wassergasperiode etwa 3 Minuten). Vorwaschung, Mischung und Aktivkohleentschwefelung sind bereits unter Abschnitt III 1 geschildert worden. Die Elektrostaubung der Gase kann vorteilhaft sein. Das Gemisch aus 1 Tl. Generatorgas und 2 Tl. Wassergas durchstreicht 17 m hohe Türme, in denen es unter Berieselung durch 85° heißes Wasser mit Dampf gesättigt wird. Es gelangt, in mehrere Teilströme verzweigt, in hervorragend durchkonstruierte Wärmeaustauscher, um dann in die paarweise gekoppelten, gut isolierten Kontaktöfen einzutreten. In jeder Kontaktkammer liegt der Katalysator auf 5 eisernen Lochblechen ausgebreitet. Abgesehen von der Inbetriebsetzung (Hilfsofen mit Kraftgasfeuerung) ist eine zusätzliche Beheizung unnötig, da die an sich geringe Reaktionswärme



<sup>1</sup> Vgl. *Audibert* u. *Raineau*, Étude de l'action des catalyseurs au fer sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, Paris 1928.

<sup>2</sup> E. P. 26770, 27117, 27955, 27963; 1759/1912, 8864/1913, 9271/1914, 16494/1914.

<sup>3</sup> Vgl. *Buchanan* u. *Maxted*, E. P. 6476—6477/1914.

<sup>4</sup> Catalytic Processes in Applied Chemistry, New York 1929, S. 214.

<sup>5</sup> Kalkzuschlag, um die Schlacke dünnflüssiger zu machen.

genügt, um die Reaktionstemperatur ( $500^{\circ}$ ) aufrechtzuerhalten. Das Abgas der ersten Kammern hat etwa 28 Proz.  $\text{CO}_2$  und 5 Proz.  $\text{CO}$ , das der zweiten noch 1 bis 1,6 Proz.  $\text{CO}$  und um 30 Proz.  $\text{CO}_2$ . Da ein großer Teil des erforderlichen Dampfes den Prozeß im Kreis durchläuft, braucht nur relativ wenig Frischdampf zugesetzt zu werden. Das katalysierte Gas wird in 3 Stufen in kraftgasgespeisten Kompressoren bis auf 25 at Druck komprimiert und in 16 m hohen *Raschig*-Ringtürmen (Durchmesser 1,4 m) mit Wasser zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  gewaschen. Das Abgas (etwa 1 Proz.  $\text{CO}_2$ ) gelangt über einen Abstreifer in die Kohlenoxydreinigeranlage, während das mit  $\text{CO}_2$  beladene Druckwasser kontinuierlich in einer *Pelton*-Turbine entspannt wird. Diese ist direkt mit den Drehstrommotoren gekuppelt, welche die Wasserpumpen antreiben, so daß sich dadurch über 50 Proz. der Kompressionsenergie zurückgewinnen lassen. Die in Freiheit gesetzte  $\text{CO}_2$  sammelt sich in einem Gasometer; sie dient zur Fabrikation von  $\text{NaHCO}_3(\text{NH}_4\text{Cl})$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und Harnstoff. Das noch  $\text{CO-CO}_2$ -haltige Synthesegas strömt zunächst in die Kompressoren zurück, die es auf 200 at komprimieren. Unter diesem Druck wird es mit ammoniakalischer Kupferlösung<sup>1</sup> gewaschen. Die Türme bestehen aus geschmiedeten Stahlrohren von 12 m Höhe, 80 cm Außendurchmesser und 12 cm Wandstärke; sie sind mit *Raschig*-Ringen gefüllt. Den Angaben der Patentliteratur ist zu entnehmen, daß Korrosion der eisernen Druckapparaturen dann unterbleibt, wenn die Lösungen nicht wesentlich über 60 g Ammoniak als solches oder als Carbonat enthalten, und daß geeignete Laugen beispielsweise aus 250 kg Ammoniumchlorid, 500 kg 25proz. Ammoniakwasser, 500 kg Wasser sowie 200 kg Kupfer(I)-Chlorid zusammengestellt werden. Die zur Absorption benutzte Kupferlösung wird durch Erwärmen im Vakuum vom aufgenommenen  $\text{CO}$  befreit und geht dann in den Betrieb zurück. Die letzten Verunreinigungen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  werden aus dem Gase durch Natronlauge herausgenommen; schließlich wird so viel reiner Stickstoff aus einer *Linde*-Anlage zugesetzt, daß das Gemisch genau 3 Tl. Wasserstoff auf 1 Tl. Stickstoff entspricht. Mit einem (unschädlichen) Restgehalt von etwa 0,45  $\text{CH}_4$  dürfte nach *Taylor*<sup>2</sup> zu rechnen sein<sup>3</sup>, der sich gemäß F. P. 713665 durch Waschung mit flüssigem Ammoniak völlig beseitigen läßt.

Die weitere Patenttätigkeit der *IG*<sup>4</sup> auf dem in Rede stehenden Gebiete ist mit einer noch zu erwähnenden Ausnahme ohne grundsätzliche Bedeutung. Es handelt sich um die der *IG* geglückte Wassergasherstellung aus Staubkohle bzw. Rohbraunkohle (DRP. 437970, 438843, 443445, 446678, 457179, 458074, 487886, 490563, 494240, 496342/3, 497894, 498225, 503975, 516655,

<sup>1</sup> DRP. 254344, 279954, 282505, 288843, 288450, 289694; vgl. *Gump* u. *Ernst*, Ind. Engin. Chem. **22**, 382.

<sup>2</sup> Industrial Hydrogen, New York 1921, S. 74, 80; vgl. auch *Kodama*, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo **14**, 169; J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **33**, 399 B.

<sup>3</sup> Bezüglich des Argongehalts vgl. die Herstellung von Stickstoff aus flüssiger Luft.

<sup>4</sup> A. P. 1330772, 1390200, 1666694, 1695130; DRP. 406496, 437970, 501279 (396115, 488156), 521964, 535535, 535672, 538448; F. P. 512542 mit Zusatz 24351, 643855 (Zusatz 37623), 683626, 684181; E. P. 307529, 322701, 324158, 335524.

517469, 535535, 535672, 541686, 545972; E. P. 214544, 318016, 345858, 360618; F. P. 649301; A. P. 1776876), die von *Fr. Winkler* in Gemeinschaft mit *Linkh*, *Messerknecht* und *Feiler* ausgearbeitet wurde. *Odell*<sup>1</sup> (Bureau of Mines) hat 1922 darauf hingewiesen, daß Wassergas aus bituminöser Kohle billiger herzustellen ist als aus Koks. *Gwosdz* hat die Bedeutung von hohem Druck der Vergasungsmittel und besonders den *Winkler-Generator* in Feuerungstechn. 15, 304, sowie in Erdöl u. Teer 3, 727, eingehender gewürdigt. *Drawe* vergast bituminöse Kohle mit Sauerstoff-Wasserdampf-Gemischen (DRP. 500281, 540316; F. P. 622305). *Pettyjohn*<sup>2</sup> verbreitet sich über das Verhalten bituminöser Kohle im Wassergasgenerator. Die technischen Schwierigkeiten, die sich der Vergasung der Braunkohle im Wasserdampfstrom entgegenstellten, waren wegen des hohen Wassergehalts und wegen der chemischen Eigenart der Braunkohle ungewöhnlich große. Im *Winkler-Generator* wird nach *Krauch*<sup>3</sup> (IG) erreicht, daß eine 2 m und höhere Schicht von „feinkörnigem Kohlematerial, wie Grude, trockene Braunkohle, Steinkohle (auch minderwertige Sorten) u. dgl., durch die man bei geeigneter Temperatur und unter sonstigen passend gewählten Bedingungen ein Vergasungsmittel wie Luft oder Wasserdampf hindurchbläst, ihre innere Reibung so verändert, daß sie sich wie eine Flüssigkeitsschicht verhält, und man bei 12 qm Schachtquerschnitt 750 t Rohbraunkohle in 24 Stunden vergasen kann“.

Die Fig. 39 läßt das Prinzip des *Winkler-Generators* nach DRP. 496343 der *IG* deutlich erkennen. Es handelt sich danach um einen stehenden, unten und oben mit Windzuführungen versehenen Vergasungsschacht und einen auf diesen aufgesetzten erweiterten Nachvergasungsraum, der zweckmäßig mit einem Glühgewölbe ausgestattet ist, das beim Wassergasblasen als Wärmespeicher dient. Mit der Wasserdampffzufuhr wird nach DRP. 437970 begonnen, sobald der Generator auf etwa 1100 bis 1200° heißgeblasen ist. Das methanfreie Wassergas hat 43 Proz. CO, 45 Proz. H<sub>2</sub> und 2,5 Proz. CO<sub>2</sub>. Ein nach dem gleichen Prinzip hergestelltes Generatorgas enthält gemäß F. P. 649301 etwa 8 Proz. CO<sub>2</sub>, 23 Proz. CO, 10 Proz. H<sub>2</sub>, 1,5 Proz. NH<sub>3</sub> und 57,5 Proz. N<sub>2</sub>.

Selbst wenn man nur Veröffentlichungen<sup>4</sup> zu Rate zieht, die von der *IG* bzw. von Angehörigen des Konzerns herrühren, kann man sich kein klares Bild davon machen, in welchem Umfang die Umstellung der *Leunawerke* auf Braunkohlenwassergas bereits vollzogen ist. Wir finden in Druckschriften

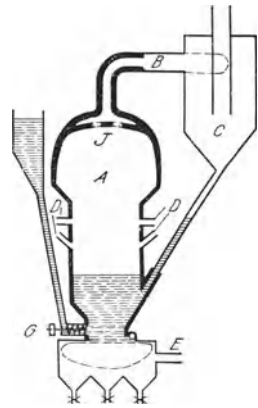


Fig. 39. *Winkler-Generator* der *IG Farbenindustrie AG.* (DRP. 496343).

<sup>1</sup> Chem. metallurg. Engin. 24, 60.

<sup>2</sup> Gas Age-Rec. 66, 81.

<sup>3</sup> Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27, S. 1118.

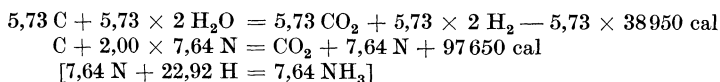
<sup>4</sup> Vgl. insbesondere *Krauch*, a. a. O.

der *IG* aus dem Jahre 1928<sup>1</sup> nur Ruhrkoks erwähnt und können auch den angezogenen Beiträgen von *Müller* (Mannheim) bzw. *Rötger* (Ludwigshafen) nur Hinweise auf die zukünftige Bedeutung der Braunkohlenverarbeitung entnehmen. In einer Pressemitteilung, welche die Dtsch. Bergw.-Ztg. vom 5. Juni 1929, Nr. 129, S. 6, veröffentlicht hat, heißt es: „In Leuna ist die Wassergasproduktion auf Braunkohle umgestellt worden, was dort wirtschaftlicher ist. Die Benzinsynthese gab aber die Veranlassung dazu, das Zwischenstadium der Verschmelzung zur Erzeugung von Teer für die Hydrierung einzuschalten.“ Schließlich sei angeführt, daß *Rötger* 1931 im 2. Band<sup>2</sup> von *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung schreibt: „Wenn es gelingen sollte, mit feingepulverter, getrockneter Rohbraunkohle ebenso betriebssicher Wassergas in Generatoren herzustellen wie mit Steinkohlenkoks, so würde dies für die weitere Verbesserung der Rentabilität der großen auf den Braunkohlenlagern errichteten Stickstoffwerke von weittragender Bedeutung sein.“ Es bleibt zusammenfassend festzustellen, daß die *Leunawerke* gegenwärtig erst einen Teil der Gase in *Winkler*-Generatoren erzeugen, wobei es für den Außenstehenden nicht ersichtlich ist, in welchem Umfange diese Gase zum Antrieb von Gaskraftmaschinen dienen, und in welchem sie als Rohstoff der Ammoniaksynthese Verwendung finden. Von der 3. Internat. Kohlenkonferenz, Pittsburgh, 16.—21. Nov. 1931, hat *Winkler* (Vortragender: *Grimm*) über die Braunkohlenvergasung berichtet und dabei nach Chem. Fabr. 1932, S. 95, ausgeführt, daß die Anlage eine Tagesleistung von 230 000 bis 300 000 cbm Generatorgas und einen Wirkungsgrad von 73 bis 75 Proz. besitzt.

Die theoretischen Bilanzen lehren, wie günstig sich der Übergang von Steinkohlenkoks auf Rohbraunkohle z. B. für mitteldeutsche Großwerke auswirken muß. Es stehen sich ungefähr gegenüber<sup>3</sup>

$$\left. \begin{array}{l} 100 \text{ kg Steinkohlenkoks}^4 = 83 \text{ kg C} = 700\,000 \text{ kcal} = \text{Rm. } 3,30 \\ 332 \text{ kg Rohbraunkohle}^5 = 83 \text{ kg C} = 697\,200 \text{ kcal} = \text{Rm. } 0,83 \end{array} \right\} \text{Ersparnis Rm. } 2,47.$$

Nach dem Idealschema:



entsprechen 80,76 kg Reaktionskohlenstoff 129,88 kg NH<sub>3</sub>. Außerdem bleibt dann ein Fehlbetrag von 125 534 kcal zu decken, der, 1 kg C zu 8100 kcal angenommen, 15,5 kg Heizkohlenstoff erfordert (= 96,26 kg Gesamtkohlenstoff). 83 kg Gesamtkohlenstoff sind also 111,68 kg NH<sub>3</sub> oder 91,97 kg N

<sup>1</sup> „Die Stickstoffdüngemittel der *IG Farbenindustrie AG.* und ihre Erzeugungsstätten Oppau und Leuna“ (1928), S. 17 — „Der Stickstoff der *IG Farbenindustrie AG.*“, Ausgabe Jan. 1928, S. 14—15 und besonders S. 16.

<sup>2</sup> Berlin 1931, S. 454.

<sup>3</sup> Vgl. die Kalkulationen zur Kokereigasverarbeitung, Elektrolyse und zum Eisen-Wasserdampf-Verfahren.

<sup>4</sup> 295 kg Steinkohlenkoks, 83 Proz. C, 7000 kcal, liefern theoretisch 1000 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3:1 (20° und 760 mm Q.-S.; 1 kg NH<sub>3</sub> = 3,03 cbm Gasmisch); Frachtsätze Frühjahr 1932.

<sup>5</sup> Förderkohle eigener Gruben mit Rm. 2,50/t frei Fabrik bewertet; 25 Proz. C, 2100 kcal.

äquivalent. Zur Bindung von 1 t N wären danach theoretisch 3,6 t Rohbraunkohle zu vergasen. Die vorstehend ermittelte Ersparnis von 2,47 Rm. macht je kg  $\text{NH}_3$  2,48 Rpf. und je kg N 3,01 Rpf., ist also in der Tat sehr beträchtlich. Unsere Berechnung befindet sich in guter Übereinstimmung mit Angaben von *Waller*<sup>1</sup>, der, wie ich (*Waeser*) bereits in meiner Studie<sup>2</sup> über Kostenprobleme der Ammoniaksynthese angeführt habe, für die Praxis 5 t Rohbraunkohle/1 t N veranschlagt und (1928) angibt, daß die Umstellung von Steinkohlenkoks auf Braunkohle eine Verbilligung in Höhe von 30 Rm./1000 kg N (oder 3 Rpf./1 kg N) nach sich zieht.

Unser rechnerischer Vergleich führt, weil er auf Frachtparität Mitteldeutschland beruht, ganz objektiv gesehen, zu einem etwas schiefen Bild. Wir müssen, um zu einem rein technisch einwandfreien Ergebnis zu gelangen, den Braunkohlenselbstkosten auch die Koksselbstkosten<sup>3</sup> gegenüberstellen und dürfen den Frachtsatz für diesen Fall nicht mit einkalkulieren. Die Ersparnis auf 83 kg C beträgt dann noch immer 0,87 Rm.; bezogen auf 1 kg  $\text{NH}_3$  macht sie demnach 0,78 oder auf 1 kg N 0,95 Rpf. aus. Geht man vom Koksverkaufspreis ab Zeche aus, dann steigt die Ersparnis auf 1,27 Rpf. je kg  $\text{NH}_3$  bzw. 1,54 Rpf. je kg N. Eine Parallele zu verschiedenen Arten der Kokereigasverarbeitung wird weiter unten gezogen werden.

Den tatsächlichen Betriebsverhältnissen der *IG* dürfte die Annahme von *Pascal*<sup>4</sup> näherkommen, nach der das Wassergas aus Steinkohlenkoks und das Generatorgas bzw. der Dampf aus Braunkohle erzeugt wird. Auf 1000 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3 : 1 (20° und 760 mm Q.-S. angenommen) errechnet sich für diesen Fall ein Verbrauch von etwa 209 kg Koks neben 280 kg Braunkohle. In der neuesten Zeit ist, wie bereits betont wurde, eine weitere Verschiebung zugunsten der Braunkohle (Wassergas) eingetreten.

Es dürfte verfrüht sein, über die weiteren Möglichkeiten zu berichten, die sich hinsichtlich der gemeinsamen Vergasung von Steinkohlenkoks und Stückbraunkohle bzw. der Verschmelzung von Braunkohle unter Verarbeitung der Schwelgase, sei es durch Tiefkühlung, sei es durch Krackung mit Wasserdampf, oder endlich hinsichtlich der Einführung von sog. Koksofenwassergas<sup>5</sup> (s. unten) in den Gang des *IG*-Kontaktverfahrens ergeben können. Anknüpfend an den bereits erwähnten Vortrag von *Krauch* und den oben zitierten Artikel der *Dtsch. Bergw.-Ztg.* sei lediglich betont, daß die Verkupplung der Ammoniaksynthese mit Hydrierverfahren und den Methoden der Kohleverflüssigung wirtschaftlich nach allen Richtungen hin aussichtsreich erscheint<sup>6</sup>. Wir dürfen uns ferner auf das Beispiel der *ICI*<sup>7</sup> in Billingham

<sup>1</sup> Probleme der deutschen chemischen Industrie, Halberstadt (bei *Meyer*) 1928.

<sup>2</sup> Metallbörse 1930, S. 229ff.; *Chem. Ztg.* 1932, S. 46.

<sup>3</sup> Auf Grund von Ausführungen im Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“, Berlin 1929, S. 167, zu Rm. 17,—/t angenommen.

<sup>4</sup> *Synthèses et Catalyses Industrielles*, Paris 1925, S. 58.

<sup>5</sup> *Hock*, *Kokereiwesen*, Dresden-Leipzig 1930, S. 163—165.

<sup>6</sup> Vgl. insbesondere *Krauch* u. *Pier* (*Grimm*), *Z. angew. Chem.* 1931, S. 953—958; *Pier*, *Chem.-Ztg.* 1932, S. 2—3.

<sup>7</sup> *Chem.-Ztg.* 1932, S. 102.

und der *Du Pont*<sup>1</sup>-Gruppe in Belle (W. Va.) berufen, welche letztere ihr Kokswassergas (etwa 50 Proz. H<sub>2</sub> und 40 Proz. CO) zunächst reinigt bzw. unter 25 at Druck von CO<sub>2</sub> befreit, um es dann mit 1000 at Druck über einen Methanolkatalysator zu führen. Aus CO und einem Teil des Wasserstoffs entsteht hier Methylalkohol, der flüssig abgeschieden wird; das Abgas dient zur Ammoniakfabrikation.

Wir hatten bereits im Abschnitt II 6 Gelegenheit, des Vortrages von *Pollitt* vor der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, und der Anlagen des Billingham-Werkes zu gedenken. Diese (12 Wassergaseinheiten, Durchsatz über 400 t Koks/24 h; 4 Generatorgaseinheiten) sind von der *Power-Gas Corporation Ltd.*, Stockton-on-Tees, erbaut worden und in Engineering 1929, S. 348, 450, 508, im Gas J. 178, 28, sowie in Ind. chim. 16, 670, eingehend beschrieben. Der letzteren Veröffentlichung, die von *Millberg* herrührt, entnehmen wir, daß 1 t Koks (10 Proz. Asche, 5 Proz. Feuchtigkeit) etwa 1900 cbm Wassergas (Heizwert 2620 kcal bei 15° und 760 mm Druck) mit etwa 4 Proz. CO<sub>2</sub>, 41 Proz. CO, 49 Proz. H<sub>2</sub>, 0,7 Proz. CH<sub>4</sub> und 5,3 Proz. N<sub>2</sub> liefert. Die größten Wassergasgeneratoren der *Power-Gas Corp.* vergasen 5 bis 6 t Koks je Stunde<sup>2</sup>. Von der *ICI* einschließlich Tochtergesellschaften und Mitarbeitern rühren u. a. her: E. P. 220649, 220651, 222137, 222147, 243122, 278577, 282141, 282573, 329751, 330221, 349471, Aust. P. 20194/24, 11853—54/28, F. P. 606334, Kan. P. 254599, A. P. 1597345. Der *Power-Gas Corp.* und *Rambush* ist das E. P. 324867 erteilt. Die zahlreichen Patente<sup>3</sup> der *Casale*-Gruppe sind dadurch besonders gekennzeichnet, daß die katalytische Umsetzung zwischen Wasser und Kohlenoxyd unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers (180 bis 360°), aber bei Drucken vollzogen werden soll, welche die Dampftension des Wassers übersteigen. Das polnische *Moscice*-Werk hat das Wasserstoff-Kontaktverfahren mit einer Nachbehandlung nach *Linde* kombiniert, um CH<sub>4</sub>- sowie CO-Reste zu entfernen und das stöchiometrische Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch auf diese Weise aus Generatorgas herzustellen<sup>4</sup>. Von großem Interesse ist eine Experimentalstudie über Kohlenoxydgewinnung aus Industriegasen, die *Glud*, *Klempt*, *Erlbach* und *Ritter* in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik*, III (1931), 5. Heft, S. 505ff., veröffentlicht haben. Sie untersuchten der Reihe nach das CO-Aufnahmevermögen von kupferfreien, von alkalischen und von sauren Kupfer(I)-Salz-Lösungen. Das schließlich zwecks Gewinnung von reinem Kohlenoxyd aus Hochofengichtgasen od. dgl. ausgearbeitete Verfahren ist durch Verwendung von festem CuCl in 5n-HCl gekennzeichnet; unter Bildung von festem CuCl · CO · 2 H<sub>2</sub>O wird das Kohlenoxyd bei z. B. 6 atü glatt absorbiert (Kühlung) und kann später durch einfaches Evakuieren in recht reiner Form (98,7 Proz. CO —

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 10, Ind. Engin. Chem. 1930, S. 433ff. und die weiter unten folgende Patentübersicht.

<sup>2</sup> Privatmitteilung; vgl. Chem. Fabrik 1931, S. 444; 1932, S. 95.

<sup>3</sup> Oe. P. 112972, 113981, 119928, 121228; F. P. 632660, 635946, 638323; Aust. P. 9017/27; E. P. 274610, 297135, 299492; Poln. P. 9314, 10649, 11201; Ung. P. 95954; Holl. P. 22530; A. P. 1793677; Jugoslaw. P. 5643; DRP. 544958.

<sup>4</sup> *Kaftal*, L'Industria Chimica 1930, S. 406—407; vgl. auch Abschnitt II 8; F. P. 699128.

0,1 Proz. CO<sub>2</sub> — 0,2 Proz. O<sub>2</sub> — 1 Proz. N<sub>2</sub>; Gestehungspreis bei 100 cbm Gichtgas-Stundendurchsatz etwa 12 Rpfg. je cbm CO) wiedergewonnen werden. Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Gichtgas vor Eintritt in den CO-Absorber mit salzsaurer Kupfer(I)-Chlorid-Lösung (Kupferspäne) gewaschen.

Betreffs Wassergasgeneratoren usw. bzw. Wassergaskatalyse verzeichnen wir weiter: *Nitrogen Corp.* und Mitarbeiter, E. P. 158863, F. P. 524370, A. P. 1376514 — *Air Liquide-Claude*<sup>1</sup>, DRP. 339490, 365011, A. P. 1438581, 1790303, E. P. 306947, Oe. P. 84708, Schwz. P. 90307 — *Bamag*, Oe. P. 86753 — *Harter* u. *Oehlich*, DRP. 370149 — *Tully*<sup>2</sup> *Gas Plants Ltd.* (*West, Jaques, Takahata*), E. P. 181062, 188494, 192880, 195798, F. P. 552000, 557252, 560961, DRP. 388464, A. P. 1510442 — *General Chemical Co.*, Schwed. P. 55502/3 — *Patart*, DRP. 476840, F. P. 575178, E. P. 228153 — *Atmospheric Nitrogen Corp.*, *de Jahn* und Mitarbeiter, F. P. 586037, A. P. 1610076, 1614072, 1672528, 1698718, 1794231, 1832102, DRP. 447646, Kan. P. 263772/3 — *Cicali*<sup>3</sup>, F. P. 599614 mit Zusatz 35525 — *Pintsch*, DRP. 522493, 531822, 534328, 534660, E. P. 295717, 299421, F. P. 662052, Russ. P. 13451 — *Du Pont*-Gruppe, E. P. 272555, A. P. 1692811, 1756934, 1789538, 1797426, 1809978, 1834116, 1837254, F. P. 674475 — *Norsk Hydro*, F. P. 627665, DRP. 479474, N. P. 44486 — *Chem. Engineering Corp.* (*Jones*), A. P. 1765535. Wegen näherer Nachforschungen sei auf die folgende Nummernliste neuerer Patente verwiesen: DRP. 337794, 343391, 414911, 419860, 428580, 431758, 444313, 446488, 478985, 483708, 493675, 498732, 506865, 511563, 531208, 539891; F. P. 526188, 529014, 561409, 579306, 590208, 601939, 601997/8, 603639, 630327, 630329/30, 637336, 639418, 641195, 645970, 647257, 650961, 664038, 668291, 676738, 680849, 681147, 681775, 683615, 685015, 697752, 705567, 707160, 707635, 709219; A. P. 1366176, 1375932, 1384141, 1509553, 1588860, 1692811, 1752035/7, 1813970, 1815090, 1836919; E. P. 166541, 230106, 246970, 271523, 275273, 284262, 289080, 297135, 301459, 301499, 304760, 306959, 330918, 333842, 336821, 341370, 344205, 345577, 356838; Schwz. P. 112359; Oe. P. 123854; Ung. P. 96969, 103152. Eine wertvolle Ergänzung finden diese Patente durch die Arbeiten von *Bancroft*, J. phys. Chem. **21**, 644; *Caro*, Z. komp. flüss. Gase **22**, 77; *Taylor* u. *Neville*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2055; *Fester* u. *Brude*, Brennstoff-Chem. **5**, 49; *Damiens*, C. R. Acad. Sciences, Paris **178**, 840, 2178; *Evans* u. *Newton*, Ind. Engin. Chem. **18**, 513; *Vandaveer* u. *Parr*<sup>4</sup>, Fuel **5**, 309; *Nitzschmann*<sup>2</sup>, Metallbörse **20**, S. 285ff.; *Dominik*, Przemysl Chem. **11**; 557; **12**, 229; *Topley*, Nature **125**, 560; *Kuentzel*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 437, 445; *Gwodsz*, Brennstoff-Chem. **12**, 150; *Thau*, Colliery Guard. **142**, 1709; *Demorest*, Fuels & Furn. **6**, 167; *Yoshimura*, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **34**, 193, 271 B; *Ghosh*, *Chakrabarty*, *Bakshi*, Z. Elektrochem. **37**, 775; *F. Fischer* u. *Pichler*, Brennstoff-Chem. **12**, 365; *Rambush*, Ref. Chem. Fabr. 1932, S. 95. Auf das in vieler Beziehung verwandte Gebiet der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf wird noch eingegangen sein.

Einige interessante Beiträge über Generatoren rühren von *de Grey*<sup>5</sup> und *Gwodsz*<sup>6</sup> her; *Kausch*<sup>7</sup> veröffentlicht Patentzusammenstellungen.

Nächst dem Wassergas ist, wie wir im Abschnitt II 14 gezeigt haben, das Koksofengas als Wasserstoffquelle für die Ammoniaksynthese von großer Bedeutung. Ein Abriß über die gesamte Entwicklung auf diesem

<sup>1</sup> C. R. Acad. Sci, Paris **172**, 974; **173**, 653.

<sup>2</sup> Gas J. **162**, 422.

<sup>3</sup> G. Chim. ind. appl. **8**, 171.

<sup>4</sup> Diese Arbeiten behandeln speziell die Vergasung unter Sauerstoffzusatz; vgl. auch *Westman*, Canad. Chem. Metallurgy **14**, 229.

<sup>5</sup> Chaleur et Ind. **3**, 982.

<sup>6</sup> Brennstoff-Chem. **2**, 209, 345.

<sup>7</sup> Wass. u. Gas **11**, 1397; **12**, 405.

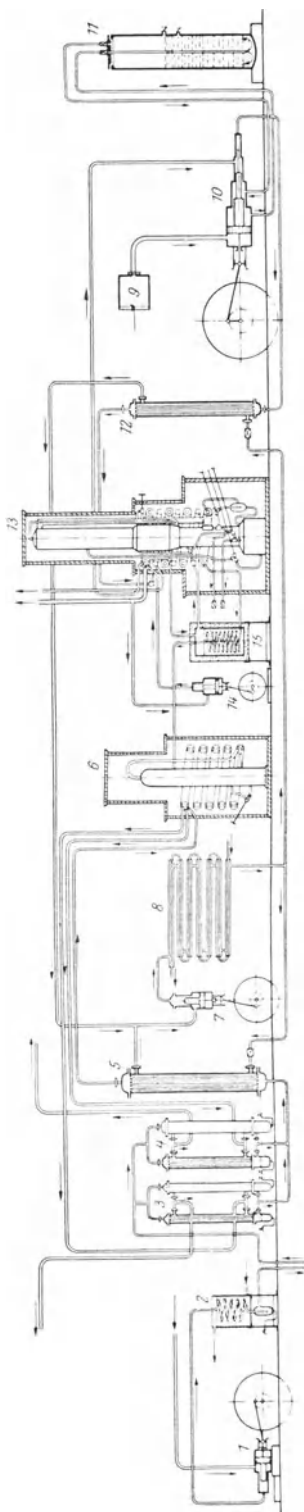


Fig. 40. Schema der Koksogaszersetzung System Lindé/Bronn (Ges. für Lindes Eismaschinen AG.).

Gebiete findet sich im Abschnitt II 2g. Wir haben prinzipiell zwischen Verflüssigungs- und Spaltungs- bzw. Krack-Verfahren od. dgl. zu unterscheiden. Prozesse der ersten Art rühren insbesondere von *Linde-(Bronn)* und *Air Liquide-Claude*<sup>1</sup> her.

Die von der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen-AG.*, Höllriegelskreuth bei München, ausgeführten Apparaturen (Fig. 40) umfassen in erster Linie<sup>2</sup> einen zweistufigen Kompressor (1), in welchem das gereinigte<sup>3</sup> Koksogas auf 10—12 atü komprimiert wird. Die Kompressionswärme wird in 2 (mit Wasser- und Ölabscheider) von Kühlwasser aufgenommen. Es folgt eine Druckwasserwäsche (oder eine  $\text{NH}_3$ -Wäsche) zur Entfernung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  usw. sowie den Resten von  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; das aus der Druckwasser-Wäsche mit 0,2 bis 0,5 Proz.  $\text{CO}_2$  entweichende Gas wird mit Natronlauge nachgewaschen, die bis zur beginnenden Bicarbonatbildung Verwendung finden kann. Das komprimierte Gas wird jetzt in den Kühlern 3 und 4 durch die im Gegenstrom geführten kalten Zerlegungsprodukte und danach im Vorkühler 5 durch verdampfendes Ammoniak<sup>4</sup> auf eine Temperatur von  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$  gebracht. Im Zerlegungsapparat 6 wird das fast trockne, kalte Koksogas in einem aus Kupferrohren gebildeten Gegenstromwärmeaustauscher bis auf Kondensationstemperatur abgekühlt und schließlich bei etwa  $-190^\circ$  mit flüssigem Stickstoff behandelt. Das erhaltene

<sup>1</sup> Vgl. auch Abschnitt II 5.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen und *Borchardt*, Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23; Gesamtbericht 2. Weltkraftkonferenz (Berlin), Bd. II, S. 134; vgl. auch Fig. 72 und 10.

<sup>3</sup> *Borchardt*, a. a. O., erwähnt bereits Bestrebungen, einen Teil der Reinigung in der Druckapparatur durchzuführen. Gewöhnlich ist das Gas frei von  $\text{NH}_3$ , S, CN und  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Übersteigt der Benzolgehalt etwa 1 g/cbm, dann wird das Gas zwischen Kompressor und Druckwasserwäsche durch Tiefkühlung entbenzoliert; *Schufftan*, Chem.-Ztg. 1931, S. 424; Z. angew. Chem. 1931, S. 475.

<sup>4</sup> Zweistufige Ammoniak-Verbundmaschine 7, Ammoniakverflüssiger 8.



Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch wird von dem flüssigen Rest getrennt; letzteren entspannt man auf Atmosphärendruck, verdampft ihn unter Ausnutzung der Verdampfungswärme und führt beide Zerlegungsprodukte entgegengesetzt zum eintretenden Koksofengas nach praktisch vollständigem Wärmeaustausch ab. Die Apparate 9 bis 15 dienen zur Gewinnung des flüssigen Stickstoffs. Die aus dem Filter 9 kommende Luft wird mittels des fünfstufigen Kompressors 10 auf maximal 200 at komprimiert und sodann ebenso wie das Koksofengas heruntergekühlt (gezeichnet ist nur der Ammoniakvorkühler 12), nachdem vorher die  $\text{CO}_2$  zwischen 2 Kompressionsstufen im druckfesten Absorber 11 von Natronlauge aufgenommen worden ist. Der Verflüssiger 13 enthält in der Hauptsache einen Gegenstromwärmeaustauscher. Die Entspannung erfolgt in 2 Phasen, und zwar zunächst von 200 auf 50 at. Ein Teil der Luft wird dann als „Mitteldruckluft“ nach Wiedererwärmung im Gegenströmer in die 4. Stufe des Kompressors zurückgeführt, um die Kälteleistung zu erhöhen. Der Rest der Luft wird völlig verflüssigt, weiter entspannt und in zwei Rektifikationssäulen in reinen Stickstoff und ein sauerstoffreiches Gemisch zerlegt. Der Stickstoff wird vom zweistufigen Kompressor 14 auf den gleichen Druck gebracht wie das Koksofengas, nach nochmaligem Durchlaufen des Gegenströmers 13 im Kondensator 15 mittels flüssigen Sauerstoffs verflüssigt und schließlich nach 6 geleitet. Der abfallende Sauerstoff hat 98 bis 99 Proz. Reinheit.

Bei Inbetriebnahme der Anlage hat man zunächst den Luftzerlegungsapparat abzukühlen (einige Betriebsstunden); der flüssige Stickstoff muß den Kokereigaszerleger einige weitere Stunden durchströmen, ehe mit der Spaltung begonnen werden kann. Da die Trocknung der Gase nicht vollständig ist, verstopft sich der Trennapparat mit der Zeit infolge Eisablagerungen. Um ununterbrochene Gaslieferung zu gewährleisten, ist daher eine Reserve vorzusehen, die auch notwendig wird, weil sich kleine Störungen an den Ventilen der Maschinen usw. nicht ausschließen lassen. Die Reserve braucht nicht 100 Proz. zu betragen; es genügt, für Anlagen mit drei oder mehr Aggregaten jeweils einen Apparat in Reserve zu haben. Das Wechseln und Wiedereingangssetzen erfordert 24 bis 48 Stunden. Die Ammoniakvorkühler sind so eingerichtet, daß ihre Umschaltung bei Eisverlegungen ohne Betriebsstörung vor sich geht. Auch die Gegenstromwärmeaustauscher, welche das Gas auf  $-20^\circ$  vorkühlen, gestatten ununterbrochenen Betrieb. Bei einer anderen Ausführungsform der Apparatur wird die Kälteerzeugung in den Kokereigastrenner verlegt, indem man den fünfstufigen Hochdruckkompressor nicht Luft, sondern Stickstoff ansaugen läßt und diesen dann durch Entspannung (von etwa 150 at) unmittelbar im Koksofengastrenner verflüssigt.

Das katalysenfertige, sehr reine Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch läßt sich ohne weiteres im richtigen Mengenverhältnis einstellen. Wir entnehmen den bereits im Abschnitt II 5 gewürdigten Veröffentlichungen von *Pallemarts*<sup>1</sup>, daß es dazu genügt, den Stickstoff unter 0,2 at Druck sieden zu lassen,

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 24, 27, 28; vgl. dazu auch einige biographische Notizen über den 1931 verstorbenen belgischen Kokereifachmann *Piette* in Chem.-Ztg. 1931, S. 562.

um der Synthese ein Gasgemisch, welches frei von Methan, Feuchtigkeit und Sauerstoff ist und nur noch 0,001 Proz. CO enthält, mit einem Eigen- druck von 9 at zur Verfügung stellen zu können. *Pallemaerts* berichtet aus der Ostender Anlage, daß dadurch der Kilowattstundenverbrauch je kg NH<sub>3</sub> in der 6-t-*Casale*-Einheit um 0,4 bzw. in der 20-t-Einheit um 0,46 kWh sinkt. Hinsichtlich der Gas- und Heizwertbilanzen sei auf die angezogene Arbeit von *Borchardt* verwiesen, der wir nachstehende Mittelanalysen der neben Wasserstoff-Stickstoff erhaltenen Hauptfraktionen entnehmen:

Äthylen: 30,6 Proz. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — 6,1 Proz. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> — 30,6 Proz. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 30,6 Proz. CH<sub>4</sub> — 2,0 Proz. CO,

Methan: 74,4 Proz. CH<sub>4</sub> — 1,9 Proz. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — 1,2 Proz. O<sub>2</sub> — 9,6 Proz. CO — 4,2 Proz. H<sub>2</sub> — 8,7 Proz. N<sub>2</sub>,

Kohlenoxyd: 18 Proz. CO — 2 Proz. O<sub>2</sub> — 6,9 Proz. CH<sub>4</sub> — 73,1 Proz. N<sub>2</sub>.

Die Gesamtwärmeverluste bei der Zerlegung betragen höchstens 2,5 Proz. des Heizwertes des ursprünglichen Kokereigases. Die Wasserstoffausbeute erreicht 92 bis 93 Proz. Durch die Herausnahme des Wasserstoffs nimmt der Heizwert des Koksofengases um etwa 30 Proz. ab; die übrigen 70 Proz. stehen im Restgas (5500 kcal/cbm) zur Verfügung. Letzteres kann man durch Vereinigung der Äthylen- mit der Methanfraktion in ein Reichgas (etwa 7000 kcal/cbm) und ein Armgas (Kohlenoxydfraktion, dazu die aus dem Druckwasser wiedergewonnenen Gase) trennen. Je 1 kg synthetischen Ammoniaks sind ungefähr 5 cbm Koksofengas zu verarbeiten, von denen rd. 3,5 cbm in den Betrieb zurückkehren (s. unten).

Die Ausführungen von *Pallemaerts* sind besonders interessant, weil sie auch die anfänglichen Schwierigkeiten der Ostender Anlage schildern. Die Kohlensäure wird (gemeinsam mit dem H<sub>2</sub>S) durch eine Vorwaschung mit Ammoniakwasser unter gewöhnlichem Druck entfernt<sup>1</sup>. In den weniger kalten Teilen der Wasserstoffapparatur traten anfangs Verstopfungen auf, die sogar zu lokalen Explosionen und zur teilweisen Zerstörung eines Apparats führten<sup>2</sup>. Als Ursache wurde die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe erkannt. Diese konnten durch Zwischenschaltung einer Druckwasserwäsche<sup>3</sup> beseitigt werden. Kleinere Störungen zeigten sich, weil die Kokereigase geringe Mengen Stickoxyde (und flüchtige Nitroverbindungen) enthalten, die sich jedoch durch einfache physikalische Hilfsmittel (Kühlung und adsorbierende Stoffe) entfernen ließen<sup>4</sup>. Auch die Gefahr der Bildung von explosivem Acetylenkupfer konnte überwunden werden. Das Koksofengas hat nach den Messungen von *Schuffan*<sup>5</sup> 0,01 bis 0,05 Volumenteile NO<sub>2</sub> und 1 bis 30 Volumenteile NO (= 0,003 Proz.) in 1 Million Volumenteile Gas.

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub>-Restgehalt unter 0,1 Proz.; die Waschlösung wird regeneriert oder abgetrieben und auf Sulfat verarbeitet.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Krauch*, Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27, S. 1118.

<sup>3</sup> Es werden alle Kohlenwasserstoffe mit Löslichkeitskoeffizienten über 1 aufgenommen.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Bergfeld*, F. P. 678326, DRP. 449287.

<sup>5</sup> „Von den Kohlen und Mineralölen“ Bd. I (Berlin 1928), S. 205; Z. angew. Chem. 1929, S. 757—760; s. auch Brennstoff-Chem. 12, 235, 345.

Die Stickoxyde rühren augenscheinlich vom Einsaugen des Rauchgases (mit meist einigen Zehntelprozenten NO) in die Kokskammern her.

Das Gaszerlegungs-Verfahren<sup>1</sup> *Linde-Bronn-Concordia* oder historisch richtiger (Abschnitt II 2 g) *Linde (Bronn)* bildet den Gegenstand einer Reihe von Patenten, die sich an das hier grundlegende DRP. 301984 (22. Nov. 1914) von *Bronn* anschließen, und die von *Bronn (Fischer)*, den *Rombacher Hüttenwerken* bzw. der *Concordia Bergbau AG.* und der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. (Schnütan, Karwat, Kahle)* genommen worden sind. Wir nennen die DRP. 458125, 469446, 469840, 470429, 476269, 476844, 478927, 488416, 490878, 499819, 503012, 511567, 513234, 513764, 513815, 520793, 521031, 524352, 527876, 529220, 533277, 534893, 537996, 538482, 539336, 539929, 543005, 543345, 543684, die E. P. 146839, 147051, 281288, 284213, 294611, 297842, 307886, 316948, 318319, das Belg. P. 352079, das Oe. P. 109780, das Poln. P. 11639 und die F. P. 643839, 708563.

Für die Kalkulation ist von Wichtigkeit, wie man das Koksofengas bewertet. Nach meiner (*Waeser*) Ansicht darf eine Zechenkokerei, welche ihr Überschußgas nicht absetzen kann, sondern verbrennen muß, den Preis des Koksofengases nur nach dem Calorieninhalt berechnen. Sie hat dabei von den Selbstkosten ihrer Kohlenförderung auszugehen. Nehmen wir diese nach dem Enquete-Bericht „Die deutsche Kohlenwirtschaft“<sup>2</sup> zu etwa 15 Rm. je t und den Heizwert der Kohle zu 7700 kcal an, dann würden sich für 1 kcal 0,000195 Rpf. oder für 1 cbm Kokereigas von 4680 kcal 0,91 Rpf. ergeben. Es ist selbstverständlich, daß sich bei Zugrundelegung dieser Zahl ein denkbar niedriger Wasserstoffpreis errechnen läßt. *Pallemaerts*<sup>3</sup> und *Pollitt*<sup>4</sup> bevorzugen in der Tat diesen Weg, aber die deutschen Fachleute — ich nenne in erster Linie *Borchardt*<sup>5</sup> und *Bronn*<sup>6</sup> — gehen von einem höheren Preis aus. *Bronn* sagt ausdrücklich: „... es soll nicht, wie es mitunter üblich ist, der Wert einer Calorie im Koksofengas dem Wert der Wärmeeinheit in der Steinkohle gleichgesetzt werden, sondern in Anbetracht des Umstandes, daß sich die Wärmeeinheit im Gas besser ausnutzen läßt, 1 cbm Koksofengas im Preise 1 kg Förderkohle (1,6 Rpf.) gleichgesetzt werden.“ Man bezahlte 1927 im Ruhrrevier rd. 2,90 Rm. für 1 Mill. Wärmeeinheiten im Kokereigas<sup>7</sup>; heute glaube ich (*Waeser*) 2,60 Rm. oder 1,2 Rpf. je 1 cbm Gas annehmen zu sollen.

Mir (*Waeser*) liegen Kalkulationen der *Linde-Gesellschaft* vor, die sich auf eine moderne Anlage aus 2 Einheiten für eine Leistung von je 4700 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch (3 : 1) in der Stunde (Gesamtproduktion

<sup>1</sup> *Bronn*, Chem.-Ztg. **50**, 922/23; **51**, 610; **55**, 702; Brennstoff-Chem. 15. Sept. 1931; *Huppert*, Umschau **32**, 874; Metallbörse **19**, 2077, 2133; *Freitag*, Chem.-techn. Rdsch. **45**, 38ff.; *Thau*, Gas- u. Wasserfach **73**, 717; Chem.-Ztg. 1932, S. 7—8, 177 (*Thau*), 393; *Waeser*, Chem.-Ztg. 1932, S. 46, 308; Metallbörse 1932, S. 593, 657.

<sup>2</sup> Berlin 1929, S. 167.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1930, S. 24.

<sup>4</sup> Vortrag, 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930.

<sup>5</sup> Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23.

<sup>6</sup> Jb. brennkrafttechn. Ges. **9** (1928).

<sup>7</sup> *Waeser*, Fortschrittsberichte der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 3, S. 88 (Fußnote 92).

= 75 t  $\text{NH}_3$ /Tag) beziehen, wenn das Koksofengas 1,2 Rpfg./cbm kostet, 55 Proz.  $\text{H}_2$  sowie 3 g Benzol/cbm enthält und bei  $0^\circ$  und 760 mm 4203 kcal Heizwert hat. Ein derartiger Betrieb hat zur Bedienung 7 Mann und 1 Meister nötig. Er verbraucht stündlich 5250 PS an den Maschinenwellen (= 4200 kWh am Schaltbrett), verarbeitet 14000 cbm Koksofengas (die zurückgelieferten Restgase sind im Preise 8835 cbm des ursprünglichen Gases äquivalent) und hat, Kohlensäure-Absorption durch Druckwasserwäsche angenommen, 340 cbm Kühl- sowie 1400 cbm Waschwasser (Energie für den Umlauf etwa 100 kWh, Frischwasserzusatz 100 cbm), rd. 100 kg NaOH (kaustiziert) und etwa 1,5 kg Öl nötig. Wenn der Preis der kWh 2 Rpfg. beträgt und für Verzinsung sowie Abschreibung 15 Proz. des Kapitals bzw. für Verwaltungskosten 75 Proz. der Gehälter und Löhne in Ansatz gebracht werden, ergibt sich einschließlich Reparaturausgaben ein Preis von 2,28 Rpfg. je cbm Mischgas von 10 atü. Der auf die Kompression der 9400 cbm Gasgemisch von 1 ata (plus Feuchtigkeit) auf 11 ata entfallende Energieanteil beläuft sich an den Wellen auf 1400 PSh oder 1120 kWh. Alles in allem ist also 1 cbm Mischgas von 1 ata für 2 Rpfg. erhältlich. Entfernt man die  $\text{CO}_2$  durch  $\text{NH}_3$ -Wäsche, dann verkleinert sich der Energieaufwand um 400 kWh bzw. der Wasserumlauf um 340 cbm. Da auch Koksofengasverlust und NaOH-Verbrauch geringer werden, bleiben an Endkosten je cbm Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bei 10 atü 2,06 oder bei 1 ata 1,79 Rpfg. übrig. Einige Kalkulationsvergleiche mit den übrigen Verfahren folgen weiter unten. — *Pallemaerts*<sup>1</sup> gibt — nach Umrechnung von belg. Fr. in Rm. — 2,7 Rpfg. je cbm Wasserstoff oder 2,03 Rpfg. je cbm Mischgas als Gesteigungspreise in Ostende an.

Unsere rechnerische Betrachtung beweist, daß die gute Ausnutzung der Restgase von größter Bedeutung ist<sup>2</sup>. Der chemisch einfachen Überführung von Äthylen in Alkohol<sup>3</sup> steht oftmals die Gesetzgebung entgegen, die in einer Reihe von Ländern die landwirtschaftliche Brennerei begünstigt. Die Methanfraktion, von der auf 1678 cbm Koksofengas rd. 500,5 cbm erhalten werden<sup>4</sup>, ist wichtiger, aber technisch weniger einfach zu verwerten. *Bronn*<sup>5</sup> setzt sich hauptsächlich für Benutzung von Methan und methanhaltigen Gasgemischen in der autogenen Metallbearbeitung und zum Antrieb von Automotoren u. dgl. ein, während die Großkonzerne der chemischen Industrie (*IG, ICI, CIBA* usw.) nach guten chemischen Verwertungsmöglichkeiten suchen. Methan zerfällt bei rund  $1000^\circ$  fast glatt in Wasserstoff und feinverteilten Kohlenstoff. Die Reaktion findet

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 25; über Gasherstellung in Verbindung mit der *Mont Cenis*-Synthese; vgl. auch Fig. 10, 72 und Abschnitt III 3 g.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitte II 2 g und III 3 k.

<sup>3</sup> Z. B.: *Monit. Prod. chim.* 11, Nr. 114, S. 1; DRP. 338358 (*Bronn*), Oe. P. 113675, F. P. 556163 usw. Glykolerzeugung: DRP. 300122; Nitrierung: DRP. 310789; *Chem. Age* 4, 440; *Glückauf* 57, 189; *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* II, S. 5; *Ruhrchemie AG.*, F. P. 690028, Ung. P. 101681.

<sup>4</sup> Neben 49 cbm Äthylen und 290 cbm Kohlenoxyd.

<sup>5</sup> *Autotechn.* 11, Nr. 17, S. 6—8; *Z. kompr. flüss. Gase* 1926, Nr. 5, 7, 8; *Jb. brennkrafttechn. Ges.* 1927, S. 45 u. 1928,; *Chem. Fabrik* 1928, S. 569; *Jb. Brennstoff- u. Mineralöl-Chem.* 1929; *Z. angew. Chem.* 1929, S. 760; *Brennstoff-Chem.* 1931, S. 27, 45 und Heft vom 15. Sept. 1931; *Chem.-Ztg.* 1931, S. 702; *Concordia Bergbau AG* u. *Bronn*, DRP. 458125, 494301; s. ferner: *Chem. Apparatur* 8, 148; E. P. 178373, 350413, A. P. 1504557, sowie *Jones, Lewis, Seaman*, *J. Amer. chem. Soc.* 1931, S. 3992.

in USA in ausgedehntem Umfange zur Herstellung von carbon black aus Erdgas Verwendung. Der Wasserstoff, der etwa 6 bis 8 Proz.  $\text{CH}_4$  enthält, entweicht meist ungenutzt<sup>1</sup>. Ähnlichen Inhalts<sup>2</sup> sind u. a. DRP. 312546, 348406, 380495, 478191, 498519, A. P. 1756877, F. P. 533545, 654277, Schwz. P. 96669 sowie Ung. P. 96239. Die Chlorierung<sup>3</sup> (Bromierung) von Methan betreffen u. a. die DRP. (330642) 336205, 369107, 378137, 422350, 437450, 534190, die A. P. 1591984, 1723442, die F. P. 682446, 683998, die Oe. P. (91533) 99679 und E. P. 157253. Eine Reihe von Erfindern will die Oxydation<sup>4</sup> von Methan so leiten, daß Formaldehyd oder Essigsäure entstehen (DRP. 344615, 350922; A. P. 1379362, 1392886, 1704965; F. P. 523292, 540543, 593649/50, 684969, 709823; Schwz. P. 91866, 111120; E. P. 156116/17, 156136, 156148, 337407). Die meisten Arbeiten betreffen jedoch die Spaltung<sup>5</sup> von Methan durch Wärmewirkung, Katalyse oder im elektrischen Feld, wobei in erster Linie die Bildung von Acetylen, Benzol und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffen angestrebt wird (F. P. 612036, 615581, 626795, 657441, 667092, 672912, 674459, 678830, 681725, 683625, 685436, 687884, 687973, 688186, 690028, 690869, 691099, 694330, 694382, 707232, (708165), 711390, 712092, 713012, 716882, 717056; E. P. 296428, 304914, 306008, 311352, 316336, 316888, 317558, 317920, 331610, 331654, 332057, 332917, 335524, 340239, 353913, 362869; Kan. P. 279385; A. P. 1746934; DRP. 466813, 486283, 534475, 540897; Oe. P. 110695; Schwz. P. 125483; Belg. P. 352645, 353500). Ich (*Waeser*) bin der Ansicht, daß denjenigen Methoden die Zukunft gehören dürfte, welche gestatten, das Methan<sup>6</sup> in wirtschaftlicher Weise in flüssige Triebstoffe<sup>7</sup> oder in Produkte überzuführen, die in der organisch-chemischen Großindustrie Verwendung finden können. — *Frolich, Tauch, Hogan* und *Peer* haben<sup>8</sup> das Verhalten von Methan, Wasserstoff und Stickstoff gegen verschiedene Lösungsmittel unter Hochdruck untersucht. 1 Volumen Propan nimmt danach bei 89,5 at und 25° 208 Volumina  $\text{CH}_4$  auf. — *Schwarzenauer* (DRP. 514393, F. P. 622266) will mit den Restgasen der Kokereigasverflüssigung Tauchflammen (Druckinnenfeuerung) speisen, um Salpetersäure oder Nitrate zu erzeugen. — Im Abschnitt III 4 habe ich (*Waeser*) im Anschluß an Arbeiten von *Franck* angedeutet,

<sup>1</sup> *Ernst* (Fixation of Atmospheric Nitrogen, London 1928, S. 97—98) erwähnt als Beispiel die *Thermatomic Carbon Company*, Sterlington bei Monroe (Louisiana); s. auch Abschnitte II 6 und 10 sowie Kan. P. 264324; A. P. 1363488, 1401737, 1417952, 1418385, 1689858, 1781935, 1838316; DRP. 472345, 474081, 483147, 483330; F. P. 658327, 661691, 697744; E. P. 158891, Poln. P. 9558; Ung. P. 96238; Przemysl Chem. **9**, 1; Metallbörse **18**, 2025ff.; Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo **2**, 1; Fuel **7**, 535; Trans. *Faraday* Soc. **25**, 462; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 13.

<sup>2</sup> Petroleum-Ind. (russ.) **17**, 377; Metallbörse **13**, 1083; Chem. Zbl. 1931 II, 2402.

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. **27**, 150; J. Amer. chem. Soc. **53**, 2282, 3728; Nature **129**, 97; vgl. unten *Binnie* und *Wheeler*.

<sup>4</sup> *Liebigs* Ann. **422**, 36; J. Soc. chem. Ind. **40**, R. 307; **48**, T. 93; Ber. *Ges. f. Kohlen-technik* I, S. 247; Brennstoff-Chem. **5**, 37; Chem. Zbl. 1931 II, **4**, 1381; Ind. Engin. Chem. **23**, 357; **24**, 10, u. J. Amer. chem. Soc. **53**, 2962, (3737, 3752); J. phys. Chem. **35**, 1293; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 874; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 10; Metallbörse 1932, S. 563.

<sup>5</sup> J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 1, 38; J. chem. Soc. London 1929, S. 1066; Z. physik. Chem. Abt. A. **141**, 180; C. R. Acad. Sci., Paris **190**, 1194; Brennstoff-Chem. **10**, 324; **11**, 239, 473, 501; Ges. Abhandl. Kenntnis d. Kohle **8**, 274ff.; Ind. Engin. Chem. **22**, 23; **23**, 1396; Z. angew. Chem. **43**, 855; **44**, 193, 259; Angew. Chem. 1932 (**45**), S. 261—266; besonders bemerkenswert ist die bereits im Abschnitt II 2g gewürdigte Arbeit von *Krauch* in Petroleum **25**, 699; über Versuche der *CIBA* vgl. Abschnitt III 5.

<sup>6</sup> Allgemein vergleiche: J. phys. Chem. **22**, 529; Gas Age-Rec. **63**, 137ff.; Glück-auf **66**, 89; Petroleum-Ind. (russ.) **18**, 796; *Klujkwin*, Methan-Umwandlung (russ.), Lenin-grad 1930; Chim. et Ind. **25**, Sonder-Nr. 3b, S. 317—324; Chem.-Ztg. 1931, S. 826.

<sup>7</sup> Vgl. den in Chem.-Ztg. 1931, S. 985, besprochenen „Report on investigations Nr. 3143“ des U. S. Bureau of Mines über Pyrolyse von Methan.

<sup>8</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 548—550.

daß sich Möglichkeiten eröffnen, die Restgase in Carbid zu überführen. Am Abschnitt III 5 ist die Rede von der Lichtbogensynthese der Blausäure aus solchen Gasen, die mir deshalb besonders bemerkenswert erscheint, weil der Cyanwasserstoff sowohl vielseitig verwendbar, als auch sehr reaktionsfähig ist. — *Binnie* und *Wheeler*<sup>1</sup> können maximal 28 Proz. CH<sub>4</sub> dadurch in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> umwandeln, daß sie es in eine Reaktionszone bringen, in welcher sich äquimolare Mengen Wasserstoff und Chlor miteinander vereinigen (s. oben Chlorierung von CH<sub>4</sub>). — Die vielseitigen Möglichkeiten, die sich durch die Verwendung von CH<sub>4</sub> als hochwertiges Reduktionsgas in der Metallurgie usw. ergeben, seien nur angedeutet<sup>2</sup>.

Von den Prozessen, welche Methan oder methanhaltige Gase mit Wasserdampf umsetzen oder mit ungenügenden Luftmengen partiell verbrennen wollen, wird noch die Rede sein.

Mit der Kokereigasverflüssigung nach *Linde* (*Bronn*) steht das Verfahren von *Georges Claude* („*L'Air Liquide*“ *Société Anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude*, Paris) in Wettbewerb, das durch zahlreiche Patente geschützt ist. Wir führen an<sup>3</sup>: F. P. 519648, 541647, 545626, 560223, 562216, 574668, 585979, 585996, 594530, 594711, 597141 (Zusatz 30781), 638382, 657911, 699741, 711577, 712092, 715675; E. P. 174327, 175605, 195950, 214196, 223489, 224863, 230413, 234041, 235129, 238174/5, 243665, 263732, 281675, 287558, 287577, 301736, 308687; DRP. 368464, 438780, 453407, 455016, 479331, 484055, 485257, 495429, 502906, 510418, 511100; A. P. 1395389, 1426462, 1579348, 1717761, 1730805, 1782287; Kan. P. 243178, 246937, 248884, 273520; Schwz. P. 92976, 99850/1, 100559; Oe. P. 118317; Ung. P. 101902. Die Hauptunterschiede beider Methoden sind darin zu erblicken, daß *Claude* die Tiefkühlung durch Wasserstoffgas bewirkt, welches in einer mit flüssigem Stickstoff als Schmiermittel betriebenen Expansionsmaschine unter Leistung äußerer Arbeit entspannt wird, und daß er auf die weitgehende Entfernung von Kohlenoxyd verzichtet. *Claude* beläßt etwa 0,5 bis 1 Proz. CO im Gas und ordnet dafür vor seinem eigentlichen Syntheserohr (Ammoniakfabrikation) einen Vorkontakt an, der bei etwa 350° CO und Wasserstoff so vollkommen in Methan und Wasserdampf überführt, daß nur noch etwa 0,0001 Proz. CO im Restgas verbleiben. Die im Rohgas enthaltenen Stickoxyde sollen durch Erhitzen auf Rotglut (E. P. 281675) zerstört oder durch Überleiten über Eisen- oder Kupferkatalysatoren reduziert werden (E. P. 287558, 287577; F. P. 657911). Die wichtigsten historischen Daten haben wir bereits an Hand des von *Claude* am 3. März 1930 im *Hofmann*-Haus, Berlin, gehaltenen Vortrags in den Abschnitten II 2g und II 5 kennengelernt; wir haben gesehen, daß die *Claudesche* Arbeitsweise anfänglich zur Verarbeitung von Wassergas Anwendung gefunden hat, und daß Kokereigas

<sup>1</sup> J. Soc. chem. Ind. 1931, S. 418 T.

<sup>2</sup> U. S. Dept. Commerce, Bureau of Mines, Bull. Nr. 324; Metal Ind. 38, 499; eigene Arbeiten (*Waeser*).

<sup>3</sup> Arbeiten von *Claude* usw.: C. R. Acad. Sci., Paris 172, 974; 173, 653; 176, 394; Engineering 114, 506; Ind. Engin. Chem. 14, 1118; Trans. Faraday Soc. 18, 219; Z. angew. Chem. 1930, S. 417—423; Metallbörse 1926, S. 2857; Gas World (Coking Sect.) 1. März 1924 u. 7. April 1928; Techn. mod., 15. Mai 1926; Iron Coal Trade Rev. 1928, S. 179.

zuerst — und zwar 500 cbm/h — Ende 1921 in Béthune zerlegt bzw. zu Beginn des Jahres 1922<sup>1</sup> auf synthetisches Ammoniak verarbeitet werden konnte. Das in üblicher Weise von Benzol, Teer und Ammoniak befreite Kokereigas (Fig. 41<sup>2</sup>) wird in gewöhnlichen Kompressoren komprimiert. Für kleine Einheiten (1500 cbm Koksofengasdurchsatz je Stunde) beträgt der Druck 25 at, für große (7000 cbm/h) noch nicht 15 at. Die folgende Nachreinigung hat den Zweck, die geringen Anteile von  $C_6H_6$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und Dampf zu entfernen, deren spätere Erstarrung die Verflüssigungs-

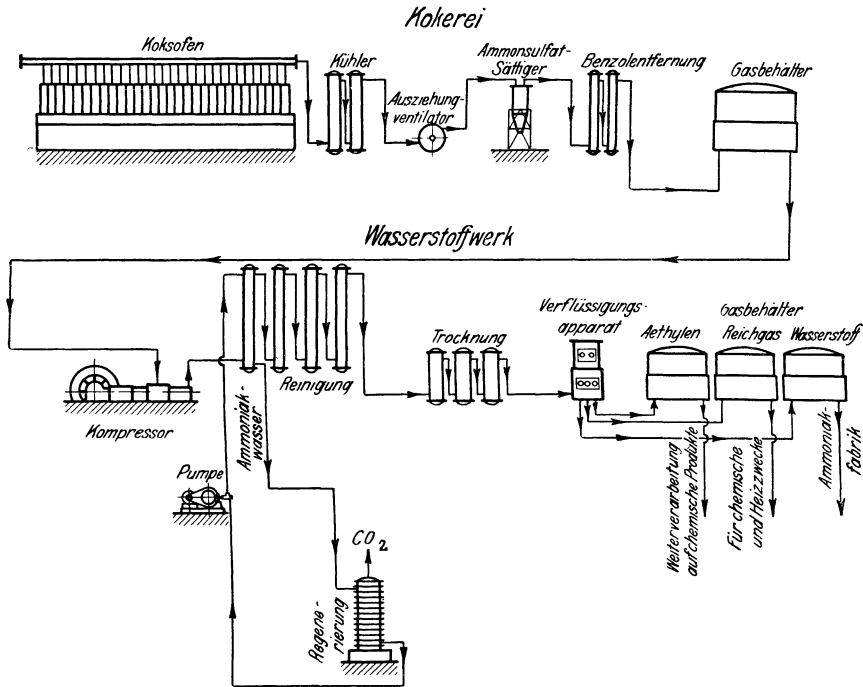


Fig. 41. Schema der Koksofengaszerlegung System Claude (Air Liquide).

apparatur verstopfen würde. Das Druckgas wird dazu nacheinander mit Schweröl, Ammoniakwasser, Reinwasser und Natronlauge in Gegenstromtürmen gewaschen. Die mit Benzol gesättigten Schweröle werden in der Kokerei durch Abtreiben regeneriert. Das mit Carbonat und Sulfid angereicherte Ammoniakwasser gelangt in einen Plattenturm, in welchem  $CO_2$  und  $H_2S$  durch Erhitzen ausgetrieben werden, so daß das reine Ammoniakwasser von neuem Verwendung finden kann. Von Reinwasser des 3. Turmes werden aus Turm 2 mitgerissene Ammoniakspuren zurückgehalten und der 4. Turm nimmt

<sup>1</sup> Wenn Muhlert und Drews (Technische Gase, Leipzig 1928, S. 15) annehmen, daß Claude noch 1928 mit organischen Lösungsmitteln als Waschflüssigkeit gearbeitet hat, so entspricht das nicht den Tatsachen.

<sup>2</sup> Schema nach einer Broschüre der Air Liquide.

die restliche Kohlensäure auf. Das über stückigem Ätznatron nachgetrocknete Koksofengas strömt nunmehr in den eigentlichen Verflüssiger, der im wesentlichen aus einem in mehrere Elemente unterteilten Wärmeaustauscher besteht (Endtemperatur etwa  $-200^{\circ}$ ). Das komprimierte, gereinigte Frischgas durchstreicht den Apparat im Gegenstrom zu den bereits getrennten und entspannten Gasen. Zuerst scheiden sich Äthan und Äthylen, dann Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff in flüssiger Form, mehr oder weniger miteinander gemischt, ab. Die Einzelfractionen werden für sich abgeführt und entspannt; ihr Kälteinhalt wird zur Vorkühlung der Frischgase ausgenutzt. Das zum Schluß übrigbleibende Gas enthält nur noch Wasserstoff neben kleinen Restmengen  $N_2$  und  $CO$ . Die zur weiteren Reinigung notwendige besonders tiefe Temperatur wird dadurch erzielt, daß das in einer Entspannungsmaschine unter Arbeitsleistung vom Druck entlastete Gas selbst als (Gegenstrom-) Kühlmittel dient. Das Wasserstoffgas hat beim Austritt aus der Trennsäule nahezu Raumtemperatur. Soll statt Kokereigas Wassergas verflüssigt werden, dann fällt die Schwerölwaschung weg, und auch der Verflüssiger wird wegen der Abwesenheit von  $C_2H_4$  und  $CH_4$  entsprechend einfacher gebaut sein. Die Fig. 9 stellt 3 Einheiten der Anlage Rauxel für je 170000 cbm Koksofengas und Tag dar. Die Betriebskalkulationen dürften denjenigen für das System *Linde (Bronn)* ähneln, doch dürfte sich der kWh-Aufwand offensichtlich etwas ungünstiger oder wenigstens nicht günstiger stellen.

In den Abschnitten II 2g und II 5 wurde bei Besprechung der Werke Waldenburg bzw. Lutterade gestreift, daß die dortigen Gaszerlegungsanlagen (in W.  $2 \times 5800$  cbm gekracktes Gas, in L.  $4 \times 5000$  cbm Koksgas je Stunde) von der Firma *Messer & Co.*, G. m. b. H., Frankfurt a. M 3, erbaut worden sind. Da über die Methode authentische Mitteilungen nicht veröffentlicht sind, muß ich (*Waeser*) mir versagen, Näheres über die Entstehungsgeschichte und den Prozeß selbst mitzuteilen, dessen Ausnutzung sich augenscheinlich auch die *Soc. Française des Appareils et Procédés Messer*, Paris X, widmet. Es mag genügen, auf die späteren Bemerkungen über die *Messerschen* Luftzerlegungsanlagen und auf das DRP. 546729 zu verweisen, welches das Abtrennen von festen oder sich verfestigenden Bestandteilen aus Gasgemischen durch Waschen behandelt.

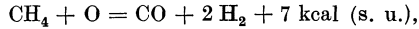
Verflüssigungsverfahren<sup>1</sup> und vorbereitende Reinigungsarbeiten betreffen auch DRP. 529523, E. P. 242583 und A. P. 1723425 der *Soc. Ammonia (Montecatini)*, E. P. 294580 und F. P. 660707 der *Gasverarbeitungs-Gesellschaft* (Gruppe *Mont Cenis* usw.) bzw. E. P. 345755, Holl. P. 24272 sowie F. P. 698484 der *Patentverwertungs-AG. Alpina*, sowie endlich die F. P. 595351 (Zusatz 29887), 600731 (Zusatz 30303), 648458, 656365, 667337, 670878, 692395, 712461, das Tschech. P. 30004 und die E. P. 291186, 291409, 299167, 299588, 304345. Von der *IG* und Mitarbeitern rühren u. a. die DRP. 534475, F. P. 704427, E. P. 359421/22, A. P. 1836927, 1842010 her, welche die Entfernung von Acetylen aus Kokereigasen usw. beschreiben.

Hinsichtlich der Spaltungs- oder Crack-Verfahren, die sowohl für die Weiterbehandlung der Methanfraktion von der Verflüssigung als auch für die Zerlegung des Kokereigases selbst in Frage kommen, haben wir, nach-

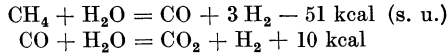
<sup>1</sup> Allgemein vgl. Chem. metallurg. Engin. **33**, 416; Chem.-Ztg. 1931, S. 432.



dem wir den Elementarzerfall der Kohlenwasserstoffe bereits erwähnten, verschiedene weitere Möglichkeiten zu unterscheiden: die partielle zu  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gemischen führende Verbrennung mit ungenügenden Luftsauerstoffmengen (a)



die Umsetzung mit Wasserdampf (b)

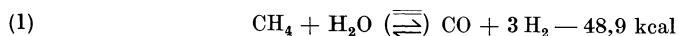


und die Kombination dieser Reaktionen. Die maßgebenden Vorarbeiten der *IG* (vgl. DRP. 296866) sind bereits im Abschnitt II 2g gewürdigt worden. Unter Bezugnahme auf den wichtigen Bericht von *Krauch* (Petroleum 1929, S. 699) und eine Veröffentlichung in Chem. Metall. Engin. 1931, S. 40, wurde weiter erwähnt, daß die *Standard Oil Co. of New Jersey* eines der *IG*-Verfahren benutzt, um Wasserstoff für die Ölhydrierung herzustellen. Die Untersuchungen der *IG* erstreckten sich zunächst auf Herstellung besonders aktiver Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf (u. a. F. P. 630629, 679648). Technisch entwickelt wurde das „Sauerstoff-“ und das „Röhren-Verfahren“. Durch partielle Verbrennung mit Sauerstoff bzw. Luft entsteht nach ersterem (z. B. DRP. 403049, 507917; E. P. 288662 ein  $\text{H}_2$ , CO und geringe Mengen  $\text{CO}_2$  enthaltendes Gas; Kontakte können Verwendung finden. Beim „Röhren-Verfahren“ erfolgt die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über Katalysatoren (z. B. F. P. 644147, 672935, 686280; DRP. 542494). Die als Reaktionsräume dienenden Rohre aus hitzebeständigem Stahl werden von außen beheizt. Der Inhalt der zahlreichen Patente, von denen wir hierunter nur eine kleine Auswahl der neuesten geben, greift häufig ineinander und in die bereits oben besprochene Wassergaskatalyse über, so daß eine scharfe Trennung dann unmöglich ist. Wir nennen zu (a) außer<sup>1</sup> den DRP. 427542, 541331, dem Holl. P. 25305, den A. P. 1798614, 1819732 sowie den F. P. 596714, 604903, 670878 insbesondere die E. P. 163047, 163703, F. P. 534618, 535105 und A. P. 1423711, 1425579, 1594815 der *Nitrogen Corporation*, die DRP. 403049, 488502, 507917 (534475), 540864, 546205, E. P. 288662, 300328, 349060, F. P. 572857, 710626, Oe. P. 118058 und Russ. P. 7502 der *IG*, die E. P. 271483 und 271491 (s. unten) von *Battig* und endlich E. P. 292342, A. P. 1716813, Aust. P. 8119/27 der *Casale*-Gruppe. Interessanter und wirtschaftlich ausichtsreicher dürften die Methoden (b) sein<sup>2</sup>: A. P. 1673032, 1711036, 1713325, 1736065, 1799452, 1821195, 1826974, 1830010, 1834115, Kan. P. 284584/85 der *Du Pont*-Gruppe, DRP. 296866, 523627, 525556, 538012, 542494, E. P. 265989, 267535, 291244, 301969, 302620, 319957, 323855, 336635, F. P. 630629, 632861, 644147, 644148, 672935, 674459, 679648,

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1932, S. 13, 21.

<sup>2</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik II, S. 250; III, S. 211; J. Amer. chem. Soc. **50**, 1464; Bull. chem. Soc. Japan **4**, 211; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **14**, 26; Fuel **10**, 175; Metallbörse 1931, S. 1227ff.; Z. angew. Chem. 1931, S. 193, 259; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 23.

686 280, 690 869, 700 252, 701 003, A. P. 1 794 004 der *IG (Eisenhut, Wilke, Fried, Bähr; s. o.)*, F. P. 7 118 13, 7 157 92 der *Standard IG Co.*, DRP. 534 906 der *Standard Oil Development Co.*, E. P. 274 610, F. P. 632 660, Schwz. P. 128 723, A. P. 1 734 559 der *Casale-Gruppe*, E. P. 279 128, DRP. 446 488, 460 422, 516 843, 525 284, 533 461, 539 095, A. P. 1 816 523, Kan. P. 284 298 von *Bomke* bzw. dem *Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik-Gesellschaft* bzw. der *Gesellschaft für Kohlentechnik* bzw. *Gülker, Gluud, Keller, Schönfelder, Klempt*, E. P. 286 291, F. P. 630 121 der *Établissements Kuhlmann*, F. P. 641 195 von *Urbain*, E. P. 317 731 der *Linde-Gesellschaft*, F. P. 711 586 und E. P. 323 864, 340 050, 341 462, 349 971 der *ICI (Bone)*, Poln. P. 10914 von *Harter*, F. P. 677 826, Aust. P. 21 551/1929 der *Vereinigte Stahlwerke AG. (Schulz, Eisenstecken)*, E. P. 271 491, 294 113 von *Battig*, F. P. 668 928 der *Bamag-Mequin AG.*, F. P. 682 549/50, 683 777, E. P. 342 701, 343 172 der *Union Chim. Belge (Piette)*, F. P. 697 489 der *Österr.-Amerikan. Magnesit AG.*, DRP. 537 522, F. P. 705 874 der *Air Liquide*, Holl. P. 24 272 der *Patentverwertung AG. Alpina* sowie ferner DRP. 514 394, 534 906, Schwz. P. 90913, E. P. 160 907, 356 838, Poln. P. 10425, F. P. 684 579, 697 752, 704 601, 713 487, 716 343, A. P. 1 801 000, 1 817 726, 1 819 732, 1 836 919 und Holl. P. 23 021. Die angeführten Patente erstrecken sich in erster Linie auf die Auswahl von Mischungsverhältnissen, Temperaturen, Drucken und Kontaktmassen. Katalytisch wirksam sind insbesondere Nickel, Eisen, Chrom und Kobalt, welche durch Vanadin, Alkali- oder Erdalkaliverbindungen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  usw. weiter aktiviert werden können. Schon die Besprechung des Wasserstoff-Kontaktverfahrens der *IG* hat uns gelehrt, daß die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf durch eine Reihe von Kontaktmassen stark beschleunigt wird. In den DRP. 446 448, 460 422, 516 843, dem E. P. 279 128, den A. P. 1 821 195, 1 836 919, dem F. P. 697 489 usw. wird weiter gezeigt, daß  $\text{MgO}$  und besonders calcinierter Dolomit oder dolomitischer Kalk die gleiche Wirkung ausüben. Die ausführlichste Arbeit, die bisher über unseren Gegenstand erschienen ist, ist die von *Gluud, Keller, Klempt* und *Besthorn* (unter Mitwirkung von *Brodkorb, Schröter* und *Curland*) in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik*, Bd. III, Heft 3 (Wasserstoff-Heft), S. 211—370, veröffentlichte Studie: „Entwicklung und technische Durchführung eines neuen Verfahrens zur Gewinnung von Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen.“ Die Durchrechnung der bei hoher Temperatur verlaufenden Idealreaktion<sup>1</sup>



bzw. der bei tieferer Temperatur gültigen Gleichung

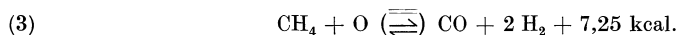


führt beispielsweise zu folgenden Werten:

<sup>1</sup> *Lang*, Z. physik. Chem. 1888, S. 164; *Mayer* u. *Altmayr*, Gas- u. Wasserfach 1909, S. 238, 326; *Neumann* u. *Jacob*, Z. Elektrochem. 1924, S. 557; s. o.

Proz. CH <sub>4</sub> -Umsatz	Formelbild 1					Formelbild 2				
	° C	Spaltgas				° C	Spaltgas			
		Proz. CH <sub>4</sub>	Proz. H <sub>2</sub> O	Proz. CO	Proz. H <sub>2</sub>		Proz. CH <sub>4</sub>	proz. H <sub>2</sub> O	Proz. CO	Proz. H <sub>2</sub>
20	500	33,3	33,3	8,33	25,0	420	23,6	47,1	5,9	23,4
60	635	12,5	12,5	18,75	56,25	635	9,5	19,0	14,3	57,2
98	940	0,505	0,505	24,8	74,1	1160	0,4	0,8	19,7	79,1

Die CO und Wasserstoff liefernde partielle Verbrennung des Methans (3) durch Luftsauerstoff ist exotherm:



Die *Gesellschaft für Kohlentechnik* begann Anfang 1926 mit ihren Laboratoriumsuntersuchungen. Nach deren Abschluß wurde in Dortmund-Eving eine vergrößerte Apparatur (10 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch je Stunde) aufgestellt, und im Sommer 1927 ging man an die Errichtung einer technischen Versuchsanlage (400 cbm Wasserstoff oder 440 cbm Gemisch/h) auf dem Gelände der Zeche *Viktoria* in Lünen (*Harpener Bergbau AG.*), die sich ab Mitte April 1929 voll bewährte. Bei Abfassung des Berichtes lag das Ergebnis von 160 × 24 Betriebsstunden (= rd. 500000 cbm Mischgas aus 75 Proz. H<sub>2</sub> und 25 Proz. N<sub>2</sub>) vor. Der Raum gestattet mir (*Waeser*) leider nicht, die hochinteressante Veröffentlichung in ihren Einzelheiten zu würdigen. Hinsichtlich der Reaktion (1) befriedigten die Nickelkatalysatoren zwar an sich, ermüdeten aber allmählich durch den Gehalt der Gase an organischem Schwefel. Durch Wahl genügend hoher Temperaturen wurde jedoch Abhilfe geschaffen. Als Kontaktträger war *Haldenwangersche* R-Schamotte gut geeignet. Die störende Rußbildung konnte dadurch umgangen werden, daß man das Gas die „gefährliche“ Temperaturzone (500 bis 700°) nach Zusatz geringer Mengen Luft oder Sauerstoff in kürzester Zeit durchlaufen ließ. Die Konstruktion der gasbeheizten Spaltretorten machte anfänglich große Schwierigkeiten, die erst überwunden werden konnten, als man die Methanzerlegung in 2 Stufen durchführte. Der direkt beheizte untere Teil der Retorten besteht jetzt aus *Kruppschem* Nichrothermstahl NCT 3<sup>1</sup>, der heißere obere Teil dagegen aus Schamotte. In ihm wird die Spaltung zu Ende geführt, nachdem durch Zufuhr von Luft für eine wirkliche Innenheizung gesorgt ist. Zur Beschleunigung der Umsetzung (2) dient calcinierter Dolomit<sup>2</sup> mit molekular möglichst gleichen Teilen Mg und Ca. Um ihn dauernd reaktionsfähig zu halten, dürfen Brenntemperaturen (direkte Flamme) von höchstens 1050° nicht überschritten werden. Die mit Dolomit beschickten Öfen arbeiten dabei in der Weise, daß auf eine Brennperiode (Umwandlung der Carbonate in die Oxyde) stets eine Gasungsperiode (Zersetzung der Abgase der Spaltretorten unter Rückbildung der Carbonate) folgt, so daß im regulären Betrieb 4 Öfen für Wechselschaltung vorzusehen

<sup>1</sup> Etwa 20 Proz. Ni, 25 Proz. Cr und 55 Proz. Fe.

<sup>2</sup> Vgl. E. P. 279128, DRP. 446448, 460422, 516843 usw. der Patentübersicht sowie F. P. 697489, A. P. 1821185, 1836919 ebenda.

wären. Die Raumgeschwindigkeit<sup>1</sup> betrug bei den Versuchen zu (1) etwa 1000 und zu (2) 800 bis 1000.

Zur Reinigung des Koksofengases (9 bis 11 g H<sub>2</sub>S/cbm) der Zeche *Viktoria* wurde eine Naßentschwefelung nach dem System der *Gesellschaft für Kohlentechnik* errichtet, die wir bereits im Abschnitt III 1 erwähnt haben. Die eigentliche Wasserstoff-Versuchsanlage umfaßt im wesentlichen einen Spaltofen mit Abhitzedampfkessel, zwei Schachttöfen (Dolomitfüllung) mit einem Lufterhitzer (Wärmeaustauscher), einen Gaskühler, der das Fertiggas unter Ausscheidung des überschüssigen Wasserdampfes auf Normaltemperatur bringt, ein Koksofengasgebläse, das dem entschwefelten, in einem Wasserabscheider nachgetrockneten Frischgas den notwendigen Druck gibt, ein Luftgebläse für die Schachttöfen, ein Wasserstoffgebläse zur Beförderung des Fertiggases mit Regler und kleinem Gasbehälter, ein Luftgebläse für die Brenner des Spaltofens und die Zusatzluft zum Spaltgas, eine Speisepumpe für den Abhitzekessel sowie eine Wasch- bzw. Siebtrommel zur Vorbereitung des Dolomits. Die Spaltretorte ist mit 15 × 15 × 2,5 mm messenden *Raschig*-Ringern gefüllt, die vorher mit Nickelnitrat [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O] und Magnesiumnitrat [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O] imprägniert<sup>2</sup> und im Leuchtgasstrom in einem elektrisch beheizten NCT 3-Rohr bis zum Aufhören der Entwicklung nitroser Gase erhitzt werden. Aus dem mitgeteilten Versuchsprotokoll ist ersichtlich, daß je Stunde 110 cbm Kokereigas<sup>3</sup>, 55 cbm Luft und 40 cbm Dampf<sup>4</sup> verarbeitet und 225 cbm Spaltgas<sup>5</sup> erzeugt sind. Der Gasdruck beträgt hinter dem Koksofengasgebläse 890, vor der Spaltretorte 320, hinter derselben 80, vor dem Fertiggasgebläse —100 und hinter ihm 70 mm W.-S. Gas und Dampf werden bis 450° vorgewärmt (Lufttemperatur 475°). Im Unterteil der Retorten herrschen je nach Meßstelle Temperaturen von 600 bis 810° und im Oberteil solche von 1009 bis 1058°. Die Retortenwand kommt auf 1090°, das austretende Gas ist 980° und das Rauchgas 930° heiß. Der Heizgasverbrauch beläuft sich auf 30 bis 40 cbm/h.

Die Schachttöfen (Durchmesser des runden Typs 2,3 m) enthalten ungefähr 9,7 t Rohdolomit von 18 bis 50 mm Körnung. Das Brennen<sup>6</sup> erfordert im Durchschnitt 5 Stunden (= 1500 cbm Koksofengas und 22000 cbm Luft). Das Kühlen erfolgt zweckmäßig mit Luft von 400 bis 450°. Auch die günstigste Anfangstemperatur für das Gasen ist 400 bis 450°. Auf je 225 cbm/h. Spaltgas werden noch 15 bis 25 kg Dampf zugesetzt. Ein Schachtofen mit frisch gebrannter Füllung<sup>7</sup> kann unter diesen Verhältnissen 5 bis 7 Stunden begast werden, ehe er Spuren von CO<sub>2</sub> und CO durchläßt (Dolomitabsättigung 20 bis 30 Proz.). Um das Nutzgas von den lufthaltigen Gasen der Brennperiode zu trennen, und um Explosionen zu vermeiden, werden die Schachttöfen nach jedesmaligem Umstellen mit Dampf durchgespült (200 kg/h; Dauer des Ausdampfens höchstens 5 Min.). Man kann praktisch mit einer 75proz. Gesamtausnutzung des Dolomits rechnen. — Die Rohre bestehen aus Flußstahlblechen (wegen der zu erwartenden Wärmespannungen mit Gasschmelzschweißung); als Flanschen (elektrische Schweißung, enge Schraubenteilung) dienen kräftige Winkeleisenringe (Packung: Manganesitflächenkitt). Zur Isolierung kann bis 400° Kieselgurleichtmasse Verwendung finden; bei höheren Temperaturen empfiehlt sich innere Schamotteausmauerung und Außenschutz durch hochporös gebrannte Kieselgurschalen. Die Heißgasschieber aus gekühltem Kupferguß bewährten sich ausgezeichnet.

<sup>1</sup> Quotient  $\frac{\text{ccm Gas/h}}{\text{ccm Katalysatorraum}}$ .

<sup>2</sup> Je 7 Proz. des Ringgewichts.

<sup>3</sup> 52 Proz. H<sub>2</sub>, 25 Proz. CH<sub>4</sub>, 12 Proz. N<sub>2</sub>, 6,5 Proz. CO, 2 Proz. CO<sub>2</sub>, 2 Proz. C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,5 Proz. O<sub>2</sub>.

<sup>4</sup> Alle Volumenangaben beziehen sich auf den Normalzustand.

<sup>5</sup> 57 Proz. H<sub>2</sub>, 24 Proz. N<sub>2</sub>, 16 Proz. CO, 3 Proz. CO<sub>2</sub>, 0 bis 0,2 Proz. CH<sub>4</sub>; s. unter Koksofenwassergas.

<sup>6</sup> (*Waeser*): Die Abgase stehen als CO<sub>2</sub>-Quelle zur Verfügung.

<sup>7</sup> Lebensdauer etwa  $\frac{1}{4}$  Jahr.

Über die Doppelplattenschieber aus Spezialgußeisen und die sonstigen Absperrorgane ist Besonders nicht zu sagen. Zur Verhütung des Eindringens von Luft in Räume, die noch brennbare Gase enthalten, ist eine Schieberblockierung (Sperrklinke, Preßluftzylinder) vorgesehen. Unter Ausnutzung des Differenzdruckes wird erreicht, daß der Steuerhahn nicht von „Gas“ auf „Luft“ umgelegt werden kann, ohne daß Dampf den Ofen durchströmt hat.

Das Endgas hat im allgemeinen (neben Wasserstoff und etwa 25 bis 28 Proz. Stickstoff) weniger als 0,1 Vol.-Proz. ( $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2$ ); seine Hauptverunreinigung ist  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>1</sup> Zwecks Verwendung zur Ammoniaksynthese wird es einer einfachen Feinreinigung unterzogen. Es genügt dazu, das Gas bei 250 bis 270° über *Luxse* Gasreinigungsmasse<sup>2</sup> zu leiten. CO kann bis auf 0,005 bis 0,02 Vol.-Proz. in einem ähnlichen Ofen bei 350 bis 400° katalytisch<sup>3</sup> in Methan übergeführt werden, das für die  $\text{NH}_3$ -Bildung unschädlich ist. Auch ein Teil der entsprechend der Tension des  $\text{CaCO}_3$  noch im Gas verbliebenen  $\text{CO}_2$  wird bei dieser Gelegenheit hydriert ( $\text{CH}_4$ ); die Entfernung der letzten  $\text{CO}_2$ -Spuren läßt sich zwanglos mit der Ammoniaksynthese verbinden. Das von  $\text{H}_2\text{S}$  und CO befreite Synthesegas wird zum Schluß in einem wasserberieselten, mit *Raschig*-Ringern gefüllten Kühlturm nachgewaschen. Soll nicht ein  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Gemisch, sondern Wasserstoff gewonnen werden, dann muß der Luftzusatz unterbleiben, oder es muß reiner Sauerstoff zugesetzt werden. Im ersteren Fall wird der untere, von außen beheizte Teil der Spaltretorte stärker beansprucht<sup>4</sup>.

*Besthorn* hat die Kosten für eine Anlage berechnet, die stündlich 10000 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3 : 1 (= 70 t N/24 h = 30000 t  $\text{NH}_3$ /Jahr) in 5 Einheiten für je 2000 cbm/h liefert. Auf die 5 Einheiten entfallen 1 710 000 Rm., auf die Nebenapparaturen 303 000 Rm., auf die Rohrleitungen 657 000 Rm. und auf Gebäude sowie Fundamente 580 000 Rm. oder zusammen 3 250 000 Rm. Anlagekosten. Der Gestehungspreis für 1000 cbm Synthesegas beträgt:

#### I. Betriebsmittel:

a) Koksofengas von 4000 kcal u. H./cbm für Synthesegasbildung 500 cbm für Spalt- und Schachtofenbeheizung 600 cbm	} à 1,5 Rpfg./cbm	Rm. 16,50
b) Dampf aus eigener Abwärme . . . . .		„ —
c) Kühl- und Verbrauchswasser 3 cbm zu je 10 Rpfg. . . . .	„	0,30
d) Strom für Gebläse und Beleuchtung 26 kWh zu je 4 Rpfg. . . . .	„	1,04
e) Katalysator- und Dolomitorsatz . . . . .	„	0,70
f) Öl, Putz- und Dichtungsmaterial . . . . .	„	0,10

#### II. Löhne und Gehälter:

Im täglichen Dienst der Gesamtanlage: 1 Meister, 2 Vorarbeiter,  
6 bis 7 Apparatewärter je Schicht, 3 Platzarbeiter, 3 Laboranten,

Gesamtlohnsumme . . . . .	„	1,00
Soziallasten usw. . . . .	„	0,20

#### III. Kapitalkosten:

8 Proz. Zinsen + 6,9 Proz. Abschreibung (in 10 Jahren) = 14,9 Proz. von anteilig Rm. 3 250 000,—/Jahr . . . . .	„	5,60
Übertrag		Rm. 25,44

<sup>1</sup> Bei 50 bis 70 mg organisch gebundenem S in 1 cbm des gereinigten Kokereigases hat das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch etwa 25 bis 35 mg  $\text{H}_2\text{S}$ /cbm.

<sup>2</sup> Mit 60 bis 100 kg/ccm zu Tabletten gepreßt; Ofen von ringförmigem Querschnitt mit Gashilfsheizung im Innenraum; Strömungsgeschwindigkeit 100 bis 200 l/h über 100 cm Masse; Schwefelanreicherung in dieser bis 40 Proz.

<sup>3</sup> Nickel auf haselnußgroßen Schamottebrocken.

<sup>4</sup> Wandtemperatur bis 1150°.

	Übertrag	Rm. 25,44
IV. Reparaturen:		
Apparatur mit Reserven 5 Proz./Jahr . . . . .	„	1,55
Gebäude usw. 1 Proz./Jahr . . . . .	„	0,07
V. Verwaltungskosten:		
Etwa 75 Proz. der Löhne . . . . .	„	0,90
	Insgesamt	Rm. 27,96

1 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch kostet demnach 2,8 Rpf.; für 1 cbm  $H_2$ , der noch 1 bis 1,5 Proz.  $CH_4$  und etwa 6 Proz.  $N_2$  enthalten darf, errechnen sich auf gleicher Basis 3,35 Rpf.; arbeitet man mit Sauerstoff statt Luft, dann ergibt sich für den Endwasserstoff (Spuren  $CH_4$ , etwa 6,8 Proz.  $N_2$ ) ein Preis von 3,7 Rpf.

Die Verarbeitung von methanreicheren Gasen kalkuliert sich günstiger. Es handelt sich hauptsächlich um die Methanfraktion der Kokereigasverflüssigung (74,4 Proz.  $CH_4$ ), Braunkohlenschwelgas (10 bis 25 Proz.  $CH_4$ ), Steinkohlenschwelgas (55 bis 70 Proz.  $CH_4$ ), Erdgas von Bustenari in Rumänien (85 Proz.  $CH_4$ ), Erdgas von Arkansas<sup>1</sup> (96 Proz.  $CH_4$ ) und Erdgas von Pennsylvania (90 Proz.  $CH_4$ ). Eine Anlage der vorstehend angegebenen Kapazität kostet für Erdgasverarbeitung 3350000 Rm. Bewertet man 1 cbm Erdgas (8570 kcal u. H./cbm) mit 1 Rpf., dann ergibt sich eine Belastung von 1,93 Rpf. je cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3:1 oder von 2,6 Rpf. für methanfreien Wasserstoff oder von 2,3 Rpf. für technisch reinen Wasserstoff mit etwa 0,5 Proz.  $CH_4$ .

Unter Zugrundelegung eines Koksofengaspreises von 1,2 Rpf./cbm, eines Umlaufwasserpreises von 2 Rpf./cbm und eines Kilowattstundenpreises von 2 Rpf. waren oben die auf 1 cbm synthesefertiges Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3:1 entfallenden Selbstkosten für das *Linde (Bronn)*-Verflüssigungsverfahren zu rd. 1,79—2,00 Rpf. bei 1 at ermittelt worden. Setzen wir die gleichen Preise in die Kalkulation der *Gesellschaft für Kohlentechnik* ein, so gelangen wir für ihre Spaltungsmethode zu Gestehungskosten in Höhe von 2,39 Rpf. je cbm. Die prinzipielle Verwandtschaft dieses Verfahrens mit dem bereits besprochenen Arbeitsgang der *IG* gestattet, die Parallele unter Benutzung des *Bestehornschen* Schemas noch weiter zu ziehen. Um 1000 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3:1 nach dem *IG*-System zu erzeugen, müssen theoretisch 295 kg Steinkohlenkoks = 979,4 kg Rohbraunkohle in Generator- bzw. Wasser-gas übergeführt werden. Der Preis von 1,2 Rpf. je cbm Kokereigas entspricht den Selbstkosten der Zechen, wir müssen deshalb, um eine klare Vergleichsmöglichkeit zu haben, auch von den Selbstkosten des Steinkohlenkoks (etwa 17 Rm./t; s. oben) und der Braunkohle (etwa 2,50 Rm./t; s. oben) ausgehen. Wir finden bei vollbelasteten Anlagen folgende rechnerischen Gestehungspreise<sup>2</sup> von 1 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch (20°, 760 mm Q.-S.)

(a) aus Kokereigas [Verflüssigungsverfahren *Linde (Bronn)*] auf der Zeche . . . . . zu 1,79—2,00 Rpf.

<sup>1</sup> Auf die bereits im Abschnitt II 6 gewürdigten Ausführungen von *Pollitt* sei nochmals aufmerksam gemacht.

<sup>2</sup> Vgl. auch Elektrolyse und Eisen-Wasserdampf-Verfahren; *Waeser*, Metallbörse 1931, S. 1035; 1932, S. 81—82; *Chem.-Ztg.* 1932, S. 46.

(b) aus Kokereigas [Wasserdampfkrackung] auf der Zeche . . . . .	zu 2,39 Rpf.
(c) nach der Kontaktmethode [Prinzip <i>IG</i> ] Grundlage eigener Steinkohlenkoks, am Ort der Zeche . . . . .	„ 1,57 „
(d) nach der Kontaktmethode [Prinzip <i>IG</i> ] Grundlage eigene Rohbraunkohle, am Ort der Förderung . . . . .	„ 1,32 „
(e) nach der Kontaktmethode [Prinzip <i>IG</i> ] (Mitteldeutschland) mit Bezug von Ruhrkoks [Handelspreis + Fracht] . . . . .	„ 2,06 „
(f) nach der Kontaktmethode [Prinzip <i>IG</i> ] (Mitteldeutschland), Einkauf von Ruhrkoks für Wassergasgewinnung + eigene Braunkohle für Generatorgas- und Dampferzeugung . . . . .	„ 1,86 „
(g) aus Erdgas (Wasserdampfkrackung) . . . . .	„ 1,93 „

Ich (*Waeser*) habe dabei, wie betont, das *Bestehornsche* Kalkulationschema auch für das *IG*-Verfahren als Grundlage gewählt, weil sich die Betriebsverhältnisse im großen und ganzen ähneln, und weil man vielleicht annehmen kann, daß die Unkosten der Kupferlaugenwäsche der *IG* dem Posten „Katalysator- und Dolomittersatz“ annähernd entsprechen. Die Benutzung von Ferngas ist bei einigermaßen beträchtlicher Verteuerung wirtschaftlich ausgeschlossen.

Auch von den *Établissements Kuhlmann* ist ein Spaltungsverfahren<sup>1</sup> ausgearbeitet worden (F. P. 630121, 3. März 1927), bei dem auf 1200° erhitztes Kokereigas unter Zufuhr von Wasserdampf oder Luft gekrackt wird. Die gleiche oder eine ähnliche Methode wird scheinbar von der *Hydro Nitro S. A.*<sup>2</sup> in Verbindung mit der *NEC*-Ammoniaksynthese benutzt, um Gase mit mehr als 15 Proz. CH<sub>4</sub> durch Einwirkung von Wasserdämpfen in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff umzusetzen. Die Spaltöfen besitzen Regenerativbeheizung; die Steuerung der Schieber erfolgt automatisch. Das Kohlenoxyd wird mit Hilfe von Wasserdampf katalytisch oxydiert; dabei wird zugleich ein Teil der Gase nach Luftzusatz verbrannt, um das stöchiometrische Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch zu liefern. Die weitere Reinigung erfolgt meist durch aufeinanderfolgende Waschung mit Druckwasser, Cu(I)-Salzlösungen und Ätzalkalilauge.

Das in der ersten Phase des Verfahrens der *Gesellschaft für Kohlentechnik* gewonnene Spaltgas ist dem Koks-ofenwassergas verwandt. Dieses wird nach *Pott*<sup>3</sup> erhalten, wenn man Koks-ofengas nur mit Wasserdampf bei 800 bis 1000° katalytisch umsetzt. Aus 1 cbm Kokereigas von 4700 kcal lassen sich unter Berücksichtigung der zum Spalten aufzuwendenden Energie 1,5 cbm Koks-ofenwassergas von 2830 kcal/cbm mit 75 Proz. H<sub>2</sub>, 18,6 Proz. CO, 1 Proz. CO<sub>2</sub> und 5,4 Proz. N<sub>2</sub> erzielen.

Über die Wasserelektrolyse liegt eine Fülle von Veröffentlichungen vor, von denen hier nur einige erwähnt seien:

Chem. Metallurg. Engng. **22**, 201; J. Soc. chem. Ind. **40**, R. 122; Seifensieder-Ztg. **48**, 1003; Engineering **134**, 315; Trans. Amer. electrochem. Soc. **41**, 239, u. Jahrg. **48**, **49**, **55**, **56**; Chem. Age **12**, 244; Z. kompr. flüss. Gase **24**, **29**; **27**, 45, 105; Ind. Engin. Chem., News Edit., **3**, Nr. 21, S. 5—6; Naturwet. Tidskr. **8**, 121; Science et Ind. **11**,

<sup>1</sup> Vgl. auch Chem.-Ztg. 1931, S. 891, und Abschnitt II 2g bzw. II 5.

<sup>2</sup> Privatmitteilung; vgl. Fig. 67—69 und ihre Beschreibung.

<sup>3</sup> Vortrag auf dem 13. Deutschen Bergmannstag, Berlin 1928.

Nr. 163, S. 45; Chim. et Ind. **21**, Nr. 2 bis, 463; Chem.-Ztg. **54**, Nr. 21, Fortschrittsberichte, S. 7; La Nature 1930 I, S. 345; Canad. chem. Metallurgy **14**, 338; Elektrotechn. Z. **51**, 771; C. R. Acad. Sciences, Paris **191**, 134.

Die neuere Patenttätigkeit erstreckt sich außer auf verschiedene Einzelheiten<sup>1</sup> insbesondere auf folgende Zellentypen:

*Knowles*<sup>2</sup>, DRP. 393997, 421569, 441858, 467726, 528265, 541563; E. P. 261164, 354232; Aust. P. 20039.

*Elektrizitäts-AG. vorm. Schuckert & Co.*<sup>3</sup>, DRP. 347971, 348483, 349538, 375788/89, 381420, 383535, 410772, 412217, 416494, 449603, 469328/29, 501304, 513290, 527614.

*Bamag-Mequin AG.*, Schwz. P. 118710, 119464; F. P. 673038; DRP. 440336, 496310; (*Zdanski*) A. P. 1788904; 400 cbm Wasserstoff stündlich à 5,2 kWh.

*Pechkranz*<sup>4</sup>, DRP. 359299, 396994, 400375, 403713; F. P. 518296; Schwz. P. 94446, 100169; Dän. P. 32033; E. P. 265606.

*Casale*, DRP. 388465; Schwz. P. 98305; Schwed. P. 56846; Aust. P. 18527, Holl. P. 15031.

*Scott u. a.*, Schwz. P. 107000, 108697; F. P. 554384; E. P. 229792, 271685, 275785; DRP. 388466, 404409, 407836, 411048, 412211, 472398, 483408; Schwed. P. 58104, 59184/85, 60034.

*Holmboe*<sup>5</sup> (*De Nordiske Fabriker A.S., De-No-Fa*), E. P. 229624; Schwz. P. 117770; Oe. P. 108298; DRP. 463685, 547399; N. P. 42078, 44685, 45940, 46781.

*Fausser (Montecatini)*, E. P. 242635, 292130; Schwed. P. 60914, 65802; F. P. 551302, 605125.

Die wirtschaftlich wichtigste Zahl ist der kWh-Verbrauch je cbm Kathodenwasserstoff. Die dafür angegebenen Werte schwanken, wenn wir sie auf Gas von 20° bei 760 mm Q.-S. und voll ausgenutzte, gleichmäßig belastete Anlagen beziehen, zwischen 4,5 und 6 kWh, so daß wir im Mittel mit 5,25 kWh pro cbm rechnen dürfen<sup>6</sup>. An der Anode entsteht gleichzeitig  $\frac{1}{2}$  cbm Sauerstoff. Aus einer Reihe mir (*Waeser*) vorliegender Angaben entnehme ich, daß 0,85 bis 1,2 l destilliertes Wasser/cbm Wasserstoff verbraucht werden, die mit etwa 0,3 Rpfg. zu bewerten sind; die Belastung durch Amortisation und Verzinsung für Batterien und Gebäude beläuft sich auf ungefähr 1,5 Rpfg., die durch Löhne auf 0,27 Rpfg., durch Reparaturen auf 0,05 Rpfg. und durch sonstige Betriebsmaterialien auf 0,01 Rpfg. *Krauch*<sup>7</sup> (*IG*) hat betont, daß

<sup>1</sup> A. P. 1408625, 1446736, 1461661, 1555424; DRP. 321771 (*Norsk Hydro*), 345048, 375085, 378136, 396036, 411528, 414969, 421784 (*BASF*), 432670 (*IG*), 433520, 440335, 442035, 470931, 471925, 478725, 482189, 485952, 486291, 486762/63, 488444, 514391, 514741, 527142 (*IG*), 532068, 534117, 545779 (*IG*); Kan. P. 230198; Schwz. P. 102221, 118709, 120249, 132298; N. P. 43571/72 bzw. 45860 (*Norsk Hydro*), 44561 (*IG*); Schwed. P. 64934; F. P. 629650, 631382, 687297, 693637, 715801/02; E. P. 254268, 281674.

<sup>2</sup> J. Soc. chem. Ind. **43**, 119; **45**, 121; G. Chim. ind. appl. **9**, 318; Quimica e Ind. **2**, 146ff.; Chem. and Ind. 1932, S. 355.

<sup>3</sup> Elektrotechn. Z. **46**, 43.

<sup>4</sup> Sci. et Ind. **12**, 342; Chem. Metall. Engng. 1931, S. 714; Nickel-Berichte 1932, Nr. 1, S. 2.

<sup>5</sup> J. Soc. chem. Ind. **43**, 458; Z. kompr. flüss. Gase **26**, 17; vgl. Notiz in Metallbörse 1931, S. 2174.

<sup>6</sup> *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515, nimmt 6 kWh an.

<sup>7</sup> Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27; vgl. ferner *Rötger* in *Honcamps* Handbuch usw., Bd. II (1931), S. 455; *Pollitt*, Gesamtber. 2. Weltkraftkonferenz II, S. 145/164.



die kWh in den besteingerichteten Anlagen Norwegens 0,5 bis 0,6 Rpf. kostet. Nach Einsetzung von 0,5 Rpf./kWh in vorstehende Kalkulation gelangt man zu einem Endpreis von 4,755 Rpf./cbm Elektrolytwasserstoff (20°, 760 mm Q.-S.). *Borchardt*<sup>1</sup> (*Linde-Gesellschaft*) veranschlagt den cbm Stickstoff bei einem PSh-Preis von 2 Rpf. zu 0,92 Rpf.; in unserem Fall ergeben sich also für 1 kWh gleich 0,5 Rpf. rd. 0,17 Rpf. Unkosten je cbm *Linde*-Stickstoff (dazu 0,5 Rpf. für Kapitaldienst usw.). 1 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3 : 1 (20°, 760 mm Q.-S.) würde demnach in Norwegen (*Norsk Hydro*) mit 3,73 Rpf. belastet sein (für 1 kWh = 2 Rpf. ergeben sich 9,71 Rpf.). Wenn wir uns an die Ergebnisse<sup>2</sup> unserer früheren Durchrechnung des Kontaktwasserstoffverfahrens der *IG* erinnern, wird ohne weiteres verständlich, weshalb *Krauch*<sup>3</sup> 1927 erklärte, daß die *IG* trotz des so niedrigen Kraftpreises darauf verzichtete, in Norwegen eine eigene Anlage zu erbauen.

Soll, wie ergänzend erwähnt sei, der Kathodenwasserstoff katalytisch von Sauerstoff (bis etwa 0,1 Proz.) befreit werden, dann erhöht sich der auf 1 cbm Wasserstoff bezogene Energieverbrauch um ungefähr 0,5 Proz.; müssen aus dem Anodensauerstoff in entsprechender Weise auch die restlichen Wasserstoffmengen (bis etwa 1 Proz.) entfernt werden, so ist mit einer Steigerung des ursprünglichen Stromaufwands (je cbm Wasserstoff) um rd. 1,2 Proz. zu rechnen. Bei den besten und modernsten Zellentypen erübrigt sich jedoch diese Art der Nachreinigung, weil sie ohnehin Wasserstoff mit 99,9 bis 99,99 Proz. bzw. Sauerstoff mit etwa 99,5 bis 99,9 Proz. Reinheit liefern. Die *Nitrogen Engineering Corporation* empfiehlt generell die katalytische Vorreinigung des Elektrolytwasserstoffs<sup>4</sup>, und die *Norsk Hydro* betreibt nach Mitteilung von *Aubert*<sup>5</sup> ihre kleinen *NEC*-Einheiten, die von *Holmboe*-Zellen beliefert werden, in der Tat mit einem Vorkontakt (300 bis 400°). Die Gase ihrer *Pechkranz*-Elektrolyse Vemork werden über Aktivkieselsäure<sup>6</sup> derart intensiv getrocknet, daß sie auch bei -25° noch kein Kondensat abscheiden; sie werden dann dem 3 engl. Meilen entfernten Rjukan-Werk zugeführt, wo sie nach *Haber-Bosch* auf Ammoniak verarbeitet werden. In Vemork stehen 324 *Pechkranz*-Elektrolyseure der Filterpresstype mit vernickelten<sup>7</sup> Eisenelektroden, je 100 bipolaren Zellen und insgesamt 36000 Diaphragmen (aus dünnen, perforierten Nickelplatten) in 8 Stockwerken<sup>8</sup> eines Eisenbetongebäudes übereinander; als Badflüssigkeit dient Ätzkalilösung; die Bäder nehmen 240000 A und 500 V auf; sie können stündlich 700000 Kubikfuß<sup>9</sup>

<sup>1</sup> Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23.

<sup>2</sup> Vgl. Kontakt-Wasserstoff bzw. Kokereigasverarbeitung sowie ferner Druckelektrolyse und Eisen-Wasserdampf-Verfahren; *Waeser*, Metallbörse 1931, S. 1035; Chem.-Ztg. 1932, S. 45/46.

<sup>3</sup> A. a. O.

<sup>4</sup> Privatmitteilung.

<sup>5</sup> Chem. metallurg. Engng. 1929, S. 481ff.; vgl. Abschnitt II 4.

<sup>6</sup> Mit automatischer Kontrolle; Regenerierung durch elektrisch erhitzte Luft.

<sup>7</sup> Nach meiner (*Waeser*) Erfahrung ist galvanische Schwervernicklung anzuraten.

<sup>8</sup> Von je 21000 Quadratfuß Grundfläche; 1 Quadratfuß = 0,0929 qm.

<sup>9</sup> 1 Kubikfuß = 0,028317 cbm.

Wasserstoff neben 350 000 Kubikfuß Sauerstoff liefern. *Holmboe*-Zellen werden seit 1919 gebaut. Die Kathoden sind durch schwimmende, frei herabhängende, spannungs- und verzerrungsfreie Diaphragmenwände begrenzt. Ihre größte Type wird normal mit 12 000 A (maximal 15 000 A, vorübergehend 18 000 A) betrieben. Der Platzbedarf der *Bamag-Meguin-Zdansky*-Elektrolyseure wird zu 0,125 qm/l cbm H<sub>2</sub> angegeben. Eine gute Beschreibung der mit *Fausser*-Zellen ausgestatteten Zentrale Marleno des Stickstoffwerkes Meran rührt von *Coppadoro*<sup>1</sup> her. Die Elektrolyseure (1,1 × 0,76 × 1,26 m; 14 000 A) sind mit 25- bis 27proz. Ätzkalilösung gefüllt; der Wasserstoff wird nicht nachgereinigt. *Fausser*<sup>2</sup> umgibt seine Eisenblechkathoden mit allseitig geschlossenen<sup>3</sup> Asbesttuchsäcken; da er auch die vernickelten Anoden in gleicher Weise schützt, befindet sich zwischen den Elektroden, von denen jede aus 2 Parallelblechen zusammengesetzt ist, ein doppeltes Diaphragma. Die Reinheit des Wasserstoffs beträgt aus diesem Grunde bei allen Belastungen mindestens 99,9 Proz. (Sauerstoff 99,5 Proz.). Eine Batterie von in Serie geschalteten Zellen kann 12 000 bis 14 000 A bei 600 bis 700 V aufnehmen (= fast 10 000 kW). Arbeitet sie beispielsweise mit 14 000 A bei 2,32 V Potentialdifferenz, dann verbraucht sie etwa 5,56 kWh/cbm Wasserstoff (0°, 760 mm Q.-S.), während sie bei 7300 A und 2 V mit 4,9 kWh/cbm auskommt. Mit dem Ansteigen des Energieverbrauchs von 4,8 auf 6 kWh/cbm Wasserstoff (0°, 760 mm Q.-S.) fallen die Anlagekosten einer 1000 cbm/h leistenden *Fausser*-Elektrolyse einschließlich Gebäuden von etwa 880 000 Rm. auf ungefähr 330 000 Rm. Steht Gleichstrom zur Verfügung, dann kostet 1 cbm Wasserstoff (0°, 760 mm Q.-S.) bei einem Verbrauch von 5,6 kWh/cbm ungefähr 6,28 bis 10 Rpfg., wenn der Preis der kWh 0,7 bis 1,3 Rpfg. beträgt; für Wechselstrom, der erst in Gleichstrom umgewandelt werden muß, ergeben sich bei einem Verbrauch von 5,6 kWh/cbm Wasserstoff (0°, 760 mm Q.-S.) etwa 6,72 bis 10,08 Rpfg./cbm. Kann die Ammoniak-synthese nicht auf dem Kraftwerk selbst eingerichtet werden, dann ist es stets vorzuziehen, den Wasserstoff statt des Stromes von der Zentrale nach der Fabrik zu leiten. — Die übliche Badtemperatur ist 60°; an die Reinheit des benutzten Ätzkalis ist nach Angaben der *Elektrizitäts-AG. vorm. Schuckert & Co.* die Forderung zu stellen, daß der Gesamtgehalt an Chloriden, Sulfaten und Nitraten 1 Proz. nicht übersteigen darf.

Das *Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.* hat sich in DRP. 414 187, 414 910, Kan.<sup>4</sup> P. 253 037 und Schwed. P. 60 810 gemeinsam mit der *Linde-Gesellschaft* die Aufgabe gestellt, die elektrolytische Zersetzung unter mäßigem Überdruck ohne Diaphragma durchzuführen und das entwickelte Knallgas durch Tiefkühlung zu trennen.

Die Druckelektrolyse hat von jeher das Interesse der Techniker erregt, weil sie hofften, auf diese Weise Stahlflaschen ohne Zuhilfenahme besonderer

<sup>1</sup> G. Chim. ind. appl. 1926, S. 248 ff.; vgl. auch Abschnitt II 7.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen.

<sup>3</sup> Nicht unten offene Schirme, wie in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), Fig. 134, S. 382, gezeichnet.

<sup>4</sup> *Hess, Meingast, Mugdan, Linde, Pollitzer, Schuftan.*

Kompressoren füllen zu können<sup>1</sup> (*Latchinoff* 1892 mit 120 at; *Westphal* DRP. 135615/1900). Wir erwähnen die wichtigen Veröffentlichungen von *Coehn* und *Jenckel* in Ber. dtsh. chem. Ges. 1927, S. 1078, *Noeggerath*<sup>2</sup> in Z. VDI 1928, S. 373, von *Fausser*<sup>3</sup> in G. Chim. ind. appl. 1929, S. 479, den Vortrag von *Patart*, J. Soc. chem. Ind. 1931, 270 T., bzw. Z. angew. Chem. 1931, S. 854/55, den Fortschrittsbericht von *Bräuer-Reitstötter*, ebenda S. 406 ff. und den Vortrag von *Newitt* und *Sen*, Institution of Chem. Engineers, London, 30. Jan. 1932 (Metallbörse 1932, S. 179). Bezeichnen wir den elektrolitischen Lösungsdruck des Wasserstoffs mit  $P$ , den während der Elektrolyse an der Kathode herrschenden osmotischen Druck seiner Ionen mit  $p$ , dann berechnet sich die Zunahme des Entladungspotentials theoretisch zu

$$E = \frac{R \cdot T}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Jeder Drucksteigerung um das 10fache entspricht danach, bezogen auf 0° und 760 mm Q.-S., eine Zunahme des Wasserstoffpotentials um 0,027 und des Sauerstoffpotentials um 0,0135 V<sup>4</sup>. In Wirklichkeit folgen die Gase bei hohen Drucken nicht streng dem *Mariotteschen* Gesetz. *Fausser* hat die Abweichungen mit Hilfe der *van der Waalsschen* Gleichungen berechnet und hat z. B. für Wasserstoff und 1000 at 0,091 V statt 0,081 V als Potentialsteigerung gefunden. Das theoretische Entladungspotential stimmt für Wasserstoff nicht mit der Beobachtung überein, wenn man mit anderen Elektroden als platinierter Platin arbeitet; es nimmt dann folgende Form an:

$$E' = E + \eta.$$

Der Faktor  $\eta$  entspricht der Überspannung, die an dem betreffenden Elektrodenmetall notwendig ist, damit sich das Gas in Bläschen abscheiden kann. Er wird bemerkenswerterweise mit steigendem Außendruck so erheblich verringert, daß seine Abnahme das gleichzeitige Wachsen des theoretischen Elektrodenpotentials mehr als ausgleicht und man in normalen Druckzellen mit einem nicht unbeträchtlichen Sinken der Badspannung rechnen kann. *Noeggerath* hat im einzelnen über die interessanten Verhältnisse berichtet. Die Badspannung seiner Zelle berechnet sich bei 200 at Druck zu etwa 1,8 V, während sie sich in den gebräuchlichsten Typen sonstiger ohne Überdruck betriebener Elektrolyseure zu ungefähr 2,3 V annehmen läßt. *Noeggerath* setzt übrigens mit *Fanjung*<sup>5</sup> voraus, daß der Widerstand der als Elektrolyse dienenden Ätzkalilösung bei steigendem Druck infolge der Änderung des Dissoziationsgrades kleiner wird, während *Fausser* in schlüssiger Weise zeigt, daß er wächst.

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1892, S. 461; Elektrochem. Z. 1894, S. 106.

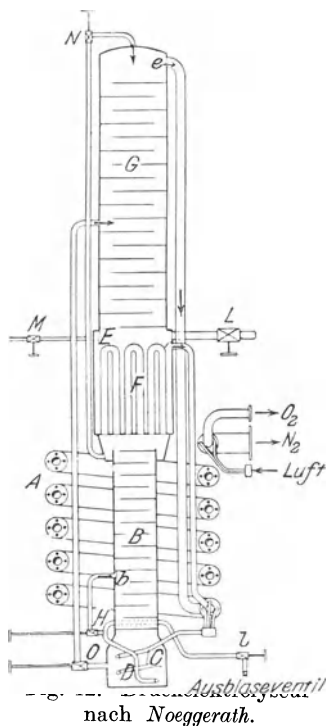
<sup>2</sup> Vgl. u. a. das Referat eines von *Noeggerath* am 4. Febr. 1932 im Außeninstitut der Techn. Hochschule Berlin gehaltenen Vortrags, das in Metallbörse 1932, S. 339 abgedruckt ist; Chem. App. 1932, S. 104.

<sup>3</sup> Atti III. Congr. Naz. Chim. Pura ed Appl., Mai 1929, VII, S. 265/66.

<sup>4</sup> *Tammann* u. *Diekmann*, Z. anorg. allg. Chem. 1925, S. 129.

<sup>5</sup> Z. physik. Chem. 1894, S. 673.

*Fausser* und *Noeggerath*<sup>1</sup> haben ihre Druckelektrolyseure in den angezogenen Veröffentlichungen beschrieben. Während eine Type des ersteren in der *Soc. Ammonia*, Novara, arbeitet, sind letztere von der Techn. Hochschule Berlin bzw. von der *Deutschen Reichsbahn* praktisch erprobt worden. Die Fig. 42 stellt einen Druckzer-setzer nach *Noeggerath* dar; *a* ist das als Zelle dienende Druckrohr, *b* die Stromzuleitung für die Elektroden, *c* der Deckel, *d* ein Schmiedeblock, *e* bis *f* sind die Ventile vor den Behältern für Sauerstoff (*g*) bzw. Wasserstoff (*h*, *i*), *k* und *l* bedeuten Verbindungsrohre für die Füll-



flaschen, *m* ist eine Ausgleichleitung, *n* dient der Zurückführung des Wassers, *o* und *p* sind Rückschlagventile. Die Badtemperatur ist etwa 40°. Der Betriebsdruck beträgt 150 bis 200 at. Elektrolyt ist Kalilauge. Der Wasserstoff steht direkt in einer Reinheit von 99,9 Proz. und der Sauerstoff mit 99,1 Proz. zur Verfügung. Ein Druckzer-setzer mit innen angeordneten röhrenförmigen Elektroden beansprucht bei 440 V und 200 at für eine Jahresleistung<sup>2</sup> von 1 Mill. cbm Gas (20°, 760 mm Q.-S.) weniger als 2 cbm Grundfläche. Druckelektrolyseure erscheinen nicht nur für Zwecke der Kraftspeicherung, für den Betrieb von Wasserstofflokomotiven, für die Ferngasversorgung oder zur Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Verbrennung aussichtsreich, sondern dürften auch für elektrochemische und chemische Zwecke mit Vorteil benutzt werden können. In Berlin liefen im Sommer<sup>3</sup> 1930 bereits 4 Knallgasmotoren, welche einwandfrei den Beweis erbrachten, daß sich in großen Einheiten je cbm Wasserstoff 2,5 kWh erzielen lassen (Kraftspeicherung!).

Uns interessiert an dieser Stelle, ob die Möglichkeit besteht, Druckelektrolyseure in der Ammoniakindustrie wirtschaftlich<sup>4</sup> betreiben zu können.

Ein cbm Wasserstoff/Sauerstoff kann<sup>3</sup> jetzt bequem mit 2,7 kWh hergestellt werden, wobei der Arbeitsdruck 200 at beträgt; auf 1 cbm Wasserstoff, der hier allein wertvoll ist, entfallen demnach 4,05 kWh. Die Anlagekosten sind erheblich niedriger als die von Normaldruckbatterien; sie bleiben häufig unter dem Preis der Kompressoren, welche bei Zersetzern unter atmosphärischem Druck zur Flaschenfüllung notwendig sind. Um uns einen Über-

<sup>1</sup> F. P. 610073; Oe. P. 123611; E. P. 245119, 268426, 282688, 307934, 312674; Proc. Int. Confer. Bitum. Coal 1928 II, S. 400; vgl. ferner Z. kompr. flüss. Gase 27, 45; Z. angew. Chem. 42, 949 (*Schnurmann*).

<sup>2</sup> 120 cbm/Stunde.

<sup>3</sup> Privatmitteilung.

<sup>4</sup> Vgl. auch Kontaktwasserstoff, Kokereigasverarbeitung, Elektrolyse, Eisen-Wasserdampf-Verfahren.

blick über die Kosten des Wasserstoffs zu verschaffen, denken wir uns zunächst seinen Druck von 200 at auf 760 mm Q.-S. reduziert; der Kraftbedarf je cbm Wasserstoff (20°) senkt sich dadurch auf etwa 3,7 bis 3,8 kWh. Wir übernehmen ferner die Werte der früheren Kalkulation für die Elektrolyse unter atmosphärischem Druck, wobei wir allerdings den Posten „Amortisation und Verzinsung“ um rund 50 Proz. verkleinern. Für norwegische Verhältnisse<sup>1</sup> — 1 kWh gleich 0,5 Rpf. — errechnen sich dann etwa 3,23 Rpf./cbm Wasserstoff (20°, 760 mm Q.-S.) gegen 4,755 Rpf. oben oder 2,59 Rpf. (gegen 3,73 Rpf.) für 1 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3 : 1 (für 1 kWh = 2 Rpf. ergeben sich 7,22 Rpf.). Erinnerung man sich an die Vorteile, welche in der Reinheit der Gase liegen, und an den gänzlichen oder teilweisen Wegfall der Hochdruckkompressoren<sup>2</sup>, dann wird ersichtlich, daß die Druckelektrolyse auch bei höheren Stromkosten eine gewisse Rolle für Wasserstofffernleitung (*Lembcke*, DRP. 497299) und für manche Ammoniakfabriken (*Lawaczek*, A. P. 1815410; *Mentzel*, E. P. 356645) spielen könnte (*Waeser*)<sup>3</sup>. In der von der *Ammonia Casale S. A.* (Rom 1929) herausgegebenen Broschüre „Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren“ wird die große Bedeutung der Druckelektrolyse unterstrichen (a. a. O., S. 36). Auch *Fausser* schließt seine kritischen Ausführungen in *G. Chim. ind. appl.* 1929, S. 479ff., mit einer Anerkennung der Vorzüge der Druckelektrolyse, was *Bräuer* und *Reitstötter* nach meiner (*Waeser*) Meinung in ihrem Fortschrittsbericht<sup>4</sup> nicht genügend hervorheben.

Von sonstigen Patenten<sup>5</sup> seien genannt:

*Haak*, DRP. 329361, 374032, 396221.

*Vesme*, DRP. 351383; Schwz. P. 94849, 100701; E. P. 171743; F. P. 524468.

*Hausmeister*<sup>6</sup>, DRP. 409712, 431570; F. P. 572099; E. P. 228231.

*Lawaczek*, DRP. 402150, 461688; F. P. 647754; Oe. P. 117009; A. P. 1824960.

*Voigt*, DRP. 422530, 453275.

*Niederreither*, DRP. 480430.

*Hoffmann*, DRP. 529068.

*Rohde*, DRP. 532208.

*Mentzel*, F. P. 710298; E. P. 360774, 362219; Oe. P. 125888.

Das Eisen-Wasserdampf-Verfahren schließt sich an eine 1783 von *Lavoisier* entdeckte, um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von *St. Claire-Deville* eingehender erforschte Reaktion an und ist durch nachstehendes Idealschema<sup>7</sup> gekennzeichnet (Reduktion der Eisenoxyde durch Wassergas; Raumtemperatur 20°; Reaktionstemperatur 770°):

<sup>1</sup> Vgl. *Rötger* in *Honcamp's Handbuch* usw., Bd. II (1931), S. 455, und *Pollitt*, Gesamtbericht 2. Weltkraftkonferenz II, S. 145—164.

<sup>2</sup> Vgl. insbesondere das Referat des im Abschnitt III 3i noch näher gewürdigten *Patart*-Vortrags, *Z. angew. Chem.* 1931, S. 854/55, bzw. *J. Soc. chem. Ind.* 1931, S. 270 T.

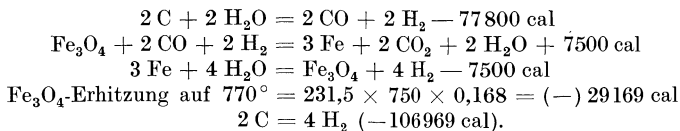
<sup>3</sup> Metallbörse 1925, S. 414; ich habe mich 1910/11 allerdings ohne Erfolg mit dem Problem der Druckelektrolyse beschäftigt.

<sup>4</sup> *Z. angew. Chem.* 1931, S. 409.

<sup>5</sup> Vgl. die allgemeinen Arbeiten von *Pincass*, Metallbörse 1928, S. 6; *Karsten*, *Chem. Apparatur* 17, 3; Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren, Rom 1929, S. 29—30.

<sup>6</sup> Vgl. *Gradenwitz*, *La Nature* 1928 II, S. 343.

<sup>7</sup> Aus den Einzelwärmetönungen berechnet; bei *Taylor*, *Industrial Hydrogen*, New York 1921, S. 53ff., und *Pascal*, *Synthèses et Catalyses Industrielles*, Paris 1925, S. 44, finden sich andere Werte; vgl. *Sieverts* u. *Hagen*, *Z. physik. Chem. Abt. A.* 155, 314—317.



95,21 Wasserstoff (20°, 760 mm Q.-S.) sind demnach 24 g Reaktions- und 13,25 g Heizkohlenstoff äquivalent, d. h. 750 cbm Wasserstoff entsprechen 354 kg Steinkohlenkoks<sup>1</sup>. 250 cbm *Linde*-Stickstoff erfordern 50 kWh, deren rechnerischer Wärmewert  $50 \times 860 \text{ kcal} = 6,39 \text{ kg Koks}$  ist; alles in allem kommen also auf 1000 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch 3:1 rd. 360,4 kg Koks gegen 295 kg<sup>2</sup> beim Wasserstoff-Kontakt-Verfahren nach dem Muster der *IG*. Setzt man den billigsten Kokspreis, nämlich die Selbstkosten der Zeche, und die kWh zu 2 Rpf. ein, dann errechnen sich theoretisch rd. 1,8 Rpf. geringste Unkosten je cbm Mischgas, die bei langen Transportwegen<sup>3</sup> und Kaufkoks auf ungefähr 2,4 Rpf. steigen. Es ist deshalb begreiflich, daß *Krauch*<sup>4</sup> (*IG*) zu einer Ablehnung solcher Systeme kommt. *Taylor*<sup>5</sup> hat den calorischen Ausnutzungsfaktor für den Prozeß zu 40,5 Proz. ermittelt. Wir würden also einen wirklichen Verbrauch von 1,18 kg Koks je cbm Wasserstoff errechnen und befinden uns damit in Übereinstimmung mit Daten im Werbeschriftchen<sup>6</sup> „Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren“, nach welchem sich aus einem (unteren) Durchschnittswert von 0,905 kg Koks/cbm und der *Bamag*-Garantie in Höhe von 1,3 kg/cbm rd. 1,1 kg Koks/cbm Wasserstoff als Mittelzahl ergibt<sup>7</sup>. Die *Taylor*schen Berechnungen decken sich mit Versuchsbefunden von *Lunden* und *Thorsell*. Die oben berechneten Gesteungskosten erhöhen sich infolge des schlechten thermischen Wirkungsgrades von 1,8 auf 4,5 und von 2,4 auf 6 Rpf. je cbm Mischgas. Durchgreifende Verbesserungen nach der wärmewirtschaftlichen Seite hin hat die Eisen-Wasserdampf-Methode auch in den letzten Jahren nicht erfahren; für die Ammoniakindustrie spielt sie keine wesentliche Rolle.

Wichtige Konstruktionen rühren von der *Bamag-Mequin AG*, bzw. *Messerschmitt* und von der *Comp. de Produits Chim. et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue (AFC)* her. Das *Bamag*-Schachtverfahren<sup>8</sup> arbeitet in erster Linie mit stückigem Eisenerz und reduziert durch Wassergas (Generatorgas, Kokereigas). Die Reinheit des Wasserstoffs ist 98 bis 99,6 Proz. (neben N<sub>2</sub> und Spuren CO). Wenn man von gereinigtem Wassergas ausgegangen ist, sind Verbindungen des Schwefels, Phosphors oder Arsens im Wasserstoff nicht nachweisbar. Die *AFC*<sup>9</sup> bevorzugt Kokereigas als Reduktionsmittel, doch sind hier besondere Vorkehrungen notwendig, um das Einschleppen größerer CO-Mengen bzw. lästiger Schwefelverbindungen — Methylsulfid, Kohlenoxysulfid — in das Wasserstoffgas zu vermeiden und die Abscheidung von Kohlenstoff auszuschließen. Auch die zahlreichen Patente der Gesellschaft *L'Oxydrique Française* (DRP. 411047, 421736, 433519; E. P. 199364, 206822, 230046; F. P. 563600, 570256 und Zusatz 27415, 577968 und Zusatz 29945; Kan. P. 242862) seien genannt<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> 1 g C = 8100 cal; 1 kg Koks = 830 g C.

<sup>2</sup> Vgl. Kalkulationen: Kontaktwasserstoff, Kokereigasverarbeitung, Elektrolyse; v. *Skopnik*, Chem.-Ztg. 1926, S. 473.

<sup>3</sup> Frachtsätze Frühjahr 1932.

<sup>4</sup> Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27.

<sup>5</sup> *Taylor*, Industrial Hydrogen, New York 1921, S. 56.

<sup>6</sup> Rom 1929, S. 37—38.

<sup>7</sup> *Pascal*, a. a. O. S. 48, nennt als Verbrauch je cbm Wasserstoff: 0,75 bis 0,8 kg Koks für Ofenbeheizung und 2 bis 2,2 kg Koks für den Betrieb selbst.

<sup>8</sup> Vgl. die neueren DRP. 466109, 491789, 501197, 518890; Oe. P. 86753; F. P. 668929; *Messerschmitt*, DRP. 306314; Oe. P. 86717, 88373/76; Z. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. 17, 57ff.

<sup>9</sup> Vgl. z. B. DRP. 430818, 463947; E. P. 232184; Kan. P. 254162—63; A. P. 1617905; F. P. 683909.

<sup>10</sup> Vgl. ferner E. P. 344043; F. P. 706503—05; Russ. P. 15629; DRP. 458187, 503111, 506041.

Neben Eisen (und Kupfer) eignen sich auch andere Metalle<sup>1</sup>, Sulfide, Schwefel, Phosphor usw. zur Zerlegung von Wasserdämpfen<sup>2</sup>:

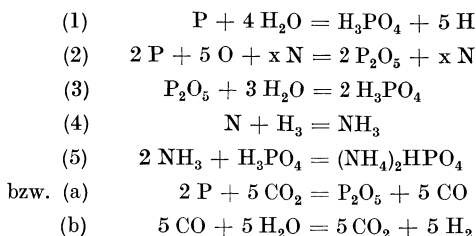
Verwendung von	Patente
Zink	<i>McKee</i> , A. P. 1355904; E. P. 163210; DRP. 345758 — <i>Thawaldsen</i> , F. P. 562874 — <i>Waeser</i> , Metallwirtsch. 1930, S. 951.
Quecksilber Blenden, Kiese usw., Schwefel	<i>Collett</i> usw., F. P. 570572; DRP. 411950; E. P. 232431, Kan. P. 253481. <i>Norsk Hydro</i> , DRP. 340753, 386513; E. P. 143854, 176779, 181326; Schwz. P. 91859; Schwed. P. 54020; F. P. 538024; Kan. P. 229570; A. P. 1545419. <i>Clancy (Nitrogen Corpor.)</i> , E. P. 163323; F. P. 535104/05; A. P. 1425578/79, 1526529; DRP. 352186; Schwed. P. 53526, N. P. 37107; Kan. P. 238358.
Phosphor	<i>Liljenroth</i> , F. P. (555673) 565471, 595987; DRP. 406411, 409344; E. P. 252953 (N. P. 38466, Schwed. P. 55557); vgl. Chem.-Ztg. 1926, S. 767, und <i>Pincaß</i> , Metallbörse 1932, S. 337. <i>Liljenroth</i> mit <i>Du Pont Ammonia Corp.</i> , A. P. 1807790 ( <i>Du Pont Co.</i> und <i>Larson</i> , A. P. 1756429, 1797726). <i>Liljenroth</i> mit <i>Phosphorus Hydrogen Corp.</i> und letztere selbst, A. P. 1594372, 1648146, 1673691, 1686873; Kan. P. 246431, 247164, 259208; F. P. 565471. <i>Liljenroth</i> mit <i>IG</i> und besonders letztere mit ihren Mitarbeitern ( <i>Wietzel</i> , <i>Pauckner</i> , <i>Hennicke</i> usw.), DRP. 431504, 438178, 444797, 446399, 447837, 456996, 462781, 478018, 480513, 480961, 485068, 498809, 504343, 529803, 532860, 538548; E. P. 259201, 262447, 262454/55, 279710, 324122, 328711; Schwed. P. 62974, 65470, 65578; Kan. P. 265549; F. P. 621111, 621580, 621625, 688371, 706566; Schwz. P. 121805; Aust. P. 22881/1929; Jugoslaw. P. 7039. <i>Norsk Hydro (Halvorsen)</i> , DRP. 453833; F. P. 624438; N. P. 45018, 45994. Gruppe <i>Urbain</i> , DRP. 458188; E. P. 278578; A. P. 1778343; F. P. 638528, 700052, 701545 Chim. et Ind. <b>17</b> , 536; Chem. Trade J. <b>80</b> , 623. <i>Bayer Stickstoff-Werke (Ipatjew, Caro, Frank, Freitag</i> und Mitarbeiter), DRP. 506343, 514173, 514890, 540965, 544521; E. P. 308598/99, 308684; F. P. 670338; Aust. P. 21466—67/1929, 26015/1930; Jugoslaw. P. 6679—81; Ung. P. 101081 (Russ. P. 13394, 20076). <i>Établisse. Kuhlmann</i> , E. P. 286290; F. P. 630120, 635432, 635501, 635765, 674515; DRP. 484568, 487578, 508481. <i>Voituron (Soc. d'Études Scientif. et d'Entreprises Ind.)</i> , DRP. 524184, 528504, 540068; F. P. 687799, 687849, 705254, 707406; E. P. 343683, 346038; Schwz. P. 145976. <i>Verschiedene Patentnehmer</i> , F. P. 595987, 679010, 682516, 685060, 687799, 687849; E. P. 320598; A. P. 1756429, 1837230; Russ. P. 20077.

Es ist selbstverständlich, daß die Durchführung der, wenn wir sie als Bruttogleichungen schreiben, für den Fall der Phosphorverwendung<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Vgl. DRP. 461044, 528499; E. P. 348018.

<sup>2</sup> *Morishima*, F. P. 694346, will durch elektrische Erhitzung spalten; *Fuchs* und *Späth*, F. P. 716782, zerlegen rein thermisch.

<sup>3</sup> Reaktionsschema für den thermischen Phosphataufschluß:  $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{SiO}_2 + 10 \text{C} = 6 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + 4 \text{P}$ ; für den Naßaufschluß:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 (\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ .



lautenden Umsetzungen stark das Interesse der Praxis erregen muß. Leider sind die in der Formel (1) liegenden Schwierigkeiten nicht gering, und auch die Reaktionen (2) und (3) lassen sich, so einfach sie aussehen, im großen nicht ohne weiteres glatt verwirklichen.

Ehe wir das Problem der Phosphorverbrennung unter Nebengewinnung von Wasserstoff<sup>1</sup> streifen, sei an Hand der nachstehenden Tabelle ein ganz kurzer, auszugswieser Überblick über die neuesten Methoden der Phosphor- bzw. Phosphorsäurefabrikation auf elektrischem (*Federal Phosphorus Co.* usw.) oder thermischem — also trockenem — Wege (*Victor Chem. Works, Britzke* usw.) oder durch Naßaufschluß (*Dorr* bzw. *Dorr-Oliver* usw.) gegeben. Die Patente und Arbeiten der *IG* haben größtenteils den Elektrofenprozeß unter Erzielung einer Schlacke zum Gegenstand, die sich auf Zement verarbeiten läßt, betreffen daneben aber auch den Naßaufschluß von Phosphaten; sie erstrecken sich ferner auf die Kondensation der Phosphordämpfe und ihre Verbrennung bzw. auf die Überführung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Phosphorsäure:

Gruppe <i>American Cyanamid Co.</i>	A. P. 1359211, 1373471, 1513088.
Gruppe <i>Federal Phosphorus Co.</i> bzw. <i>Swann (Jenkins, Karoh, Culough)</i>	A. P. 1410550, 1463959, 1492712/13, 1477727, 1601208, 1659146, 1689547, 1695558, 1777548, 1777582 <sup>2</sup> , 1809041; DRP. 369186; E. P. 191630, 191692; Schwed. P. 55940; Belg. P. 353081 — <i>Klugh</i> , Chem. metallurg. Engin. <b>36</b> , 666; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 371 (223); Chem. Age 1932, S. 274 — <i>Swann</i> , Ind. Engin. Chem. <b>14</b> , 630 — Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engin. 1924, Nr. 1383 — <i>Iron Age</i> <b>144</b> , 1469.
Gruppe <i>Victor Chem. Works (Easterwood, Weigel, Wyatt, Woodstock, Noyes, Waggaman</i> u. Mitarbeiter)	E. P. 228185, 342559, 343390, 346539; F. P. 594353, 691872, 692296, 692539; A. P. 1387817, 1622082, 1630283, 1701286, 1728948, 1811602, 1818644, 1818662, 1841071; Schwz. P. 143729; DRP. 477658, 540695.
<i>Britzke, Kyber, Pestow</i> u. Mitarbeiter)	F. P. 575166, 619755; DRP. 408865, 434922, 449585, 450072, 462521, 475128, 495436, 498138; E. P. 242650, 248332, 256622, 267518; Russ. P. 14195. <i>Orlow</i> , J. chim. de l'Ukraine <b>1</b> , 1 — <i>Britzke</i> u. zahlr. Mitarbeiter, Trans. Inst. Fertilizers (russ.) 1928, Nr. 51, S. 5; Nr. 55, S. 7 — USSR. Scient.-techn. Dpt. Supr. Coun. Nat. Econ. Nr. <b>287</b> , 3; Nr. <b>395</b> , 30 — Mineral. Rohstoffe u. Nichteisenmetalle (russ.) <b>4</b> , 375, 387 — <i>Britzke</i> , Ausnutzung der Gase, die im Prozeß der Phosphordestillation in Öfen vom Hochofentyp erhalten werden, Moskau 1929 (12 S.) — <i>Wolfkowitzsch</i> u. <i>Pavelmann</i> , J. chem. Ind. (russ.) <b>7</b> , 1880 — <i>Pestow</i> u. <i>Sdobnow</i> , J. chem. Ind. (russ.) <b>8</b> , 129.

<sup>1</sup> *Hackspill*, Chim. et Ind. 1931, S. 1058; Metallbörse 1931, S. 1947; (*Weiss*), Z. angew. Chem. 1931, S. 950; Chem.-Ztg. 1932, S. 57.

<sup>2</sup> Phosphatverschmelzung unter Nebengewinnung von Calciumcarbid; s. Abschn. III 4.



Gruppe <i>IG</i> ( <i>Wietzel, Haubach, Suchy, Pokorny, Lang, Hüttner</i> u. weitere Mitarbeiter)	DRP. 408925, 423275, 426388, 435387, 441807, 443285, 445822, 466438, 483399, 484336, 493564, 495874, 503202, 505371, 529462, 529803, 531887, 532860, 533938, 538548, 542782, 546659; E. P. 229282, 241903, 245430, 246128, 247219, 252953, 260225, 279710, 285055, 287036, 290971, 296832, 297416, 319656, 328592; F. P. 592379, 604956, 608743, 609100, 610520, 616353, 622232, 628179, 647567, 653440, 659743, 680322, 682164, 682656, 693818, 699707, 700402; A. P. 1586115, 1758241, 1766785, 1788838; Schwz. P. 118712, 119713, 143694, 144560; Kan. P. 262633, 265888, 267123, 280361; Oe. P. 107572, 114029, 117840; Poln. P. 10863; Schwed. P. 63351; Aust. P. 22307; N. P. 44445; Holl. P. 22621; Russ. P. 18733.
<i>Dutoit</i> . . . . .	E. P. 301500; DRP. 487722; Schwz. P. 131096.
<i>Urbain</i> . . . . .	F. P. 658184, 669099, 674370, 683187, 684889, 684927, 687538, 695221 u. Zus. 38234; E. P. 269908, 312685; DRP. 459360, 489933; A. P. 1698484. Bull. Soc. Ind. Mulhouse <b>95</b> , 325.
<i>Federal Abrasives Co.</i> u. <i>White</i> <sup>1</sup>	A. P. 1660144.
<i>Soc. des Phosphates Tunisiens</i>	F. P. 563595 (Zusatz 29126), 658770 <sup>1</sup> , 665335, 696127.
<i>Metallgesellschaft</i> (von <i>Girsewald, Lehrecke, Roesner</i> u. andere Mitarbeiter)	F. P. 696127, 696540, 705131, 707406 (707942), 709615, 710343, 710996, 713395, 715046; DRP. 518315, 518512, 524713, 527957, 528266/67, 529317, 535949/50, 536445, 542615, 544520, 546645; E. P. 347937, 352367, 356038.
<i>Odda Smelteverk</i> und Mitarbeiter	F. P. 682423 (Zusatz 37494), 695962.
Gruppe <i>Mont Cenis</i>	DRP. 478843.
Gruppe <i>Dorr</i> bzw. <i>Dorr-Oliver</i>	F. P. 560078; DRP. 409683, 436571, 454677, 455102. <i>Meyer</i> , Z. angew. Chem. <b>37</b> , 419 — <i>Tiedemann</i> , ebenda <b>40</b> , 1204 — vgl. auch <i>Dominik</i> , Przemysl Chem. <b>9</b> , 133. Ung. P. 101989; E. P. 355955; F. P. 701442.
<i>International Agricultural Corp.</i> <sup>1</sup>	F. P. 684485; DRP. 531947.
<i>Établisse. Kuhlmann</i>	Aust. P. 20980/1929; Dän. P. 41198/99.
<i>A. B. Kemiska Patent</i> ( <i>Nordengren</i> u. <i>Konstgodningsfabriks A. B.</i> )	Russ. P. 12409.
<i>Samoilow</i> u. <i>Mirkin</i>	DRP. 538549.
<i>Ruhrchemie AG.</i> ( <i>Wittek</i> , Phosphorstickstoffverbindungen)	(DRP. 526072)
<i>Caro-Frank</i> <sup>1</sup> . . . .	F. P. 710684; E. P. 3739/31.
<i>Jourdan</i> <sup>1</sup> . . . . .	F. P. 710197.
<i>Verschiedene Patentnehmer</i>	DRP. 531498, 534407, 535646, 538549, 538999, 541178, 544194; F. P. 702283, 703425, 709512, 710197 <sup>1</sup> , 711441; A. P. 1815379, 1816051, 1817858, 1823015; Belg. P. 353251; Schwz. P. 147444.

Anknüpfend an die Monographien von *Waggaman* [*Easterwood*], Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers (New York 1927) und von *Kausch*, Phosphor, Phos-

<sup>1</sup> Phosphatverschmelzung unter Nebengewinnung von Calciumcarbid: s. Abschn. III 4.

phorsäure und Phosphate (Berlin 1929), sei des weiteren auf die Abschnitte „Phosphor“ (*Jost* und *Ullmann*) sowie „Phosphorverbindungen“ (*Hedrich* und *Weissmantel*) in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VIII (1931), S. 359ff. bzw. S. 370ff. und auf folgende allgemeine Arbeiten verwiesen: *Trans Amer. electrochem. Soc.* **48** (*Jacob*); *Chem. metallurg. Engin.* **23**, 1057, **25**, 517, **30**, 432 (*Waggaman* u. a.); *Metallbörse* **17**, 1099 (*Waeser*); *Ind. Engin. Chem.* **12**, 646, **16**, 176, **20**, 1204, **21**, 1126, **22**, 242 (s. a. unten); *Techn. mod.*, Paris **20**, 173; *Chem.-Ztg.* **51**, 973; *Notiz. chim. ind.* **3**, 343; *Ann. Chim. Appl.* **21**, 109 (*Padovani*, *Nardella*); *Rev. Prod. Chim.* **34**, 229 (*Delarozière*); *Z. angew. Chem.* **44**, 659 (*Halla*), 949 (*Fourton*); *J. Soc. chem. Ind.* 1931, S. 733, bzw. *Chem. Fabrik* 1931, S. 419 (*Hammond*); *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 84 (*Hignett*, *Royster*), S. 1262 (*Hughes*, *Cameron*); *J. chem. Ind.* (russ.) **8**, 129; *Nr. 14*, S. 35; *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 2286 (*Blaser*, *Matei*); *Z. anorg. allg. Chem.* **204**, 97 (*Franck*, *Földner*); *Z. Elektrochem.* 1932, 158 (*Bredig*, *Franck*, *Földner*); vgl. auch Abschnitt II 2 h sowie III 7 unter Ammonphosphat.

Es kann hier weder der Ort sein, noch ist es auf beschränktem Umfang möglich, auch nur die Hauptverfahren zu skizzieren. Ich (*Waeser*) muß mich daher damit begnügen, auf den im Abschnitt II 5 referierten Vortrag von *Berr*<sup>1</sup> zu verweisen, den ich in *Metallbörse* 1930, S. 1629ff.<sup>2</sup>, ausführlich gewürdigt habe. *Berr* betont, daß sich die Naßaufschlußmethoden ( $H_2SO_4$ ), welche die *IG*, die *ICI*, *Montecatini* und die *Établissement Kuhlmann* anwenden, nur unwesentlich voneinander unterscheiden. 1 t Rohphosphat mit 64 Proz.  $Ca_3(PO_4)_2$  verbraucht 840 kg Schwefelsäure; sie ist etwa 0,5 t Ammonphosphat bzw. 0,1 t N äquivalent und gibt als Nebenprodukt 1,4 t Gips. Das USA-Verfahren zur elektrothermischen Phosphorsäureherstellung verbrennt die P-Dämpfe zusammen mit CO im oberen Ofenteil und hydratisiert sie unter sorgfältigster Temperatur- sowie Geschwindigkeitskontrolle, um der Gefahr der Entstehung kolloidaler Silicophosphate vorzubeugen. Ein Teil der  $H_3PO_4$  wird in den Hydratationstürmen gewonnen, die Hauptmenge aber in *Cottrell*-Apparaten<sup>3</sup> elektrostatisch gefällt (1 kg P = 12 kWh im günstigsten Fall). Das deutsche Verfahren scheidet den Phosphor für sich aus den Ofenabgasen ab und verbrennt CO mit Wasserdampf bzw. P mit Luft oder Wasserdampf. Die *Établissement Kuhlmann* haben 1927 eine elektrothermische Versuchsanlage in Brignoud geschaffen, halten aber die Aufstellung von Großapparaturen aus wirtschaftlichen Gründen und wegen der Schwierigkeiten hinsichtlich der Gasreinigung sowie der Baustoffe (nach F. P. 684485: Kohle<sup>4</sup>) vorläufig für zu riskant. Je kg  $P_2O_5$  entstehen etwa 2,5 kg Kalksilicat, doch bezeichnet *Berr* auch die Gewinnung von Abfallzement (Synthoporit der *IG*: *Chem.-Ztg.* 1931, S. 675; *Industrie Chim.* 1931, S. 893; vgl. Abschnitt III 5) alles in allem als nicht aussichtsreich. *Chem. Trade J.* 1926, S. 770, gibt an, daß die Tageskapazität des *IG*-Betriebes Piesteritz (8000 kW-Öfen) damals 70 t Phosphor betragen habe, der in Tankwagen unter Wasser nach den weiterverarbeitenden *IG*-Werken verschickt wurde. Der Hochofenprozeß rechnet nach *Berr* mit nur 75 Proz.  $P_2O_5$ -Ausbeute (gegen 92 bis 93 Proz. beim Naß- und 87 bis 90 Proz. beim elektrischen Verfahren); er gestaltet sich ungünstiger und erscheint nur unter örtlich bevorzugten Arbeitsbedingungen rentabel; das Schlackenproblem liegt bei ihm ähnlich. — Andere Erfinder wollen zunächst Ferrophosphor und dann aus diesem Phosphorsäure sowie Phosphate (neben Wasserstoff) herstellen (z. B. *IG/Hüttner*, DRP. 532860, *Metallgesellschaft* und Mitarbeiter, F. P. 709615, 710343, 710996, 713395, 715046; DRP. 518512, 535950, 544520, 546645 usw.).

Die Fig. 12 stellt *Dorr*-Rührwerke einer kontinuierlichen Aufschlußstation für Phosphat dar. Die *Dorrsche* Gegenstrom-Dekantation<sup>5</sup> der *Dorr-Oliver G. m. b. H.* zieht im Mittel etwa 96 Proz. der Phosphorsäure aus dem Rohstoff aus; der  $H_3PO_4$ -Verlust im

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515.

<sup>2</sup> Es kommen die S. 1741—1742 und 1853 in Betracht.

<sup>3</sup> Ausrüstung mit Kohleröhren: *Chem. Fabrik* 1931, S. 362.

<sup>4</sup> Vgl. ferner *Chem. Fabrik* 1931, S. 450—451.

<sup>5</sup> Näheres im Abschnitt III 7 unter Ammonphosphat.

Gipsschlamm entspricht weniger als 1,8 Proz. der insgesamt extrahierten Phosphorsäuremenge. Um 100 t Rohphosphat in 24 Stunden auf handelsübliche Phosphorsäure (22 bis 22,5 Proz.  $P_2O_5$ ) verarbeiten zu können, finden 92,5 t Schwefelsäure ( $60^\circ \text{Bé} = 1,71$ ) und 21 t Wasser (in Phosphat und Säure) in 6 *Dorr*-Eindickern Verwendung. Der ausgetragene Schlamm enthält 1 Tl. Festsubstanz in 2 Tl. Lösung. Es hat sich als wichtig erwiesen, die Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse so einzustellen, daß Calciumsulfat-Semihydrat<sup>1</sup> entsteht, welches sich gleich gut absetzt, filtriert und auswäscht. — Der Gipsrückstand (Phosphogips<sup>2</sup>, Phosphatgips usw.) ist sehr reaktionsfähig; er eignet sich daher u. a. gut zur Verarbeitung auf Ammonsulfat. — *Benker & Millberg*, Asnières, lösen bei ihrem Verfahren des Phosphataufschlusses durch Schwefelsäure 97 bis 98 Proz. der  $P_2O_5$ ; die erzielte handelsübliche Phosphorsäure hat nach ihren Angaben nur ein Minimum von  $H_2SO_4$ ; die Filtrückstände enthalten, auf Trockensubstanz bezogen, 1 bis 1,5 Proz.  $P_2O_5$ . — Die *Lurgi G. m. b. H.* erbaut  $H_3PO_4$ -Anlagen (Schwefelsäure-Intensivaufluß) gemäß Anzeige in der *Z. angew. Chem.* 1931, Nr. 23, nach System *Nordengren* (s. oben).

Von der seitens der *IG* in Piesteritz aufgenommenen elektrothermischen Phosphor-darstellung war bereits im Abschnitt II 2 (b, h) und oben die Rede. Die *Soc. des Phosphates Tunisiens* ist unter II 5 und die *SUFID* unter II 9 erwähnt worden, während sich Hinweise auf die *Federal Phosphorus Co.* sowie die *Victor Chem. Works* im Abschnitt II 10 finden. Dem Vernehmen nach wird auch die *Norsk Hydro* (II 4) in größerem Umfange in elektrischen Öfen arbeiten. Wie weit die Projekte der *UdSSR* (II 8) bereits verwirklicht sind, entzieht sich unserer Kenntnis.

Von *B. Schätzel* rührt eine beachtenswerte Experimentaluntersuchung<sup>3</sup> her, welche „Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff im Temperaturgebiet von 200 bis  $1000^\circ \text{C}$  bei Atmosphärendruck“ betitelt ist. Sie beleuchtet die mannigfachen Widerstände, die sich der erfolgreichen Lösung des Problems der Oxydation von Phosphor durch Wasserdampf entgegenstellen, und die besonders durch Auftreten von Phosphorwasserstoffen im Wasserstoffgas sowie von  $H_3PO_3$  in der Phosphorsäure gekennzeichnet sind. *Schätzel* beweist, daß es über Monelmetallkontakten bei möglichst vollkommener Abschreckung der Reaktionsprodukte und richtig eingestellten Mengenverhältnissen dennoch gelingt, reine  $H_3PO_4$  und reinen Wasserstoff in guten Ausbeuten zu erhalten. — Die restlose und glatte Überführung von  $P_2O_5$ -Dämpfen und -Nebeln in Phosphorsäure ist trotz der großen Hygroskopität des festen  $P_2O_5$  so schwierig, daß man sich u. U. besonderer Elektrofilter zur Niederschlagung bedienen muß. Wir haben es hier mit Erscheinungen zu tun, die uns aus der Industrie der Kontaktschwefelsäure<sup>4</sup> vertraut sind. In der Tat läßt sich auch für  $P_2O_5$  feststellen, daß es sich in mäßig konzentrierter Phosphorsäure besser löst als in Wasser. Ich (*Waeser*) habe ferner beobachtet, daß sich  $P_2O_5$  und  $SO_3$  gemeinsam rascher bzw. vollkommener kondensieren lassen, als wenn jede Substanz für sich mit Wasser behandelt wird; ferner hat sich gezeigt, daß P- oder  $P_2O_5$ -Dämpfe mit Stickoxyden und Wasser ziemlich glatt zur Reaktion gebracht werden können, und daß sich die gesamten Kondensationsreaktionen in keramischen Filtern (Porolith-Filter des *Filterwerks Meißen*) glatter abspielen. — Abgesehen von solchen Fabriken, die sehr geringe Stromkosten haben, die niedriggradige Phosphate verarbeiten wollen, denen es an Kohle fehlt oder für die sich die Versorgung mit Schwefelsäure besonders unwirtschaftlich gestalten würde, schenkt die Praxis heute im allgemeinen den billigeren nassen Verfahren des Phosphataufschlusses ungleich mehr Beachtung als den thermischen Methoden, zumal sich erstere in zwanglosester Weise in den Gang der Misch- und Voldüngerherstellung eingliedern lassen (vgl. Abschnitt III 7).

<sup>1</sup> Z. B.: E. P. 301864, 313036 von *Liljenroth* bzw. der *Kunstdünger-Patent-Verwertungs AG.*

<sup>2</sup> Z. B. *Wolfkowitzsch* u. Mitarbeiter, *J. chem. Ind. (russ.)* **6**, 923.

<sup>3</sup> Berlin 1929; vgl. ferner den bereits angezogenen Vortrag von *Berr*.

<sup>4</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1552ff.

Außer bei der Verarbeitung von Phosphor tritt Wasserstoff als Nebenprodukt bei der Alkalichloridelektrolyse od. dgl., bei der Maisvergärung und bei der Fabrikation von Rußkohle aus Erdgas oder Acetylen auf. Er kann im ersteren Fall geringe Mengen Chlor, Sauerstoff,  $\text{CO}_2$  und mitgerissenes Alkali enthalten, so daß man ihn u. U. nach intensiver Waschung noch katalytisch zu reinigen hat<sup>1</sup>. Ich (*Waeser*) hatte mich wiederholt mit der Frage zu beschäftigen, ob es ratsam sein kann, sich in Neuanlagen statt der elektrolytischen Wasserzersetzung der Alkalichloridelektrolyse<sup>2</sup> zu bedienen, um zu hohe Energiekosten durch die Erlöse aus dem Verkauf von Ätzkali und Chlorprodukten auszugleichen. Es gibt in der Tat Fälle, welche einen derartigen Ausbau zweckdienlich erscheinen lassen können, aber im allgemeinen sind die Aussichten in dieser Beziehung nicht gut. Grundlegendes Erfordernis bleibt zudem ein gesicherter, gewinnbringender Absatz für Alkali und Chlor in einem Ausmaß, wie er der Ammoniakkapazität entspricht. — In meinem Fortschrittsbändchen „Alkalien<sup>3</sup> und Erdalkalien“ habe ich ferner das Problem der Ausnutzung desjenigen Kathodenwasserstoffs gestreift, der bei Durchführung anodischer Oxydationsvorgänge, also beispielsweise bei der Gewinnung von Perborat oder Persulfat, frei wird. Ich habe berechnet, daß man auf etwa 1,4 bis 1,8 kg Natriumperborat rd. 1 kg Ammoniak erhalten kann. Die angedeutete Kombination dürfte auch wirtschaftlich sein, weil der geringe Umfang der möglichen Ammoniakfabrikation in der Tatsache seinen natürlichen Ausgleich findet, daß man den Preis des rohen Kathodenwasserstoffs der Wirklichkeit entsprechend mit Null annehmen kann. — Hinsichtlich des als Nebenprodukt der Maisvergärung<sup>4</sup> auftretenden Wasserstoffs hatte ich (*Waeser*) vor einigen Jahren zu untersuchen, ob es sich lohnt, eine Anlage nur zum Zwecke der Verarbeitung von Abfallmais auf Wasserstoff für die Ammoniaksynthese zu errichten, so daß dann die heutigen Haupterzeugnisse, Butylalkohol, Aceton und Äthylalkohol, eigentlich statt des Wasserstoffs als Abfälle anzusprechen gewesen wären. Eine tragfähige Basis hat sich indessen für das Projekt nicht finden lassen, weil die Marktverhältnisse für Butanol und Aceton eine Produktion in der Höhe verbieten, wie sie der beabsichtigten Ammoniakfabrikation entsprochen haben würde. Die Abgase der Gärbotteiche enthalten 60 Proz.  $\text{CO}_2$  und 40 Proz.  $\text{H}_2$ . Das Beispiel der im Abschnitt II 10 erwähnten Anlage Peoria (Ill.) der *Commercial Solvents Corporation* hat gezeigt, daß es anstandslos gelingt, den aus diesen Gasen erzielten Wasserstoff auf synthetisches Ammoniak zu verarbeiten. Da es sich als wirtschaftlicher erwiesen hat, aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  druckkatalytisch Methanol zu erzeugen, hat man sich in Peoria nach kurzer Betriebszeit der Ammoniakanlage auf Methanolproduktion umgestellt. — Die Wärmespaltung des Erdgases, die in USA<sup>5</sup> im großen Umfang betrieben wird, um Rußkohle, carbon black, zu erzielen, liefert nach *Ernst*<sup>6</sup> ein Abgas, das 92 bis 94 Proz.  $\text{H}_2$  und 6 bis 8 Proz.  $\text{CH}_4$  enthält. Es entweicht meist ungenutzt, obwohl die katalytische Nachbehandlung mit Wasserdampf ohne weiteres zu hochprozentigem Wasserstoff führen würde. Auch Acetylen läßt sich bekanntlich in seine Komponenten spalten; die Nutzbarmachung des dabei auftretenden Wasserstoffs für die Zwecke der Ammoniaksynthese dürfte jedoch nicht lohnen.

Im Anschluß an den Fortschrittsbericht von *Bräuer* und *Reitstötter* in *Z. angew. Chem.* 1931, S. 406ff., verweise ich (*Waeser*) der Vollständigkeit halber auf das DRP. 528986 betr. atomaren Wasserstoffs und die DRP. 489932, 528498, die F. P. 649724, 606334, das E. P. 345149, das A. P. 1794232 sowie das Poln. P. 11912, die u. a. die Herstellung von Wasserstoff aus Silicium und Natronlauge betreffen. Verschiedene Methoden der Entschwefelung und überhaupt der Feinreinigung von Wasserstoff sind bereits erwähnt worden, andere werden wir noch bei Besprechung der einzelnen Ammoniaksynthesen

<sup>1</sup> Vgl. Wasserelektrolyse.

<sup>2</sup> Vgl. besonders E. P. 346470, 350479.

<sup>3</sup> Dresden-Leipzig 1931, S. 84—85.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt II 10.

<sup>5</sup> Abschnitt II 10.

<sup>6</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, London-New York 1928, S. 97—98.

kennenlernen. Wir begnügen uns daher an dieser Stelle mit einem besonderen Hinweis auf die Arbeiten<sup>1</sup> von *Glauud, Klempt, Erlbach* und *Ritter* sowie von *Binnie* und *Wheeler*<sup>2</sup>, mit der Erwähnung der Gasfiltration durch keramische Filter (s. oben), die mit Katalysatoren imprägniert sind, bzw. mit der Aufzählung einiger neuester Patente:

- a) Betr. Entschwefelung: F. P. 706503, 706505 der *Soc. des Mines de Dourges*, DRP. 545368 der *SIRI*, F. P. 717934 der *ICI*.
- b) Betr. CO-Entfernung: DRP. 537433 der *Bayer. Stickstoff-Werke AG.*, F. P. 591013 mit Zusatz 29685 von *Damiens*, F. P. 712497 und 672288 mit Zusatz 38005 von *Becker* und *Bertelsmann*<sup>3</sup>, A. P. 1820417 von *Du Pont-Williams*, A. P. 1824078 von *Fischer*, DRP. 539095 der *Ges. f. Kohlentechnik*.
- c) Betr. CO<sub>2</sub>-Entfernung mittels Ammoniak: *IG*, Kan. P. 280548 — *Linde-Ges.*, F. P. 708563 — *Caro/Frank*, F. P. 715290 — *ICI*, DRP. 550992. — Vgl. die Besprechung der Verfahren *Linde (Bronn)* und *Claude*.
- d) Betr. Feinreinigung im allgemeinen: *Gross* und *Jost* bzw. *Patentverwertungs AG. Alpina*, A. P. 1812526/27, Holl. P. 23987 — *Air Liquide* bzw. *Soc. Chim. de la Grande Paroisse*, E. P. 350120, F. P. 642720 (A. P. 1702683) — *Norsk Hydro*, DRP. 479474 — *Hydro Nitro S.A. (Richardson)*, Ung. P. 101211 — *Du Pont-Woodhouse*, A. P. 1821195 — *American Lurgi Corp. (Engelhardt)*, A. P. 1815554 — *IG*, F. P. 713665, Aust. P. 24937/30 — *Chem. Engin. Corp. (Jones)*, A. P. 1830167. — Ferner F. P. 638520, 659252, 668291.

Soweit sich nicht, wie im Falle des Wasserstoffkontaktverfahrens der *IG*, die Gewinnung des Stickstoffs mit der des Wasserstoffs direkt vereinigen läßt<sup>4</sup>, muß ersterer für sich erzeugt werden. Die Verfahren der Koksofengasverarbeitung durch Verflüssigung entsprechen insofern einem Übergangsstadium, als sie an sich tiefe Temperaturen und flüssigen Stickstoff zum Waschen benutzen, so daß sich die Einführung des Zusatzstickstoffs zwanglos ergibt. In allen anderen Fällen muß so viel Stickstoff für sich hergestellt werden, wie dem stöchiometrischen Verhältnis N<sub>2</sub> zu 3 H<sub>2</sub> entspricht, bzw. wie zur Carbidadotierung oder zur Cyanidsynthese notwendig ist. Die Kalkstickstoffindustrie hat in ihren ersten Anfängen Luft über glühendes Kupfer geleitet, um reinen Stickstoff zu erhalten; das Kupferoxyd wurde dann reduziert und von neuem benutzt; die Methode ist längst aufgegeben worden. In der Großpraxis ist heute die Verflüssigung der Luft und ihre Rektifikation ausschlaggebend, neben der wir als Ausnahmen nur einige Verfahren zu erwähnen haben, die Stickstoff durch Verbrennen von Wasserstoff in Luft oder in den Abgasen der Ammoniakoxydation bzw. durch Verbrennen von Phosphor in Luft herstellen.

Die Verfahren der Luftverflüssigung<sup>5</sup> können hier im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden, zumal ihre Entwicklung auch in der 1. Auflage vorliegenden Werkes, S. 414ff., kurz gewürdigt worden ist. Die *Linde-Gesellschaft*<sup>6</sup> nutzt den *Thomson-Joule-Effekt* unter Leistung innerer Arbeit bei

<sup>1</sup> Ber. *Ges. f. Kohlentechnik* III (1931), S. 505ff.; s. oben.

<sup>2</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **50**, T 418.

<sup>3</sup> Gas- u. Wasserfach **75**, 130, 228/9; vgl. auch Chem. Fabrik 1932, S. 96.

<sup>4</sup> Vgl. auch F. P. 707635.

<sup>5</sup> Vgl. *G. du Bois*, Production de l'Oxygène et de l'Azote par Distillation d'Air Liquide, Brüssel 1931.

<sup>6</sup> DRP. 490878, 492230, 499819, 513032, 513683, 524721, 527479, 534555, 538920, 542400, 547722, 550686, Tschech. P. 29139, Poln. P. 11639, F. P. 708563; Abkommen *Linde/Air Liquide*, Chem. Fabrik 1931, S. 316.

Anwendung von Drosselventilen aus. Das System *Claude-Air Liquide*<sup>1</sup> bedient sich der Expansionszylinder unter Gewinn mechanischer Energie. Die Methode *Heylandt* kombiniert beide Prinzipien miteinander. Eine mustergültige Darstellung der physikalischen Grundlagen der Gasverflüssigung und Rektifikation rührt von *Hausen* her<sup>2</sup>.

*Hausen* berechnet aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, daß man bei dem Idealprozeß, bei dem 1 kg Luft restlos verflüssigt werden würde, 0,254 PSh/kg bzw. beim umkehrbaren *Carnotschen* Kreisprozeß, der voraussetzt, daß die gesamte Kältemenge bei der tiefsten Temperatur erzeugt wird, 0,4 PSh/kg theoretische Mindestarbeit aufzuwenden hat. Der Idealprozeß ist praktisch nicht durchführbar, weil der erforderliche Höchstdruck für Luft etwa 400000 bis 500000 at betragen würde. Die Praxis der Tieftemperaturtechnik überschreitet Drucke von 200 oder neuerdings 200 bis 220 at nicht, was zur Folge hat, daß immer nur ein verhältnismäßig geringer Teil verflüssigt wird. Man arbeitet auch praktisch mit Verdichtung und nachfolgender Entspannung,

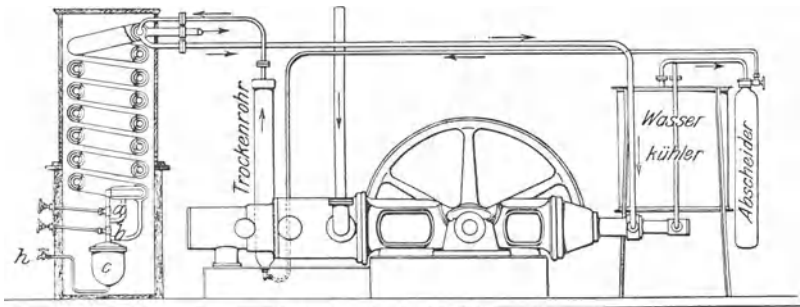


Fig. 43. Luftverflüssigung nach *Linde*.

hat aber Vorsorge zu treffen, daß die Kälte der nicht verflüssigten Anteile des Gases möglichst vollständig verwertet wird. Die Entspannung im Expansionszylinder ergibt bei gleicher Drucksenkung eine erheblich größere Abkühlung als die Drosselung. Es ist jedoch für die erstere Arbeitsweise ungünstig, daß im Expansionszylinder zur Vermeidung von Flüssigkeitsschlägen keine Verflüssigung stattfinden darf und man daher die erzeugte Kälte erst auf eine andere Gasmenge übertragen muß, die sich unter Druck verflüssigt. *Hausen* fährt fort: „Da diese Kälteübertragung nur in begrenztem Ausmaße möglich ist, so ist die im günstigsten Fall für die Verflüssigung ausnutzbare Kälte kaum größer als bei der Entspannung durch Drosselung. Hieraus erklärt es sich, daß das zuerst ausgearbeitete Verfahren von *Linde*, das ausschließlich die Drosselungsabkühlung benutzt, noch heute, namentlich in Deutschland, viel verbreiteter ist als die Verfahren von *Claude* und *Heylandt* mit Entspannung in einem Expansionszylinder.“

Eine *Lindesche* Stickstoffapparatur ist in Fig. 40 als Teil der Koksofengaszerlegung nach *Linde* (*Bronn*) schematisch mitdargestellt. Die hier beigegebenen Fig. 43 und 44 mögen als Ergänzung dienen. Die Fig. 43 läßt das Prinzip der Luftverflüssigung klar erkennen. Die Luft tritt am oberen Ende des Gegenstromapparats unter 200 at Druck ein, wird in *a* auf 20

<sup>1</sup> DRP. 481999, 513682, 547179, F. P. 703862, 709448, 712684, (A. P. 1702683).

<sup>2</sup> Festschrift: Geschichte der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG.*, Wiesbaden, 1879—1929, 50 Jahre Kältetechnik, S. 135—162 (Berlin 1929); vgl. ferner *Hausen*, in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VII (1931), S. 386—407, und *Auerbach* (Gase, verdichtete und verflüssigte), ebenda Bd. V (1930), S. 522ff.

bis 50 at entspannt, kehrt nach oben zurück, wird abermals komprimiert und beginnt das Spiel von neuem. Durch Ventil *b* wird im Beharrungszustand die gleiche Luftmenge unter Normaldruck abgeführt, die im Kreislauf aus der Atmosphäre entnommen wird. Die flüssige Luft sammelt sich in *c* und wird durch *h* abgezogen. Die *Lindesche* Kolonne für doppelte Rektifikation (Fig. 44) besteht aus dem Gegenstromwärmeaustauscher *A*, welcher die komprimierte Luft annähernd auf Kondensationstemperatur bringt, der Schlange *D*, welche die Luft verflüssigt, der Säule *B*, dem Entspannungsventil *H* (3 bis 5 at), dem Kondensator *F*, dem Verdampfungsgefäß *E* der 2. Säule *G*, dem Sammelbehälter *C* sowie den Entspannungsventilen *O* und *N* (auf Normaldruck). Der Stickstoff verläßt *G* bei *e* und gelangt in den Gegenstromwärmeaustauscher. Baustoff für die Kolonnen ist ausschließlich Kupfer und Bronze, die unter Verwendung von Lötzinn verbunden werden. Als unbrennbare Isoliermittel dienen Schlackenwolle, Magnesiumcarbonat od. dgl. Das Schema Fig. 40 verdeutlicht die Arbeitsweise einer modernen Großanlage. Die Luft gelangt aus dem Filter<sup>1</sup> *9* in den 5-Stufen-Kompressor *10* (Maximaldruck 200 at), wird zwischen 2 Druckstufen im Druckabsorber *11* durch Natronlauge von  $\text{CO}_2$  befreit und dann nach Vorkühlung (*12*) durch flüssiges Ammoniak in *13* verflüssigt<sup>2</sup>. Die Entspannung der Luft geschieht in 2 Stufen, und zwar zunächst von 200 auf 50 at; mit diesem Druck führt man einen Teil als Mitteldruckluft nach Wiedererwärmung im Gegenstromwärmeaustauscher (*13*) zwecks Steigerung der Kälteleistung in die 4. Stufe des Kompressors zurück. Der Rest wird völlig verflüssigt, entspannt und in den beiden Rektifikationssäulen in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Im vorliegenden Fall bringt der zweistufige Kompressor *14* den Stickstoff auf den Druck des Kokereigases; er gelangt dann aufs neue in den Gegenströmer *13* und wird mittels flüssigen Sauerstoffs in *15* verflüssigt.

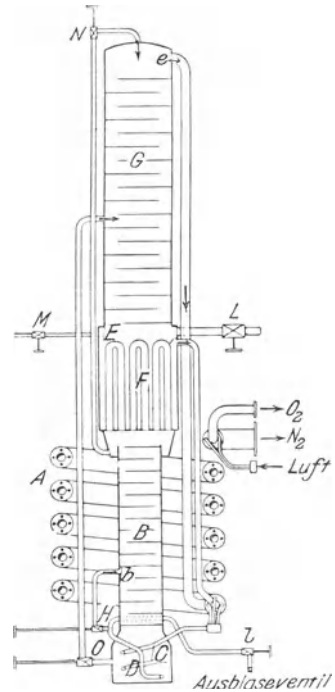


Fig. 44. Doppel-Rektifikationsssäule nach Linde.

Kohlensäure und Wasserdämpfe müssen auf jeden Fall aus der zu verarbeitenden Luft vor der Verflüssigung entfernt werden, weil sie anderenfalls die Apparatur verstopfen<sup>3</sup>. Je cbm Luft kann man im Mittel mit 78,1 Tl.  $\text{N}_2$ , 20,9 Tl.  $\text{O}_2$ , 0,94 Tl. Argon,

<sup>1</sup> (*Waeser*): Statt der gewöhnlichen auch keramische Filter, weil man sie, wie bereits oben betont wurde, mit geeigneten Katalysatoren imprägnieren kann; bewährte Kompressoren der *Maschinenfabrik Sürth*.

<sup>2</sup> Die Drosselungskälte vergrößert sich im Quadrat der Anfangstemperatur.

<sup>3</sup> Vgl. *Laschin*, Der flüssige Sauerstoff, Halle a. S. 1929, S. 54ff.

0,03 Tl.  $\text{CO}_2$  und 0,03 Tl. Wasserdampf sowie Edelgasen rechnen. Die  $\text{CO}_2$ -Absorption<sup>1</sup> erfolgt in laugeberieselten *Raschig*-Ringtürmen<sup>2</sup> in der Saugleitung des Kompressors oder in entsprechenden zylindrischen Druckkesseln, die meist zwischen der 2. und 3. Kompressionsstufe angeordnet werden. Die *Air Liquide* baut in der letzten Zeit auch  $\text{CO}_2$ -Abscheider für 35 atü. Die Feuchtigkeit wird durch Ausfrieren oder in einer Batterie besonderer Trockenzyylinder von etwa 2 m Länge und 200 mm Durchmesser beseitigt. Diese letzteren sind meist mit stückigem (Walnußgröße) KOH oder  $\text{CaCl}_2$ , seltener mit NaOH, gefüllt. In letzter Zeit hat sich auch die einfachere und billigere Trocknung über Aktivkieselsäure gut eingeführt<sup>3</sup>, da man das erschöpfte Silicagel leicht durch angewärmten Stickstoff oder angewärmte Luft regenerieren kann, ohne die Trockenflaschen, von denen mindestens zwei vorhanden sind, öffnen zu müssen. Bei der Wahl des Schmieröls muß darauf geachtet werden, ob etwa Öldämpfe in der Preßluft verbleiben und mit in den Trennapparat eingeschleppt werden (Entölung der Hochdruckluft durch Aktivkohle oder -kieselsäure bzw. keramische Filter). Auch der Beschaffenheit der vom Kompressor angesaugten Luft ist Beachtung zu schenken; während die staubförmigen Fremdkörper (0,0005 bis 0,01 g je cbm) durch sorgfältige Filtration ohne weiteres zu beseitigen sind, können sich schon Spuren von Acetylen<sup>4</sup> und nitrosen Gasen verderblich auswirken. Da u. U. beide Verunreinigungen in der Nähe von Kalkstickstoffwerken, Kokereien und Salpetersäureanlagen vorhanden sind, gilt als Regel, lange Rohrstränge in verschiedenen Himmelsrichtungen vorzusehen, um stets reine Luft in mehr oder weniger großer Entfernung von der Fabrik mit dem Winde ansaugen zu können. In kritischen Fällen halte ich (*Waeser*) eine Vorwaschung oder eine Vorbehandlung mit  $\text{SiO}_2$ -Gel oder Reinigung durch Filtrationskatalyse (s. o.) für angebracht. Argon verbleibt bis zu einem gewissen Grade im Stickstoff, da sein Siedepunkt ( $-185,7^\circ$ ) zwischen dem des Sauerstoffs ( $-182,95^\circ$ ) und Stickstoffs ( $-195,8^\circ$ ) liegt. Es ist selbstverständlich, daß Argon z. B. auch den Stickstoff — und zwar genau in dem Verhältnis, welches der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entspricht — begleitet, der nach dem Verfahren der *IG* mit Kontaktwasserstoff zum stöchiometrischen Synthesegemisch vereinigt wird. Man hat sich bis vor kurzem damit begnügt, das Argon als inertes Verdünnungsmittel zu werten. *Gillespie*<sup>5</sup> und *Beattie* haben jedoch festgestellt, daß Argon die  $\text{NH}_3$ -Synthese bei jedem Druck schädlich beeinflusst. Die  $\text{NH}_3$ -Ausbeute ist z. B. bei 1000 at um 0,6 Proz. höher, wenn man statt von argonhaltigem Luftstickstoff von chemisch reinem N ausgeht; das Optimalverhältnis zwischen Stickstoff und Wasserstoff im Ausgangsgemisch beträgt bei 600 at 1 : 2,9 und bei 1000 at 1 : 2,68 mit argonfreiem bzw. 1 : 2,91 und 1 : 2,72 mit argonhaltigem Stickstoff. — Die Trennapparate arbeiten ausschließlich mit doppelter Rektifikation. Anlagen großer Stundenleistung verwenden fast ausnahmslos das Hoch- und Niederdruckverfahren, bei dem nur ein Teil der Luft unter hohem Druck, der Rest dagegen mit etwa 4 bis 5 at (Niederdruckluft) in die Destillationskolonnen eintritt. Der Kraftverbrauch wird dadurch auf ein Mindestmaß herabgesetzt, so daß dieses Arbeitssystem heute für das betrachtete Verfahren als das wirtschaftlichste gilt.

*Claude* („*L'Air Liquide*“ *Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris*) verflüssigt unter Leistung äußerer Arbeit (Fig. 45). In dem bekannten Schema<sup>6</sup> bedeutet *A* die Rohrleitung, welche die ver-

<sup>1</sup> Es kommt u. U. auch Druckwasserwäsche zur Entlastung der Laugebehandlung in Frage; über Ammoniakwäsche von Kokereigas s. o.

<sup>2</sup> Meist mit Zentrifugallaugenpumpen = etwa 2 PS für 6 m Druckhöhe und 1000 l/Min.

<sup>3</sup> Das Gel ist empfindlich gegen Wasser, Lauge und Staub.

<sup>4</sup> *Pollitzer*, Z. kompr. flüss. Gase **24**, 133ff.; *Fyleman*, J. Soc. chem. Ind. **42**, T. 37.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 1930, S. 4239—4246.

<sup>6</sup> *Claude*, *Air Liquide-Oxygène-Azote*, Paris 1926; *Laschin*, *Der Sauerstoff*, Halle a. S.; *Laschin*, *Der flüssige Sauerstoff*, Halle a. S. 1929; *Muhlert-Drews*, *Technische Gase*, Leipzig 1928 (S. 73—74); *Maugé*, *Les Industries de l'Azote*, Paris 1929; *Drews*, *Kälte-technik*, Halle a. S. 1930.



dichtete Luft über den Vorkühler *M* teils der Expansionsmaschine *D* und teils dem Wärmeaustauscher *L* zuführt. Der meist dreistufige Kompressor, dem oft ein Gebläse vorgeschaltet wird, komprimiert auf etwa 60 atü Enddruck. Er ist in üblicher Weise mit Kühlern sowie Abscheidern für Wasser und  $\text{CO}_2$  ausgerüstet. Die Trennapparate bewirken die Trocknung der Luft in zwei besonderen Kälte-austauschern. Die Luftexpansionsmaschinen System *Claude* sind stehende doppelwirkende Kolbenmaschinen mit übereinander angeordneten und durch einen Kolben betriebenen Entspannungszyllindern. Als Schmiermittel dient Petroläther. Die bei der Entspannung der Luft von höheren auf niedrigeren Druck unter Leistung äußerer Arbeit erzielte Abkühlung ist an sich (s. o.) größer als die durch Abdrosselung nach *Linde* erreichte, und die *Claudeschen* Anlagen sind grundsätzlich einfacher. *R. Linde*<sup>1</sup> betont aber, daß *Claude* die gesamte zu zerlegende Luft auf den Arbeitsdruck komprimieren müsse, daß bei ununterbrochenem Gang die Betriebssicherheit ohne Expansionsmaschine größer sei, daß der Energieverbrauch keine sehr wesentlichen Unterschiede zeige, und daß sich hinsichtlich der Flüssiglufttrennung das Prinzip der Doppelrektifikation gegenüber dem der fraktionierten Verflüssigung durchsetze. *Laschin*<sup>2</sup> hat — und zwar bezogen auf 1 kg flüssigen Sauerstoff — den Kraftverbrauch für die Kompression zu 1,62 PS und die Energierückgewinnung zu 0,156 PS be-

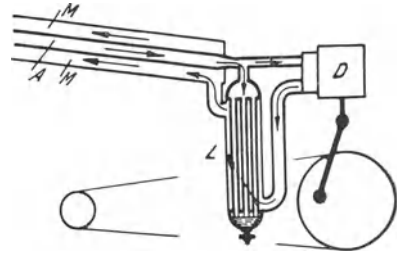


Fig. 45. Schema der Luftverflüssigung nach *Claude*.

rechnet; letztere macht also nur 9,63 Proz. aus. Die Kompressionsarbeit selbst wächst im Verhältnis der Logarithmen der Drucke ( $\log 60 = 1,77815$ ,  $\log 200 = 2,30103$ ,  $\log 220 = 2,34242$ ). Auf dem 10. Internat. Acetylen-Kongreß, Zürich 1930, hat *Govert* einen Überblick über die Fortschritte der *Claudeschen* Stickstoff-Sauerstoff-Gewinnung gegeben und dabei als Kraftverbrauch großer Einheiten 0,7 kWh je cbm Sauerstoff von 99 Proz., gemessen an der Kompressorwelle, genannt. Unter Zugrundelegung der von *R. Linde*<sup>3</sup> benutzten Verhältniszahlen folgt daraus ein Energieaufwand von rd. 0,176 kWh je cbm Stickstoff.

Das Schema (Fig. 46) einer Verflüssigungsanlage der *Heylandt G. m. b. H.*, Berlin-Britz, entnehme ich (*Waeser*) der Broschüre<sup>4</sup> von *Laschin* „Der flüssige Sauerstoff“. Die Arbeitsweise ist nach dem Vorhergesagten ohne weiteres verständlich. Sie kennzeichnet sich durch eine wirkungsvolle Kombination der Vorzüge der Systeme *Linde* und *Claude* miteinander. Die Kompression erfolgt in 5 Stufen auf 200 oder neuerdings auf etwa 220 at. Die Hochdruckluft-Expansionsmaschine *Heylandt* ist eine einfach wirkende einzylindrige Maschine. An der Verflüssigung nimmt lediglich diejenige Menge Luft teil,

<sup>1</sup> Z. ges. Kälteind. 1927, Heft 11 u. 12.

<sup>2</sup> Der flüssige Sauerstoff, Halle a. S. 1929, S. 76.

<sup>3</sup> Z. ges. Kälteind. 1927, Heft 11 u. 12.

<sup>4</sup> Halle a. S. 1929, S. 53, 77 ff.

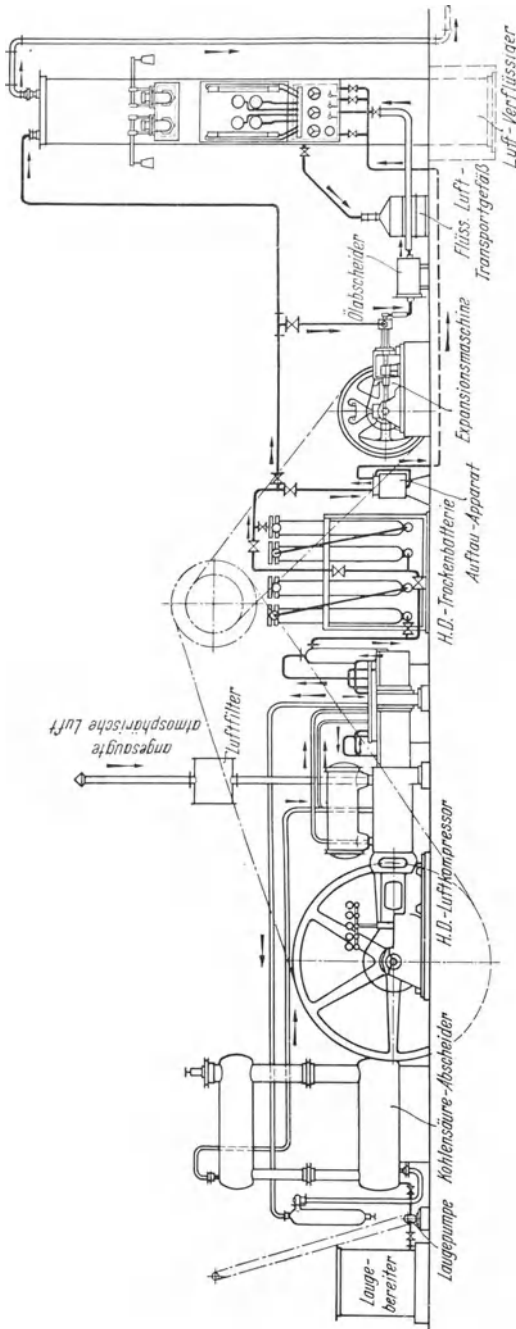


Fig. 46. Schema einer Verflüssigungsanlage System Heylandt.

welche im Entspannungsventil des Apparats abgedrosselt wird. Es wird daher im Expansionszylinder nur so viel Kälte erzeugt werden, wie der Austauscher auf die ankommende Hochdruckluft übertragen kann. Die Hochdruckluft-Expansionsmaschine *Heylandt* ist in erster Linie eine Kältemaschine, bei der die Kraftrückgewinnung — 4 bis 5 PS /100 cbm Luft — nicht die Hauptsache ist. Auf 1 kg Flüssigsauerstoff verbrauchen *Linde*-Apparaturen mit Vorkühlung 1,8 PS, *Claude*-Anlagen 1,464 PS und *Heylandt*-Systeme 1,17 PS. Die Vorzüge dieser letzteren Methode sind also offensichtlich. Sie haben bewirkt, daß sich auch die *Linde*-Gesellschaft in der letzten Zeit bei Herstellung von Flüssigsauerstoff der Kälteerzeugung unter Leistung äußerer Arbeit zuwandte und die *Claude*-Gruppe neuerdings in Flüssigsauerstoffanlagen von Fall zu Fall Betriebsdrucke von 200 ata wählte.

Bei den modernen Stickstoffapparaten macht es heute keine Schwierigkeiten mehr, neben N in einer Ausbeute von 95 Proz. und Reinheit von 99,8 Proz. auch Sauerstoff in einer Ausbeute von 75 Proz. mit über 99 Proz. Reingehalt herzustellen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Gleichzeitigkeitsapparate nach *Lachmann*: DRP. 332548, 345760, 407179; N. P. 36829; F. P. 536311.

Die gleichzeitige Erzielung von Stickstoff und flüssigem Sauerstoff ist natürlich nur unter einem Druck von dauernd 200 atü möglich. Um die Einführung des flüssigen Sauerstoffs in die Technik hat sich insbesondere *C. W. P. Heylandt* (*Gesellschaft für Industriegasverwertung*) verdient gemacht; *Laschin*<sup>1</sup> hat die großen Vorteile beleuchtet, die mit der Verwendung von flüssigem an Stelle von komprimiertem Sauerstoff verbunden sind, und gezeigt, daß sie namentlich in einer erheblichen Transportverbilligung liegen. Die Stickstoffindustrie benutzt den abfallenden Sauerstoff (rein oder als *Linde*-Luft) eigentlich nur als Zusatz bei der Ammoniakoxydation. Man sucht ihm im übrigen neue Verwendungsgebiete in der Metallurgie und bei der Brennstoffvergasung zu erschließen<sup>2</sup>.

Gaszerlegungsanlagen, die von der Firma *Messer & Co. G. m. b. H.*<sup>3</sup>, Frankfurt a. M., gebaut sind, arbeiten, wie bereits in den Abschnitten II 2g und II 5 erwähnt<sup>4</sup> wurde, in den Werken Waldenburg (Stundenleistung  $2 \times 5800$  cbm gekracktes Gas) und Lutterade (Stundenleistung  $4 \times 5000$  cbm Kokereigas).

Für den Gestehtungspreis des erzeugten Stickstoffgases sind in allen Fällen, gleichgültig um welches System es sich handelt, die Kraftkosten ausschlaggebend. Die Kapazität einzelner Verflüssigungs- bzw. Rektifikationsanlagen ist sehr beträchtlich. Die *Linde*-Apparaturen der Trostberger Kalkstickstofffabrik hatten z. B. 1927 eine Gesamtstundenleistung von 16000 cbm N. In den größten *Linde*-Einheiten (3000 bis 3600 cbm Stickstofferzeugung je Stunde) kann man im Beharrungszustand mit einem Arbeitsaufwand von rd. 0,2 kWh (am Schaltbrett gemessen) rechnen<sup>5</sup>. Die 4 ersten *Linde*-Apparate der *Norsk Hydro* in Rjukan produzieren je Stunde 2830 cbm N<sub>2</sub>; die Ansaugleitungen sind 2,13 km lang und haben einen Durchmesser von 1 m<sup>6</sup>. Der Kraftbedarf der *Heylandtschen* Stickstoffanlagen ist im großen und ganzen ähnlich; für *Claude*-Anlagen können wir nach obigen Daten mit 0,176 kWh/cbm N<sub>2</sub> rechnen. Wir haben hierunter den Versuch gemacht, die reinen Betriebskosten für eine Anlage (0,2 kWh = 1 cbm N<sub>2</sub>; Hoch- und Niederdruckverfahren; CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Trocknung durch NaOH) zu ermitteln, die 300 Tage im Jahr arbeitet und stündlich 1600 cbm N<sub>2</sub> erzeugt (1 kWh = 2 Rpf.; 1 PSh = 1,5 Rpf.):

Kaltfahren und Auftauen des Apparates	
280 Stunden $\times$ 550 PS $\times$ Rm. 0,015 . . . . .	= Rm. 2310,—
Erzeugungsperiode 6920 Stunden $\times$ 425 PS $\times$ Rm. 0,015 . . . . .	= „ 44115,—
Löhne für 3 Maschinisten à 7200 Stunden $\times$ Rm. 1,25 . . . . .	= „ 27000,—
Ätznatron 24000 kg $\times$ Rm. 0,70 . . . . .	= „ 16800,—
Schmier- und Putzmittel 8600 kg Zylinderöl $\times$ Rm. 0,80 . . . . .	= „ 6880,—
3500 „ Maschinenöl $\times$ „ 0,40 . . . . .	= „ 1400,—
200 „ Putzlappen $\times$ „ 0,40 . . . . .	= „ 80,—
Kühlwasser: 2400 Stunden $\times$ 4 PS $\times$ Rm. 0,015 . . . . .	= „ 144,—
	Insgesamt = Rm. 98729,—

1 cbm Stickstoff = 0,86 Rpf.

<sup>1</sup> Der flüssige Sauerstoff, Halle a. S. 1929.

<sup>2</sup> Vgl. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engin. 1924, Nr. 1302 u. Nr. 1377, S. 7ff.; Gas J. **153**, 92, 806; Gas- u. Wasserfach **70**, 508; Zbl. Hütten- u. Walzwerke **29**, 478; **30**, 1; A. P. 1445973, 1751117.

<sup>3</sup> Z. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. **14**, 41; DRP. 479984, 494118, 505676, 509793, 546729; A. P. 1785491; E. P. 280581; F. P. 629862, 631663; vg. Chem.-Ztg. 1931, S. 891.

<sup>4</sup> Laut Firmenanzeige in *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 48—49; Statistik: *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. IX, S. 719.

<sup>5</sup> *R. Linde*, Z. ges. Kälteind. 1927, Heft 11 u. 12; *Pallemarts*, Ind. Engin. Chem. 1929, S. 26.

<sup>6</sup> *Aubert*, Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481ff.

Der teilweise Ersatz der Reinigung mittels Ätznatrons durch Ausfrier- oder Kieselsäuregel-Methoden dürfte eine Senkung der Kosten auf 0,79 Rpf. je cbm Stickstoff bedingen. Wir befinden uns mit dieser Schätzung in praktischer Übereinstimmung mit *Borchardt*<sup>1</sup> (*Linde-Gesellschaft*), der die Selbstkosten von 1 cbm Stickstoff zu 0,92 Rpf.<sup>2</sup> berechnet, wenn die PSh mit 2 Rpf. bewertet wird. Amortisation und Kapitaldienst werden bei rd. 250000 Rm. Anlage- bzw. Baukosten einschließlich anteiliger Verwaltungsspesen noch nicht 0,5 Rpf./cbm Stickstoff erreichen.

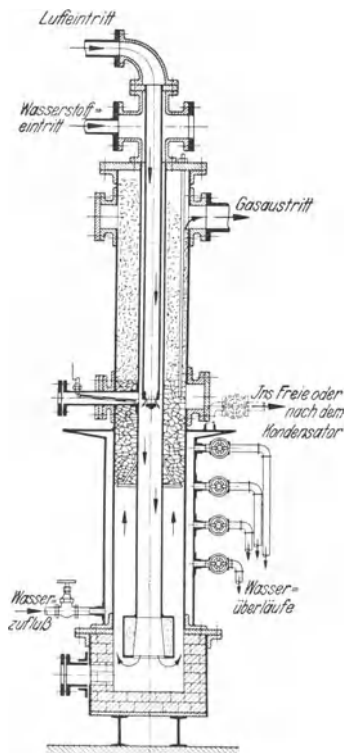


Fig. 47. Wasserstoffbrenner.

Man hat sich eine Zeitlang viel von der Gewinnung von Stickstoff aus Verbrennungsabgasen (z. B. F. P. 711 202) versprochen, aber die Praxis hat gezeigt, daß die Entfernung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und dem restlichen Sauerstoff das Verfahren allzusehr verteuern würde. Ich (*Waeser*) halte selbst den Prozeß der *Casale-Gruppe*<sup>3</sup>, welcher auf der Verbrennung von Wasserstoff in Luft beruht, nur noch unter örtlich besonders prädestinierten Verhältnissen für wirtschaftlich tragbar, wobei ich dahingestellt sein lassen möchte, ob der Ersatz der bisherigen Brenner durch den Knallgasmotor<sup>4</sup> die Sachlage günstiger gestalten könnte. Ein solcher Brenner (Luftflamme in einer Wasserstoffatmosphäre) ist in Fig. 47 dargestellt und in seinen Einzelheiten so verständlich, daß es keiner weiteren Erklärungen bedarf. *Fauser*<sup>5</sup> ersetzt bei diesem Verfahren die atmosphärische Luft durch die Restgase, die bei der katalytischen Ammoniakoxydation mittels Luft nach Absorption der Stickoxyde zurückbleiben. Er<sup>6</sup> berechnet, daß aus 1000 kg  $\text{NH}_3$  und 17650 kg Luft ( $4060 \text{ kg O}_2 + 13590 \text{ kg N}_2$ ) zunächst 1610 kg NO neben 1800 kg  $\text{O}_2$  sowie 13631 kg  $\text{N}_2$  entstehen, und daß nach Abzug der

zur Oxydation von NO und zur Bildung von Salpetersäure gebrauchten Sauerstoffmenge ein Gemisch von 13631 kg  $\text{N}_2$  mit 511 kg Sauerstoff erhalten wird. Um aus diesem Gas, das also 3,18 Vol.-Proz. Sauerstoff aufweist, 1 cbm Stickstoff zu gewinnen, müssen 601 Wasserstoff darin verbrannt werden. Der Gestehungspreis des ersteren dürfte also in der Tat bemerkenswert niedrig sein, trotzdem die Beseitigung der letzten Spuren von Stick-

<sup>1</sup> Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23.

<sup>2</sup> Nach obigem Schema würden sich 0,99 Rpf. ergeben.

<sup>3</sup> F. P. 518355, 528059; A. P. 1384428; Schwz. P. 89819; E. P. 148885; DRP. 391201; Aust. P. 18527; Holl. P. 15031; Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren, Rom 1929, S. 40—41.

<sup>4</sup> Vgl. die Ausführungen über Druckelektrolyse.

<sup>5</sup> A. P. 1487647.

<sup>6</sup> Privatmitteilungen.

oxyden nicht ganz einfach ist; bereits 0,02 Proz. NO im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch genügen andererseits, um einen Kompressor nach wenigen Stunden unbrauchbar zu machen. *Fausser* hat festgestellt, daß Stickoxyd über Kupfer- oder Nickelkatalysatoren<sup>1</sup> bei ungefähr 475° (bis 600°) glatt zerfällt, indem die gebildeten Metalloxyde gleichzeitig durch den Wasserstoff sofort reduziert werden. Die Raumeschwindigkeit soll 800 l Gas je Liter Katalysator nicht übersteigen. Die Apparatur ist sehr einfach. Sie besteht aus 2 Ventilatoren, von denen einer den Wasserstoff und der andere das Restgas (und u. U. Luft) ansaugt. Das der Ammoniaksynthese entsprechende Mischungsverhältnis wird durch Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Der Wasserstoff tritt seitlich, das Restgas dagegen zentral von oben in den Kontaktofen ein, hinter dem ein Schlußkühler angeordnet ist. Zur Anheizung wird der Ofen zunächst mit atmosphärischer Luft und Wasserstoff betrieben. 2,9 Vol.-Proz. O<sub>2</sub> im Restgas genügen, um die Temperatur des Kontaktofens dauernd auf 475° zu halten; sinkt der Sauerstoffgehalt tiefer, dann muß Luft zugesetzt werden; steigt er umgekehrt zu hoch, so ist die Wasserstoffzufuhr zu verstärken. Der höchstzulässigen Temperatur von 600° entsprechen 13,3 Proz. Sauerstoff im Restgas, dessen Verbrennung unter diesen Bedingungen so viel Wasserstoff erfordert, daß gerade das Endverhältnis N<sub>2</sub> zu 3 H<sub>2</sub> erreicht wird. *Coppadoro*<sup>2</sup> hat die nach dem *Fauserschen* System arbeitende Anlage Meran beschrieben, welche drei solcher Kontaktofen aufweist (3000 cbm Stundenleistung), von denen stets einer in Reserve steht. — Auf den Vorschlag, die Endgase der Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern als Stickstoffquelle zu benutzen, habe ich (*Waeser*) bereits in meinem „Handbuch<sup>3</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ hingewiesen, indem ich dabei zugleich die geringe Bedeutung solcher Anregungen charakterisierte, von der jeder überzeugt ist, der weiß, welch außerordentlich kleiner Bruchteil der Ammoniakselbstkosten auf Stickstoff entfällt. — Von der Verbrennung von Phosphor mit Luft war oben bereits die Rede. — Über die Auswaschung von Sauerstoff aus Luft durch Ammonsulfidlösungen wird in Abschnitt III 7 berichtet werden. Endprodukte sind Ammonsulfat einer- und Stickstoff andererseits.

### 3. Die Ammoniaksynthese.

#### a) Kurzer Abriß der theoretischen Grundlagen.

Es ist unmöglich, in einem räumlich beschränkten Buch, das der wirtschaftlich-technischen Seite der Stickstoffindustrie gewidmet ist, auch nur einen auszugsweisen Überblick über einige der wertvollsten aus der Unzahl von Veröffentlichungen zu geben, die in den letzten 10 Jahren über unseren Gegenstand erschienen sind<sup>4</sup>. Einige Angaben über die Bildungswärme von Ammoniak sowie die Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen Drucken und Temperaturen sind bereits im Abschnitt II 2c gebracht. Das Kurvenbild 48 von *Larson*<sup>5</sup> und *Ernst*<sup>6</sup> stimmt mit den Zahlenwerten überein, die *Pascal* über-

<sup>1</sup> (*Waeser*): Ich halte auch hier Filtrationskatalyse (s. oben) für besonders wirksam.

<sup>2</sup> G. chim. ind. appl. 1926, S. 248ff.; vgl. Abschnitt II 7.

<sup>3</sup> (Nach *Lunge*); Braunschweig 1930, Bd. II, S. 1079.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Moldenhauer*, Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1930.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 46, 367.

<sup>6</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, London-New York 1928, S. 54ff.

nommen hat<sup>1</sup>, zeigt dagegen einige Abweichungen gegenüber den Befunden von *Claude*<sup>2</sup>. Auch *Hilditch*<sup>3</sup> hat die Daten von *Larson-Dodge*<sup>4</sup> seinen Betrachtungen zugrunde gelegt. Die Messungen von *Haber*<sup>5</sup> und *Larson-Dodge* ergeben z. B. für 500 (600)° C folgende NH<sub>3</sub>-Gleichgewichtskonzentrationen in Proz.:

at	1	10	30	50	100	200	300	400	600	1000
Prozent	0,129	1,2	3,48	5,58	10,4	17,6	26,2	42,1	42,15	57,5
	(0,049)				(4,5)	(8,25)	(13,8)		(23,1)	(31,4)

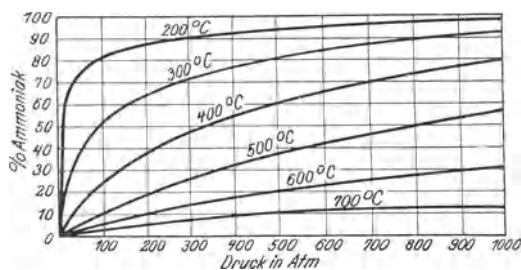


Fig. 48. Ammoniakprozent im Gleichgewichtszustand.

Selbstverständlich ist es ausgeschlossen, das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bei einmaligem Überleiten über den Katalysator zu 100 Proz. umzusetzen. Mit wachsender Gasgeschwindigkeit verschiebt sich das Ammoniakgleichgewicht immer mehr auf Kosten des NH<sub>3</sub>-Gehalts. Es ist daher für die Praxis wichtig, zu wissen, in welchem Verhältnis Raumgeschwindigkeiten und Ammoniakausbeuten zueinander stehen, wenn man mit Raumgeschwindigkeit den Quotienten (20° C, 760 mm Q.-S.)

aus dem Abgasvolumen (z. B. ccm/h) und dem Volumen des Katalysatorraumes (z. B. ccm) bezeichnet. Die ersten Daten dieser Art (Uranacridkontakt, 515°, 114 at) sind von

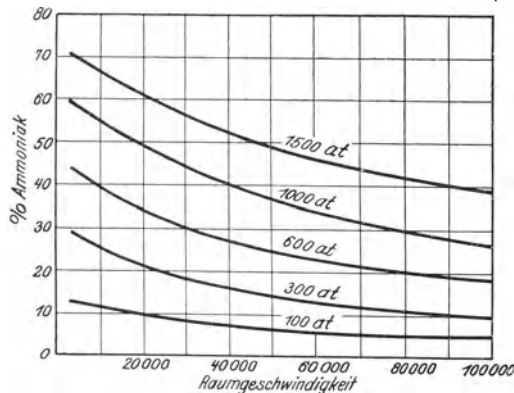


Fig. 49. Raumgeschwindigkeitskurven bei 475° C und 100 bis 1500 at.

*Haber* und *Greenwood*<sup>6</sup> veröffentlicht worden. Das (Laboratoriums-)Diagramm 49 von *Ernst*<sup>7</sup> bezieht sich auf Raumgeschwindigkeiten bei 475° C zwischen 100 und 1500 at. *Ernst* bemerkt dazu, daß die große Mehrzahl der Anlagen mit Raumgeschwindigkeiten von 20000 oder weniger arbeitet, und daß nur das *Nitrogen Products Committee*<sup>8</sup> vorgeschlagen habe, solche von 150000 oder mehr anzuwenden. *Maugé*<sup>9</sup> hat erwähnt, daß die Abgase der ursprünglichen *IG*-Kontaktöfen (500 bis 600°, 200 at) 6 Proz. NH<sub>3</sub> enthalten haben, und daß je Liter Katalysatorvolumen stündlich 0,75 kg NH<sub>3</sub> erzielt worden sind; die Raumgeschwindigkeit wäre danach 17100 gewesen. Nach *Hackspill*<sup>10</sup> und *Pascal* errechnet

<sup>1</sup> *Pascal*, Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 22–23 (2. Aufl., Paris 1930).

<sup>2</sup> C. R. Acad. Sci., Paris **169**, 1039.

<sup>3</sup> *Hilditch*, Catalytic Processes in Applied Chemistry, New York 1929, S. 101: deutsche Ausgabe „Die Katalyse i. d. angewandten Chemie“, besorgt von *Naujoks*, Leipzig 1932.

<sup>4</sup> Vgl. Fußnote 4 und J. Amer. chem. Soc. **45**, 2918.

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. **20**, 597.

<sup>6</sup> Z. Elektrochem. **21**, 241.

<sup>7</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, London. New York 1928, S. 54ff.

<sup>8</sup> Vgl. Abschnitt II 6.

<sup>9</sup> *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 132.

<sup>10</sup> L'Azote, Paris 1922, S. 105.

sich aus 4proz. Abgas und 1 kg  $\text{NH}_3$ /l 1 Katalysator eine Raumgeschwindigkeit von 34700. Aus der Angabe, daß 1 kg Kontaktmasse je Stunde 400 g  $\text{NH}_3$  liefert, und daß 750 l Katalysator rd. 2 t wiegen, folgt für ein 4proz. Gas eine Raumgeschwindigkeit von 35000 und für ein 6proz. eine solche von 22500. Für die Annahme von *Schönfelder*<sup>1</sup>, die Raumgeschwindigkeit sei 8000, findet sich keine sichere Unterlage. *Müller*<sup>2</sup> setzt sie etwa doppelt so hoch an wie beim *Claude*-Prozeß; auf Grund der angezogenen Angaben von *Pascal* wäre sie danach 160000. Aus einigen weiter unten mitgeteilten Daten der neuen *Norsk Hydro*-Anlage kann man dagegen wiederum auf eine Raumgeschwindigkeit von etwa 25000 schließen. Es ist überhaupt unmöglich, eine absolut feststehende Norm für die Wahl der Raumgeschwindigkeit zu geben, weil diese nicht nur von der Größe der vorhandenen Apparaturen bzw. der gewünschten Produktion, sondern auch stark von Erwägungen thermochemischer Art, von der Reinheit der Gase und von der Aktivität der benutzten Kontaktmassen beeinflusst wird. Eigene (*Waeser*), noch nicht abgeschlossene Untersuchungen beweisen, daß auch die Art der Gasführung von Bedeutung ist<sup>3</sup>. Über die allgemeinen Zusammenhänge, die zwischen der katalytischen Aktivität, der Reaktions- und der Gasgeschwindigkeit bestehen, habe ich (*Waeser*) mich in meinem „Handbuch<sup>4</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ eingehender verbreitet. Die Fig. 50 (*Ernst*) setzt Raumgeschwindigkeit und Ammoniakausbringen je Stunde bzw. je Einheit des Katalysatorvolumens zueinander in Beziehung (Raumzeitausbeute). Die Ziffern 0 bis 1000 der Ordinatenachse bezeichnen engl. Pfunde je Kubikfuß oder kg je 62,439 l Katalysatorvolumen. Graphische Darstellungen dieser Art erweisen sich als ein bequemes Hilfsmittel im Betrieb.

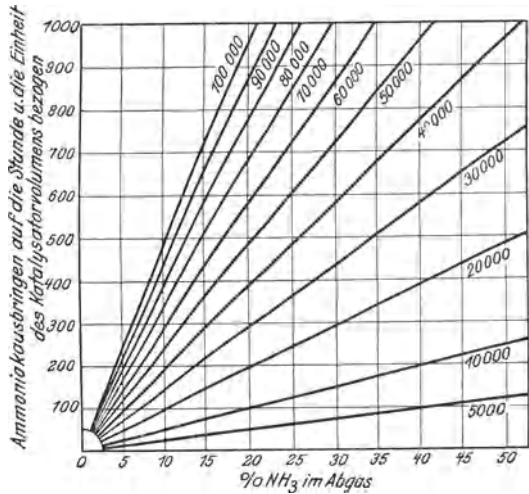


Fig. 50. Raumzeitausbeute an Ammoniak.

Die Kontaktmassen der Technik werden zwar in verschiedener Weise hergestellt, aber sie bedienen sich zumeist des Eisens als wirksamer Substanz. Als Ausgangsrohstoffe finden reines Eisen<sup>5</sup>, Eisenabfälle, Eisenerze oder oxydische Eisenniederschläge Verwendung, die in sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder direkt im Sauerstoffstrom in der Art eingeschmolzen werden, daß  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entsteht.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist bekanntlich magnetisch und leitet den elektrischen Strom, nimmt also in jeder Beziehung eine Sonderstellung unter den Eisenoxyden ein. Die *Röntgenstrahlen-Interferenz*<sup>6</sup> erweist sich als ein gutes Mittel, um die Struktureinheiten näher zu studieren. Das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird unter den Arbeitsbedingungen der Ammoniaksynthese in metallisches Eisen übergeführt; erst dieses ist der eigentliche Katalysator. Seine Wirkung wird durch Aktivatoren (Promotoren, Verstärker<sup>7</sup>) gesteigert. Als solche finden in erster Linie Kaliumoxyd und Tonerde Verwendung. Unterschiede

<sup>1</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1925, S. 411.

<sup>2</sup> Ullmanns Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 405.

<sup>3</sup> Vgl. auch Vortrag *Patart*, Referat Z. angew. Chem. 1931, S. 854/55 u. Abschnitt III 3i.

<sup>4</sup> Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1502ff.

<sup>5</sup> Z. B. aus Eisencarbonyl.

<sup>6</sup> *Hedvall*, Z. anorg. allg. Chem. **120**, 327; *Wyckoff* u. *Crittenden*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2866.

<sup>7</sup> *Mittasch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 96 (366).

bestehen nur hinsichtlich der Form dieser Stoffe (z. B. Aluminium, Ferroaluminium bzw. Kaliumaluminat oder Gemisch von Tonerde mit Ätzkali, Pottasche, Kaliumoxalat,  $\text{KNO}_3$  usw.), der Höhe des Zuschlags, der Art, wie man die Mischung bewirkt (z. B. Einrühren in die Schmelze oder Erhitzen der gekörnten Eisenoxyde in einem Schmelzbade von Kaliumaluminat; Tiegelofen oder Hochfrequenzofen), und der Korngröße des fertigen Katalysators (meist 10 bis 15 mm). Die Beimischung an  $\text{K}_2\text{O}$  schwankt zwischen 0,25 und 2 Proz., die an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen 0,25 und 10 Proz., doch kann man im Durchschnitt mit 0,5 bis 0,6 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$  neben 2 bis 4 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rechnen. In den letzten Jahren ist viel über Katalysatoren gearbeitet worden, welche man aus Eisendoppelyaniden, Eisen-cyanamiden usw. hergestellt<sup>1</sup> hat. Das Verhalten der Doppelyanidkatalysatoren ist seitens der *IG* mit den modernsten apparativen Hilfsmitteln der Laboratoriumstechnik in mustergültiger Weise durchforscht worden. Der Inhalt der von *Mittasch, Kuss, Emert*

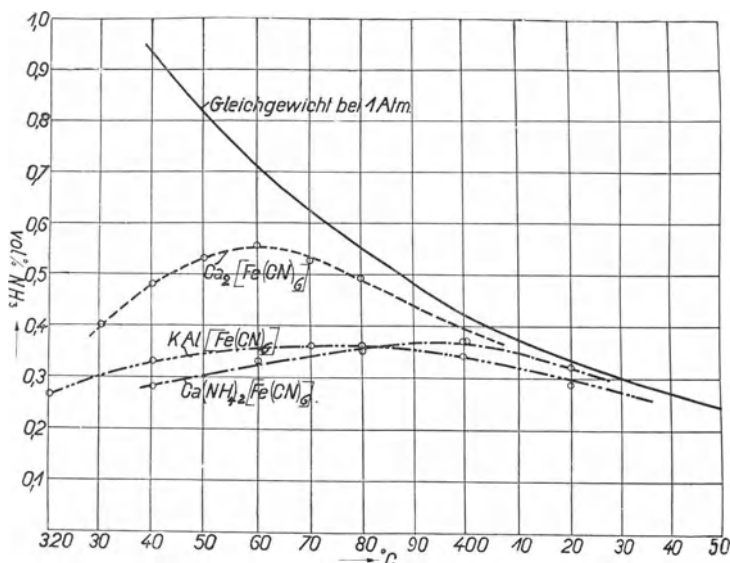


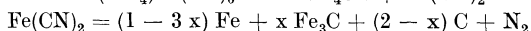
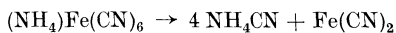
Fig. 51. Ferrocyanide als Ammoniakkatalysatoren.

und *Ritter*<sup>2</sup> herrührenden Veröffentlichungen läßt sich in der Feststellung zusammenfassen, daß weder der synthetische Aufbau noch der destruktive Abbau von Ammoniak in Gegenwart der komplexen Eisencyanide selbst erfolgt, und daß nur deren Zersetzungs- bzw. Reduktionsprodukte als  $\text{NH}_3$ -Kontakte wirken.  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{KAlFe}(\text{CN})_6$  zerfallen bei erhöhter Temperatur im Stickstoff-Wasserstoff-Strom über Zwischenstufen unter Bildung (Bruttoformel) von  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ . Die Cyangruppe letzterer Substanz wird bei  $230^\circ$  im Stickstoff-Wasserstoff-Strom reduziert, indem reines Eisen entsteht. Bei  $400^\circ$  wird der Stickstoff relativ leichter angegriffen: das Endergebnis ist (z. T. über Eisenitrid) ein Gemisch von Eisen,  $\text{Fe}_3\text{C}$  und C.  $\text{Fe}_3\text{C}$  und C werden im  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Gemisch leicht weiter zersetzt; selbst bei längerem Erhitzen über  $400^\circ$  bleibt  $\text{Fe}_3\text{C}$  noch immer reduzierbar. Der Träger der Kontaktwirkung ist das metallische Eisen, das stets auftreten muß; die Eisencarbid, welche keine Ammoniakkatalysatoren sind, werden durch Wasserstoff völlig oder oberflächlich zu Eisen abgebaut. Im ganzen gilt das Formelschema

<sup>1</sup> Z. B.: E. P. 218992, 247225, 253122; A. P. 1352174, 1352177/82, 1363292/93.

<sup>2</sup> Z. anorg. allg. Chem. **170**, 193; Z. Elektrochem. **34**, 159, 829; Chem. Fabrik 1930, S. 341 (356); vgl. in etwas auch *Kolthoff u. Pearson*, Ind. Engin. Chem. 1931, Analytical Edition, S. 381.





wobei  $x$  stets unter  $\frac{1}{3}$  liegt und sich diesem Wert um so mehr nähert, je tiefer die Zersetzungstemperatur und je kürzer die Versuchsdauer ist. Die hier beigegebenen Fig. 51 und 52 sind der in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik*, Bd. III, S. 52—95, veröffentlichten, sehr bemerkenswerten Experimentalstudie von *Gluud*, *Schönfelder* und *Riese* über die Ammoniaksynthese entnommen. Die Befunde beziehen sich auf sorgfältig gereinigte Gase bei Atmosphärendruck und der Raumbeschwindigkeit 1000. Kaliumferrocyanid und Kaliumcalciumferrocyanid erwiesen sich als katalytisch unbrauchbar. *Fichter* und *Suter*<sup>1</sup> haben den Zerfall von  $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  beim Erhitzen untersucht. Während *Eidmann*<sup>2</sup> nur Magnesiumcyanid neben Kohlenstoff und Eisen findet, stellen sie bei etwa 200° neben  $\text{Mg}(\text{CN})_2$  noch  $\text{FeC}_2$  und  $\text{N}_2$  bzw. von 400° ab rasch steigende Mengen von  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{FeC}_2$ ,  $\text{N}_2$  und C fest.

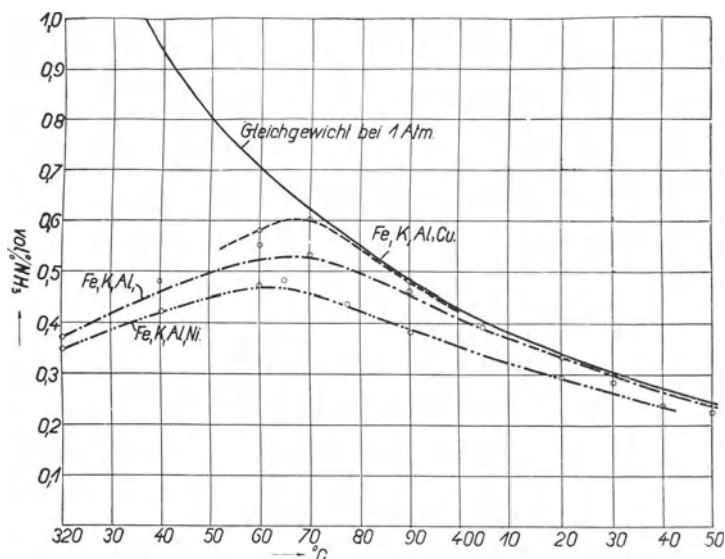


Fig. 52. Reduzierte Eisenoxydschmelzen mit verschiedenen Zusätzen als Ammoniak-katalysatoren.

Eine gewisse Sonderstellung unter den übrigen technisch interessanten Kontaktmassen nehmen Chrom-, Mangan- und namentlich Lithiumnitrid ein, über welche uns einige Veröffentlichungen von *Duparc*, *Wenger*, *Urfer*, *Cimmermann* und *Schusselé* unterrichten<sup>3</sup>. Auf Veranlassung von *Mittasch* hat *Frankenburger*<sup>4</sup> die Bildung von Lithiumnitrid reaktionskinetisch verfolgt. Bei der Stickstoffbindung<sup>5</sup> durch ein  $\text{Li}_3\text{N}$ -Fe-Gemisch (1 : 1) entsteht eine Komplexverbindung  $\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{FeN}$  bzw.  $\text{Li}_3[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_2]$ .

Die bisher erwähnten Untersuchungen sowie die im *Fixed Nitrogen Research Laborat.* usw. von *Larson*<sup>6</sup> z. T. mit *Newton*, *Hawkins*, *Brooks*, *Tour*, *Richardson*, *Karrer*, *Dodge*,

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta [3, 298] 5, 396.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. 59, 8.

<sup>3</sup> Helv. chim. Acta 12, 806; 13, 650, 675, 917.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. 32, 481.

<sup>5</sup> Frankenburger, Andrussow, Dürr, Z. Elektrochem. 34, 632.

<sup>6</sup> Chem. metallurg. Engin. 26, 245, 307, 493, 555, 588, 647, 683 usw.; Ind. Engin. Chem. 12, 844; 13, 298; 14, 1012; 16, 1002; 17, 715, 971; 18, 1305; J. Amer. chem. Soc. 45, 2918; 46, 367.

*Black* bzw. von *Almquist*<sup>1</sup> z. T. mit *Black, Dodge, Crittenden, Wyckoff* und die seitens der *IG* von *Mittasch*<sup>2</sup> z. T. mit *Frankenburger, Lehrer*<sup>3</sup>, *Eisenhut*<sup>3</sup>, *Kaupp*<sup>3</sup>, *Mayrhofer, Keunecke*<sup>4</sup>, *Kuss, Mayer, Assmann, Dürr, Messner*<sup>5</sup> *Schwamberger*<sup>6</sup> ausgeführten Arbeiten über die Ammoniakatalyse machen es sehr wahrscheinlich, daß besondere aktive Stellen der Kontaktoberfläche der Sitz der katalytischen Kraft sind (*Taylor*<sup>7</sup> z. T. mit *Dew, Russel, Gauger, Burns, Kistiakowsky, Perry, Lavin, Florsdorf*). Durch geeignete Vorbehandlung der Massen und durch Aktivatoren (Tonerde usw.) läßt sich erreichen, daß möglichst stabile und zahlreiche aktive Stellen entstehen. In ihnen ist wahrscheinlich  $\alpha$ -Eisen wirksam. Das zugesetzte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in hochdisperser Form in diesem  $\alpha$ -Eisen verteilt (vermutlich als eine Art Spinell  $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ). Es spielt darin gewissermaßen die Rolle eines Schutzgerüsts für die zahlreich entstehenden Kryställchen von  $\alpha$ -Eisen und verhindert das Sintern und das Einschrumpfen der Oberfläche. Am Kontakt selbst bildet sich eine Adsorptionsschicht, in welcher der Wasserstoff durch atomare Dissoziation und der Stickstoff durch Zustandekommen nitridartiger Verbindungen an den aktiven Stellen seinerseits aktiviert wird. Eisen vermag in feinstverteilter, durch Fremdstoffen in seiner Dispersität stabilisiertem Zustand elementaren Stickstoff in Beträgen von stöchiometrischer Größenordnung aufzunehmen<sup>8</sup>. Es läßt sich durch Untersuchung des katalytischen  $\text{NH}_3$ -Zerfalls an Wolfram die intermediäre Bildung eines solchen Zwischenkörpers, eines Imids  $\text{W}(\text{NH})$ , in monomolekularer Schicht auf der Metalloberfläche nachweisen. Die entstandenen Metall-Stickstoff-Verbindungen sind im allgemeinen sehr labil. Der Nitridstickstoff muß daher an den Flächen, welche die aktiven, stickstoffhaltigen Stellen gegen die Kontaktgrundmasse abgrenzen, außergewöhnlich reaktionsfähig sein. Mit dem atomaren Wasserstoff dürfte er sich dort zunächst zu  $\text{NH}$ -Gruppen zusammenschließen, die dann weiter zu  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  hydriert werden. Innerhalb der Adsorptionsschicht sollte also die zweidimensionale Beweglichkeit der adsorbierten Molekeln wesentlich sein. Wir verdanken *Frankenburger*<sup>9</sup> einen vorzüglichen Überblick über die Grundlagen dieser Theorie, die mit zahlreichen sonstigen Forschungsergebnissen im Einklang

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. **47**, 2866; **48**, 2814, 2820; Chem. metallurg. Engin. **33**, 89; Ind. Engin. Chem. **18**, 1307.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. **32**, 481; **34**, 632, 829; **35**, 96, 366, 590, 920; **36**, 383, 392, 569, 690; Naturwiss. Mh. **5**, 205; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 13 (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 458); Z. anorg. allg. Chem. **170**, 193; J. chem. Educat. **6**, 2097; Z. angew. Chem. **41**, 523ff.; Chem. Fabrik 1930, S. 341; Z. physik. Chem. Abt. A. **130**, 386; *Frankenburger u. Dürr*, Katalyse, Berlin-Wien 1930; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VI (1930), S. 436—491 [*Frankenburger, Dürr*].

<sup>3</sup> Die Untersuchungen (Z. Elektrochem. 1930, S. 383, 392) beziehen sich auf die verschiedenen festen Eisen-Stickstoff-Eisennitrid-Phasen; über diese und die Reaktion



verbreiten sich ferner *Hägg* (Nature, Lond. 1928, S. 826) sowie *Emmett, Hendricks, Brunauer* (J. Amer. chem. Soc. 1930, S. 1456) und *Brunauer, Jefferson, Emmett, Hendricks* (ebenda 1931, S. 1778).

<sup>4</sup> Z. physik. Chem. 1931, S. 574.

<sup>5</sup> Z. physik. Chem. 1931, S. 593.

<sup>6</sup> Z. Elektrochem. **37**, 473.

<sup>7</sup> J. physic. Chem. **28**, 921; **29**, 1325; **30**, 145, 1356; **31**, 277; **34**, 748, 799, 1907; J. Franklin Inst. **194**, 1; Proc. Roy. Soc., Lond. (A) **108**, 105; **113**, 77; Ind. Engin. Chem. **13**, 75; **15**, 902; **18**, 958; J. Amer. chem. Soc. **43**, 1273; **45**, 920; **52**, 1910; Proc. Nat. Acad. Sci., Washingt. **13**, 1; Z. physik. Chem. **125**, 341; Z. Elektrochem. **35**, 542.

<sup>8</sup> Vgl. *Frankenburger, Mayrhofer, Schwamberger*, Z. Elektrochem. 1931, S. 473.

<sup>9</sup> *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 383—400; vgl. ferner *Frankenburger-Dürr*, Katalyse, im gleichen Sammelwerk, Bd. VI (1930), S. 436—491, bzw. *Frankenburger-Dürr*, Katalyse, Berlin-Wien 1930; *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 430ff.; vgl. auch die von *Naujoks* („Die Katalyse in der angewandten Chemie“) besorgte deutsche Ausgabe (Leipzig 1932) des Werkes von *Hilditch*, an der auch *Frankenburger* mitgewirkt hat.

steht, und die als die weitaus beste angesprochen werden muß, über die Wissenschaft und Praxis zur Zeit verfügen. Auf der 36. Hauptversammlung der Deutschen *Bunsen*-Gesellschaft, Wien 25. bis 28. Mai 1931, haben sich *Frankenburger*, *Mayrhofer* und *Schwamberger*<sup>1</sup> neuerdings über die Frage der Bindung von Gasen an hochdisperse Metalle verbreitet. Die beobachteten Effekte deuten weniger auf das Bestehen chemischer Verbindungen als vielmehr auf schwächere Affinitäten von der Art der *van der Waalsschen* Kräfte zwischen Metallatomen und Gasmolekülen hin. *Dixon* und *Steiner* berichten über die Reaktion zwischen aktiven Stickstoff- und Wasserstoffatomen an metallischen Oberflächen<sup>2</sup>. Nach *Emmett* und *Harkness* geht Para-Wasserstoff an den Eisenkatalysatoren der Ammoniaksynthese in Ortho-Wasserstoff über<sup>3</sup>. *Satoh* beobachtet Okklusion von atomarem Wasserstoff in Eisennitrid<sup>4</sup>. Unter Hinweis auf das hochbedeutsame Werk *Mittasch-Theis*, von *Davy* und *Döbereiner* bis *Deacon*, Berlin 1932, seien einige weitere Arbeiten zitiert<sup>5</sup>:

Berichte des (USA.-) *Komitees für Kontaktkatalyse* allgemeinen Inhalts, Ind. Engin. Chem. **14**, 326, 444, 545, 642; J. physic. Chem. **27**, 801; **30**, 145; **31**, 1121; **32**, 1601; **34**, 2129.

*Bartlett* berichtet über die Wasserdampfgehalte in Hochdruckgasen, J. Amer. chem. Soc. **49**, 65 (687).

*Nitzschmann* bringt Berechnungen über die volumetrischen und thermischen Verhältnisse der Ammoniaksynthese, Metallbörse **17**, 988ff.; **18**, 341ff., 2525; **19**, (677), 903; *Chemické Listy* **22**, 169ff.; s. auch *Feuerungstechn.* **17**, 77.

*Goldstein* stellt fest, daß Argon im Funkenentladungsrohr als Katalysator wirken kann, Z. Physik **47**, 274.

*Gillespie* u. *Beattie* zeigen, wie die Gleichgewichtsverhältnisse ohne und mit Argon liegen, J. Amer. chem. Soc. 1930, S. 4239.

*Dilthey* gibt in Ges. Abhdlg. Kenntn. d. Kohle **8**, 327, und *Bahr*, ebenda **8**, 331, einen allgemeinen Überblick.

*Emmett*, *Hendricks*, *Brunauer*, *Love* und *Jefferson* arbeiten über Gleichgewichte, Dissoziationsdrucke, die Vergiftung der Katalysatoren durch Dampf usw., J. Amer. chem. Soc. **52**, 1456, 2682; **53**, 1778; J. chem. Educat. **7**, 2571; J. physic. Chem. **34**, 41 [*Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations, Bur. of Chem. and Soils*].

*Firmin* veröffentlicht wertvolle Fortschrittsberichte, Ind. chim. **9**, 147, 339; **11**, 6, 134, 440; **12**, 255, 446; **13**, 252; **14**, 56; **15**, 178ff.; **16**, 250, 306; **18**, 2, 310.

*Haber* referiert zusammenfassend in *Naturwiss.* **10**, 1041 (*Nobel*-Vortrag) und Z. Elektrochem. **35**, 533.

*Noyes* und *Smith* verbreiten sich über das Ammoniakgleichgewicht, J. Amer. chem. Soc. **43**, 475.

*Bridgman* untersucht die Änderungen von Gasvolumina und Dichten unter hohen Drucken, Proc. Nat. Acad. Sci., Washingt. **9**, 370.

*Bodenstein* trägt über die Grundlagen der chemischen Kinetik vor, Z. Elektrochem. **31**, 343, und beleuchtet die Kontaktwirkung der Gefäßwandung, ebenda **35**, 535.

*Hägg*, Nomenklatur fester Eisen-Stickstoff-Eisennitrid-Phasen, Nature, Lond. **121**, 826. *Constable* definiert den Begriff „wirksame Oberfläche“, Nature, Lond. **122**, 399.

<sup>1</sup> Referat in Chem.-Ztg. 1931, S. 415; Z. Elektrochem. 1931, S. 473.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **14**, 397.

<sup>3</sup> J. Amer. Chem. Soc. 1932, S. 403.

<sup>4</sup> Nature **128**, 457; Bull. chem. Soc. Japan **5**, 291; s. a. J. Amer. Chem. Soc. 1932, S. 1820.

<sup>5</sup> Vgl. *Audibert* u. *Raineau*, Étude de l'action des catalyseurs au fer sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, Paris 1928; *Maljarewski* u. *Golowanow* (russ.), Ammoniaksynthese, Charkow 1929; *Rideal*, An introduction to surface chemistry, London 1930; *Kausch*, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure, Halle a. S. 1931; *Schwab*, Katalyse vom Standpunkt der chem. Kinetik, Berlin 1931; von *Euler*, *Ölander*, *Myrbäck*, Homogene Katalyse, Berlin-Leipzig 1931; vgl. auch die Artikelfolge *Frolich*, *Sosman*, *Keyes*, *Koller* in Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1366ff.

- Hinschelwood, Burk*, Proc. Nat. Acad. Sci., Washing. **13**, 67, 719; **14**, 601; J. chem. Soc., Lond. 1925, S. 1105
- Schwab (Schmidt)*, Z. physik. Chem. **128**, 161; (Abt. B) **3**, 337
- Elöd und Banholzer*, Z. Elektrochem. 1926, S. 555
- Kunsmann*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2100; **51**, 688 (J. physic. Chem. **30**, 525) — *Wiig-Kistiakowsky*. ebenda **54**, 1806.
- Stringfellow*, J. chem. Soc. Lond. 1929, S. 1
- Lamar und Deming*, Philos. Mag. [7] **9**, 28
- Schwab (Pietsch)* beschäftigt sich mit der Kontaktkatalyse im allgemeinen, Z. physik. Chem. Abt. B. **1**, 385; Z. Elektrochem. **35**, 135, 573.
- Schönfelder* zeigt übereinstimmend mit *Claude* (s. unten), daß kleine Mengen CH<sub>4</sub> im Gegensatz zu CO, O, H<sub>2</sub>O usw. nicht als Kontaktgifte wirken, Ber. Ges. f. Kohlentechnik I, 514.
- Gluud und Schönfelder* empfehlen CO als ein Mittel, um die Wirksamkeit eisenhaltiger Katalysatoren zu steigern und die erlähmte Wirkung durch CO-Behandlung bei 200 bis 250° wiederaufleben zu lassen<sup>1</sup>, Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 96.
- Brewer* bringt Beiträge über die photoelektrischen Eigenschaften von Ammoniak-katalysatoren, J. Amer. chem. Soc. **53**, 74, und berichtet mit *Miller* über die Ammoniak-synthese im Niederspannungsbogen, ebenda 1931, S. 2968.
- Sieverts* arbeitet mit *Krüll* über das System Fe—N<sub>2</sub>, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1071, mit *Hagen* über das System Fe—H<sub>2</sub>, Z. physik. Chem. Abt. A. **155**, 314, und schließlich über die Absorption von Stickstoff durch Fe, ebenda **155**, 299.
- Partington* behandelt die Aktivität von Oberflächen, J. chem. Soc. Lond. 1911, 475; Nature, Lond. **126**, 917.
- Dohse, Kälberer und Schuster* beschäftigen sich mit der Reaktionskinetik monomolekularer Adsorptionsschichten, Z. Elektrochem. **36**, 677.
- Steiner* schreibt über die Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und aktivem Wasserstoff, Z. Elektrochem. **36**, 807.
- Sauter* veröffentlicht Untersuchungen über heterogene Katalyse und chem. Sorption, Z. Elektrochem. **36**, 874.
- Mackey und Krase* bestimmen die spezifischen Wärmen von Gasen bei hohen Drucken und Temperaturen, J. Amer. chem. Soc. **52**, 108; Ind. Engin. Chem. **22**, 1060.
- Fichter, Girard und Erlenmeyer* haben Untersuchungen über die elektrolytische Bindung von Stickstoff angestellt, Helv. chim. Acta **13**, 1228.
- Dixon* hat über den thermischen Ammoniakzerfall an Platingaze, Cu usw. gearbeitet, J. Amer. chem. Soc. 1931, S. 1763, 2071.
- Bryant*, Entropie und freie Energie von Ammoniak, J. Amer. chem. Soc. 1931, S. 3014.
- Workman* mißt die spezifischen Wärmen von Wasserstoff, Stickstoff usw. unter Druck, Physic. Rev. [2] **37**, 1345.
- Rinkel (Schäfer)*, Bildung und Zersetzung von Ammoniak in der Hochfrequenz-glimmentladung, Ann. Physik [5] **10**, 129.
- Winter* ermittelt die Größe des katalytischen NH<sub>3</sub>-Zerfalls an Eisen, Z. physik. Chem. Abt. B. **13**, 401.
- Zawadzki und Modrzejewski* referieren über die Kinetik der NH<sub>3</sub>-Zersetzung an Eisen, Roczniki Chemji **11**, 505.
- Huiles*, Die thermische Dissoziation von Ammoniak an Wolfram, Trans. Faraday Soc. **27**, 601.
- Adadurow und Ssokolowa* verfolgen den Ammoniakzerfall über verschiedenen Katalysatoren, J. angew. Chem. (russ.) **4**, 191.
- Arnold und Burk*, Therm. NH<sub>3</sub>-Spaltung an Osmium, J. Amer. chem. Soc. 1932, S. 23.

studieren den  
Zerfall von  
NH<sub>3</sub> unter  
verschiedenen  
Bedingungen.

<sup>1</sup> Über meine (*Waeser*) ähnlichen Beobachtungen an Platinkontakten der Schwefelsäureindustrie habe ich in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ (nach *Lunge*), Bd. III (1930), S. 1535, berichtet.

*Duncan und Wilson*, Zwischenprodukte beim Ammoniakzerfall in der Hitze, J. Amer. chem. Soc. 1932, S. 401.

*Trautz und Mitarbeiter*, zahlreiche Veröffentlichungen über die Reibung von Wasserstoff, Methan usw. z. B. in Ann. Physik [5] 10, 81, 155.

*Giauque, Blue, Overstreet*, Entropien von Ammoniak, Methan usw., Physical Rev. [2] 38, 116.

*Kueck und Brewer* arbeiten über Ammoniaksynthese in Glimmentladungen, J. phys. Chem. 35, 3207.

*Bone*, Hochdruckreaktionen, Trans. Instit. chem. Engin. 8, 98.

*Wiley und Schüler* studieren die Entstehung aktiven Stickstoffs, J. chem. Soc., Lond. 1932, S. 142, 153.

*Podhorsky*, allgemeiner Bericht, Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 5, 314.

Auf die weiter oben zitierten Buchveröffentlichungen und das Werk von *Sauter*, Heterogene Katalyse, Dresden-Leipzig 1930, sowie auf einen Vortrag von *Patart*<sup>1</sup> über die Hochdrucksynthese im allgemeinen möchte ich (*Waeser*) besonders hinweisen.

Es liegt eine Reihe<sup>2</sup> von z. T. sehr eingehenden Experimentaluntersuchungen über die Durchführung der Ammoniaksynthese im vergrößerten Laboratoriumsmaßstab oder im Kleinversuchsbetrieb vor, über die in Einzelheiten zu berichten hier unmöglich ist. Der große Wert derartiger Arbeiten kann nicht genug betont werden, und es sollte eine Selbstverständlichkeit für jede Ammoniakfabrik sein, derartige Apparaturen aufzustellen, um sich z. B. für geplante Änderungen des Betriebes im voraus einwandfreie Unterlagen zu verschaffen oder die Aktivität bzw. Lebensdauer neuer Katalysatoren laufend zu

<sup>1</sup> J. Soc. chem. Ind. 1931, 270 T.; Z. angew. Chem. 1931, S. 854/55; Österr. Chem. Ztg. 34, 188.

<sup>2</sup> *Davis u. Bryan*, Ind. Engin. Chem. 12, 287ff.; *Ernst, Reed, Edwards*, ebenda 17 775; *Gluud, Schönfelder, Riese*, Ber. Ges. f. Kohlentechnik (I, S. 514) III, S. 52 bis 95; allgemein vgl. *Berl u. Bemmann*, Z. angew. Chem. 44, 34, und *Lehrer*, Chem. Fabr. 1932, S. 33 (DRP 522116).

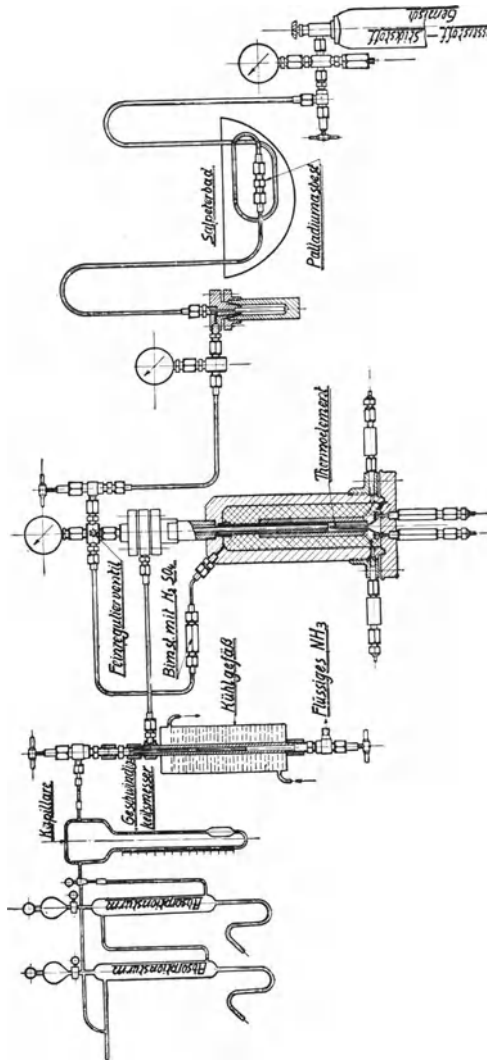


Fig. 53. Gesamtanordnung einer Laboratoriumsapparatur zur Durchführung der Ammoniaksynthese (*Hofer*).

prüfen oder den Einfluß von Gasverunreinigungen festzustellen. In der bereits im Abschnitt II 10 angezogenen Arbeit<sup>1</sup> über das *Du Pont*-Werk Belle finden sich ähnliche Gedanken und gute Abbildungen einer derartigen Versuchsstation. Die Fig. 53 stellt eine Laboratoriumsapparatur einschließlich Autoklav<sup>2</sup> mit elektrischer Innenheizung dar, wie sie von der Firma *Andr. Hojer*, Mülheim (Ruhr), für Zwecke der Ammoniaksynthese und als Katalysatorenprüfer gebaut wird (z. B. 200 at und 600 bis 1000°). Der äußerst gründlichen Studie von *Glued, Schönfelder* und *Riese*<sup>3</sup> entnehmen wir, daß die aus komplexen Eisencyanverbindungen hergestellten Katalysatoren keine höheren Ausbeuten ergeben als die reduzierten Oxydschmelzen,

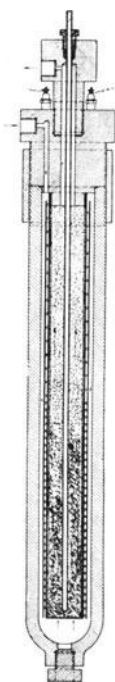


Fig. 54. Kupfer-Nickel-Vorkontaktfen.

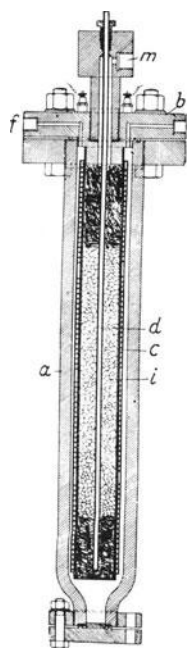


Fig. 55. 100 at-Kontaktfen.

einem zentralen Thermoelementschutzrohr *d* aus Edelstahl. Das Frischgas tritt bei *f*<sup>5</sup> ein, strömt durch den Zwischenraum *a*—*c*, wird von unten nach oben über den in *c* liegenden Katalysator *i* geführt und entweicht bei *m*. Das erzeugte Ammoniakgas wird bei  $-30^{\circ}$  flüssig ausgeschieden. Handelsüblicher Stahl ist in der Kälte zu spröde, so daß Kupfer bis zu Drucken von 300 at oder kältebeständiger *Krupp*-Stahl E 220,0 der gewiesene Baustoff ist. Einige Befunde seien tabellarisch zusammengestellt (100 at):

die daher für die größeren Versuche allein Verwendung fanden. Sie werden durch Zusammenschmelzen von Eisen, Kaliumoxalat und Aluminiumfeilspänen im Sauerstoffstrom erzielt. Die nach dem Erkalten spröde, krystallinische Masse läßt sich leicht auf die gewünschte Körnung (2 bis 8 mm) bringen; sie enthält schließlich 1,5 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,4 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$ . Einen vor das Syntheserohr geschalteten Vorofen zeigt Fig. 54. Das eintretende Gas muß zunächst den inneren Ofen von außen umspülen, um dann den Kontaktraum von unten nach oben zu durchziehen. Die Temperatur im unteren Teil (Kupferwolle als Katalysator) beträgt etwa  $400^{\circ}$ ; die im oberen (Nickel auf Magnesit)  $300^{\circ}$ . Der Vorkontaktfen hat den Zweck, Sauerstoffspuren zu Wasser und  $\text{CO}$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Spuren zu  $\text{CH}_4$  und Wasser umzusetzen (letzteres wird in einem anschließenden Schlangenkühler verdichtet). Der Druck in der Syntheseanlage wird durch ein Elektroventil konstant gehalten, das annähernd der vom *Fixed Nitrogen Research Laboratory* veröffentlichten<sup>4</sup> Konstruktion entspricht. Der 100 at-Kontaktfen (Fig. 55) besteht aus einem drucktragenden Rohr *a* von 12 cm lichter Weite und 95 cm Länge mit oberem Flansch *b* (6 Schrauben, Kupferingdichtung), einem inneren Kupferzylinder *c* (80 cm Länge und 6,5 cm lichte Weite) für die Kontaktmasse (= 1,5 l) mit Heizdrahtwicklung und

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1930, S. 435/37.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 1913, S. 57.

<sup>3</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 52—95; vgl. auch Fig. 51 u. 52.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 14, 1012.

<sup>5</sup> Sollen Frischgas und Umlaufgas erst im Ofen gemischt werden, dann dient *g* als Eintritt.

Höchsttemperatur im Syntheserohr	Ammoniakbestimmung (Proz.) hinter dem Syntheserohr	Ammoniakbestimmung (Proz.) hinter dem Verflüssiger	Gasart
491°	10,1	1,8	Reines N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> -Gemisch über Natronkalk getrocknet Spaltgas <sup>1</sup> aus Leuchtgas mit 0,14 Proz. CO <sub>2</sub> — 0,04 Proz. O <sub>2</sub> — 0,035 Proz. CO; Umlaufgas mit 7,5 Proz. CH <sub>4</sub> — 70,5 Proz. H <sub>2</sub> — 22,0 Proz. N <sub>2</sub>
494°	7,2	1,7	
500°	8,4	1,8	

Spaltgas<sup>3</sup> aus Leuchtgas nach Entfernung von CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O durch Natronkalk, mit 0,12 Proz. CO — 0,4 Proz. CH<sub>4</sub> — 0,0014 Proz. O<sub>2</sub>; Umlaufgas mit 10,7 Proz. CH<sub>4</sub> — 70,1 Proz. H<sub>2</sub> — 19,2 Proz. N<sub>2</sub> und 3160 kcal/cbm

Für die Versuche bei 300 at ist das drucktragende Syntheserohr aus gutem Konstruktionsstahl<sup>2</sup> (kein sog. Edelstahl) der *Friedr. Krupp AG.* angefertigt. Zum Schutz des Stahlmantels gegen Wasserstoff ist er innen mit einem 1 mm starken Feinsilberzylinder ausgekleidet. Die Innenrohre selbst bestehen durchweg aus Kupfer. Für 3 l Katalysatorvolumen und eine Höchsttemperatur von 586° im Syntheserohr ergibt sich bei 300 at Arbeitsdruck ein NH<sub>3</sub>-Gehalt im Synthesegas von 14,6 Proz. (Raumgeschwindigkeit<sup>3</sup> 6300, Raumzeitausbeute<sup>4</sup> 0,66).

Es mag nochmals erwähnt sein, daß die Kompressionsarbeit nicht im Verhältnis der Drucke steigt, sondern praktisch nur ihren Logarithmen<sup>5</sup> proportional ist (Fig. 56). — *Ernst*<sup>6</sup> vergleicht die Gewichte von Frischgas und Umlaufgas in einer Anlage, bei der das Abgas des Syntheserohres 20 Proz. NH<sub>3</sub> enthält, von dem <sup>3</sup>/<sub>4</sub> durch Verflüssigung abgeschieden werden. An Hand von Daten, die *Bartlett*<sup>7</sup> ermittelt hat, zeigt er ferner, wie stark sich die Abweichungen der Hochdruckgase vom *Boyleschen* Gesetz auf die Dimensionierung der Kompressoren auswirken. Die Dichte solcher Gase ähnelt der von Flüssigkeiten.

### b) Die *Haber-Bosch*-Synthese.

Gestützt<sup>8</sup> auf die Ausführungen in der 1. Auflage vorliegenden Werkes, S. 345ff., auf weitere eigene Aufzeichnungen sowie auf die wertvollen Zu-

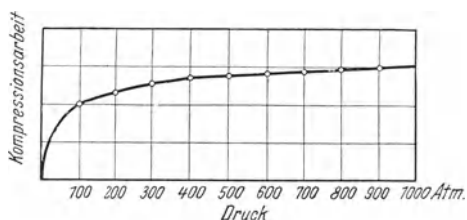


Fig. 56. Verhältnis der Kompressionsarbeit zum Druck.

<sup>1</sup> Das Wasserdampf-Krackverfahren der *Ges. f. Kohlentechnik* ist im Abschnitt III 2 beschrieben; Ber. *Ges. f. Kohlentechnik* III, S. 211—370.

<sup>2</sup> Chromnickelstahl E. F. 563 R: 0,25 Proz. C — 3 Proz. Ni — 0,75 Proz. Cr; Streckgrenze 45 kg/qmm, Festigkeit 60 bis 70 kg/qmm, 16 Proz. Dehnung auf  $l = 5 d$ ; bei 275°: 27 kg/qmm Streckgrenze, 55 kg/qmm Festigkeit; Großbetrieb: Nitrotherm vgl. S. 399.

<sup>3</sup> Volumen Gas (0°, 760 mm Q.-S.), das je Stunde von der Volumeneinheit Kontaktmasse verarbeitet wird.

<sup>4</sup> kg NH<sub>3</sub> je Stunde und Liter Kontaktmasse.

<sup>5</sup>  $\log 100 = 2$  —  $\log 200 = 2,301$  —  $\log 300 = 2,477$  —  $\log 600 = 2,778$  —  $\log 800 = 2,903$  —  $\log 1000 = 3$ .

<sup>6</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 74ff.

<sup>7</sup> J. Amer. chem. Soc. 49, 687.

<sup>8</sup> Vgl. Z. VDI 1924, Heft 1/2.

sammenstellungen in *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, Bd. I—III (1921—1930), in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 420ff. (*Müller*), und in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 430ff. (*Rötger*), geben wir hierunter zunächst einen knappen Überblick über die Patente der *IG* (und zahlr. Mitarb.), indem wir zugleich auf das in *Z. angew. Chem.* 1931, S. 855, veröffentlichte instruktive Schaubild über die gegenseitige Verknüpfung der Ammoniak-, Methanol- und Benzinsynthesen in den *Leunawerken* verweisen:

#### Kontaktmassen.

- Osmium DRP. 223408 (*Haber*), 272637, 292242.
- Uran DRP. 229126 (*Haber*) — Molybdän DRP. 246377.
- Wolfram DRP. 259996 (*Haber*), 260756 (*Haber*).
- Mangan DRP. 254006.
- Aktivierete Nichteisenstoffe DRP. 262823.
- Kontaktgiftfreie unedle Metalle DRP. 263612.
- Carbide der seltenen Erden DRP. 259872.
- Eisen<sup>1</sup> DRP. 247852, 249447, 254437, 256855, 258146, 259702, 259871, 422269 (E. P. 258313; F. P. 597727); Russ. P. 7786; N. P. 45943 [vgl. auch DRP. 528463 . . .].
- Mischkatalysatoren DRP. 261507, 276133, 286430.
- Zersetzungsprodukte von Alkali- oder Erdalkali-Eisencyaniden DRP. 285698, 286719.
- Vorbehandlung mit *Röntgen*- oder radioaktiven Strahlen F. P. 666364.
- Präparierte Netzkatalysatoren F. P. 694076.
- Alkalimetalldämpfe F. P. 707577; E. P. 353622.

#### Apparatur, Gasreinigung.

- DRP. 235421 (*Haber*) Kreislauf.
- „ 238450 (*Haber*) Drucke von 100 bis 250 at und mehr.
- „ 252275 (*Haber*) Nicht vorgewärmte Gase.
- „ 254344 Gasreinigung durch Vorkontakt usw.
- „ 254571, 256296 Wasserstoffschutz der Öfen.
- „ 259870 Heizung der Gase<sup>2</sup>.
- „ 265295 Wasserstoffschutz durch Stickstoffschieht.
- „ 270192 NH<sub>3</sub>-Abscheidung durch Absorption.
- „ 275156 Kühlung der drucktragenden Wand.
- „ 277526 Druckdestillation von Ammoniak.
- „ 279954 Druckwaschung mit Alkalilauge.
- „ 281926 Gekühlte Kontakte.
- „ 282505 CO-Entfernung durch Kupferlösung.
- „ 288843 CO-Entfernung unter O<sub>2</sub>-Zusatz.
- „ 289694 CO-Entfernung mittels Cu-Lösung.
- „ 291582 Spezialstähle, die arm an C und Ni sind, als Baustoffe.
- „ 298199 Spezialstähle mit hohem C-Gehalt.
- „ 306333 Verwendung von Edelmetallen.
- „ 374774 Abscheidung von NH<sub>3</sub> durch Wasser.
- „ 379879 Abscheidung von NH<sub>3</sub> durch Wasser unter Kühlung.
- „ 405309 Elektrische Beheizung der Gase.

<sup>1</sup> Von Interesse ist vielleicht auch das DRP. 541768 der *IG* (*Wurzschmidt, Beuther*), das kristallisierte Eisenoxyde betrifft.

<sup>2</sup> Die DRP. 260010, 260992, 265294 betreffen abwechselndes Überleiten von H<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub> über Molybdän, Metallgemische usw.



- DRP. 422321 Bewegungsvorrichtung im Druckrohr<sup>1</sup>.  
 F. P. 406943 }  
 F. P. 417940 } Kreislaufführung der Gase.  
 A. P. 1386760 (*Chem. Foundation*) Gasführung usw.  
 E. P. 208760 = DRP. 405309.  
 E. P. 274904 Aufwirbeln des Katalysators im Gasstrom<sup>1</sup>.  
 E. P. 293077 Druckapparatur im allgemeinen.  
 E. P. 298726 Vorreinigung der Gase.  
 F. P. 650721 = A. P. 1727174 Vorreinigen über Doppelcyaniden bei mehr als 150°.  
 Belg. P. 350555 Druckreaktionen im allgemeinen.  
 E. P. 306054 Kühlen der Reaktionsräume.  
 F. P. 649444, 650575 Vorreinigung der Gase.  
 F. P. 659582 Doppelwandapparaturen, bei denen mindestens die eine Wand aus V2A-Metall oder aus Fe-Cr-Ni-, Fe-Cr-V- bzw. Fe-Cr-W-Legierungen besteht.  
 F. P. 674457 Metallschutz in Hochdruckrohren durch Öl.  
 E. P. 329079 Ausscheiden von NH<sub>3</sub> aus Umlaufgasen.  
 E. P. 330872 Apparaturen für endotherme Gasreaktionen.  
 Holl. P. 22079 Reineisenapparaturen für Hochdruckgase.  
 F. P. 688927 Hochdrucksynthesen.  
 DRP. 539387 Hochdruckofen.  
 F. P. 709115 Abscheiden von NH<sub>3</sub> aus den katalysierten Gasen.  
 F. P. 713665 Entfernen von CH<sub>4</sub>, Argon usw. aus den Gasen durch flüssiges NH<sub>3</sub>.  
 DRP. 542494 Endotherme Gaskatalyse.  
 Aust. P. 28068/1930 Wasserstoffschutz der Eisenwand durch Zink-Kupfer-Legierung  
 DRP. 546510 Arbeiten mit Ammoniak.

Über die betriebsmäßige Ausgestaltung des *Haber-Bosch*-Verfahrens liegt eine Reihe z. T. recht eingehender Berichte ausländischer Experten<sup>2</sup> vor; auch die deutschen Fachzeitschriften haben Auszüge daraus veröffentlicht<sup>3</sup>. Die Verdienste von *Haber* sind anlässlich seines 60. Geburtstages (9. Dez. 1928) in einer Artikelfolge in *Naturwiss.* **16**, 1053ff., von den verschiedensten Gesichtspunkten aus gewürdigt worden.

Nachdem wir im Abschnitt II 2 c die allgemeine Entwicklung sowie den wirtschaftlichen Umfang des *Haber-Bosch*-Verfahrens der *IG* kennengelernt haben und auch die Herstellung des synthesefertigen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches aus Wassergas und Generatorgas bereits im Abschnitt III 2 besprochen haben<sup>4</sup>, bleibt uns an dieser Stelle nur übrig, einen Überblick über die eigentliche Hochdrucksynthese zu geben. Weil in dem letzten Jahrzehnt so zahlreiche andere Verfahren aufgetaucht sind, erscheint es nicht überflüssig, nochmals der bahnbrechenden Pionierarbeiten von *Haber*<sup>5</sup>, der im festen Glauben an die praktische Durchführbarkeit an den wissenschaftlichen Grundlagen arbeitete, von *Bosch*<sup>6</sup>, unter dessen zielbewußter Leitung die apparativen Betriebsschwierigkeiten der Hochdruckkatalyse überwunden wurden,

<sup>1</sup> Über meine (*Waeser*) ähnlichen Versuche bezüglich der SO<sub>2</sub>-Kontaktoxydation vgl. mein „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1532.

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engin. **22**, 1071; **24**, 305ff.; **26**, 245ff.; Ind. chim. **8**, 44ff., Techn. mod., Paris 1920, S. 449; G. Chim. ind. appl. **3**, 199 (2064); Ind. Chemist chem. Manufact. **3**, 403.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1921, S. 529, 554; Z. angew. Chem. 1924, S. 257; Z. VDI 1924, Nr. 1 u. 2.

<sup>4</sup> Vgl. auch Fig. 3—5.

<sup>5</sup> *Nobel*-Preisträger 1911.

<sup>6</sup> *Nobel*-Preisträger 1931; Vortrags-Referat Chem.-Ztg. 1932, S. 434.

und von *Mittasch*, der das unendlich weite Gebiet der Katalysatoren systematisch durchforschte, zu gedenken. *Mittasch* würdigt die Verdienste von *Bosch* in einem instruktiven und, was vielleicht noch wichtiger ist, schönen Aufsatz in *Chem.-Ztg.* 1931, S. 953—955. — Das Schema Fig. 57 läßt den Gang der Fabrikation klar erkennen<sup>1</sup>. Das unter 200 at<sup>2</sup> Druck aus dem Kohlenoxydreiniger entweichende Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch wird mit Natronlauge nachgewaschen, um geringe Reste von CO<sub>2</sub> und CO sowie Spuren von H<sub>2</sub>S zu entfernen, dann durch Zusatz von *Linde*-Stickstoff auf das stöchiometrische 3 : 1-Verhältnis gebracht und tritt nunmehr über einen Gaskühler in den Kontaktofen selbst ein. Man legt heute auf äußerste Fein-

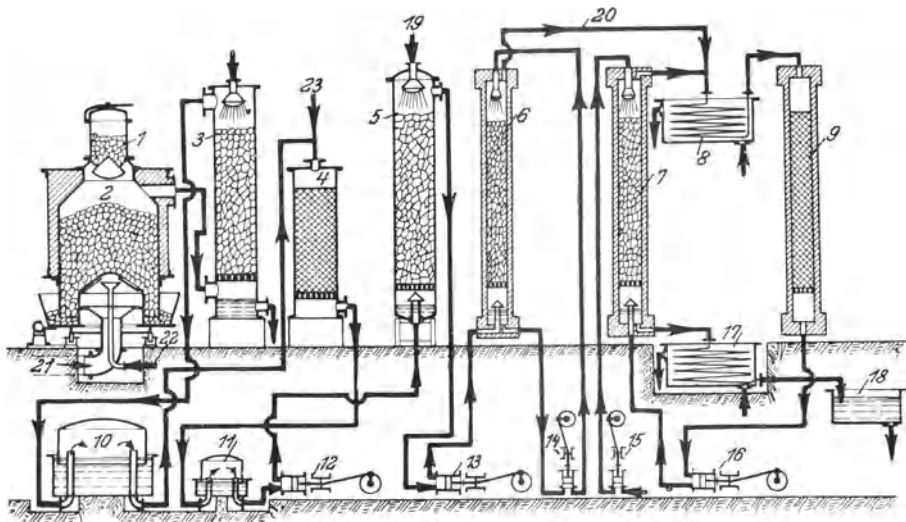


Fig. 57. Schema des *Haber-Bosch*-Verfahrens.

reinigung erhöhten Wert und benutzt dazu Aktivkohle, Alkalimetalle, flüssiges Ammoniak, Vorkontakte usw. (z. B. F. P. 649444, 650575, 713665). Die katalysierten Gase durchströmen den Wärmeaustauscher des Syntheserohrs und einen von Wasser umspülten Röhrenkühler. Sie gelangen dann fast mit Außentemperatur in die hohen Absorptionstürme, in welchen ihnen ihr Ammoniakgehalt durch mit 200 at Druck eingespritztes Wasser entzogen wird. Die entstandene Lösung läuft durch einen Wasserkühler und wird in Niederdruckbehältern entspannt; von dort wird sie als etwa 25proz. Ammoniakwasser in große Vorrattanks gepumpt. Die Abscheidung von flüssigem NH<sub>3</sub> durch äußere Wasserkühlung ist bei der Lage der Partialdrücke ausgeschlossen; man müßte die Temperatur bei 200 at auf  $-30^{\circ}$  oder  $-40^{\circ}$  erniedrigen, um wenigstens den Hauptteil des in den Gasen enthaltenen

<sup>1</sup> Außer Druckschriften der *IG* vgl. namentlich die Beiträge von *Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 377—378, 400—402, und von *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 437—446.

<sup>2</sup> Über 250 at als Arbeitsdruck der Synthese s. unten.

Ammoniaks verflüssigen zu können. Der Gasbewegung hinter dem Kontaktofen dient eine besondere Umlaufpumpe (200 at), welche das vom Wasser des Absorptionsturms nicht aufgenommene Wasserstoff-Stickstoff-Restgas in den Frischgasstrom (Gaskühler) zurückführt. Die genaue Einstellung des stöchiometrischen Verhältnisses wird hier, wie schon erwähnt, durch *Linde*-Stickstoff bewirkt. Die älteren Beschreibungen, die sich bei *Hackspill*<sup>1</sup> sowie *Pascal*<sup>2</sup> finden, und denen auch ich<sup>3</sup> (*Waeser*) in einer meiner früheren Veröffentlichungen gefolgt bin, weichen von unserer Schilderung des jetzigen Arbeitsganges in verschiedenen Einzelheiten ab. Ein Kontaktofen (Syntheserohr) älterer Bauart ist nach *Pascal* in Fig. 58 im Schnitt dargestellt (*O* = Gas-eintritt, *S* = Gasaustritt, *E* = Wärmeaustauscher). Das drucktragende Außenrohr aus Qualitätsstahl ist 12 m lang und hat bei etwa 15 cm Wandstärke 1,1 m äußeren Durchmesser. Es besteht aus zwei gleich langen Teilen, deren Flanschen mittels 16 9 cm starken Schrauben verbunden sind. Das Rohr trägt in Abständen von 20 cm 480 konische Löcher (äußere Weite 5, innere 1 mm), welche dazu bestimmt sind, den Wasserstoff, der durch das innere Futterrohr aus weichem Stahl (Durchmesser 3 cm) hindurchdiffundiert, entweichen zu lassen. Auf dieses Futterrohr folgt mit 2,5 cm Abstand ein zweites Stahlrohr mit 9 cm starker, feuerfester Innenisolierung (70 cm Außendurchmesser; gefugte Segmentformstücke von 55 cm Länge); durch den Zwischenraum zwischen beiden Rohren wird Stickstoff (200 at) als Schutzgas geführt. Das von unten (*O*) in das Syntheserohr eintretende Frischgasgemisch gelangt aus dem Röhrenwärmeaustauscher *E* durch ein Rohr von 10 cm Weite in den Kontaktraum, den es von oben nach unten durchströmt, um dann schließlich den Ofen über *E* bei *S* zu verlassen. Den unteren und oberen Verschluss des Ofens bilden konisch verjüngte Deckel, die beim Bau hydraulisch auf den ebenfalls konisch ausgebildeten Stahlmantel aufgepreßt und mit je 16 Schrauben verschraubt werden. Außenrohr und Deckel wiegen zusammen 60 t. Der Katalysator liegt auf einem gelochten Boden; er hat etwa 10 bis 12 mm Korngröße, die Dichte 5,6 Proz., wird in der bereits im Abschnitt III 3a gekennzeichneten Weise aus Eisenoxyden gewonnen und enthält 4 bis 6 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seine Lebensdauer ist sehr beträchtlich und erstreckt sich dem Vernehmen nach über viele Monate. Der Ofen nimmt 750 l Kontaktmasse (Gewicht über 2 t) auf und leistet etwa 18 t  $\text{NH}_3$  in 24 Stunden. Die Berührungsdauer zwischen den Gasen und dem Katalysator beträgt ungefähr 20 Sekunden. — Die Bauart der Öfen ist bis heute im Prinzip die gleiche geblieben. Der

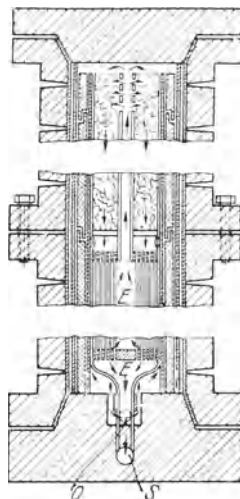


Fig. 58. Kontaktofen (Syntheserohr) des Haber-Bosch-Verfahrens.

<sup>1</sup> L'Azote, Paris 1922, S. 104ff.

<sup>2</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 52ff.

<sup>3</sup> Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 66—68.

zylindrische Außenmantel hat bei 12 m Höhe etwa 12 cm und das Futterrohr etwa 2 cm Wandstärke. Der stickstoffgefüllte Ringraum zwischen den beiden Stahlrohren ist 1 bis 2 cm weit; konzentrisch nach innen folgt dann ein stark isoliertes Eisenrohr mit dem Katalysatoreinsatz. Die konstruktiven Verbesserungen, die sich aus der vollkommeneren Beherrschung der Materialfragen ergaben, und die Ausnutzung der langjährigen Betriebserfahrungen gestatteten, die Arbeitsleistungen des Syntheserohrs beträchtlich zu steigern. Das Anheizen erfolgte früher durch Abbrennen eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches; heute bringt man durch elektrische Widerstandsheizung auf etwa  $500^{\circ}$ , nachdem der Ofen mit komprimiertem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gefüllt ist. Die Bildungswärme des Ammoniaks (12 kcal/1 Mol  $\text{NH}_3$ ) genügt, um die Umsetzungstemperatur ohne Wärmezufuhr von außen dauernd auf  $500$  bis  $600^{\circ}$  zu halten. Jeder Kontaktofen ist in der inzwischen allgemein üblich gewordenen Weise mit Registrierinstrumenten ausgerüstet, welche u. a. die Temperaturen, die Gasgeschwindigkeiten, die Volumina, die Reinheit der Frischgase sowie die Ammoniakgehalte der katalysierten Gase zu überwachen gestatten. 10 bis 15 Vol.-Proz.<sup>1</sup> des ursprünglichen Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches werden zu Ammoniak vereinigt; die Abgase des Syntheserohrs dürften also im allgemeinen 5,3 bis 8,1 oder i. M. 6,7 Proz.  $\text{NH}_3$  haben. — Die neueste Anlage des Systems *Haber-Bosch* ist das Werk Rjukan der *Norsk Hydro*<sup>2</sup>, welches mit 250 at arbeitet und flüssiges Ammoniak gewinnt. Einer Stundenleistung der Elektrolyse in Höhe von 700 000 Kubikfuß Wasserstoff entsprechen 7 Katalysatorrohre aus deutschem Spezialstahl, von denen jedes 82 t wiegt und 12,7 cm Wandstärke hat; aus diesen Daten errechnet sich eine tägliche Mindestkapazität von 30 bis 35 Tagestonnen Ammoniak je Rohr. Die Frage der Raumgeschwindigkeit ist schon im Abschnitt III 3a gestreift.

Das Waschverfahren der *IG* erlaubt eine fast vollständige Entfernung des  $\text{NH}_3$  aus den Kreislaufgasen, was sich in der Praxis nicht allein als Umsatzsteigerung auswirkt, sondern auch reaktionskinetisch günstig ist. Je weiter man sich nämlich vom Gleichgewicht entfernt, d. h. je ammoniakfreier das Synthesegas ist, um so rascher verläuft die Ammoniakneubildung. Macht man den Versuch, die ammoniakhaltigen Druckgase indirekt auf  $+20^{\circ}$  herunterzukühlen, dann bleiben nach *Larson* und *Black*<sup>3</sup> bei 300 at etwa 6,5 Proz. und bei 600 at rd. 5 Proz.  $\text{NH}_3$  im Restgas; für  $-30^{\circ}$  ergeben sich etwa 1 Proz. bzw. 0,8 Proz. und bei 100 at<sup>4</sup> etwa 1,7 bis 1,8 Proz. Es ist daher sehr bemerkenswert, daß die *Norsk Hydro* trotzdem aus Gründen

<sup>1</sup> Müller gibt in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 400, 20 Vol.-Proz. als äußerste Grenze, was bei  $600^{\circ}$  den *Haberschen* Gleichgewichtswert übersteigen würde und bei 200 at einer Arbeitstemperatur von etwa  $550^{\circ}$  entspricht (= 11,9 Proz.  $\text{NH}_3$  im Abgas); nach *Rötger* (*Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II, Berlin 1931, S. 445) rechnet man in der Praxis mit 6 bis 8 Proz.  $\text{NH}_3$ .

<sup>2</sup> Abschnitt II 4; *Aubert*, Chem. metallurg. Engin., 1929, S. 481; s. auch *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129** (1930), Nr. 6, S. 483—515.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 1925, S. 1018.

<sup>4</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 79, 81.

des billigeren Transports (nach Heroen) zur Erzeugung von flüssigem Ammoniak übergegangen ist; damit in Zusammenhang steht, daß der Arbeitsdruck 250 at beträgt. *Gluud*, *Schönfelder* und *Riese* folgern aus ihren Untersuchungen<sup>1</sup>, daß das wirtschaftliche Druckoptimum nicht mit der Höchstgrenze des technisch überhaupt Erreichbaren zusammenfällt, sondern daß es einen Punkt gibt, bei dessen Überschreitung die Abmessungen der Apparatur nicht mehr in wirtschaftlich tragbarem Verhältnis zum Vorteil der Volumenverringerung stehen. Sie betonen, daß dieser Punkt unterhalb eines Betriebsdruckes von 1000 at (Abpreßdruck 1500 at) liegt. Ich (*Waeser*) halte meine Erfahrungen für zu klein, um zu dieser apparativ-technischen Frage eindeutig Stellung nehmen zu können, stimme dagegen den übrigen Schlüssen der vorgenannten Autoren rückhaltlos zu: „Je höher der Druck, desto größer die Ammoniakbildung und Wärmeentbindung. Mit steigendem Druck wird diese Wärme in einem entsprechend verkleinerten Raum frei. Bis zu einem gewissen Grenzdruck ist die Wärmeentwicklung erwünscht, um die Reaktion ohne Beheizung in Gang zu halten. Darüber hinaus macht die Wärmeabfuhr Schwierigkeiten. In dieser Beziehung hängt der günstigste Betriebsdruck im wesentlichen von der Güte des Katalysators ab. Je aktiver dieser ist, desto größer ist die Ammoniakbildung, und desto niedriger muß der Betriebsdruck sein. Für den hier verwandten Katalysator<sup>2</sup> dürfte das Optimum bei 300 at liegen“. Auch *Fauser* setzte sich für mittleren Druck (etwa 200 at) ein<sup>3</sup>. Darüber hinaus spielen Gasreinheit und Raumschwindigkeit eine mitbestimmende Rolle, wie sich durch systematische Versuche zeigen läßt. Alle diese Erwägungen veranlaßten mich schon 1927<sup>4</sup>, mich für mittlere Drucke auszusprechen; ich sehe im allgemeinen — von besonders günstigen Bedingungen hinsichtlich Aktivität der Kontaktmassen und Gasreinheit abgesehen — keinen Anlaß, meine damalige Ansicht grundsätzlich zu revidieren. Erhöht man nach dem hier erörterten Beispiel den Druck von 200 auf 250 at, so wächst zwar einerseits der Arbeitsaufwand im Verhältnis von 2,3 zu 2,4, andererseits verschiebt sich aber das Ammoniakgleichgewicht z. B. bei 600° von 8,25 Proz. auf 11 Proz. Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt sein, daß starke Wirbelbewegung der Gase in den Kontaktrohren, die durch tangentielle Einführung erzwungen werden kann, und Innenpolierung der Wandungen von vorteilhafter Wirkung zu sein scheint (*Waeser*).

Es ist sehr oft der Versuch gemacht worden, die wirklichen Gestehungskosten des *Haber-Bosch*-Ammoniaks nachzurechnen. Wenn ich (*Waeser*) in dieser Beziehung auf die sich z. T. recht erheblich widersprechenden Daten von *Schönfelder*<sup>5</sup>, *Firmin*<sup>6</sup> und *Tour*<sup>7</sup> verweise, so möchte ich mit *Müller*<sup>8</sup> und *Rötger*<sup>9</sup> unterstreichen, wie schwierig es nicht

<sup>1</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 80.

<sup>2</sup> Mit Tonerde (1,5 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Kali (0,4 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$ ) aktiviertes Eisen.

<sup>3</sup> G. Chim. ind. appl. 13, 361.

<sup>4</sup> Fortschrittsberichte der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 2, S. 42—43.

<sup>5</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik I (1925), S. 397ff. (385).

<sup>6</sup> Ind. chim. 12 (1925), 255, 446.

<sup>7</sup> Chem. metallurg. Engin. 35 (1928), 89, 162.

<sup>8</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 417 ff.

<sup>9</sup> *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 452 ff.

nur für den Außenstehenden, sondern auch für den mit den Verhältnissen der Praxis durchaus Vertrauten ist, eine einwandfreie und allgemeingültige Kalkulation aufzustellen. Man mag die einzelnen Faktoren noch so sorgfältig berücksichtigen, man wird ihnen doch in vielen Fällen und namentlich je nach Belastung der Anlage einen gewissen Spielraum zubilligen müssen. Die Selbstkostenberechnung ist ein sehr labiles und empfindliches Instrument, das keinesfalls als Grundlage für Rechenkunststückchen benutzt werden darf, und das in der Hand des Unkundigen sicherlich mehr Schaden als Nutzen stiftet. Das jonglierende Durcheinanderwerfen von Stickstoff, Ammoniak und fertigem Ammoniak- bzw. Stickstoffdünger tut ein übriges, um das ohnehin verzerrte Bild noch mehr zu trüben. Es ist allgemein bekannt, daß auf die Herstellung des Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches der Hauptteil der Selbstkosten entfällt. Bezogen auf Ammonsulfat<sup>1</sup> — nicht auf Ammoniak, wie *Grossmann-Weicksel*<sup>2</sup> meinen — verursacht die eigentliche Hochdrucksynthese weniger als 10 Proz. der gesamten Kosten. Nach *Müller* und *Rötger* kommt ungefähr die Hälfte der Ammoniakselbstkosten auf die Gewinnung des Wasserstoffs. Der etwaige Fehler, den wir machen, wenn wir in diesem Fall den Wasserstoff mit dem synthesefertigen Gasgemisch gleich setzen, kann nicht erheblich sein. Da wir zur Herstellung von 1 kg Ammoniak rd. 3 cbm dieses Gemisches brauchen, können wir aus den im Abschnitt III 2 errechneten Werten mit einiger Sicherheit auf die Ammoniakselbstkosten rückschließen (reine Betriebselbstkosten ohne Generalia und Amortisation). Wir finden rechnerisch als (unkorrigierte) Richtzahlen<sup>3</sup>:

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| (a) Basis eigener Koks am Ort der Zeche . . . . .  | 1 kg NH <sub>3</sub> = 9,42 Rpfg. |
| (b) Basis eigene Braunkohle am Ort der Förderung . 1 „ „   | = 7,92 „                          |
| (c) Basis Mitteldeutschland, Ruhrkoks (Handelspreis<br>+ Fracht) . . . . .   | 1 „ „ = 12,36 „                   |
| (d) Basis Mitteldeutschland, Bezug von Ruhrkoks für<br>Wassergasherstellung, eigene Braunkohle für Er-<br>zeugung von Generatorgas und Dampf . . . . . | 1 „ „ = 11,16 „                   |

wobei die Mischgasherstellung nach *Bestehornschem*<sup>4</sup> Vorbild mit Löhnen, Gehältern, Reparatur-, Kapital- und Verwaltungskosten belastet ist. Praktisch am interessantesten ist natürlich der Fall (d), weil er den tatsächlichen Verhältnissen des *Leunawerkes* ähneln dürfte, und weil wir Zahlen gleicher Größenordnung auch sonst finden. *Pollitt*<sup>5</sup> setzt in seinem schon mehrfach zitierten Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, 1 metr. t Kohle mit 6500 kcal Heizwert zu 12 bis 13 sh frei Fabrik ein und errechnet dann unter Zugrundelegung der Verhältnisse von *Billingham*<sup>6</sup> — jedoch einschließlich normaler Generalia sowie Abschreibungen in Höhe von 5 Proz. auf Maschinen und Apparate bzw. von 2½ Proz. auf Gebäude — einen Gestehtungspreis für 1 metr. t NH<sub>3</sub> in Form von 25proz. Lösung zu 7,2 bis 7,45 £ oder i. M. 14,9 Rpfg./kg NH<sub>3</sub> bzw. 11,6 Rpfg./kg NH<sub>3</sub> ohne die genannten Abschreibungen. Der Kohlenpreis entspricht dabei ungefähr den Verhältnissen unseres Beispiels (a). Eine weitere Parallele findet sich in *Waller's* Studie „Probleme der deutschen chemischen Industrie“<sup>7</sup>; unter Berücksichtigung der Koksfracht und der im Abschnitt III 2 stets benutzten Preise ergibt sich danach für die Rohstoff- und Kraftselbstkosten (Mitteldeutschland) folgendes Bild je t Stickstoff in Form von Ammoniak:

1,9 t Koks à Rm. 33,— zur Gewinnung von Wassergas . . . . .	Rm. 62,70
10 t Braunkohle à Rm. 2,50 für Generatorgas-, Dampf- und Kraft- erzeugung . . . . .	„ 25,00
	Insgesamt Rm. 87,70

<sup>1</sup> *Krauch*, Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27.

<sup>2</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 87.

<sup>3</sup> Vgl. die obigen Bemerkungen, Abschnitt III 3k und *Waeser*, Chem.-Ztg. 1932, S. 45/46.

<sup>4</sup> *Ber. Ges. f. Kohlentechnik* III, S. 360.

<sup>5</sup> A. a. O., Gesamtbericht II, S. 145; vgl. ferner Abschnitt II 6.

<sup>6</sup> Rohstoff Wassergas/Generatorgas, Synthese nach System IG; Abschnitt II 6.

<sup>7</sup> Halberstadt 1928.

oder 7,25 Rpf. je kg Ammoniak. Die übrigen Zahlen, die sich bei *Waller* finden — es sind das: Löhne und Gehälter Rm. 105,25, Generalia Rm. 26,30, Soziallasten Rm. 14,75, 5 Proz. Amortisation Rm. 50,00, Vertriebspesen und Rabatt Rm. 80,00, Frachten Rm. 50,00, alles je t N, d. s. zusammen Rm. 414,00 oder 34,21 Rpf. je kg  $\text{NH}_3$  —, haben für vorliegenden Fall wenig Beweiskraft, weil sie sich augenscheinlich auf Ammoniak als Verkaufsprodukt beziehen und eine spezifizierte Aufteilung des Postens „Löhne/Gehälter“ fehlt. Nach meiner (*Waeser*) persönlichen Erfahrung erwachsen bei Herstellung von 1 kg Ammoniak rd. 0,9 Rpf. Kosten für Löhne und Gehälter. Es kommen ferner 0,7 Rpf. für die verschiedensten Betriebsmittel hinzu, so daß sich einschließlich der auch oben berücksichtigten Abschreibungen für die Mischgasanlagen nach *Waller* etwa 10,53 Rpf./1 kg  $\text{NH}_3$  als Betriebselbstkosten ergeben würden. Ich habe in einem Artikel<sup>1</sup> über die Kostenprobleme der Ammoniaksynthese den Versuch gemacht, das elektrische Äquivalent der für die Ammoniakbindung insgesamt aufzuwendenden Roh- und Brennstoffe zu berechnen. Da ich damit viel Anklang gefunden habe und meine Zahlen auch von *Rötger*<sup>2</sup> übernommen wurden, möchte ich sie hier in etwas abgeänderter Form wiedergeben. Der Vollast-Wärmeverbrauch<sup>3</sup> moderner Kraftzentralen schwankt zwischen 3564 und 5174 kcal (i. M. 4370) je kWh; setzen wir den Heizwert der Braunkohle mit 2100 kcal und den von Koks mit 7000 kcal ein, dann folgt aus den *Waller*schen Zahlen rechnerisch ein gesamter Energieaufwand von 7850 kWh je t N in Ammoniakform oder einschließlich Zusatzstickstoff von 6,5 kWh/1 kg  $\text{NH}_3$ . Den Wert der Nebenprodukte  $\text{CO}_2$  und CO haben wir dabei nicht berücksichtigt, so daß die Ziffer 6,5 ein Maß für den Bedarf an Rohstoffen und an Kraft ist, auf den nach meiner (*Waeser*) Schätzung bei allen Ammoniaksynthesen rd. 70 Proz. der Selbstkosten kommen. Die Versorgung mit reinmechanischer Energie<sup>4</sup> beanspruchte beim IG-Verfahren früher einschließlich Gasherstellung und Reinigung 1685 kWh je t N oder 1,39 kWh/1 kg  $\text{NH}_3$ ; die Differenz zwischen 6,5 und 1,39 soll dem Calorieninhalt der zur Gasfabrikation dienenden Brennstoffe entsprechen. Wenn 1 cbm Ammoniakwasser 225 kg  $\text{NH}_3$  enthält und zum Abtreiben desselben 350 kg Dampf (1,5 at) verbraucht werden, dann beträgt der zur Überführung von gelöstem in gasförmiges Ammoniak notwendige Wärmeaufwand etwa  $1,55 \times 640 = 992$  kcal/kg  $\text{NH}_3$ . Auf 1 kg Ammoniakgas bezogen, haben wir also mit  $6,5 + 0,23 = 6,73$  kWh als elektrischem Äquivalent zu rechnen. *Berr*<sup>5</sup> nimmt den kWh-Verbrauch je kg  $\text{NH}_3$  bei Wasserelektrolyse zu 15,34 an, während ich (*Waeser*) selbst ihn auf 13,7 schätze; auf die Stickstoffherstellung entfallen davon 0,14 und auf Gasumlauf, Hochdrucksynthese usw. (nach *Berr*) 2,00 kWh.

Es ist auf den Ammoniakbetrieb kalkulatorisch ohne erheblichen Einfluß, ob das Ammoniak in flüssiger Form oder in Lösung gewonnen wird. Das Ammoniakwasser wird dann in üblicher Weise in Kolonnen<sup>6</sup> mittels Dampf angetrieben

### c) Das *Claude*-Verfahren.

*Georges Claude* hat als erster versucht, das Ammoniakgleichgewicht durch Anwendung von Drucken (Hyperdrucken), welche die Grenzen des *Haber-Bosch*-Verfahrens übersteigen, im Sinne vermehrter Ammoniakbildung zu verschieben. Die von ihm ermittelten Werte

t	p	Proz. $\text{NH}_3$	t	p	Proz. $\text{HH}_3$	t	p	Proz. $\text{NH}_3$
536°	200 at	12,5	536°	800 at	36,0	672°	1000 at	20,0
536°	400 „	21,0	536°	1000 „	41,0	740°	1000 „	14,0
536°	600 „	28,5	607°	1000 „	30,0			

<sup>1</sup> *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 229ff.; vgl. insbesondere Abschnitt III 3k.

<sup>2</sup> *Honcamp*s Handbuch der Pflanzenernährung usw., Bd. II (1931), S. 453.

<sup>3</sup> Z. VDI 1927, S. 1910.

<sup>4</sup> *Pascal*, Synthèses et Catalyses Industr., Paris 1925 (1. Aufl.), S. 58.

<sup>5</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129 (1930), 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1630.

<sup>6</sup> Vgl. Abschnitt III 1.

stehen zwar mit denjenigen, die wir heute auf Grund genauester Messungen als gültig<sup>1</sup> ansehen müssen, nicht ganz im Einklang, lieferten ihm aber genügende Unterlagen, seine Methode als aussichtsreich erscheinen zu lassen. Es ist selbstverständlich, daß es zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden galt, die in erster Linie in der Beschaffung katalysereinen Wasserstoffs aus Wassergas oder Kokereigas<sup>2</sup>, in der Art der konstruktiven Ausgestaltung des Höchstdruckkompressors, in Baustofffragen und vornehmlich im Problem der Abführung der Reaktionswärme aus dem Syntheserohr lagen. Gestützt auf seine großen Erfahrungen auf dem Gebiete der Luftverflüssigung<sup>3</sup> bzw. -trennung und auf das Vorbild der *Haber-Bosch*-Synthese glückte es *Claude* nach langen Bemühungen, vornehmlich unter Mitwirkung von *Le Rouge*, *Schideler* und *Lantz*, zu einem vollen Erfolg zu kommen. Wir nehmen in dieser Beziehung mit Freude von seinen freimütigen und offenen Worten Kenntnis (Vortrag im *Hofmann*hause, Berlin, 3. März 1930<sup>4</sup>): „Der hervorragende Erfolg von *Nernst* und *Haber*, der Stickstoffbedarf der kriegführenden Völker und schließlich auch meine eigenen Versuche auf dem Gebiete der Wasserstoffherstellung<sup>5</sup> brachten mir<sup>6</sup> meine alten Gedanken bezüglich der Ammoniaksynthese wieder in Erinnerung und ließen sie deutliche Gestalt gewinnen. Eingedenk der Pflicht jedes Bürgers, alle seine Kräfte für die Unabhängigkeit seines Vaterlandes einzusetzen, beschäftigte ich mich mit dieser Aufgabe mit dem festen Willen, für Frankreich ein ähnliches Ergebnis zu erreichen, wie es für Deutschland das *Habersche* Verfahren darstellte, das in so großartiger Weise von der *BASF* verwirklicht wurde, die ich stets wegen dieser gewaltigen Leistung bewundert habe.“

Über das *Claude*-Verfahren liegen sowohl von *Georges Claude*<sup>7</sup> selbst, als auch von dritter Seite<sup>8</sup> zahlreiche, z. T. recht erschöpfende und aufschlußreiche Arbeiten vor. Die äußere Entwicklung ist bereits in den Abschnitten II 2g und II 5 skizziert worden<sup>9</sup>. Die hauptsächlichsten Patente sind von *Georges Claude*, der „*L'Air Liquide*“, *Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude*, Paris, oder der *Soc. Chimique de la Grande Paroisse — Azote et Produits Chimiques — Soc. Anon.*, Paris, genommen und teilweise (\*) auf die *Lazote Inc.* übertragen. Wir nennen:

A. Betr. Verfahren und Apparatur: F. P. 469584, 471162, 503281, 503285, 504893, 505009, 505390, 545494/95, 506058, 512655, 519648, 520464, 523869, 524520, 524648, 525927, 526188, 529102, 530124, 536770, 537195, 540351, 543199, 543222, 578298, 611417, 625491, 626491, 626501, 642720, 649711, 652574, 687408/09, 693712, Zusätze 22337, 22430, 32856, 33339, 35096; E. P. 130086/87, 131870, 150744, 158849, 160811, 161195, 171970, 171972, 174041, 177494, 177777, 268721/22, 275592, 282658, 288577, 289759, 305534, 306947, 307039, 350120; A. P. 1371299, 1448387, 1501436,

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 2c und III 3a.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 2g und III 2.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt III 2.

<sup>4</sup> Sonderdruck; in *Z. angew. Chem.* 1930, S. 419, nicht enthalten.

<sup>5</sup> Seit 1903. <sup>6</sup> Jahr 1917.

<sup>7</sup> *C. R. Acad. Sci.*, Paris **169**, 649, 1039; **170**, 174; **172**, 442; **173**, 653; **174**, 157, 680; **182**, 877; *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 705; *Rev. chim. Ind.* **29**, 252; *Chim. et Ind.* **3**, 5; **11**, 1055; *Rev. gén. Sci. Pures et Appl.* **32**, 534, 570; *Atti Congr. Naz. chim. Ind.* 1924, S. 58; *Bull. Fédérat. Ind. Chim. Belg.* 1925, S. 1; *Monit. Prod. Chim.* **9**, Nr. 91, S. 9ff.; *Z. angew. Chem.* **43**, 417; *A. Claude*, *Le Problème de l'Azote — Les Procédés Georges Claude*, Paris 1925; *Proc. Int. Conf. Bitum. Coal* 1928 II, 223.

<sup>8</sup> *Chem. Age* **5**, 665; *J. Soc. chem. Ind.* **40**, R. 420; *G. Chim. ind. appl.* 1920 II, S. 312; *Ind. Engin. Chem.* 1922, S. 791; *La Nature* 1926, S. 28; *Chem.-Ztg.* 1920, S. 592, 804; 1921, S. 1182; 1922, S. 791; 1924, S. 233; *Z. kompr. flüss. Gase* **22**, 1; *Metallbörse* 1924, S. 817; **16**, 2857; *Kohle u. Erz* **26**, 189.

<sup>9</sup> Vgl. auch Fig. 9, 21 und 41.



1544373 (\*), 1579647 (\*), 1589628 (\*), 1605647 (\*), 1609058 (\*), 1702683 (\*); Kan. P. 232758, 257493 (\*), 280012 (\*); Schwz. P. 89955, 90098, 90307, 92978, 95233, 97052, 98308, 99518, 99765, 100475, 126815; Schwed. P. 53218/19, 53596, 54113, 54708, 54788; DRP. 341230, 358021, 359900, 362253, 365011, 368531, 373913, 380327, 393998, 398574, 404687, 439539; Oe. P. 96786; Holl. P. 8340; N. P. 38206, 38945/46; Aust. P. 13601/23, 6444—45/27, 18338/29, 18852/29; Poln. P. 11386. — B. Betr. Kontaktmassen: F. P. 503281, 514046, 522430, Zusatz 29659; E. P. 153254; A. P. 1671345 (\*); N. P. 36767; DRP. 476380; Holl. P. 8341.

Das Schema Fig. 59 zeigt den Arbeitsgang<sup>1</sup> des *Claude*-Verfahrens<sup>2</sup>. Es handelt sich um eine moderne Fabrikationsanlage für 25 t Ammoniak je Tag

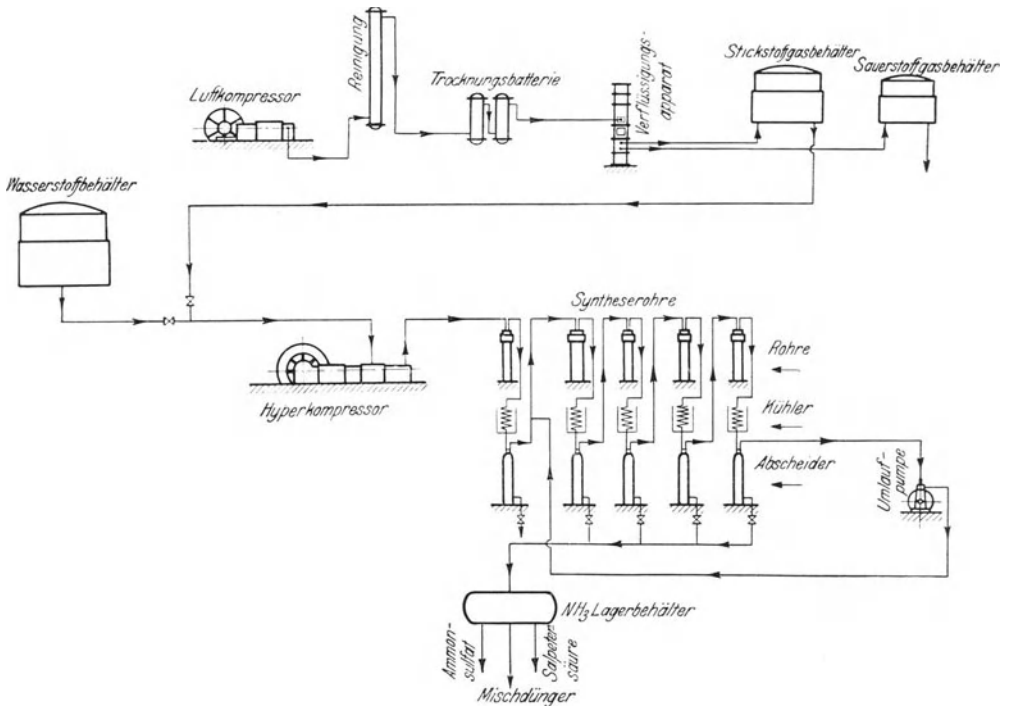


Fig. 59. Schema des *Claude*-Verfahrens.

mit 5 hintereinanderliegenden Katalyseröhren und Umlaufpumpe. Gegenüber der von *Müller*<sup>3</sup> und *Rötger*<sup>4</sup> veröffentlichten älteren Darstellung zeigen sich einige Unterschiede, von denen wir namentlich den Ersatz des der Stickstoffgewinnung dienenden Wasserstoffbrenners durch das Flüssigluftverfahren<sup>5</sup>, den Verzicht auf die Parallelschaltung der ersten Katalyseröhren und die Anordnung einer Umlaufpumpe erwähnen, welche die Restgase unmittelbar

<sup>1</sup> Vgl. auch Schema Fig. 77 betr. Anordnung von Meßinstrumenten.

<sup>2</sup> Private Mitteilung.

<sup>3</sup> *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 404.

<sup>4</sup> *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 448.

<sup>5</sup> Vgl. Abschnitt III 2.

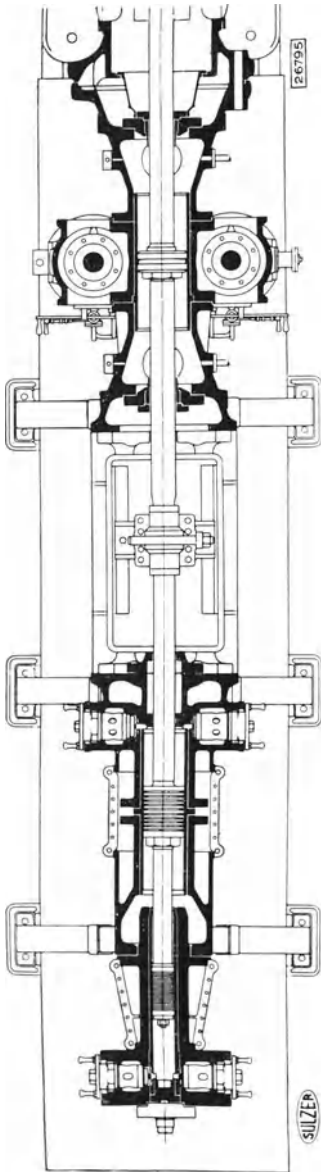


Fig. 60. Sulzer-Hyperkompressor für 1000 at.

in den Hochdruckkreislauf statt in den Betrieb der Koksgaszerlegung zurückführt<sup>1</sup>. Das Bedenken, das *Rötger* wegen der wenig befriedigenden Ausnutzung des teuren Wasserstoffs hat, scheint mir (*Waeser*) daher heute zur Hauptsache der Berechtigung zu entbehren. Der Hyperdruckkompressor saugt den Stickstoff und den Wasserstoff aus Gasometern im stöchiometrischen Mischungsverhältnis (automatische Kontrolle) an. Der Kompressor hat je nach Bauart 6 bis 7 in 2 Reihen liegende Druckstufen, welche das Mischgas auf maximal 1000 at<sup>2</sup> bringen. Die eigentliche Syntheseeinrichtung besteht in vorliegendem Falle aus 5 Katalyseröhren und 2 Kontrolltafeln. Die „Heiztafel“ trägt Pyrometer und selbsttätige Heizungsregler zur automatischen Einstellung der Reaktionstemperatur; auf der „Abfülltafel“ sind die verschiedenen Manometer und die Hähne vereinigt, welche die Gaszuführung und die Entnahme des gebildeten flüssigen Ammoniaks zu regulieren gestatten. Das 1. Rohr der Katalyseeinrichtung dient als „Reinigungsrohr“. Es hat den Zweck, aus Elektrowasserstoff O<sub>2</sub>- bzw. aus Wasserstoff der Verflüssigungsverfahren CO-Reste katalytisch zu entfernen. Das gebildete CH<sub>4</sub> bleibt im Gas, das Wasser wird dagegen bei der folgenden Kühlung durch einen Abscheider entfernt. Das Mischgas gelangt weiter in das nächste Syntheserohr; es wird nach dem Verlassen desselben gekühlt und vom verflüssigten Ammoniak in einem Abscheider befreit. Das Abgas durchströmt in gleicher Weise die folgenden Röhren; die relativ kleine Menge Restgas, die schließlich übrigbleibt, wird in einer Umlaufpumpe aufs neue bis 1000 at

komprimiert und im Sinne des Schemas in den Kreislauf zurückgeleitet. Das aus den 4 Abscheidern abgefüllte wasserfreie Ammoniak gelangt über Waagen in die Lagerbehälter. Die neueren Katalyseröhren bestehen aus gewöhnlichem Stahl. Die elektrische Beheizung dient im wesentlichen nur der Einleitung der Reaktion. Durch Isoliermäntel und andere Maßnahmen

<sup>1</sup> Vgl. jedoch die späteren Ausführungen!

<sup>2</sup> Über 900 at als Arbeitsdruck s. unten.

hat sich erreichen lassen, daß die drucktragende Stahlwand trotz der hohen Innentemperaturen nur 60 bis 70° warm wird. Die Korrosion durch Wasserstoff oder Ammoniak wird dadurch mit Sicherheit verhütet. Die Kontaktmasse befindet sich in einem besonderen Behälter (Patrone), der so mit dem Deckel des Syntheserohrs verbunden ist, daß man den verbrauchten Katalysator in weniger als einer Stunde auswechseln kann; durch eine mittels Druckwasserwinde betätigte Verschlusseinrichtung wird vollkommene Abdichtung gewährleistet. Die kleineren Fabrikationseinheiten haben entweder kleinere Syntheseröhren oder eine geringere Anzahl großer Röhren (Heiz- und Abfülltafel einfacher, aber höhere Leistung der Umlaufpumpe). Unterhalb einer Leistung von 10 t genügt es, die Einheiten unter Vereinfachung von Wärmeschutz und Heizung mit Röhren aus *BTG*-Metall<sup>1</sup> der *Soc. de Commentry-Fourchambault et Decazeville* auszurüsten, das bei 600° Drucken von 1000 at widersteht.

Einige Einzelheiten eines siebenstufigen Hyperkompressors<sup>2</sup>, System *Gebr. Sulzer AG*. (Fig. 60), entnehme ich (*Waeser*) der zur 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, herausgegebenen und mir zur Verfügung gestellten Sondernummer der *Revue Sulzer*<sup>3</sup>. Die genannte Firma widmet sich dem Bau derartiger Hyperkompressoren seit etwa 1927. Das auf 1000 at verdichtete Gas ist einerseits so dicht und andererseits in bezug auf seine Korrosionswirkungen derart verändert, daß Sonderkonstruktionen notwendig werden. Ein Hauptmerkmal des *Sulzerschen* Hyperkompressors ist die senkrechte Anordnung der durch hydraulisches Gestänge angetriebenen Zylinder der 6. und 7. Druckstufe (Hyperstufen), die in konstruktiver und betriebstechnischer Hinsicht eigentlich als selbständige Maschinenteile anzusprechen sind. Die Fig. 60 zeigt einen Schnitt durch die 5. und 4. Druckstufe sowie den Ölzylinder der Stufen 6 und 7 eines für die *Claude*-Anlage der *Comp. des Mines de Béthune* gelieferten Hyperkompressors mit 4000 bis 4500 cbm/h effektiver Ansaugmenge und einem Enddruck von 1000 bis 1100 at. Der Antrieb erfolgt durch auf die Kurbelwelle montierte Schwungrad-Drehstrommotoren, die bei der normalen Drehzahl von 122/Min. rd. 2000 PS<sub>e</sub> Dauerleistung aufweisen. Die Maschine ist zweikurbelig. Die Kurbelwelle ist in zwei Gabelrahmen vierfach gelagert. Die Hyperzylinder bestehen aus besonders zähem SM-Stahl und weisen typische Pilzform auf. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Die Leistungsversuche ergaben, daß 1000 at anstandslos erreicht werden, daß der Kompressor je Stunde 4534 cbm Mischgas (15°, 760 mm Q.-S.) fördert, und daß sein an der Welle gemessener Netto-Kraftbedarf 2056 PS<sub>e</sub> ist<sup>4</sup>. Statt nicht mehr als 5 Proz. Kompressorstillstand während 3000 Normalbetriebsstunden, die gefordert waren, machen die Stillstände bei Dauerbelastung weniger als 1 Proz. aus.

Das Katalyserohr<sup>5</sup> (Fig. 61) ist sehr einfach gebaut. Es enthält in einem drucktragenden Zylinder die Patrone mit Kontaktmasse *C*, die in der Pfeilrichtung von den Gasen durchströmt wird (der Gasaustritt *S* liegt unten).

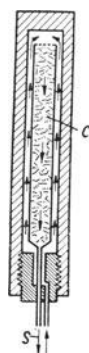


Fig. 61.  
Syntheserohr  
nach *Claude*.

<sup>1</sup> In seinem Vortrag im *Hofmann*house in Berlin, 3. März 1930, hat *Claude* die Vorzüge der Chrom-Nickel-Wolfram-Legierungen besonders hervorgehoben; *Z. angew. Chem.* 1930, S. 421.

<sup>2</sup> Vgl. Fig. 21.

<sup>3</sup> Nr. 2 B, S. 1—5; vgl. auch Abschnitt III 3i.

<sup>4</sup> Förderleistung rd. 12 Proz., Kraftbedarf etwa 2,5 Proz. günstiger, als garantiert war!

<sup>5</sup> Vgl. *Hackspill*, *L'Azote*, Paris 1922, S. 127 ff.; *Pascal*, *Synthèses et Catalyses Industrielles*, Paris 1925 (1. Aufl.), S. 62 ff.

Die Syntheseröhren einer 5-t-Einheit haben 1,5 (s. unten) m Nutzlänge und 10 cm Innen- bzw. 24 cm Außendurchmesser. Das Innenrohr ist nach dem Mantel zu mit einer nach oben dünner werdenden Isolierschicht bedeckt, welche die Abstrahlung der Reaktionswärme stark abschwächt. Die mit Außentemperatur eintretenden Frischgase bilden einen weiteren wirksamen Schutz. Das Außenrohr ist nach einem im Bull. Soc. belge Ing. et Ind. vom Jahre 1924<sup>1</sup> abgedruckten Vortrag von *Claude* am oberen Ende verstärkt. Die Zusammensetzung der Baustoffe finden wir für die erwähnte Speziallegierung zu etwa 60 Proz. Ni, 34 Proz. Cr, 6 Proz. W und 0,4 Proz. C bzw. für den Stahl zu 0,098 Proz. C, 0,93 Proz. Mn, 0,09 Proz. S und 0,018 Proz. Si angegeben. Die Kontaktmasse wird gewonnen, indem Eisen im Tiegel bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zu (magnetischem)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eingeschmolzen wird, nachdem etwa 1 Proz. Kalk oder Magnesia zugesetzt ist. Die Schmelze wird durch Eingießen in Wasser granuliert und dann abgeseibt; der im Kontaktrohr selbst reduzierte Katalysator hat 2 bis 4 mm Korngröße. Das elektrische Anheizen erfolgt durch Nichromwiderstandsdrähte, welche das Syntheserohr außen umgeben. Die hinter jedem Rohr liegenden wassergekühlten Schlangen und die Abscheider für das flüssige Ammoniak bieten konstruktiv nichts Besonderes.

Nach *Claude* hat der Katalysator eine Lebensdauer von nur 200 bis 300 Stunden<sup>2</sup>. Dieser Umstand überrascht bei der starken Temperaturbeanspruchung der Kontaktmassen und bei den Betriebsverhältnissen nicht, muß aber nach unseren heutigen Anschauungen und trotz der Leichtigkeit, mit der sich die Katalysatorkartuschen auswechseln lassen, immerhin als Nachteil bezeichnet werden. Die Raumgeschwindigkeit errechnet sich aus der Angabe von *Pascal*<sup>3</sup>, daß über 1 l Katalysator stündlich 100 cbm Frischgas zu 40 Proz. umgesetzt werden (= 25 Proz.  $\text{NH}_3$  im Abgas = 6 kg  $\text{NH}_3$  je kg Kontaktmasse/Stunde), zu rd. 80000, und *Schönfelder*<sup>4</sup> knüpft daran die Bemerkung, daß diese Ziffer etwa fünfmal so hoch wie die entsprechende des *Haber-Bosch*-Verfahrens (s. auch oben). Es ist sehr begreiflich, daß die Lösung des Problems, die auf kleinstem Raum freiwerdende Reaktionswärme aus der Apparatur abzuführen, große Schwierigkeiten gemacht hat. Da immer wieder Vorschläge ähnlicher Art auftauchen, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Außenkühlung der drucktragenden Wand durch Wasser od. dgl. unmöglich ist, weil die starke Differenz der Wärmespannungen zur Abspaltung der Außenschichten führt. *Claude*<sup>5</sup> hat berechnet, daß die Reaktionswärme im *Haber-Bosch*-Verfahren<sup>6</sup> das Gas nur auf 100 bis 150° erwärmen kann, so daß sorgfältigster Wärmeaustausch sehr am Platze ist. Die im *Claude*-Kontaktrohr entbundene Energie kann aber bei 1000 at in gewissen Fällen 70000 Calorien je Liter Gas und Stunde erreichen (gegenüber höchstens 30000 bei Elektrostahlöfen). Dadurch, daß *Claude* die umzusetzenden Gase mit Außentemperatur zuführt und die Raumgeschwindigkeit der Aktivität seines Katalysators anpaßt, drückt er bei der oben geschilderten Bauart seines Syntheserohrs die Reaktionstemperatur auf 500 bis 550° herab. Mit dieser Temperatur treten die ammoniakhaltigen Gase aus und werden dann nach Vernichtung ihrer fühlbaren Wärme durch indirekte Wasserkühlung tunlichst völlig vom Ammoniak befreit. Eine quantitative Entfernung von  $\text{NH}_3$  ist auf diese Weise allerdings unmöglich. Die

<sup>1</sup> Bd. 5, Nr. 1.

<sup>2</sup> C. R. Acad. Sci., Paris **174** (1922), 682.

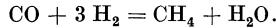
<sup>3</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 65.

<sup>4</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1925, S. 412.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 1930, S. 422.

<sup>6</sup> 200 bis 250 at und 10 bis 12 Proz. Gasumsatz angenommen.

Dampftension des flüssigen Ammoniaks beträgt, wenn wir 20° als Bezugstemperatur wählen, nach *Pascal*<sup>1</sup> 8,4 at, so daß in dem unter 1000 at Druck stehenden Abgas nur 0,84 Proz. NH<sub>3</sub> unverdichtet zurückbleiben müßten. Es ist jedoch bekannt und von *Larson-Black*<sup>2</sup> auch ziffernmäßig belegt, daß die beobachteten Werte entgegen der Theorie höher liegen und im Mittel 3 Proz. betragen<sup>3</sup> dürften. Für die rechnerische Nachprüfung des Arbeitsganges der *Claude*-Synthese ist ferner von Bedeutung, daß *Claude* bei seiner Methode der Verflüssigung von Kokereigas oder Wassergas mindestens um 1 Proz. CO im Gase belassen muß<sup>4</sup>. Unter Bindung von Wasserstoff wird dieses Kohlenoxyd im „Reinigungsrohr“ der Syntheseanlage über einem Vorkontakt bei etwa 350° nach *Sabatier* in CH<sub>4</sub> umgewandelt:



Nach der älteren Literatur benutzt *Claude* verbrauchten Betriebskontakt als Katalysator; ich (*Waeser*) möchte jedoch glauben, daß auch er inzwischen zur allgemein bekannten Anwendung von (Kupfer-)Nickel<sup>5</sup> übergegangen sein dürfte. Neben CH<sub>4</sub> bildet sich übrigens bei der CO-Hydrierung auch Methanol<sup>6</sup>, das mit dem kondensierten Wasser (Gehalt bis 25 Proz.) abgeführt wird. Unter Berücksichtigung der im Synthesegas enthaltenen Reste von CO und NH<sub>3</sub> ergibt sich, wenn wir uns streng an das einem 40proz. Umsatz entsprechende Gasgleichgewicht halten, folgendes Bild (Volumenteile):

Frischgas	Gas hinter dem Abscheider des Reinigungsrohrs	Gas hinter den Abscheidern der eigentlichen Syntheseröhre			
		I	II	III	IV
247,5 N <sub>2</sub>	247,5 N <sub>2</sub>	148,5 N <sub>2</sub>	90,6 N <sub>2</sub>	55,9 N <sub>2</sub>	35,0 N <sub>2</sub>
742,5 H <sub>2</sub>	712,5 H <sub>2</sub>	427,5 H <sub>2</sub>	261,0 H <sub>2</sub>	161,1 H <sub>2</sub>	90,0 H <sub>2</sub>
10,0 CO	10,0 CH <sub>4</sub>	10,0 CH <sub>4</sub>	10,0 CH <sub>4</sub>	10,0 CH <sub>4</sub>	10,0 CH <sub>4</sub>
		3,0 NH <sub>3</sub>	3,0 NH <sub>3</sub>	3,0 NH <sub>3</sub>	3,0 NH <sub>3</sub>
1000,0	970,0	589,0	364,6	230,0	138,0

Es ist praktisch unerlässlich, das Abgas des letzten Rohres durch Schwefelsäure<sup>7</sup> oder Wasser<sup>8</sup> von seinem NH<sub>3</sub>-Gehalt zu befreien. Das am meisten belastete Rohr I wird daher mit technisch ammoniakfreiem oder ammoniakarmem Rohgas arbeiten. Nach einer gewissen Zeit muß das Abgas dem Kreislauf völlig entzogen werden, weil das sich allzu beträchtlich anreichernde Methan sonst zu Betriebsschwierigkeiten Veranlassung gibt. Wenn Apparaturen der Kokereigaszerlegung zur Verfügung stehen, wird es am bequemsten sein, die Ammoniak- und CH<sub>4</sub>-Beseitigung in diesen vorzunehmen, d. h. in Abweichung vom Schema der Fig. 59 so zu arbeiten, wie es den von *Müller*<sup>9</sup> und *Rötger*<sup>10</sup> veröffentlichten Schaubildern entspricht. Unsere Aufstellung lehrt, daß nach Absorption des Ammoniaks theoretisch 13,5 Proz. des Ausgangsgases<sup>11</sup> als Rest übrigbleiben und in den Betrieb zurückkehren; der dem Druck (1000 at) dieses Gasrestes entsprechende, allerdings nicht erhebliche Energieinhalt wird in den meisten Fällen durch Entspannung ganz oder teilweise vernichtet.

<sup>1</sup> A. a. O. S. 70.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 1018.

<sup>3</sup> Nach *Hilditch*, *Catalytic Processes etc.*, New York 1929, S. 112, 2 bis 3 Proz.; deutsche Ausgabe von *Naujoks*, Leipzig 1932.

<sup>4</sup> Z. angew. Chem. 1930, S. 420 und Abschnitt III 2.

<sup>5</sup> Vgl. Abschnitt III 3a.

<sup>6</sup> C. R. Acad. Sci., Paris **182**, 879.

<sup>7</sup> *Pascal*, a. a. O. S. 71; *Hilditch*, *Catalytic Processes in Applied Chemistry*, New York 1929, S. 112.

<sup>8</sup> *Maugé*, *Les Industries de l'Azote*, Paris 1929, S. 148.

<sup>9</sup> *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 404.

<sup>10</sup> *Honcamp's Handbuch der Ernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 448.

<sup>11</sup> Nach *Pascal* und *Rötger* 20 Proz., nach *Maugé* 15 Proz., nach *Ernst* (*Fixation of Atmospheric Nitrogen*, London-New York 1928, S. 86) 12,5 Proz.

*Maugé*<sup>1</sup> gibt einen gedrängten Überblick über neuere Bauformen *Claude*-scher Syntheseröhren. *Matignon*<sup>2</sup> verbreitet sich besonders eingehend über die Vorteile des *Claude*-Systems. Er nennt als Arbeitsdruck 900 at<sup>3</sup> und schreibt, daß die größten von 4 Syntheseröhren (30-t-Einheit) heute bei 3,5 m Höhe 70 cm Außendurchmesser haben (für 60 t = 1 m Durchm., für 100 t = 1,2 m Durchm.). *Matignon* vergleicht eine Apparatur für 900 mit einer solchen für 200 at. Er findet, daß erstere auf 100 kg NH<sub>3</sub> einen Mehrverbrauch an Kompressionsarbeit in Höhe von 23,6 kWh hat. Nimmt man an, daß sich 85 Proz. des Gasgemisches zu NH<sub>3</sub> vereinigen lassen, dann erspart man nach ihm beim *Claude*-Prozeß 16,25 kWh/100 kg NH<sub>3</sub> an der Umlaufpumpe. Man gewinnt ferner 30000 Kältecalorien/100 kg NH<sub>3</sub>, was 11,7 kWh entspricht; die Druckwasserförderung zwecks Lösen des Ammoniakgases erübrigt sich (= 2,95 kWh/100 kg NH<sub>3</sub>; durch Wegfall der Ammoniakwasserabtreibung oder -konzentrierung errechnet *Matignon* schließlich einen geringeren Brennstoffverbrauch (= 11,5 kWh/100 kg NH<sub>3</sub>). Alles in allem schließt diese Gegenüberstellung also mit [(16,25 + 11,7 + 2,95 + 11,5) - 23,6] = 18,8 kWh zugunsten der *Claudeschen* Methode ab. *Matignon* erläutert weiter den Begriff „coefficient d'utilisation pratique“ oder Betriebskoeffizient. Bezeichnet  $P_m$  die theoretische Maximalproduktion einer regelmäßig arbeitenden Anlage während 24 Stunden und  $P_e$  ihre bei 10tägigem Dauergang wirklich erzielte Leistung, dann ist der Betriebskoeffizient  $\frac{P_e}{100 P_m}$ . In einer nordfranzösischen, 2 Jahre im Dauerbetrieb befindlichen *Claude*-Anlage mit Kokereigasverflüssigung hat *Matignon* diesen Koeffizienten zu insgesamt 92 Proz. ermittelt. Als wesentlicher Vorteil wird für das *Claude*-Verfahren weiterhin die Verkleinerung des Umfanges und der Baukosten der Syntheseapparaturen in Anspruch genommen. Man verweist darauf, daß ein für 20 Tagestonnen NH<sub>3</sub> bestimmtes Katalysatorrohr nach *Haber-Bosch* 74,5 t wiege, während die 4 Röhren einer *Claude*-Einheit gleicher Leistung nur je 11,5 t schwer seien<sup>4</sup>. Die Gegner des Verfahrens machen insbesondere die wirtschaftlichen Nachteile, welche sich infolge der häufigen Auswechslung der Kontaktmasse ergeben, den Materialverschleiß und den durch die CO-Hydrierung bewirkten Wasserstoffverlust geltend. An der Betriebssicherheit der Anlagen ist im übrigen nicht zu zweifeln. *West*<sup>5</sup> erwähnt als bemerkenswert, daß eine völlig kalt anfahrende *Claude*-Apparatur bereits nach 4 bis 5 Stunden Ammoniak liefere, während das bei einer Einrichtung nach *Haber-Bosch* erst nach 3 Tagen der Fall sei. *Hilditch*<sup>6</sup> faßt (1929) sein Gesamturteil wie folgt zusammen: „In spite of the advantages claimed for the system, however, it does not appear up to the present to have come into such general use as those operating at lower pressures.“

<sup>1</sup> A. a. O. S. 149—152.

<sup>2</sup> Chim. et Ind. **20** (1928), 365.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Hilditch*, Catalytic Processes etc., New York 1929, S. 110.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. 1921, S. 1182.

<sup>5</sup> J. Soc. chem. Ind. 1921, R. 420.

<sup>6</sup> Catalytic Processes in Applied Chemistry, New York 1929, S. 112.

Gestützt auf Zahlen von *Patart*<sup>1</sup> hat *Schönfelder*<sup>2</sup> den Versuch unternommen, die Gesteungskosten des  $\text{NH}_3$  nach *Haber-Bosch* und nach *Claude* miteinander zu vergleichen. Er kommt zu dem zunächst überraschenden Ergebnis, daß, bezogen auf den Preisstand 1913/14 und auf 1 kg als Ammoniak gebundenem N, 30,6 Pfg. im ersteren 17,59 Pfg. im letzteren Fall gegenüberstehen. Die Nachprüfung zeigt, daß *Schönfelder* mehrfach Trugschlüssen unterliegt. Er bewertet beispielsweise die kWh für das *Haber-Bosch*-Verfahren zu rd. 4 Pfg., diejenige für das *Claude*-Verfahren dagegen nur zu 1,5 Pfg.; er belastet ferner den Rohstoff des ersteren mit allen Löhnen, Generalia usw., während er beim letzteren nur den Wasserstoffinhalt des verflüssigten Kokereigases zum Verkaufspreis der Koks calorie einsetzt<sup>3</sup>; schließlich scheint es uns völlig ungerechtfertigt, den Posten Katalyse einmal mit 59,21 und das andere Mal mit 20,— Mk. zu führen. Nach *Firmin*<sup>4</sup> ist 1 kg N als *Claude*- $\text{NH}_3$  (52,2 Pfg.) teurer als *Haber-Bosch*- $\text{NH}_3$  (46,8 Pfg.). Aus den bereits im vorigen Abschnitt aufgezeigten Gründen weisen derartige Kalkulationen, wenn sie allgemeingültig sein sollen, stets Fehlerquellen auf. Den Kraftverbrauch für Herstellung von Wasserstoff und Stickstoff sowie für die Synthese selbst veranschlagt *Claude*<sup>5</sup> zu unter 2,5 kWh/1 kg wasserfreiem  $\text{NH}_3$ ; er gibt an, daß die Leistung des tschechoslowakischen Werkes Ignatz (2,1 kWh) den gegenwärtigen Rekord darstellt. Von einer Überlegenheit des *Claude*-Prozesses kann, verglichen mit dem *Haber-Bosch*-Verfahren, wohl kaum die Rede sein.

#### d) Das *Casale*-Verfahren.

Über die Entstehungsgeschichte und wirtschaftliche Entwicklung ist vornehmlich im Abschnitt II 7 berichtet worden. Das *Casale*-Verfahren ist durch Verwendung von 600 bis 800 at (750 at) bei Temperaturen von etwa 500 bis 550° (600°) gekennzeichnet. Es benutzt Eisenkatalysatoren und beläßt, um die Reaktionswärme herabzudrücken, dauernd 3 bis 5 Proz.  $\text{NH}_3$  in den Kreislaufgasen. Das System ist in der letzten Zeit vielfach weiterausgestaltet worden (Injektor, Einzelrohr, Fortfall der elektrischen Heizung). Während es früher meist mit Elektrolytwasserstoff und mit durch Verbrennen von Wasserstoff in Luft erzielttem Stickstoff<sup>6</sup> arbeitete, bedient es sich neuerdings mit Vorzug des aus Kokereigas nach *Linde*<sup>7</sup> (*Bronn*) gewonnenen Wasserstoffs bzw. des *Lindeschen* Flüssigluftverfahrens<sup>6</sup>.

Von Patenten (*L. Casale, R. Leprestre, Ammonia Casale S. A., M. Casale-Sacchi*) seien genannt: DRP. 359 974, 374 773, 374 775, 479 714, 499 653, 500 222, 529 405; E. P. 176 144, 185 179, 193 789, 194 740, 197 199, 197 655, 221 956, 231 417, 233 040, 289 661, 328 139; N. P. 37 369/70, 42 989; A. P. 1 408 987, 1 478 549/50, 1 790 853; F. P. 495 725, 527 818, 534 721, 541 741, 570 996, 583 042 und Zusätze 26 666, 26 712; Oe. P. 98 959, 98 971, 113 981; Schwz. P. 96 869, 97 054, 99 325, 99 954, 104 563; Schwed. P. 53 523, 54 706; 56 272, 60 767; Kan. P. 230 616; Holl. P. 14 679, 15 031; Aust. P. 18 527/24; Russ. P. 9791. Die Katalysatoren betreffen DRP. 487 306; F. P. 553 934, 570 967, Zusatz 28 289; Schwz. P. 99 325; E. P. 197 199, 218 237; A. P. 1 408 987, 1 502 336; Oe. P. 97 665, 99 920, 105 035, (121 245);

<sup>1</sup> Mém. C. R. Trav. Soc. Ing. civ. France 1922, S. 234.

<sup>2</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1925, S. 397ff.

<sup>3</sup> 1 cbm Wasserstoff errechnet sich danach zu 0,7 Pfg., während man im allgemeinen bereits für 1 cbm Kokereigas mit rd. 50 Proz.  $\text{H}_2$  1,2 Pfg. veranschlagt.

<sup>4</sup> Ind. chim. 1925, S. 255, 446.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 1930, S. 423.

<sup>6</sup> Vgl. Abschnitt III 2.

<sup>7</sup> Vgl. Abschnitt II 2g und III 2:

N. P. 39516; Schwed. P. 57337; Kan. P. 265074. Ausführlichere Arbeiten über den *Casale*-Prozeß rühren namentlich von *Miolati*<sup>1</sup> und *Pallemerts*<sup>2</sup> her.

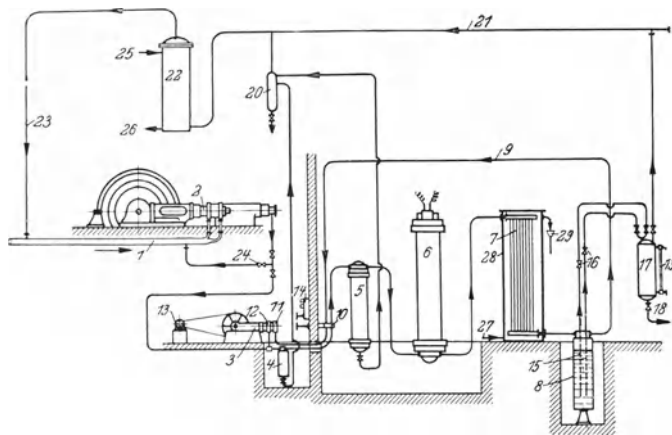


Fig. 62. Schema des *Casale*-Verfahrens.

9 Gasrücklauf, 10 Umgangdruckregler [„By-pass“], 11 Saugventil, 12 Stoßventil, 13 Motor, 14 Schalttafel, 15 Abfluß für flüssigen  $\text{NH}_3$ , 16 Entspannungshähne, 17 Niederdruckbehälter, 18 Abfluß für flüssigen  $\text{NH}_3$ , 19 Flüssigkeitsstandrohr, 20 Ölabscheider für Abblasegas, 21 Abgasleitung, 22 Absorptionsturm, 23 Verbindungsleitung mit dem Saugrohr 1, 24 Gasentspannungshahn, 25 Wasserzufluß, 26 Abfluß für Ammoniakwasser, 27 Kühlwasser-eintritt, 28 Behälter für den Rohrbündelkühler 7, 29 Kühlwasseraustritt). Der Katalyseapparat 6 besteht nach dem schematischen Schnitt Fig. 63 aus einer Reihe konzentrischer, oben und unten durch Deckel verschlossener Röhren. In der innersten (3) ist ein Heizwiderstand so angeordnet, daß er die Wandungen nicht berührt. Die nach außen isolierte Kontaktkammer 4 hat ringförmigen Querschnitt. Der Zwischenraum zwischen dieser Kammer und dem drucktragenden Zylinder ist durch eine gerippte Wandung unterteilt (es finden sich auch 3 Trennwände). Das bei 1 eintretende Frischgas strömt

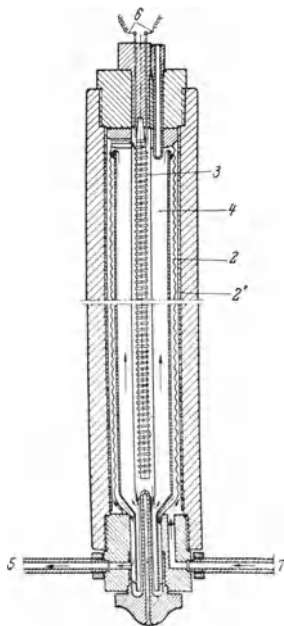


Fig. 63. Syntheserohr nach *Casale*.

<sup>1</sup> G. Chim. ind. appl. **5**, 439; Atti del I. Congr. Nat. di Chim. pur. ed appl. 1923, S. 69—70; Notiz. chim.-ind. **3**, 138; Synthetic Ammonia and the *Casale* process, Rom 1927; Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren, Rom 1929. Allgemein vgl. auch The Times Trade & Engin. Suppl. 26. Nov. 1927 und 24. Nov. 1928.

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engin. **35**, 741; Ind. Engng. Chem. **21**, 22; Ind. Chemist chem. Manufact. **5**, 481, 522; Metallbörse 1929, S. 62; vgl. Abschnitt II 5.



durch 2' und 3 in Pfeilrichtung nach 4; das dort umgesetzte Gas gelangt durch 2 nach 5, wo es den Apparat, etwa 200° warm, verläßt. Der gute Wärmeaustausch gestattet, die Temperatur der heißesten oberen Teile des drucktragenden Mantels auf ungefähr 200 bis 220° zu halten, während die Heizvorrichtung eine um einige hundert Grad höhere Temperatur als der Katalysator hat. Die Anwendung von Spezialstählen für den Bau des Hochdruckrohrs erübrigt sich; letzteres hat eine bemerkenswert hohe Lebensdauer. Das Syntheserohr<sup>1</sup> wird in verschiedenen Typen gebaut (2 — 3,5 — 8 bis 16 — 20 — 30 t NH<sub>3</sub>/24 h), die sich prinzipiell nicht voneinander unterscheiden. Statt mit Flanschen und Schrauben rüstet man die größten Rohre mit reinen Schraubenverschlüssen aus. Das 20-t-Rohr hat 500 mm Innen- und 850 mm Außendurchmesser; seine Länge beträgt ohne Verschußteile 8,5 bzw. mit denselben 10 m; das Gewicht des Apparats ist etwa 40 t. Die Verschlüsse haben besondere Öffnungen, welche den Ersatz der Kontaktmasse auch bei nicht vollkommen abgekühltem Rohr in wenigen Stunden erlauben. Der Katalysator selbst wird aus Eisenspänen bzw. aus erschöpften Massen durch Schmelzen mit Sauerstoff unter Anwendung von aktivierenden Zuschlägen bei so hoher Temperatur hergestellt, daß *P* und *S* praktisch vollkommen ausgetrieben werden. Die Lebensdauer des Katalysators beträgt etwa 30 bis 35 Tage (oft auch bedeutend mehr). *Casale* hat von vornherein Wert darauf gelegt, einen weniger empfindlichen, billigen Katalysator zu verwenden und ihn lieber öfter auszuwechseln. Den Höchstdruck von ungefähr 850 at erreichen die Kompressoren in 6 Stufen (3 — 9 — 27 — 90 — 270 — 850 at); bei einem Kraftverbrauch von 1500 PS haben sie eine Stundenleistung von 3200 cbm.

*Casale* beläßt den Synthesegasen einen Teil — etwa 3 bis 5 Proz. — ihres Ammoniakgehalts<sup>2</sup>, um auf diese Weise die Wärmetönung der katalytischen Reaktion zu korrigieren. Hat das Gasgemisch 5 Proz. NH<sub>3</sub>, dann verringert sich die freiwerdende Wärmemenge bei 400° um 1/7 bzw. bei 600° um gut 9/10. Die mittlere spezifische Wärme der Rohgasmischung steigt, wenn in derselben NH<sub>3</sub> vorliegt; gleichzeitig werden Aktivität und Lebensdauer des Katalysators günstig beeinflußt. Die Verwandtschaft mit der Arbeitsweise von *Claude* ist nicht so groß, wie es auf den ersten Blick scheint. Die Dampfdruckverhältnisse des verflüssigten Ammoniaks ermöglichen es *Claude* nicht, sein Ziel zu erreichen und das Ammoniak hinter jedem Syntheserohr restlos abzuschneiden. Er behält also gezwungenermaßen 2 bis 3 Proz. NH<sub>3</sub> im Gas zurück; es ist jedoch leicht einzusehen, daß gerade das erste eigentliche Kontaktrohr, auf das der Löwenanteil der Ammoniakproduktion entfällt, mit praktisch ammoniakfreiem oder sehr ammoniakarmem Gas arbeiten wird. *Casale* selbst hielt es für vorteilhafter, die Reaktionswärme bis zu einem gewissen Teil zu vernichten und dafür Zusatzenergie durch eine elektrische Heizung zuzuführen, um die Synthese in allen Phasen vollkommen beherrschen zu können. Außerdem hat *Casale* einen Umgedruckregler („By-

<sup>1</sup> Vgl. Fig. 19.

<sup>2</sup> Etwa 20 Proz. des Gasgemisches werden in NH<sub>3</sub> umgewandelt.

pass“, Ziffer 10 des Schemas Fig. 62) vorgesehen, der den Zweck hat, die durch die Umlaufpumpe (3) in Bewegung gehaltene Gasmenge den Wärmeverhältnissen im Syntheseröhr (6) anzupassen. *Casale* rühmt seinem System im Vergleich zu Niederdruckverfahren Verringerung des Raumbedarfs, des Gewichts und der Kosten der Apparatur nach. Je kg  $\text{NH}_3$  sind an kWh nötig:

Tagesleistung der Anlage in t $\text{NH}_3$	3,5	8	16	20
Kompression . . . . .	1,42	1,22	1,15	1,14
Umlaufpumpe . . . . .	0,10	0,08	0,07	0,06
Synthese . . . . .	0,42	0,27	0,20	0,18
Insgesamt	1,94	1,57	1,42	1,38

Die Bestrebungen, die Umlaufpumpe durch einen Injektor zu ersetzen, haben zu einem durchschlagenden Erfolg geführt. Ihre Anwendung beruht im Prinzip auf Ausnutzung eines Druckgefälles von 50 at<sup>1</sup>, das genügt, um die Frischgase in den Kreislauf einzusaugen. Mit der Anwendung des Injektors ist ein allerdings sehr geringer Mehrverbrauch an Energie verbunden<sup>2</sup>. Die Vorteile sind demgegenüber jedoch sehr erheblich und hauptsächlich<sup>3</sup> in einer Verminderung der Anlage- bzw. Betriebskosten zu erblicken. Der Raumbedarf wird geringer, man erspart einen Montagekran sowie Pumpenfundamente, man hat mangels bewegter Teile mit viel geringeren Bedienungs-, Unterhaltungs- bzw. Reparaturkosten zu rechnen, man vermeidet Gasverluste, und man ist in der Lage, die Entölung der Gase erheblich zu verbilligen. Die Umlaufpumpe oder der an ihre Stelle tretende Injektor hat in der Zeiteinheit das 4fache derjenigen Gasmenge in Bewegung zu setzen, welche der Hochdruckkompressor zu verarbeiten hat. Da der Injektor selbstverständlich nicht geschmiert werden braucht, spart man nicht nur direkt an Kosten, sondern es genügt auch, die Entölung auf die vom Kompressor kommenden Gase zu beschränken. Das für mehrere Syntheseeinheiten bestimmte Gas kann in diesem Fall in einer zentralen Apparatur entölt und dann so weitgehend vorgereinigt werden, daß die Lebensdauer der Kontaktmassen sehr beträchtlich vergrößert und die Leistungsfähigkeit der Gesamtanlage fast verdoppelt wird. *Pallemaerts*<sup>4</sup> erwähnt, daß die 7 Einheiten der Ostender *Casale*-Anlage zunächst mit Umlaufpumpen ausgestattet waren, aber später auf Injektorbetrieb umgestellt sind. — Er spricht sich weiterhin günstig über die in der Versuchsanlage Terni (*Società Italiana Ricerche Industriali*; *SIRI*) im Anschluß an den Bau des Injektors verwirklichte Zusammenziehung von Syntheseröhr, Kühler und Hochdruckammoniaksammler in einem Apparat aus (Platzbedarf der zwei 5-t-Einheiten  $3,7 \times 9,1$  m). Ein solches Einzelrohr<sup>5</sup> ist nach Fig. 64 ohne weiteres verständlich (1 Stahldruckrohr; 2/3 Deckel;

<sup>1</sup> *Pallemaerts*, Ind. Engin. Chem. 1929, S. 27; nach Privatmitteilungen sind nur 40 at nötig.

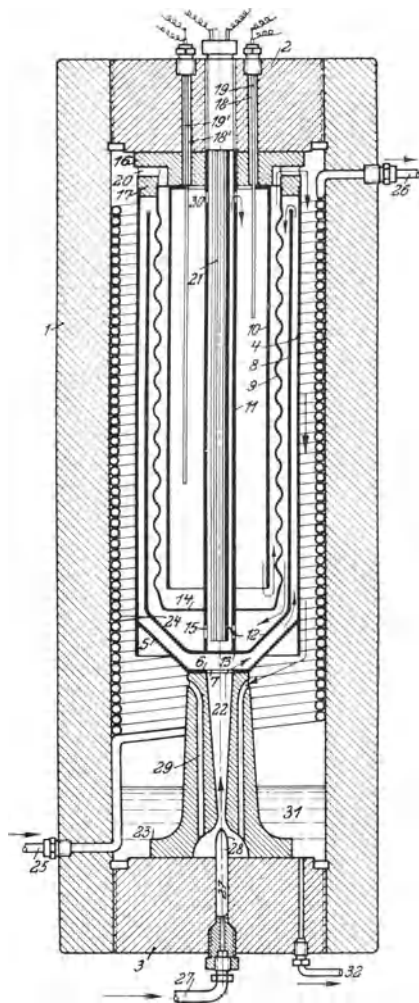
<sup>2</sup> Die Ammoniaksynthese und das *Casale*-Verfahren, Rom 1929, S. 34.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 28.

<sup>5</sup> Z. B.: E. P. 328139 (1929) von *M. Casale-Sacchi*.

4 konzentrisches Innenrohr mit kegelförmigem Verschußteil 5/6 und Öffnung 7; konzentrisches, wärmeisoliertes Innenrohr 8, oben offen, unten durch 12/13 isoliert-verschlossen und dort mit 11 verschweißt; konzentrisches Innenrohr 9 durch 14 verschlossen; 10 konzentrisches, isoliertes Innenrohr; konzentrisches Innenrohr 11 mit Öffnungen 15, welche eine Verbindung mit Raum 12/14 ermöglichen; Block 16 mit Ringverschluß 17 für Raum 4/9 sowie für 10/11 und Öffnungen 18/18' für die Thermoelemente 19/19' bzw. Öffnungen 20 zur Herstellung eines Übergangs von Raum 1/4 nach 9/10; 21 Heizvorrichtung; von Teil 23 gebildeter Diffusionskonus 22; 24/25/26 Kühlschlange; 27 Gaseintritt; 28 bewegliche Injektordüse; 29 Saugleitungen; 30 Öffnungen; 31 Sammler für flüssiges Ammoniak mit Abfluß 32). Beim Einzelrohrsystem wird die Kühlung der katalysierten Gase im Apparat selbst vorgenommen. Das flüssige Ammoniak sammelt sich in einem besonderen Teil, aus dem es periodisch abgezogen wird. Der miteingebaute Injektor besorgt den Kreislauf der Gase. Die Vorteile<sup>1</sup> des Einzelrohrs liegen in geringerem Anschaffungspreis und Platzbedarf sowie in billigerem Betrieb. Der Umlauf der Gase wird praktisch fast ausschließlich durch die Änderungen ihrer Dichten bewirkt, welche hinwiederum Folgen der sich abspielenden Reaktion und der Temperaturverschiedenheiten sind. Beim gewöhnlichen Kreislauf muß der Kompressor auf 790 at drücken, wenn in der Apparatur 750 at aufrechterhalten werden sollen, beim Einzelrohr ist die notwendige Differenz viel kleiner, so daß man an Energie spart. — Während *Casale*, wie erwähnt, an der Mitbenutzung der elektrischen Dauerheizung festhielt, ist die *Ammonia Casale S. A.* neuerdings dazu übergegangen, ohne Heizung zu arbeiten. Sie hat zu diesem Zweck einzelne Innenteile des Syntheserohrs verbessert und bedient sich des Heizwiderstandes nur bei Inbetriebnahme des Apparats. Der Energiegewinn<sup>1</sup> wird zu 0,2 bis bis 0,25 kWh/1 kg NH<sub>3</sub> angegeben.

Fig. 64. *Casale*-Einzelrohr.<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

Die Kalkulationsgrundlagen sind naturgemäß ähnlich wie beim *Claude*-Prozeß. *Pallemarts*<sup>1</sup> veranschlagt den Kompressorkraftverbrauch für 1 cbm Wasserstoff zu 0,246 kWh und für 1 cbm Stickstoff zu 0,2 kWh; das sind zusammen etwa 0,68 kWh/1 kg NH<sub>3</sub>, so daß man einschließlich Pumpenarbeit usw. mit vielleicht 1,5 kWh/1 kg NH<sub>3</sub> rechnen kann. Die *Casale*-Einheit für 20 t NH<sub>3</sub>/Tag beansprucht ferner 1,38 kWh/1 kg NH<sub>3</sub> für Kompression, Gasumlauf und Synthese. Dadurch, daß die Kokereigasverflüssiger Gas von etwa 10 atü liefern, spart man (*Pallemarts*)<sup>1</sup> etwa 0,46 kWh und durch Wegfall der elektrischen Heizung (s. oben) ungefähr 0,23 kWh, so daß der Arbeitsverbrauch in den modernsten Anlagen 2,19 kWh je kg flüssigen bzw. 2,12 kWh je kg gasförmigen Ammoniaks entspricht.

### e) Das *Fausser*-Verfahren.

Über dieses zuerst in Italien<sup>2</sup> entwickelte Verfahren liegen nur wenige authentische Veröffentlichungen<sup>3</sup> vor, so daß wir uns hier im wesentlichen auf (zahlreiche) Privatmitteilungen und Daten der Buchliteratur<sup>4</sup> stützen müssen. Die Arbeitsbedingungen — 200 bis 250 at und 550° — ähneln denen des *Haber-Bosch*-Verfahrens. Der (billige) Katalysator wird aus Eisenoxyd unter Zusatz von Aktivatoren (4 bis 5 Proz.) hergestellt. Die Abscheidung des Ammoniaks aus den Synthesegasen — nach *Ernst* sollen sie nur 4proz. gewesen sein<sup>5</sup> — geschieht unter künstlicher Kühlung, um alles Ammoniak oder wenigstens einen Teil desselben in flüssiger Form erhalten zu können. Einen sehr guten Überblick über die Entwicklung des *Fausser*-Verfahrens und der danach arbeitenden Fabriken gibt der umfangreiche *Montecatini*-Geschäftsbericht 1930<sup>6</sup>, der uns im übrigen in einigen Sätzen gegen den Gedanken der internationalen Exportverständigung zu polemisieren scheint.

*Fausser* hat sich verschiedentlich in nicht im Druck erschienenen Beiträgen über die Grundgedanken seiner Verfahren ausgelassen. Zunächst berechnet er die Kompressionsarbeit für verschiedene Drucke. Beträgt der Leistungsfaktor des Kompressors 70 Proz. und der des Motors 92 Proz., dann ergibt sich nachstehender PSh-Verbrauch je t NH<sub>3</sub>-Produktion:

Druck	PSh
100	990
200	1140
1000	1580

Er verbreitet sich weiter über die Abgase des Syntheserohrs. Die Dampftension von flüssigem NH<sub>3</sub> beträgt:

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 24, 26, 28.

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 7.

<sup>3</sup> Z. B.: DRP. 392408, F. P. 552057, Schwz. P. 102751, E. P. 240436 (*Montecatini*) und G. Chim. ind. appl. 5, 171, 439; 6, 471; 13, 361; Atti III. Congr. Naz. Chim. Pura Appl. Firenze usw. 1929, S. 263.

<sup>4</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 405—407; *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York 1928, S. 87; *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris-Lüttich 1929, S. 161—163; *Hilditch*, Catalytic Processes in applied Chemistry, New York 1929, S. 109 (deutsch von *Naujoks*, Leipzig 1932); *Honcamp*s Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 451.

<sup>5</sup> Für die heutigen Anlagen unzutreffend.

<sup>6</sup> Metallbörse 1931, S. 1047/48 und besonders S. 1071/72; vgl. ferner Chem. Ind. 1932, S. 255/256; Chem. Ztg. 1932, S. 252.

t	at	t	at	t	at
-30°	1,14	±0°	4,19	+10°	6,02
-20°	1,83			+20°	8,40
-10°	2,82			+30°	11,44

Der Versuch, die Abgase zu verflüssigen, führt theoretisch zu folgendem Ergebnis:

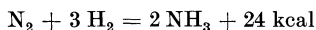
Druck	NH <sub>3</sub> -Gehalt im Gleichgewichtszustand bei 550°	NH <sub>3</sub> -Gehalt einer 80proz. Wirksamkeit des Katalysators entsprechend	Proz. der Abgase, die sich durch Kühlung auf +20° oder auf -20° verdichten lassen	
			+20°	-20°
100 at	7 Proz.	5,6 Proz.	—	67,3
200 „	12 „	9,6 „	52,0	90,4
1000 „	41 „	32,8 „	97,4	99,5

Trägt man den besonderen, von der Theorie abweichenden Partialdruckverhältnissen des flüssigen Ammoniaks durch Erhöhung der Zahlen um 1 Proz. Rechnung, dann ergibt sich für -20° (Druckverlust im Syntheseumlauf und in der Kondensation 10 at; Leistungsfaktoren wie oben):

Druck	NH <sub>3</sub> -Gehalt vor   nach der Kondensation		Differenz	Umlaufgasmenge in cbm je t NH <sub>3</sub> (760 mm)	Umlaufgasmenge in cbm beim jeweiligen Arbeitsdruck	Energiebedarf für die Umlaufpumpe in PS	Gesamtenergieverbrauch in PS
100 at	5,6	2,83	2,77	48700	187	113	1103
200 „	9,6	1,95	7,68	18460	110	26	1160
1000 „	32	1,18	31,6	5400	12,3	3	1583

*Fausser* schließt aus diesen Tabellen, daß einerseits die Herabsetzung des Druckes auf 100 at den Energiebedarf nur um 4,9 Proz. erniedrige und daher unlogisch sei; der 36,4 Proz. betragende Mehrverbrauch an Kraft für 1000 at Druck verteuere andererseits die Produktion erheblich (z. B. um 72000 Rm. im Jahr, wenn je Stunde 1 t NH<sub>3</sub> gewonnen wird und die PSh 2 Rpfg. kostet). Ein Syntheserohr (einschließlich Wärmeaustauscher, Produktion 1 t NH<sub>3</sub>/Stunde) für 200 at wiege etwa 60 t und für 1000 at ungefähr 20 t. Für die Mehrausgabe von etwa 40000 Rm. im ersteren Fall sei aber ein weitgehender Ausgleich durch die geringeren Kosten des Kompressors einschließlich seines Antriebsmotors geschaffen, denn einem solchen für 3200 cbm/Stunde (200 at) mit einem 1160 PS-Motor und einem Preise von 148000 Rm. stehe eine 1000 at-Apparatur gleicher Leistung (1580 PS-Motor) zum Preise von nicht unter 185000 Rm. gegenüber. Die starke Volumenverkleinerung in der 1000 at-Anlage sei nur auf Kosten der Lebensdauer der Kontaktmassen durchzuführen; diese betrage einige Wochen, während sie bei 200 at mehrere Monate erreiche. Wenn sich auch die Ausmessung des Katalysators rasch bewerkstelligen lasse, so dürfe doch nicht übersehen werden, daß man stets von Druck entlasten müsse, also ein Mehr an Kompressionsenergie brauche, daß die neue Kontaktmasse zunächst Wasserstoff binde und daß die Bedienungskosten notwendigerweise wüchsen. Die Wahl von etwa 200 at als Arbeitsdruck sei also in jeder Beziehung gerechtfertigt<sup>1</sup>.

*Fausser* schenkt insbesondere der Frage der Katalysatortemperatur Beachtung. Er setzt sich das Ziel, den Kontaktmassen die sich mit dem Fortschreiten der Reaktion steigenden Wärmemengen kontinuierlich zu entziehen. Die aus der Gleichung



zu 705,6 kcal folgende Wärmetönung  $Q$  je kg NH<sub>3</sub> erreicht nach *Nernst* bei 659°: 770 kcal, bei 554°: 760 kcal, bei 503°: 743 kcal und bei 466°: 740 kcal. Die Temperatursteigerung

<sup>1</sup> G. Chim. ind. app. 13, 361.

eines Katalysators während der Synthese ergibt sich zu  $\frac{2Q}{C_p(100+y)}y$ , ( $y$  = Volumenprozent  $\text{NH}_3$  im katalysierten Gas,  $Q$  = Wärmetönung und  $C_p$  = spezifischer Wärme des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches bei konstantem Druck). Nach Einsetzen der betreffenden Werte folgt für die bei  $450^\circ$  beginnende Reaktion die Höchsttemperatur  $t$

zu  $\left[450^\circ + \frac{2 \cdot 750}{1,15(100+y)}y\right]$ . Dem Gleichgewichtszustand (200 at) zwischen  $450^\circ$  und  $600^\circ$  entspricht der Ammoniakgehalt  $y$ , der gleich  $655 e^{-0,00725 t}$  ist. Aus diesen Formeln läßt sich für  $y$  9,9 ermitteln. Die Ammoniakprozentigkeit der in einem ungekühlten Kontaktraum bei 200 at Druck katalysierten Gase kann also bei  $450$  bis  $600^\circ$  Arbeitstemperatur 9,9 nicht übersteigen. *Fausser* schließt aus seinen Berechnungen auf die Notwendigkeit, dem Katalysator Wärme in dem Maße zu entziehen, wie sie entsteht; bezeichnet er mit  $t$  die Temperatur, mit  $x$  die Zeit der Berührung zwischen Kontakt und Gas, mit  $y$  den  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches und mit  $k$  eine von Druck, Temperatur sowie Art des Katalysators abhängige Konstante<sup>1</sup>, dann wird  $y = \frac{655(e^{kx} - 1)}{e^{0,00725 k t x}}$ . Dieser Ausdruck gestattet z. B., die Ammoniakgehalte für  $600^\circ$ ,  $450^\circ$  und  $600/450^\circ$  miteinander zu vergleichen. Bei  $600^\circ$  und 12,5 Sekunden Berührungsdauer Kontakt/Gas ist bereits der Wert 8 Proz.  $\text{NH}_3$  erreicht, der sich nicht mehr wesentlich ändert (bis 8,3 Proz.), wenn man auch die Berührungsdauer auf 42,5 Sekunden heraufsetzt. Bei  $450^\circ$  und 12,5 Sekunden werden erst 6,7 Proz.  $\text{NH}_3$  erzielt, aber der Umsatz steigt kontinuierlich weiter (22,5 Sekunden = 10,6 Proz.  $\text{NH}_3$ ; 33,75 Sekunden = 14 Proz.  $\text{NH}_3$ ; 42,5 Sekunden = 16 Proz.  $\text{NH}_3$ ). Läßt man die Katalyse bei  $600^\circ$  unter Ausnutzung der großen Reaktionsgeschwindigkeit beginnen und senkt die Temperatur

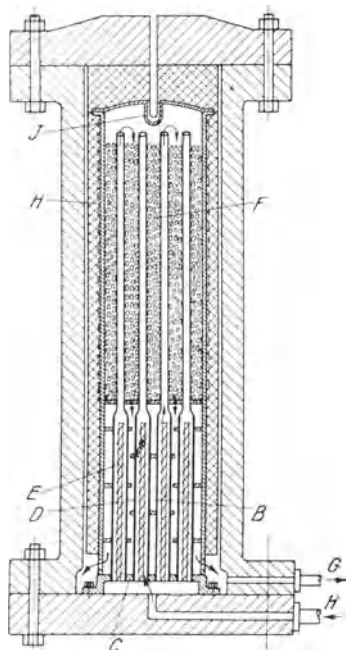


Fig. 65. Syntheserohr nach *Fausser*.

im Verlauf der Katalyse gleichmäßig auf  $450^\circ$ , dann hat man bei 12,5 Sekunden Berührungsdauer 12,9 Proz., bei 15 Sekunden 14 Proz. und bereits bei 22,5 Sekunden 16 Proz.  $\text{NH}_3$  im Abgas. Durch systematische Kühlung seiner Kontaktmasse erreicht *Fausser*, daß sich die Katalyse praktisch zwischen  $550^\circ$  und  $450^\circ$  mit einer Spitze bei etwa  $590^\circ$  abspielt, während sich das als Kühlmittel dienende Gas von ungefähr  $325^\circ$  auf  $550^\circ$  erwärmt. Der Ammoniakgehalt nimmt zwischen  $550^\circ$  und  $450^\circ$  (Gleichgewichtswerte 11,9 und 27 Proz.) wie folgt zu:

$550^\circ$ (Eintrittsgas)	$530^\circ$	$510^\circ$	$490^\circ$	$470^\circ$	$450^\circ$ (Austrittsgas)
0 Proz.	7,25 Proz.	10,3 Proz.	13,5 Proz.	16,5 Proz.	18,5 Proz.

Nach Überwindung verschiedener apparativer Schwierigkeiten ist es *Fausser* gelungen, ein betriebs sicheres Syntheserohr<sup>2</sup> zu konstruieren (Fig. 65). Das reine Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gelangt zunächst in den Wärmeaustauscher *B*. Im Boden *C* sind sich verzweigende Rohre *D* so befestigt,

<sup>1</sup>  $k$  ist für 200 at und  $600^\circ = 0,32$ , für 200 at und  $450^\circ = 0,0231$ .

<sup>2</sup> Vgl. Fig. 23.

daß sie sich nach oben frei ausdehnen können. Die Spiralen *E* bewirken eine Durchwirbelung der durch *D* strömenden Gase. Die Kontaktmasse *E* ist zwischen den Kühlrohren angeordnet, um den erwähnten Wärmeabfluß hervorzurufen. Die weitere Gasbewegung erfolgt im Sinne der Pfeile. Die katalysierten Gase verlassen die Apparatur durch *G*; *H* ist eine elektrische Heizung, die zur Einleitung der Reaktion benutzt wird; das Thermoelement *J* dient der Temperaturkontrolle im oberen Gasraum. Die nächste Fig. 66 zeigt die Gesamtanlage. Das vom Kompressor (200/250 at) kommende Gasgemisch (*A*)

wird in *B* entölt und gereinigt. Es durchströmt nacheinander das Syntheserohr *C*, den Wasserkühler *D* und den Kondensator *E*. Dieser besteht in seinem oberen Teil aus einem Wärmeaustauscher *F*, während sich darunter (*H*) das verflüssigte Ammoniak ansammelt, das größtenteils im Apparat *G* bei  $-20^{\circ}$  entsteht. Die notwendige Kälte wird dadurch erzielt, daß man einen Teil des über Hahn *J* in den Behälter *L* gelangten flüssigen Ammoniaks in *G* zum Verdampfen bringt (Hähne *M*, *P*). Das in *G* entstehende  $\text{NH}_3$ -

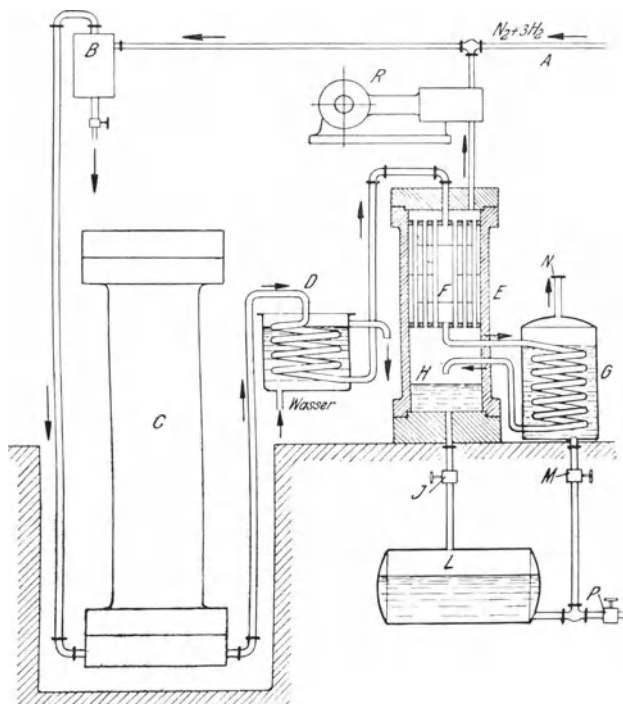


Fig. 66. Schema des *Fausers*-Verfahrens.

Gas wird durch *N* weiterer Verwendung zugeführt. Der in *H* gasförmig gebliebene Ammoniakanteil kehrt vermittels der Umlaufpumpe *R* in den Synthesekreislauf zurück.

Wir haben im Abschnitt III 2 sowohl von dem für das System *Fausers* charakteristischen Wasserelektrolyseur als auch vom *Fausers*chen Vorschlag gesprochen, den Stickstoff durch katalytische Verbrennung der Restgase der Ammoniakoxydation mit Wasserstoff herzustellen. Da 1 Volumenteil  $\text{NH}_3$  5 Volumenteile Stickstoff zu liefern vermag, ist es theoretisch notwendig, 20 Proz. der Ammoniakproduktion abzuzweigen, um die gesamte Anlage mit Stickstoff versorgen zu können. Man kann über die Zweckmäßigkeit derartiger Maßnahmen natürlich verschiedener Ansicht sein und wird stets die allgemeinen Arbeitsbedingungen zu prüfen haben, ehe man sich zur Durch-

führung dieses Verfahrens entschließt. Während man im Werk Meran<sup>1</sup> in der Tat Stickstoff auf diese Weise gewinnt, zieht man in Tarnow<sup>2</sup> vor, ihn in üblicher Weise nach *Linde* zu erzeugen. Meran arbeitet mit Elektrolytwasserstoff; es hat 4 Kompressoren für 300 at Höchstdruck mit direkt gekuppelten 700 kVA-Motoren, die 8 je 12 m hohe Syntheseröhren für je 10 Tagestonnen NH<sub>3</sub> versorgen; die Umlaufpumpe hat 40 PS. Das Ammoniak wird hier mit Ausnahme eines 10proz. Restes, der gasförmig bleibt, in Form 25proz. Lösung gewonnen. Die 1930 vorgenommene Erweiterung fabriziert jedoch flüssiges Ammoniak. Aus obigen Angaben errechnet sich ein kWh-Verbrauch von 0,85 je kg NH<sub>3</sub>. In Moscice-Tarnow wird der Wasserstoff aus Wassergas durch Katalyse hergestellt. Es stehen dort 3 *Sulzer*-Kompressoren für 300 at Höchstdruck mit drei 1060 kW-Motoren. 8 Syntheseröhren liefern 8 · 10 = 80 t NH<sub>3</sub> täglich; als kWh-Aufwand ergeben sich hier also 0,954 kWh/l kg NH<sub>3</sub>. Es wird augenscheinlich mit Vorkatalysator gearbeitet; ein Teil des NH<sub>3</sub> fällt als Ammoniakwasser an.

Wir dürfen also wohl mit der Zahl 0,9 kWh/l kg NH<sub>3</sub> für den Betrieb der Synthese und den Gasumlauf als Mittelwert rechnen. Einige *Fausser*-Anlagen arbeiten mit Kokereigas<sup>3</sup> als Rohstoff.

#### f) Das *NEC*- (*Nitrogen Engineering Corporation*-) Verfahren.

Bezüglich der äußeren Entwicklung sei auf die Abschnitte II 2 g, II 10 und II 7 (*Hydro Nitro S. A.*) verwiesen. Die Patente<sup>4</sup> lauten entweder auf die *Nitrogen Engineering Corporation* oder die *Chemical Engineering Corporation*<sup>5</sup> oder die *Hydro Nitro S. A.*; als Erfinder zeichnen in erster Linie *Jones* und *Richardson*. Abgesehen von einer Arbeit von *Woodruff*<sup>6</sup> über die Ausnutzung der Abgase der Maisvergärung zur Herstellung von Methanol und Ammoniak liegen einigermaßen gründliche Originalveröffentlichungen über die *NEC*-Synthese nicht vor, so daß auch ich (*Waeser*) hauptsächlich auf eine Reihe mir zur Verfügung gestellter Privatmitteilungen angewiesen bin. Die Fig. 67 bis 70 stellen den Arbeitsgang, ausgehend von Wassergas mit 35 bis 45 Proz. H<sub>2</sub> und 32 bis 42 Proz. CO, dar. Wie schon im Abschnitt III 2 erwähnt wurde, wird das Rohgas (1) gemäß Schema Fig. 67 mit Wasserdampf (Wasserpumpen 8) gesättigt (2) und dann mittels des Turbogebläses 3 über Wärmeaustauscher 4 dem CO-Konverter 5 zugeführt. Hier erfolgt die katalytische Umsetzung von CO mit Wasserdampf, wobei durch Zusatz genau eingestellter Luftmengen dafür Sorge getragen wird, daß das in den Gaskühler 6 eintretende und sich im Konvertgasbehälter 7 sammelnde Mischgas dem stöchiometrischen

<sup>1</sup> *Coppadoro*, G. Chim. ind. appl. 1926, S. 248ff.; vgl. Abschnitt II 7.

<sup>2</sup> *Kajtal*, Ind. chim. 1930, S. 405; vgl. Abschnitt II 8.

<sup>3</sup> So *Willebroeck* und *Lutterade*.

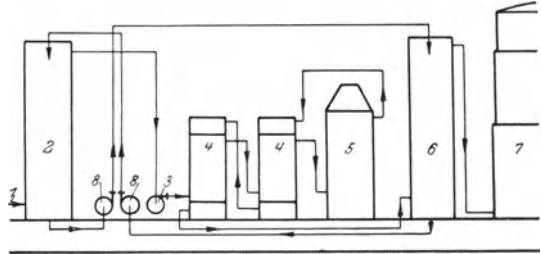
<sup>4</sup> A. P. 1704214, 1707417, 1750649, 1765534, 1765541, 1794903, 1830167; E. P. 287072; F. P. 651899, 660293, 665084, 700669; DRP. 510711; Poln. P. 11094; Ung. P. 102211, DRP. 545691, 547796.

<sup>5</sup> Gehört mit der *Chem. Construction Co.* zu den von der *American Cyanamid Co.* kontrollierten Unternehmen; News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 10, S. 157.

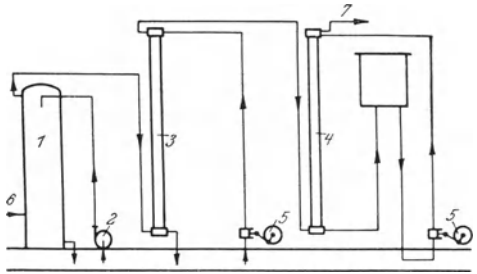
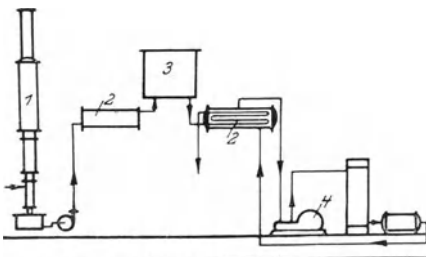
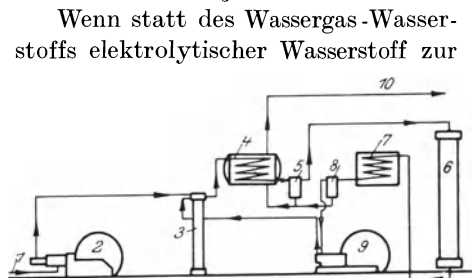
<sup>6</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1150.



Verhältnis  $N_2$  zu  $3 H_2$  entspricht. Das Konvertgas (6) wird in üblicher Weise durch die Druckwasserwäsche 1 (Fig. 68) von der Hauptmenge der  $CO_2$  befreit. Ein erheblicher Teil der Kompressionsenergie wird zurückgewonnen, so daß der Zuschußkraftbedarf der Turbinenwasserpumpe 2 verhältnismäßig gering ist. Das Abgas wird in 3 mit Kupferlösung und in 4 mit Natronlauge gewaschen (Pumpen 5), um die Apparatur bei 7 als Synthesegas zu verlassen. Die Kupfer-

Fig. 67. Schema des *NEC*-Verfahrens (CO-Oxydation).

salzlösung wird durch Austreiben des aufgenommenen  $CO$  regeneriert (Fig. 69: 1 Regenerierungskolonne, 2 Kühler, 3 Laugenbehälter, 4 Kältemaschine). Das Synthesegas 1 (Fig. 70) wird vom Kompressor 2 durch das Ölfilter 3 über den Kondensator 4 und den Abscheider 5 in das Syntheserohr 6 gedrückt. Das Ammoniak des katalysierten Gases wird in 7 verdichtet (Abscheider 8) und über 4 durch 10 abgeführt. Der ammoniakhaltige Gasrest gelangt aus 8 in die Umwälzpumpe 9, welche ihn über 3 in den Kreislauf zurückbringt. Nimmt man die Kühlung der Syntheseabgase mit Wasser von  $20^\circ$  vor, dann verbleiben nach *Larson* und *Black* bei 300 at nicht weniger als 6,5 Proz.  $NH_3$  im Gas.

Fig. 68. Schema des *NEC*-Verfahrens (Gasreinigung).Fig. 69. Schema des *NEC*-Verfahrens (Kupferlaugen-Regenerierung).Fig. 70. Schema des *NEC*-Verfahrens (Ammoniaksynthese).

Verfügung steht, wird er über einem Vorkontakt von Sauerstoffresten befreit. Gase mit über 15 Proz.  $CH_4$ , also z. B. Kokereigase, werden mit Wasserdampf gespalten ( $= CO + H_2$ ). Wir haben schon im Abschnitt III 2 erwähnt, daß sich die *NEC* eines Regenerativofens mit periodischer Umkehrung der

Strömungsrichtung und automatischer Schiebersteuerung bedient. Die Feinreinigung gestaltet sich hier ebenso wie im Fall der Wassergasverarbeitung. Will man die Verwendung von Kupfersalzlösungen umgehen, dann kann man das CO auch katalytisch ( $\text{CH}_4$ , Methanol usw.) oder durch Waschen mit flüssigem Stickstoff entfernen, doch müssen in letzterem Fall die restlichen Kohlenoxydspuren durch eine Nachreinigung beseitigt werden. Das katalyserefertigte Gasgemisch enthält höchstens 0,003 Proz. (Sauerstoffverbindungen) Verunreinigungen. Die Synthese erfolgt bei 200 bis 300 at und etwa  $500^\circ$ . Das Anheizen geschieht in einem besonderen Erhitzerofen, durch den der Frischgasstrom zunächst geleitet wird. Die Wärmeaustauscher<sup>1</sup> im unteren

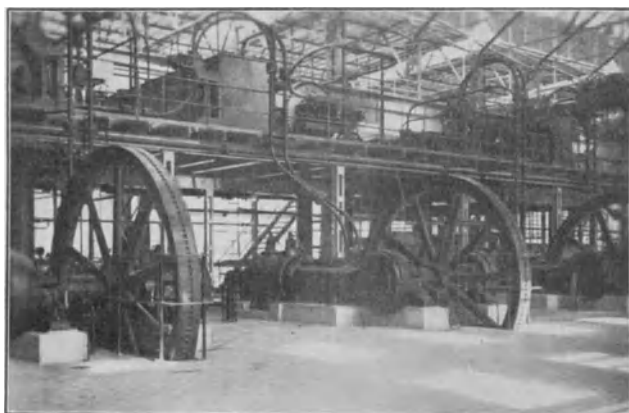


Fig. 71. Innenansicht einer NEC-Syntheseanlage.

Teil des Rohrs läßt bei einmaligem Durchgang einen Umsatz von 20 bis 22 Proz. erreichen, so daß sich der größte Teil des Ammoniaks ohne Anwendung von Kältemaschinen direkt in flüssiger Form zur Abscheidung bringen läßt. Man rühmt den anscheinend<sup>2</sup> aus Magnetit bestehenden, im elektrischen Ofen

unter Zusatz von Aktivatoren vorbereiteten Kontaktmassen besondere Dauerhaftigkeit und den Gesamtanlagen niedrigen Preis sowie geringe Bedienungskosten nach. Es sind dem Vernehmen nach Apparaturen in Betrieb, in denen der Katalysator noch nach 2 Jahren unverminderte Aktivität zeigen soll. Ich (*Waeser*) halte es für nützlich, zu unterstreichen, daß derartige allgemeine Mitteilungen, so lange sie nicht durch Zahlen belegt sind, jeder Beweiskraft ermangeln. Die mechanische Durchbildung der NEC-Anlagen (Fig. 71) und ihre Ausstattung mit Betriebskontroll- bzw. Analysenapparaten hält sich, soweit bekannt, im Rahmen des Üblichen.

Auch das von *Woodruff*<sup>3</sup> angegebene Schema der NEC-Anlage Peoria (Ill.) enthält keine Besonderheiten. Die Abgase der Maisvergärung auf Butylalkohol (60 Proz.  $\text{CO}_2$  + 40 Proz.  $\text{H}_2$ ) werden in einem 12,2 m hohen und 1,7 m weiten Turm unter 15 at Druck mit Wasser gewaschen. Die angeschlossene *Pelton*-Turbine gestattet die Wiedergewinnung von etwa 60 Proz. der aufgewandten Energie. Die Gase sind nach der Behandlung mit Natron-

<sup>1</sup> Müller in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I, S. 410.

<sup>2</sup> J. Amer. chem. Soc. **47**, 1018.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1150.

lauge (12,2 m hoher, 25,4 cm weiter Turm) syntheseserein. Das stöchiometrische Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird in einem Wasserstoffbrenner hergestellt. Der 6stufige Hochdruckkompressor leistet maximal 300 at. Das Syntheserohr besteht aus Chrom-Vanadin-Stahl; bei einer Tageskapazität von 30 t  $\text{NH}_3$  ist es 9,75 m hoch und hat 61 cm Innendurchmesser bzw. 20,3 cm Wandstärke. Das Ammoniak wird aus den Abgasen in flüssiger Form und als wässrige Lösung gewonnen. Das Werk Peoria hat nur im April und Mai 1927 Ammoniak produziert und ist dann auf Methanolsynthese umgestellt worden<sup>1</sup>. Aus dem schon mehrfach angezogenen Vortrag von *Aubert*<sup>2</sup> ist zu entnehmen, daß sich die *Norsk Hydro* Ende 1926 zur Aufstellung einer *NEC*-Apparatur entschloß, welche mit Wasserstoff aus *Holmboe*-Zellen<sup>3</sup> und *Linde*-Stickstoff bei 250 at und 500 bis 600° arbeitet, einen Vorkatalysator (300 bis 400°) benutzt und flüssiges Ammoniak gewinnt. Für den Ende 1927 beschlossenen Großausbau der *Norsk Hydro* wurde das *Haber-Bosch*-Verfahren gewählt. Notizen über das *NEC*-Werk Beresniki (Sowjetrußland) finden sich in Chem. Fabrik 1931, S. 444.

Kalkulationsdaten sind nicht veröffentlicht worden.

#### g) Das *Mont Cenis*-Verfahren.

Die allgemeine Entwicklung ist bereits im Abschnitt II 2g geschildert worden. Die Patenttätigkeit — wir nennen: *Uhde* E. P. 247 225, 247 226, 250 963, 253 122, 259 230, 272 929/30, 273 735, Oe. P. 106 590, 109 157, DRP. 493 793; *Patent-Verwertungs AG. „Alpina“* [*Soc. an. pour l'Exploitation des Brevets „Alpina“*; *Patents Exploitation Co. „Alpina“*] in Basel, z. T. übertragen von *Cederberg*, A. P. 1 673 966, 1 812 526/27 (*Gross, Jost*), Holl. P. 22 917, 23 987, 24 272, E. P. 222 461, 345 755, F. P. 667 142, DRP. 525 998, 530 491, 532 123, 539 096; *Gasverarbeitungs-Gesellschaft m. b. H.* in Herne DRP. 528 500, E. P. 293 361, 307 027, Belg. P. 353 762, Schwz. P. 142 730 — erstreckt sich in erster Linie auf die Herstellung komplexer Eisen-Aluminium-Cyanid-Katalysatoren<sup>4</sup>, auf den Wärmeaustausch, auf die Vorreinigung der Gase und auf die Abscheidung von Ammoniak aus den umgesetzten Gasen in flüssiger Form unter Benutzung der Verdampfungskälte flüssigen Ammoniaks als Kühlmittel; als Druck werden 90 bis 100 at, als Arbeitstemperatur etwa 400° (s. u.) und als Abgaskonzentration 12 Vol.-Proz. Ammoniak angegeben. Von umfassenderen Veröffentlichungen erwähnen wir die Mitteilungen von *Battig*, Proc. Int. Conf. Bitum. Coal 1928 II, S. 202, und Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 218—219, sowie einige Beiträge in Umschau 31, 949, Metallbörse 19, 230, Chem. metallurg. Engin. 38, 82ff., J. chem. Ind. (russ.) 8, 929, in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 410, bzw. in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 451—452.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 10.

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481; vgl. Abschnitt II 4.

<sup>3</sup> Vgl. Abschnitt III 2.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt III 3a.

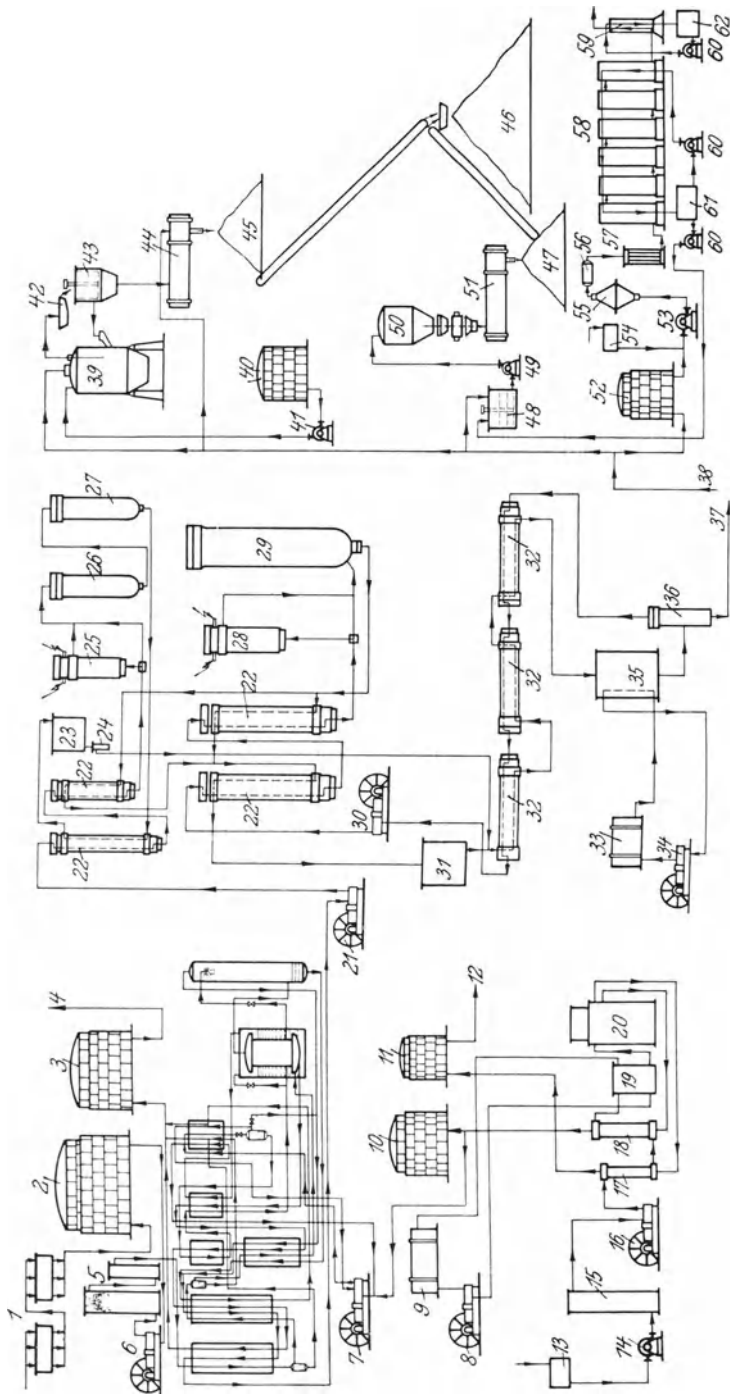


Fig. 72. Schema des Mont-Cenis-Verfahrens.

- 1—7 = Zerlegung des entschwefelten Koksgases.
- 7—20 = Luft-Zerlegung.
- 21 = Mischgas-Kompressor (2,82 cbm H + 0,93 cbm N/kg N; 150 atl).
- 22 = Wärmeaustauscher.
- 23 = Wasserkühler.
- 24 = Abscheideflasche.
- 25 = Elektroofen.
- 26 = Nickel-Ofen (315°).
- 27 = Nickel-Ofen (300°).
- 28 = Elektroofen.
- 29 = Reaktionsöfen (380 bis 410°; Abgas 13 bis 8 Vol. Proz. NH<sub>3</sub>).
- 30 = Umlauf-Kompressor.
- 31 = Wasserkühler.
- 32 = Gaskühler (Eintritt t = +50°).
- 33 = Ammoniak-Kondensator.
- 34 = Ammoniak-Kühler (m. —25° auf —55°).
- 35 = Ammoniak-Abscheideflasche.
- 36 = Ammoniak-Abscheideflasche.
- 37 = Leitung nach den Lagerbehältern.
- 38 = Leitung von den Lagerbehältern.
- 39—45 = Ammonsulfatfabrik.
- 46—48 = Nitralfabrik.
- 47 = Mischsalz (Mortansalpeter).
- 48 = Ammonium-Nitrat.
- 49 = Neutralisierung.
- 50 = Verbrunnungsselement.
- 51 = Ammonium-Nitrat.
- 52 = Absorptions-Anlage.
- 53 = Ammonium-Nitrat.
- 54 = Ammonium-Nitrat.
- 55 = Ammonium-Nitrat.
- 56 = Ammonium-Nitrat.
- 57 = Ammonium-Nitrat.
- 58 = Ammonium-Nitrat.
- 59 = Ammonium-Nitrat.
- 60 = Ammonium-Nitrat.
- 61 = Ammonium-Nitrat.
- 62 = Ammonium-Nitrat.

- 1—7 = Zerlegung des entschwefelten Koksgases.
- 7—20 = Luft-Zerlegung.
- 21 = Mischgas-Kompressor (2,82 cbm H + 0,93 cbm N/kg N; 150 atl).
- 22 = Wärmeaustauscher.
- 23 = Wasserkühler.
- 24 = Abscheideflasche.
- 25 = Elektroofen.
- 26 = Nickel-Ofen (315°).
- 27 = Nickel-Ofen (300°).

Das Schema Fig. 72 zeigt den Arbeitsgang<sup>1</sup> einer Kokereigas benutzenden *Mont-Cenis*-Anlage<sup>2</sup>. Hinsichtlich der Kokereigastrennung selbst, die nach *Linde* (*Bronn*) erfolgt, können wir uns an dieser Stelle unter Bezugnahme auf den Abschnitt III 2 kurz fassen. Das entschwefelte Koksofengas gelangt über einen Gasometer in Kompressoren, die es auf [10—] 12 atü verdichten. Unter diesem Druck wird zunächst die Kohlensäure bis auf etwa 0,2 bis 0,3 Proz. herausgewaschen. Den Rest entfernt man mittels Natronlauge. Das gereinigte Gas wird dann durch im Gegenstrom geführte kalte Zerlegungsprodukte und weiterhin maschinell (Ammoniakkompressoren) tiefgekühlt. Bei der Trennung des Synthesegasgemisches von den übrigen Bestandteilen dient vornehmlich flüssiger Stickstoff als Kälte Träger und Waschmittel, der durch Entspannen von in *Linde*-Apparaten gewonnenem komprimiertem N-Gas erzielt wird. Die Gesamtwärmeverluste betragen höchstens 2,5 Proz. vom Heizwert des verarbeiteten Koksofengases. Durch Vereinigung sämtlicher Restfraktionen entsteht ein Gas von etwa 5500 kcal Heizwert. Führt man die Fraktionen getrennt ab, dann eignen sich besonders die Äthylen- und Methananteile zur Wasserstoffgewinnung nach dem Spaltverfahren; zusammen genommen liefern sie ein Reichgas (7000 kcal), während die CO- und die aus dem Druckwasser stammenden Anteile als Armgas Verwendung finden können. Mit dem Wasserstoff wird den Kokereigasen rd.  $\frac{1}{3}$  des Calorieninhalts entzogen; die übrigen  $\frac{2}{3}$  verbleiben in den Restgasen. Die Wasserstoffausbeute beträgt 92 bis 93 Proz. und der Kohlenoxydgehalt im synthesesfertigen Gemisch 0,001 bis höchstens 0,02 Proz. Die Anordnung wird so gewählt, daß mehrere parallel geschaltete Zerlegungsaggregate (einschließlich einer Reserve) für je 3000 bis 5000 cbm Mischgasstundenleistung vorhanden sind. Der Betrieb ist infolgedessen sehr beweglich, und Stillstände, wie sie durch das von Zeit zu Zeit erforderlich werdende Auftauen der Apparaturen nötig sind, lassen sich leicht überbrücken.

Die *Mont Cenis*-Synthese selbst benutzt Drucke zwischen 90 und 100 at sowie Kontakttemperaturen von 350 bis 430°. Die Aktivität der Katalysatoren gestattet, bei einmaligem Durchgang Gase mit 9 bis 15 Proz.  $\text{NH}_3$  zu erzielen. Der Syntheseofen (Röhrentype: E. P. 259 230) kann, ohne daß man besondere Kunstgriffe anzuwenden braucht, aus gewöhnlichem *Siemens-Martin*-Stahl bestehen. Die niedrigen Drucke haben den Vorteil, bei geringen Reparaturkosten große Betriebssicherheit zu gewährleisten. Natürlich werden die Kontaktöfen und Wärmeaustauscher, wenn man sie mit den unter höherem Druck arbeitenden Apparaturen vergleicht, umfangreicher, aber der billigere Preis des SM-Stahls schafft dafür einen Ausgleich. Das stöchiometrische 3 : 1-Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch, das unter einem Eigendruck von 9 bis 10 atü zur Verfügung steht, wird auf 100 atü verdichtet. Über Wärmeaustauscher und eine elektrische Heizung wird es Nickelvorkontaktöfen zugeführt, in welchen die Feinreinigung der Gase vollendet wird. Diese geben ihre Wärme in den erwähnten Austauschern an die Frischgasé ab und treten dann über

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Vgl. auch Fig. 22: Synthese-Ofenhaus der holländ. *Mt. Cenis*-Anlage.

einen Wasserkühler und einen Kondenswasserabscheider in den Kreislauf ein. Die außerordentliche Reinheit des gut entwässerten Mischgases erhält den Katalysator sehr lange lebensfähig. Erst nach 9 bis 13 Monaten zwingt das allmähliche Abklingen der Aktivität zum Auswechseln der Kontaktmasse. Die Belastung der Betriebskosten durch unproduktiven Stillstand ist daher sehr klein; der Verbrauch beträgt nur 0,7 g Katalysator auf 1 kg Ammoniak. Nach meiner (*Waeser*) Beobachtung liegt die Normalarbeitstemperatur im Syntheserohr bei 350 bis 400°. Der Wärmeaustausch genügt zur Aufrechterhaltung des Betriebes. Die elektrische Hilfsheizung ist lediglich während der ersten 1 bis 2 Tage nach dem Anfahren notwendig, so daß von einer etwaigen Spitzenbelastung der Kraftzentrale infolge ihres Einschaltens nicht die Rede sein kann. Die Temperaturschwankungen im Kontaktofen betragen höchstens 30 bis 50°; ihre Geringfügigkeit bedingt zu einem Teil die lange Lebensdauer des Katalysators und die Möglichkeit, ihn dauernd maximal beanspruchen zu können.

Das ammoniakhaltige — im Mittel dürfte mit 12 Proz.  $\text{NH}_3$  zu rechnen sein — Abgas der Syntheseröhre wird zunächst in Gegenstromkühlern durch die aus dem Ammoniakabscheider kommenden Gase heruntergekühlt und dann kondensiert. Die dazu notwendige Kälte erzielt man, indem man bereits verflüssigtes Ammoniak unter niedrigem Druck bzw. im Vakuum verdampfen läßt. Um den Verflüssigungsprozeß dauernd in Gang zu halten, muß ein weiterer, allerdings verhältnismäßig geringer Wärmeentzug durch eine Kältemaschine bewirkt werden. Der Verdampfer erzeugt einerseits flüssiges Ammoniak aus den katalysierten Gasen, und andererseits vergast er das als Kühlmittel dienende Ammoniak. Das entstandene Ammoniakgas wird von Vakuumpumpen angesaugt und in die Apparaturen gedrückt, welche seiner Weiterverarbeitung dienen. Im Verdampfer kann selbstverständlich nur so viel Ammoniak verflüssigt werden, wie den herrschenden physikalischen Bedingungen entspricht. Nach *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., Bd. II, S. 1345, beträgt der Dampfdruck von flüssigem Ammoniak bei  $-30^\circ$  1,1799 at. Wenn sich also Ammoniak bei dieser Temperatur aus einem unter 100 at Druck stehenden Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch ausscheidet, hätte man theoretisch einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 1,1799 Proz. im Abgas zu erwarten. Schon *Larson* und *Black*<sup>1</sup> haben nachgewiesen, daß man in der Praxis erheblich höhere Zahlen findet; in der Tat zeigten *Gluud*, *Schönfelder* und *Riese*<sup>2</sup>, daß das Gas unter diesen Verhältnissen mindestens noch 1,7 Proz. (bis 2 Proz.) Ammoniak aufweist. Mit ähnlichen Gehalten im Umlaufgas würde auch das *Mont Cenis*-Verfahren zu rechnen haben, wenn es das flüssige Ammoniak bei 760 mm Q.-S. verdampfen lassen würde. Da man jedoch Unterdruck anwendet, erreicht man mit Leichtigkeit Temperaturen von beispielsweise  $-50$  bis  $-60^\circ$ . Es läßt sich auf diese Weise eine praktisch vollkommene Abscheidung des Ammoniaks in flüssiger Form bewirken. Das unkondensiert bleibende Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch enthält nur noch 0,2 bis 0,5 Proz.

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. 47 (1925), 1018.

<sup>2</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, Heft 1, S. 69 u. 71.

$\text{NH}_3$ . Ohne weitere Reinigung wird es über die erwähnten Gegenstromkühler direkt dem Umlaufkompressor zugeführt, der es durch die Wärmeaustauscher in das Syntheserohr zurückdrückt. Das Frischgas bewegt sich also in geschlossenem Kreislauf so lange durch die Apparatur, bis es technisch völlig in Ammoniak umgesetzt ist. Die weitgehende Ammoniakausscheidung aus den Umlaufgasen entlastet die Syntheseöfen wesentlich und bewirkt, daß sich in ihnen, wie beim *Haber-Bosch*-Verfahren, Höchstmengen Ammoniak entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen, der Katalysatoraktivität bzw. der Raumgeschwindigkeit bilden müssen. Im Betrieb entstehen nur Undichtigkeitsverluste, die sich bei den in Frage kommenden Drucken auf 1 bis 2 Proz. des Frischgases beschränken lassen, sowie geringfügige Einbußen bei der CO-Reinigung des Mischgases. Die gesamte Syntheseausbeute beträgt, bezogen auf das unter 9 bis 10 at zur Verfügung stehende Mischgas, rd. 98 Proz. Enthält das Rohgas kein CO (Elektrolytwasserstoff), dann erhöht sich das auf den eingebrachten Wasserstoff berechnete Ausbringen noch weiter.

Dem *Mont Cenis*-Verfahren wird neben Betriebssicherheit und kurzer Anlaufzeit große Elastizität nachgerühmt. Durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit ist es möglich, starke Belastungsschwankungen ohne Ausbeuteverlust aufzunehmen; Drucksteigerungen dienen der vorübergehenden Erzielung erhöhter Leistungen. Die Hochdruckapparaturen werden zum großen Teil von der *Hochdruck-Apparate-Bau, G. m. b. H.*, Dortmund, hergestellt.

Wenn die Errichtung einer größeren Fabrik, System *Mont Cenis*, im Frühling beginnt, sind die Gebäude bei Beginn des Winters unter Dach; die Montage kann 5 Monate später beendet sein, so daß sich 1 Jahr als gesamte Bauzeit ergibt (für kleine Einheiten nur 7 Monate). Die Kosten einer Syntheseanlage *Mont Cenis* betragen etwa 31 bis 33 Rpf. je kg Ammoniak- oder 37 bis 40 Rpf. je kg Stickstoff-Jahreskapazität (= 13000000 Rm. Gesamtkosten für eine Kapazität von 38000 Jahrestonnen Ammoniak bzw. 32000 Jahrestonnen N). Der Kraftbedarf beträgt insgesamt etwa 2,3 bis 2,4 kWh je kg Ammoniak. Der Verbrauch an Wasserstoff je kg Ammoniak beläuft sich auf 2,27 cbm ( $t = 20^\circ$ ; einschließlich Dampftension des Wasserstoffs und aller Verluste durch Undichtigkeit).

#### h) Sonstige Methoden der katalytischen Drucksynthese des Ammoniaks.

Technische Bedeutung haben nur die Verfahren der *ICI* (Billingham und Südafrika), die als eine Abänderung der *Haber-Bosch*-Methode anzuspochen sind, die aus dem gleichen System hervorgegangenen Arbeitsweisen der *de Jahn—General Chemical — Fixed Nitrogen Research Laboratory*, deren Schwergewicht in Hopewell liegt, und die Prozesse der *Du Pont*-Gruppe in Belle, welche aus dem *Claude*-Verfahren entstanden sind. Wegen ihrer prinzipiell großen Ähnlichkeit ist es üblich, die Verfahren Billingham und *de Jahn* mit dem *Haber-Bosch*-Prozeß zu einer Gruppe zusammenzufassen<sup>1</sup>. Die Patente, welche das in Billingham ausgeübte Verfahren<sup>2</sup> der *ICI* betreffen, sind von *Greenwood* (z. T. mit *Tate* oder *Goold-Adams*), der *Brunner*

<sup>1</sup> *Pollitt*, 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930; *Müller* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 414; Abschnitt II 6.

<sup>2</sup> *E. Kilburn Scott*, J. Soc. Dyers Colour. 41, 87.

*Mond Co.*, der *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.* (z. T. mit *Kniskern, Slade, Gordon, Bramwell, Humphrey, Hughes, Collett* oder *Parke*) und der *ICI* genommen: E. P. 215789, 220655, 221229, 222137, 226224, 229022, 229354, 237394, 240350, 240752, 241071, 241817, 248999, 255232, 255963/64, 292404, 293138, (349958); DRP. 334246, 347696, 478540, 482925, 493777, 523032, 531499, 532958, 545324; Schwz. P. 86563, 95994; Holl. P. 5861, 6007, 6350; Oe. P. 89039; F. P. 570571, 585548; Aust. P. 20351; Kan. P. 254600; A. P. 1337903, 1312534, 1329397. Sie beziehen sich in erster Linie auf das Arbeiten mit sehr hohen Gasgeschwindigkeiten, auf die sorgfältige Vortrocknung der Gase, auf die Rohrkühlung der Kontaktmasse und auf Katalysatoren, die aus Ferriten oder Ferraten gewonnen sind. Wir hatten schon in den Abschnitten II 6 und III 2 Gelegenheit, auf das Wassergas und Generatorgas als Rohstoff benutzende Werk Billingham des näheren einzugehen. *Pollitt* (s. oben) hat einen Überblick über die dortigen Gestehungspreise, bezogen auf 1 metr. t Ammoniak in Form von 25proz. Wasser, gegeben. Die Billinghamer Koksöfen werden mit Kohle versorgt, die frei Werk 12 sh/metr. t kostet und 6500 kcal Heizwert bei 10 Proz. Aschengehalt aufweist. Unter Zugrundelegung normaler Generalunkosten ergeben sich, wenn 5 Proz. auf die Apparaturen und 2,5 Proz. auf die Gebäude abgeschrieben werden, Selbstkosten von 7,2 £ auf die metr. t  $\text{NH}_3$ . — Manchen der obengenannten Patente entsprechen auf die *Atmospheric Nitrogen Corporation* (z. T. mit *de Jahn, Collett, Kniskern, Slade, Gordon, Parke, Dely, Humphrey, Bramwell*) lautende USA- und kanadische Schutzrechte: A. P. 1436949, 1608926, (1610076), 1618265, 1654889, 1664997, 1679792, 1690585, 1701478, 1721455, 1739217, (1815243, 1832102); Kan. P. 253014, 268086, 274568; E. P. 270509; F. P. 587972. Aus diesen und den von der *General Chemical Co.* (z. T. mit *de Jahn*) herührenden A. P. 1141947/48, 1143366, 1151537, 1159364/65, E. P. 120546, 124762 und F. P. 583193, 587275 sind die Grundzüge des Verfahrens ersichtlich, wie es heute namentlich seitens der *Allied Chemical and Dye Corporation* in Hopewell ausgeübt wird<sup>1</sup>. Nach *Rötger* ist der Hauptunterschied gegenüber dem *IG*-Verfahren darin zu erblicken, daß der Druck nur um 100 at beträgt und das Mischgas nach Entfernung von CO mittels ammoniakalischer Kupferlösung zur Trocknung über Natronkalk und Natriumamid geführt wird, um die letzten Feuchtigkeitsspuren vom sehr empfindlichen Eisenkatalysator fernzuhalten. Das Ammoniak wird flüssig ausgeschieden. — Wir gehen wohl in der Annahme nicht fehl, daß sich einige der von *Ernst*<sup>2</sup> veröffentlichten Daten auf das *FNRL*- (*Fixed Nitrogen Research Laboratory*-) Verfahren beziehen. Die Abgase des Syntheserohrs haben danach 20 Proz.  $\text{NH}_3$ , von denen 75 Proz. vor Rückführung der Restgase in den Kreislauf entfernt werden; die Raumgeschwindigkeit ist 20000; der zur Erzeugung von 1 Tages-tonne Ammoniak notwendige Katalysatorraum berechnet sich also zu

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 10; *Wigglesworth*, J. Soc. chem. Ind. 1927, S. 313; *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 452.

<sup>2</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, London-New York 1928, S. 79ff.; s. auch *Thompson*, Trans. Amer. electrochem. Soc. 50.



0,72 Kubikfuß. Der Baustahl der drucktragenden Außenwand, deren Temperatur möglichst  $300^{\circ}$  unterschreiten soll, enthält 2,5 Proz. Cr, 0,18 Proz. V und 0,3 Proz. C. In Fällen, wo diese Grenze nicht innegehalten werden kann, empfiehlt sich die Verwendung einer Nickel-Chrom-Legierung mit 80 bis 85 Proz. Ni und 15 bis 20 Proz. Cr. Die Abbildung eines Versuchsrohrs, die sich bei *Ernst* findet, läßt einige Einzelheiten erkennen (a. a. O. S. 81: Innendurchmesser 40,6 cm; Länge 1,83 m; Wandstärke 7,6 cm; Druck 300 at); zur Berechnung der Wandstärken dient eine von *Lame* (1833) herrührende, von *Clavarino* (1880) abgeänderte Formel  $r_2 = r_1 \left( \frac{3T + R}{3T - 4R} \right)^{\frac{1}{2}}$ , in der  $r_2$  der äußere bzw.  $r_1$  der innere Radius,  $R$  der Innendruck und  $T$  die Festigkeit des Stahls ist; für 300 at und 15000 lbs Festigkeit je Quadratzoll = 1054,6 kg/qcm errechnen sich 2,8 Zoll = 7,11 cm Wandstärke. — Das Arbeitsverfahren der *Du Pont Ammonia Corporation*<sup>1</sup> in Belle stellt nach der Beschreibung in *Ind. Engin. Chem.* 1930, S. 433 ff., „a radical departure from the original *Claude* process“ dar. Rohstoff ist Wassergas mit 50 Proz.  $H_2$  und 40 Proz. CO. Die Entfernung des letzteren wird in Belle dadurch bewirkt, daß das bereits unter etwa 1000 at Druck befindliche Gasgemisch über einen methanolbildenden Vorkontakt geschickt wird. Einige der von *Claude* an die *Lazote Inc. (Du Pont)* übertragenen Patente sind bereits im Abschnitt III 3c aufgezählt worden. Wir nennen ergänzend die A. P. 1489497, 1510598, 1555505 sowie das F. P. 576680 von *Lamb* und *Larson*, das A. P. 1769873 von *Williams-Du Pont Ammonia Corporation* bzw. die von *Larson*, *Almquist* und *Taylor* auf letztere Gesellschaft übergegangenen A. P. 1771130, 1833188 und die E. P. 344576, 363300, welche die Herstellung eines aus 78 Mol.  $Fe_2O_3$ , 1 Mol.  $K_2CO_3$ , 20 Mol. MgO und 1 Mol.  $Cr_2O_3$  zusammengesetzten, gemahlten und abgieschten Katalysators und seine Benutzung bei  $500^{\circ}$  und 900 at (25 bis 40 Proz. Umsatz), den allgemeinen Arbeitsgang, die Einschaltung von Vorkatalysatoren und die katalytische  $NH_3$ -Spaltung betreffen. Im A. P. 1820417 (*Du Pont-Williams*) wird eine Methode zur katalytischen Entfernung von CO und im A. P. 1821195 (*Du Pont-Woodhouse*) eine solche zur Absorption von  $CO_2$  durch MgO beschrieben.

DRP. 275343, 275663, 283447 von *Hlavati* und DRP. 328945 von *Hlavati* und *Oehlich* empfehlen die Verwendung titanhaltiger Kontakte. Weit zahlreicher sind die von *Harter* (z. T. mit *Oehlich*, *Braun*, *Meyer*, *Otto*, *A. T. Otto & Sons*, New York, *Hartmann*, *Baetz*, *Streitberger*) genommenen Patente (DRP. 310623, 378290, 387883, 389297, 395509, 440607, 462722, 478455, 482679, 516249; A. P. 1550805/06, 1570485, 1593657, 1678778; E. P. 241771, 255278, 275983, 291253, 298108, 325028; N. P. 36547, 44034, 45034, 47870; Schwed. P. 57002; Holl. P. 11431, 12554, 18653, 21517; F. P. 533085, 590966, 634582, 648434, 656646; Belg. P. 294968, 348264, 352680, 353164, 353560, 356969; It. P. 198105, 260992, 262266; Schwz. P. 128986; Tschech. P. 13204, 22974, 30797; Poln. P. 9325; Oe. P. 91783, 92368, 92551, 113983/84; Japan. P. 68702, 79274).

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 10; über die Struktur des *Du Pont*-Konzerns vgl. *News Edit.* von *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 194.

Es ist an dieser Stelle unmöglich, im einzelnen auf den Inhalt der aufgeführten Patente eingehen zu können, deren Durchfechtung z. T. den Gegenstand langwieriger Verfahren vor dem Patentamt gebildet hat. Eine gedrängte Charakterisierung<sup>1</sup> der Hauptpunkte erscheint jedoch angebracht und nützlich. Die DRP. 395509 und 482679 behandeln insbesondere die Herstellung und Regenerierung der Kontaktmassen. Es gelingt beispielsweise durch Eintragen von Ammonmolybdat oder auch Molybdänsäureanhydrid in geschmolzenes Eisen koksartig-poröse Katalysatoren mit 50 bis 70 Proz. metallischen Eisenkernen neben 30 bis 50 Proz. eines Gemisches aus Molybdänoxyden und 5 bis 7 Proz. metallischem Eisen herzustellen, die nach Laboratoriumsversuchen beim Überleiten eines stöchiometrischen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches bereits bei durchschnittlich 460° und etwa 45 at Druck Abgase mit 1,66 bis 3,10 Proz. NH<sub>3</sub> liefern. Technisch brauchbare Ergebnisse lassen sich zwischen 400° und 500° bei weniger als 100 at Druck erzielen. Kontaktkörpern dieser Art wird große Unempfindlichkeit gegen Überhitzung und Vergiftung nachgerühmt, so daß sie sich besonders bei Verarbeitung nicht völlig gereinigter Ausgangsgase sowie für Erzielung hoher Ammoniakkonzentrationen eignen dürften. Nach DRP. 387883 und 389297 sollen mehrere Syntheseröhren in Hintereinanderschaltung benutzt werden, wobei dem ersten Apparat die Aufgabe zufällt, die restlichen Verunreinigungen aufzunehmen. Hinter jedem Kontaktofen wird das gebildete Ammoniak abgeschieden. Die DRP. 440607, 462722 und 478455 haben eine Kombination von Hoch- und Niederdrucksynthese sowie die Anwendung doppelwandiger Isolierzylinder zum Gegenstand. Die Druckgefäße können dabei aus gewöhnlichem SM-Stahl bestehen. Der bei Entspannung der Hochdruckgase auftretende *Thomson-Joule*-Effekt wird zur Verflüssigung des Ammoniaks auch bei kleinen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen der Niederdruckgase und die im Verlauf der Hochdrucksynthese freiwerdende Wärme zur Durchführung des Niederdruckverfahrens ausgenutzt. Das DRP. 516249 betrifft ungewöhnlich lange Kontaktröhren, die große Mengen feinstpulveriger Katalysatoren aufnehmen, gleiche und konstante Reaktionsbedingungen schaffen, Überhitzung trotz höchster Ammoniakkonzentration ausschließen und bei nicht gesteigerter Gaseschwindigkeit 4- bis 5fachen Gasdurchsatz gestatten sollen (Leistung 50 bis 80 Tagestonnen NH<sub>3</sub> und mehr je Apparat). Die Verfahren von *Harter* werden bisher (abgesehen von Vorarbeiten) nicht industriell verwertet.

Schon im Abschnitt III 3a war einiger Veröffentlichungen<sup>2</sup> von *Duparc*, *Wenger*, *Urfer*, *Cimermann* und *Schusselé* gedacht worden, welche sich besonders mit der ausgezeichneten Wirksamkeit lithiumhaltiger Katalysatoren<sup>3</sup> beschäftigen. Ihre Verwendung bildet ferner den Inhalt einiger Patente von *Urfer*, *Duparc* und der *Société d'Études Minières et Industrielles*, Paris; wir nennen: E. P. 140060/61, 199025, 199027, 199030, 199032, 245762, 253540, 274023; Schwz. P. 93808, 101164/65, 102028; F. P. 604532, 659252 u. Zusatz 32056; A. P. 1737953, 1767780; DRP. 406961, 493931; Aust. P. 647/26; Kan. P. 263820. Die Anfänge des heute als *Urfer*-Verfahren bekannten Prozesses lassen sich auf *L. Duparc*, damals Ingenieurberater der *Comp. Industr. du Platine*, zurückführen. Seitens dieser Gesellschaft ist 1919 die *Soc. d'Études Minières et Industr.* gegründet worden, bei der *C. Urfer* mit Unterstützung durch *P. Wenger* dem Verfahren in jahrelanger Arbeit seine jetzige Form gegeben hat. Soweit aus der Patentliteratur ersichtlich ist, dürften die benutzten Katalysatoren aus Eisen (Ni, Co, W, Mo od. dgl.), Lithiumnitrid oder -amid und MgO oder CaO bestehen. Die<sup>4</sup> teils im Laboratorium der

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta **12**, 806; **13**, 650, 675, 917.

<sup>3</sup> Über Lithiumhydrid vgl. Z. physik. Chem. Abt. B. **13**, 99.

<sup>4</sup> Privatmitteilungen.

École de Chimie, Genf, teils in der halbindustriellen Versuchsanlage Monthey der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (CIBA)*<sup>1</sup> ausgeführten Arbeiten haben gezeigt, daß 1 kg Katalysator bei 90 at und 400° stündlich 1 kg NH<sub>3</sub> liefert, daß sich der durch hohe Aktivität und lange Lebensdauer ausgezeichnete Katalysator bereits bei Drucken unterhalb 20 at<sup>2</sup> und 350° als wirksam erweist, und daß sich unter sonst gleichen Bedingungen Ausbeuten erzielen lassen, die stets der Katalysatormenge proportional sind.

Je nach den Raumgeschwindigkeiten vermochte man schon im Okt./Nov. 1929 bei 90 at und 430° 1360 g NH<sub>3</sub> (Ausbeute 12 Proz.), 775 g NH<sub>3</sub> (20 Proz.) bzw. 1150 g NH<sub>3</sub> (10,4 Proz.) je kg Kontaktmasse und Stunde zu erzielen. Das Syntheserohr kann aus gewöhnlichem Stahl angefertigt werden. Der Vorreinigung der Gase muß erhöhte Beachtung geschenkt werden. Die Entfernung von CO, Kohlenwasserstoffen, Schwefel- und Phosphorverbindungen erfolgt nach *Urfer* in der Weise, daß man den Gasen Sauerstoff in berechneter Menge zusetzt und sie durch einen mit Aktivkohle beschickten, 450 bis 520° heißen Rohrofen streichen läßt. CO sowie Kohlenwasserstoffe werden darin zu CO<sub>2</sub> oxydiert und die Schwefel- bzw. Phosphorverbindungen in H<sub>2</sub>S oder Phosphorwasserstoff übergeführt. Es ist zweckmäßig, zwei solcher Öfen hintereinander zu schalten; zur Absorption der Verunreinigungen dient Ätznatron (für H<sub>2</sub>S oder PH<sub>3</sub> auch Chromsäure). Von einer Übertragung der interessanten Ammoniaksynthese in den Großbetrieb ist bisher nichts bekannt geworden.

Die z. B. im E. P. 274023 der *Soc. d'Études Minières et Industr.* erwähnten Alkali- oder Erdalkali-Eisen-Cyan-Verbindungen stehen im Mittelpunkt zahlreicher Patente der *Nitrogen Corp.* und der *Norsk Hydro*. Die Arbeiten von *Clancy* und der *Nitrogen Corp.* erstrecken sich nicht nur auf Alkalieisencyanide und ihre Träger, sondern auch z. B. auf Ca-, Be- oder Mg-Cyanamide sowie auf Mischungen aus Alkali- oder Erdalkali-Formiaten oder Oxalaten mit Eisenoxalat (A. P. 1352174, 1352177/82, 1363392/93, 1473543/44, 1483412, 1483414; F. P. 517327, 528810, 529434, 550512, 551244; E. P. 140439, 143550, 155592, 156698, 179155, 180314; Holl. P. 8341; DRP. 398776; N. P. 36899, 38423, 40987; Schwz. P. 94682, 94850, 95039). Ein von *Arnold*, *Wakeford* und *Clancy* mit der *Nitrogen Corp.* ausgearbeitetes Verfahren (A. P. 1403391, 1454591, 1463280, 1483411, 1483413, 1507560, 1518421; E. P. 186912, 188651; F. P. 556977, 593482) will solche Kontaktmassen, die teilweise bereits unter 25 at Druck wirksam sein sollen, benutzen. Die Befunde sind für mich (*Waeser*) insofern interessant, als sie meine mit Eisencyanamiden und völlig reinen und wasserfreien Gasen erzielten vorzüglichen Ergebnisse bestätigen. Die von *Cederberg*, *Fjellanger*, *Grüner*, *Bäckström*, *Kyhlberger*, *Collett*, *Roer* und der *Norsk Hydro* durchgeführten Untersuchungen erstrecken sich in erster Linie auf Komplexcyanid- oder Eisenkatalysatoren mit Cyanidzusätzen, auf Vorbereitung natürlicher Magnetite, auf Behandlung der Gase mit Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und auf Ammoniakbindung an ammoniakatbildende Salze (N. P. 24836, 38465, 43263, 43725, 43786/87, 44446, 44823; DRP. 326928, 340753, 366148, 396297; A. P. 1396557, 1452027, 1476283, 1478889, 1498031, 1570333, 1589682; E. P. 127064, 153290, 159878, 168902, 197872, 205477, 218992, 222461;

<sup>1</sup> Abschnitt II 7; E. P. 359378; F. P. 718417 der *CIBA*.

<sup>2</sup> Nämlich 15 bis 16 at.

F. P. 525504, 532066, 542052, 576507, 582650; Holl. P. 7935, 10027, 13381; Schwed. P. 53222, 53528, 54377, 59902; Schwz. P. 92979, 94219, 112392; Dän. P. 31664; Kan. P. 250080). Das Verfahren, das mit Drucken von 80 bis 100 at und Temperaturen von 375 bis 400° arbeiten sollte, ist technisch nicht verwirklicht worden<sup>1</sup>, es bestehen jedoch gewisse Zusammenhänge zwischen den Befunden *Cederbergs* und den Anfängen der *Mont Cenis*-Synthese.

Aus der sonstigen, sehr ausgedehnten Patentliteratur<sup>2</sup> der letzten Jahre seien auszugsweise zitiert:

#### I. Katalysatoren u. dgl.

- Balfour-Guthrie Investment Co.*, A. P. 1306862, Komplexcyanide.  
*Davis u. Jacob (USA)*, A. P. 1386555, Eisen-Molybdänkontakt.  
*Carrara*, F. P. 591384, Katalysator in Netzform usw.  
*Soc. Minière et Industrielle Franco-Brésilienne*, F. P. 543107/08, DRP. 397933, Nitride, Cyanide, Cyanamide von Ce, La bzw. Fe-Al.  
*Fahrenwald*, A. P. 1388995, Pd-Fe-Legierungen.  
*Greathouse*, A. P. 1618004, Geschmolzene Oxyde.  
*Weintraub*, DRP. 354212, Siliciumcarbidträger.  
*Peacock*, A. P. 1521708, Aluminiumhydrid.  
*Haggenmacher*, A. P. 1557687, Kontaktmassen in Pulverform.  
*Maxted*, E. P. 127025, Eisen mit Alkalihydroxydzuschlag.  
*Nitrogen Fixation Synd.*, E. P. 159960, Eisen.  
*F. Müller*, DRP. 307380, Wernersche Komplexsalze.  
*Mackert*, DRP. 486597, 529219, Mischkatalysatoren mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
*K. Müller*, DRP. 502041, E. P. 271482, Eisencarbid mit Verstärkung durch Cyanide.  
*Hurter*, E. P. 305753, Ferrocyanid mit Zinkoxychlorid.  
*Morrell*, A. P. 1530392, Eisen- oder Osmium-Holzkohle.  
*Techn. Research Works Ltd. u. Lush*, F. P. 597729, E. P. 241278, Eisenkontaktmassen.  
*Co. de Béthune*, F. P. 632259, Tschech. P. 28684, Nickelformiat.  
*Selden Co. (Jaeger, Bertsch)*, E. P. 307457, A. P. 1840450, Zeolithe.  
*Tingley*, A. P. 1495655, Amalgame.  
*Metzger*, A. P. 1313315/16, Katalysator in flüssigem Medium.  
*Henri*, F. P. 579212, ultraviolett bestrahlte Katalysatoren.  
*Tilche*, F. P. 611139, radioaktiv bestrahlte Katalysatoren.  
*Arendt*, F. P. 649272, E. P. 303822, Staubkontakt im elektr. Feld.  
*Plauson*, E. P. 309001, Staubkontakt im elektr. Feld.  
*Institut für Physikal. Grundlagen d. Medizin (Wilhelmy, Alsfeld)*, E. P. 340862, System zweier konzentrischer Rohre, Kobaltkontakt, Wechselstromfeld — DRP. 537915, F. P. 693641, 697547, Schwz. P. 147785 (E. P. 362869), Ammoniaksynthese durch dunkle elektrische Entladung.  
*Baerwald u. Goldmann*, DRP. 521338, elektrische Entladungen.  
*Soc. Anon. Industria Ammoniacca*, F. P. 654804, Katalysatoren aus Dreh- oder Feilspänen.  
*Techn. Versuchsanstalt, Japan*, P. 79899, Eisenkontaktmassen.  
*Office National Ind. de l'Azote*, F. P. 700032, Eisen-Aluminium-Katalysatoren.  
*Brill*, E. P. 342854, Vorkatalysatoren.  
*Rabetrano*, F. P. 714322, Katalysatoren.  
*Soc. Anon. d'Ougrée-Marihaye*, DRP 547982, Kontaktmasse.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 4, II 2g und III 3g.

<sup>2</sup> Vgl. *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte Bd. I—III; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 420.

## II. Arbeitsverfahren und Apparaturen.

- Hampel* u. *Steinaw*, DRP. 310761, Mitbenutzung von naszierendem Wasserstoff.
- Hiorth*, F. P. 517927, ventillose Reaktionskammern.
- Wötzel*, DRP. 342622, ionisierter Stickstoff und naszierender Wasserstoff.
- Metallgesellschaft*, DRP. 343320, elektrostatische Fällung von Ammonsalznebeln — DRP. 529067, katalytische Reaktionen.
- Moses*, A. P. 1490627, Erhitzen von Wasserstoff mit flüssigem Stickstoff.
- Blackburn* u. *Thomas*, F. P. 601733, E. P. 257689, 258154, Stickstoff-Wasserdampf-Gemische und Katalysatoren.
- Gardiner*, A. P. 1328082, 1333404, Benutzung von naszierendem Wasserstoff.
- McElroy* (*Ferro Chemicals Inc.*), A. P. 1408754, Kohlenoxyd, Wasserdampf und Luft über Kontaktkörpern.
- Maxted*, E. P. 128623, 131049, 134572, Ofenheizung, Gasreinigung und  $\text{NH}_3$ -Abscheidung.
- Nagelvoort*, A. P. 1454591, Gasreinigung durch Cyanamidvorkontakte.
- Michael*, Schwz. P. 84617, Synthese in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Cicali* (*Soc. Brevetti Cicali*), A. P. 1744750, 1807897, F. P. 599768, Apparatur und Arbeitsgang.
- Patart*, F. P. 576917, 587722, 618439, Arbeitsweise.
- Zorzi*, F. P. 574960, Schutz der Druckapparaturen gegen Wasserstoff.
- L'Azote Français*, Schwz. P. 87562, 88754, Einzelheiten des Arbeitsganges.
- Eicheler*, Schwz. P. 127519; N. P. 44876, DRP. 503701, Stickstoff und Kathodenwasserstoff.
- Davis* (*Bryan, Olmstead*), A. P. 1319663, 1631720, Kreislaufverfahren und Zwischenabsorption des  $\text{NH}_3$  durch feste Salze.
- Compressed Gas Corp.*, A. P. 1611359, 1613405, Gasherstellung und -reinigung.
- Commercial Solvents Corp.* (*Legg, Hancock*), A. P. 1580740, Syntheseapparat.
- Pacific Nitrogen Corp.* (*Dannenbaum*), A. P. 1658631, Nebengewinnung von Argon aus den Restgasen.
- Ammonia Corp.* (*Svanoe*), A. P. 1678964, Temperaturregelung.
- Union Chim. Belge*, F. P. 672898, 674812, 683777, Wärmeaustausch und Apparatur.
- Soc. Anon. Industria Ammoniaci*, F. P. 654806, DRP. 541608, Apparatur.
- Co. de Prod. Chim. et Electrométall. Alais, Froges et Camargue*, E. P. 232185, Gasherstellung.
- Selden Co.* (*Jaeger*), E. P. 283887, Konvertersystem.
- Soc. d'Electrochim., d'Electrométall. et des Aciéries Electr. d'Ugine (Cauquil)*, F. P. 573761, 575022, 585548, 638520, 643923, Gasreinigung und Apparatur.
- Soc. Anon. d'Ougrée-Marihaye*, Belg. P. 350349, Apparatur.
- Reed*, A. P. 1639272, 1689684, hintereinander geschaltete Kontaktrohre mit Zwischenabsorption und Kühlung.
- Co. de Béthune (Ballet)*, Japan. P. 79025, Arbeitsgang (Methanol).
- Urbain* (*U. u. Henri*, C. R. Acad. Sciences, Paris **186**, 1207), F. P. 668554 und Zusätze 35710, 35725, Benutzung von Ferrophosphor.
- Rohde*, DRP. 478313, Rohrsysteme.
- K. Müller*, E. P. 261388, DRP. 499928, Vorreinigung der Gase und Kreislaufführung.
- Snyder* u. *Newkirk*, A. P. 1760013, Gasreinigung.
- Werner* u. *Johnston*, A. P. 1779024, Wasserstoff in statu nascendi.
- Office National Ind. de l'Azote*, F. P. 700033, Kontaktmasse mit wärmeisolierender Schutzhülle.
- Menzel AG.*, DRP. 535050, Wärmeaustauschkolonnen für  $\text{NH}_3$ -Gas.
- Lawaczek*, A. P. 1815410, Ammoniaksynthese mittels druckelektrolyt. Wasserstoffs.
- Mentzel*, E. P. 356645, Ammoniaksynthese mittels druckelektrolyt. Wasserstoffs.
- Wetherill*, A. P. 1834814,  $\text{NH}_3$  aus den Kreislaufgasen entfernen.
- Ernst*, A. P. 1832972, Synthesegang.
- Schröter* (*Schönfelder*), DRP. 533106, Schaltung von Wärmeaustauschern.

## i) Betriebsapparaturen und Betriebskontrollen.

Wir sind in den vorstehenden Abschnitten des Teils III bereits auf zahlreiche Einzelheiten der Syntheseapparatur eingegangen, so daß hier ein abschließender Überblick genügen muß, wenn wir den Rahmen des Werkes nicht sprengen wollen<sup>1</sup>. *Kausch* referiert in Chem. Apparatur 9, 2, über Apparaturpatente, die z. T. in unser Gebiet fallen. *Ernst* widmet in Ind. Engin. Chem. 18, 664, insbesondere den Baustoffen interessante Ausführungen. *Thompson*<sup>2</sup> bespricht Konstruktionsdetails an Hand von Erfahrungen des *Fixed Nitrogen Research Laboratory* und Korrosionsprobleme. Über neuere Bauarten von Hochdruckgasleitungen und -armaturen in USA berichtet die Metallbörse 7, 2051. *Maxted* behandelt das gesamte Gebiet der chemischen Hochdrucktechnik in Ind. Chemist. chem. Manufact. 3, 527. Arbeiten in J. Soc. chem. Ind. 48, 591, sowie (*Fischer*) in Z. VDI 73, 1533, betreffen die Hochdruckkompressoren, solche in Chem. Apparatur 1932, S. 43, das Strömen von Gasen in Hochdruckröhren und solche in Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 53, 161—172 (Chem. Fabr. 1932, S. 37) die in dickwandigen Rohrleitungen auftretenden Spannungen. Bei der 50-Jahr-Feier der Soc. of Chem. Industry, London, 13./19. Juli 1931, hat *Patart* einen Vortrag „Einige Bemerkungen zur Technik der Gassynthesen bei hohem Druck“ gehalten<sup>3</sup>, aus dem erwähnt sei, daß man heute die Widerstandsfähigkeit der Katalysatoren gegenüber chemischen oder physikalischen Einflüssen für wichtiger hält als ihre Aktivität. Die Kosten der Gasreinigung machen nach *Patart* in gut geleiteten Betrieben fast 60 Proz. derjenigen des Rohwasserstoffs aus. Der wichtigste Punkt sei jedoch die Komprimierung der Gase auf mindestens 100 at, weil auf die Anlage-, Unterhaltungs- und Betriebskosten der Kompressoren sowie der Umlaufpumpen der Hauptteil der Gesamtausgaben entfällt. *Patart* bezeichnet diese Apparaturen als noch weit von konstruktiver Vollkommenheit entfernt und bemängelt die Art der Schmierung, durch welche in die eben gereinigten Gase wieder störende Fremdkörper eingeschleppt würden. Ich (*Waeser*) möchte in diesem Zusammenhang die Vorteile der Druckelektrolyse (Abschnitt III 2) und der keramischen Filter unterstreichen. *Patart* verbreitet sich ferner über die starken Wärmestauungen, welche im Innern der Katalysatormassen Temperatursteigerungen von mehreren hundert Grad nach sich ziehen können, und bezeichnet es als erstrebenswert, Gaszufuhr, Heizung und Temperatur automatisch zu regeln und einander anzupassen (vgl. die Notiz über meine eigenen Versuche im Abschnitt III 3a). Betreffs Baustofffragen vgl. auch Abschnitt III 6d.

Hochdruckkompressoren<sup>4</sup> für die Ammoniaksynthese bauen u. a. *Gebr. Sulzer AG*.<sup>5</sup>, Winterthur bzw. Ludwigshafen a. Rh., *Berliner Maschinenbau-AG*.<sup>6</sup> vorm. *L. Schwartzkopff*,

<sup>1</sup> Vgl. allgemein: J. Soc. chem. Ind. 50, 320; Chem. metallurg. Engin. 38, 241.

<sup>2</sup> Trans. Amer. electrochem. Soc. 50; Chem. metallurg. Engin. 33, 594.

<sup>3</sup> Referat Z. angew. Chem. 1931, S. 854/55; J. Soc. chem. Ind. 1931, 270 T; Österr. Chem. Ztg. 34, 188.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. 54, 2; *Brewers J.* 62, 584; *Brennstoff-Chem.* 12, 273; vgl. auch *Freund*, Kälte-Verbundkompressoren. Chem. Fabr. 1931, Nr. 50 ff., 1932, Nr. 10.

<sup>5</sup> Vgl. Fig. 60; *Canad. Chem. Metallurgy* 13, 237; Chem. Apparatur 16, 257 ff.

<sup>6</sup> Vgl. Abschnitt II 4.

Berlin, *A. Borsig G. m. b. H.*<sup>1</sup>, Berlin-Tegel, *Maschinenfabrik Esslingen*, Eßlingen, *Frankfurter Maschinenbau-AG. (FMA)* vorm. *Pokorny & Wittekind*<sup>2</sup>, Frankfurt a. M., *Demag AG.*, Duisburg, *Maschinenfabrik Burckhardt AG.*, Basel, *Ehrhardt & Selmer*, Saarbrücken, *Maschinenfabrik Sürth*, Sürth, usw. Die *A. Borsig G. m. b. H.* hat zahlreiche Mischgas- und Umlaufkompressoren ausgeführt<sup>3</sup>. Als Beispiel geben wir hierunter einige Kennziffern eines liegenden, sechsstufigen Hochdruckkompressors für direkten elektrischen Antrieb und 5800 cbm Ansaugleistung je Stunde: Zylinderdurchmesser 980/610/395/285/112 mm, Hub 800 mm, Umdrehungen 104/Min. Die Veröffentlichung von *Fischer* in *Z. VDI* **73** (1929), 1533 ff., gibt einen guten Überblick über einige von der *FMA* gelieferte Kompressoren. Kokereigaskompressoren für die Verflüssigungsanlagen werden je nach Leistung als Kolben- oder Turbokompressoren (letztere bei mehr als 24000 cbm/Stunde) für Drucke bis 12 atü ausgeführt. Den dahinterliegenden Kompressoren, welche das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch verarbeiten, kommt zustatten, daß der Zylinder ihrer ersten Stufe nur klein sein braucht und aus Stahl bestehen kann, weil das angesaugte Gas bereits 10 atü hat. Derartige für die Durchführung der *Monte-Cenis*-Synthese bestimmte Dreistufenkompressoren drücken beispielsweise von 10 auf 125 at; sie leisten bei 122 Umdrehungen/Min. 445 cbm/h. Die Ansaugmenge ist zwischen 50 und 100 Proz. regelbar. Die Stopfbüchsenpackung besteht aus geteilten Gußeisenringen. Der

Umlauf- (Umwälz-) Kompressor hat bei 10 Proz.  $\text{NH}_3$  im Synthesegas sowie 25 at Druckabfall durch Reibungsverlust und Reaktionsverlauf ungefähr das Zehnfache des vom

Mischgaskompressor geförderten Gasvolumens zu bewegen und muß von 85 at auf 110 at drücken. Fig. 73 zeigt einen einstufigen *FMA*-Umlaufkompressor (122 Umdrehungen/Min.) für Verdichtung von 85 auf 110 at mit Stahlzylinder von 215 mm Durchmesser, 600 mm Hub und 85 mm Kolbenstangendurchmesser. Auffüllkompressoren, die zum Auffüllen der Apparaturen nach Betriebsstillständen bestimmt sind, drücken (z. B.) in 5 Stufen auf 150 at. Das gewonnene Ammoniak wird durch *FMA*-Vakuumpumpen (815 mm Zylinderdurchmesser, 650 mm Hub) mit *Köster*-Steuerung abgesaugt; bei 105 Umdrehungen/Min. ist die Ansaugleistung 3500 cbm Ammoniak je Stunde (0,2 ata; Verdichtung auf 1,3 ata). — *FMA*-Hochdruckkompressoren für 200 atü arbeiten in 6 Stufen.

Hinsichtlich der *Sulzerschen* Konstruktionen sei auf die Beschreibung eines *Sulzer-Hyperkompressors* für 1000 at nach *Claude* (Fig. 60) im Abschnitt III 3c verwiesen.

Die *Demag*-Großkompressoren werden in den *Demag-Nachr.* 1929 (III), Nr. 3, S. 54 ff., 1931 (V), Nr. 1, S. 10, 1932 (VI), Nr. 1, S. 1 ff. geschildert. Wir nennen doppelwirkende Tandem-Viertakt-Generatorgasmaschinen (16000 cbm je Stunde; 25 bis 30 atü; Zylinderdurchm. 1330 mm, Hub 1400 mm, Umlaufzahl 95 bis 105/Min.), zweistufige (5000 cbm/h) oder dreistufige Koksofengaskompressoren (5300 cbm/h; von 1 ata + 100 mm W.-S. auf 13 atü) und Stickstoff-Wasserstoff-Kompressoren (z. B. 3 von 850 bis 900 atü für die *Ruhrchemie*). Die Fig. 74 stellt einen solchen Mischgaskompressor dar, der

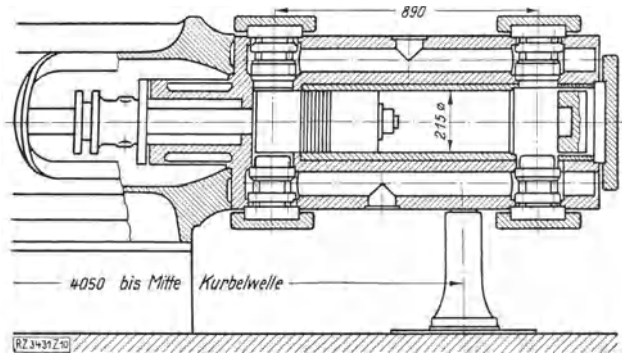


Fig. 73. Einstufiger *FMA*-Umlaufkompressor (85 auf 100 at).

<sup>1</sup> Vgl. Fig. 11; Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Vgl. Notiz in *Chem. Fabr.* 1932, S. 24, über die Stilllegung des Großmaschinenbaus.

<sup>3</sup> Vgl. *Chem. Fabrik* 1931, S. 299, 427.

bei 10 atü Ansaugedruck stündlich 3600 cbm Gas (auf atmosphärische Spannung bezogen) in 3 Stufen auf 110 atü drückt (*Mont Cenis*-Synthese). In dem gezeigten Querschnitt der

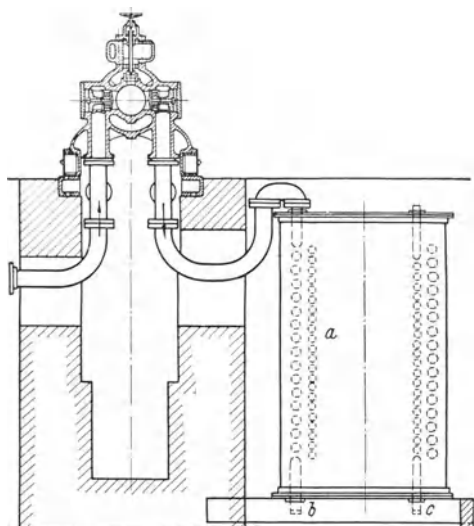


Fig. 74. *Demag*-Mischgaskompressor.

hinteren Niederdruckstufe mit Zwischenkühler bedeutet *a* einen Kühlbehälter, *b* eine Kühlschlange zwischen Nieder- und Mitteldruckstufe bzw. *c* eine Kühlschlange zwischen Mittel- und Hochdruckstufe. Die Zylinderdurchmesser der ersten doppelwirkenden Stufe sind 335/270 mm (vorn) und 335/150 mm (hinten), die der zweiten 270/100 mm und die der letzten 150 mm. Der gemeinsame Kolbenhub ist 650 mm; der Antrieb erfolgt durch einen 560 PS-Drehstrommotor (122 Umdrehungen/Min.). Die Zwischenkühler liegen im Maschinenhauskeller, der Nachkühler befindet sich aus Sicherheitsgründen außerhalb. Zuschalträume, die teils im Zylindergußstück, teils in aufgesetzten Behältern untergebracht sind, gestatten die Ansaugleistung von 3600 auf 2400 cbm/h zu erniedrigen. Zu hoher Enddruck in den Leitungen wird durch eine elektrohydraulische Regelvorrichtung vermieden. Letztere besteht aus

einem mit der Gasdruckleitung hinter dem Nachkühler in Verbindung stehenden Kontaktmanometer, dessen Röhrenfeder bei Drucküberschreitung einen Doppelelektromagneten bzw. ein Steuerventil betätigt. Dieses öffnet mit Hilfe eines mechanischen

Verstärkers ein Umschaltventil, welches so lange Gasdruck- und Saugleitung miteinander verbunden hält, bis der Überdruck beseitigt ist. Im Maschinengebäude sind alle Elektromotoren, Schalter usw. gasdicht gekapselt, um Entzündungen explosionsgefährlicher Gase, die möglichenfalls an irgendeiner Stelle ausströmen könnten, auszuschließen.

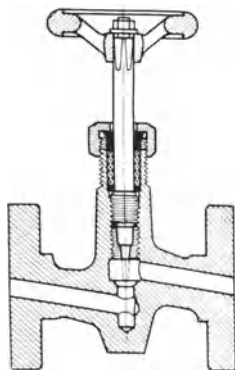


Fig. 75. Nadelventil von *Schäffer & Budenberg*.

Es ist leider unmöglich, auf die Hochdruckrohrleitungen, -armaturen und -packungen näher einzugehen<sup>1</sup>. Die *Allgemeine Rohrleitung AG.*, Düsseldorf, verschweißt Flansche, Rohr und Gewindebolzen elektrisch, da ihre Aufwaltung wegen Alterung unzumutbar erscheint. Die erforderlichen Armaturen werden von Spezialfirmen — wir nennen als Beispiele *Hochdruck-Apparate-Bau, G. m. b. H.*, Dortmund, *Polte Armaturen- und Maschinenfabrik, C. Louis Strube AG.* und *Schäffer & Budenberg G. m. b. H.*, letztere drei in Magdeburg — in allen erforderlichen Typen gebaut. Letztere Firma liefert u. a. Ventile, bei denen die Gehäuse mit Flanschen aus Stahl in einem Stück geschmiedet sind (Druck 16 bis 250 atü; Temperatur 300 bis 500°; für Ammoniak mit Stahlspindel). Die Spindel eines solchen

Nadelventils (Fig. 75) ist für Absperrzwecke ballig, für Regulierzwecke lang und spitz. Die Rhei-Ventile haben Gehäuse in Stromlinienform und 50 Proz. geringeren Druckabfall als gewöhnliche Ventile. Sie bestehen für hohe Drücke aus Elektro-Stahlguß. Für die Hart- oder Weichabdichtung hat sich ein nichtrostender „Nirostahl“, eine Spezial-Heißdampfbronzee „Opalmetall“ und ein plastischer, nickelummantelter „Polla“-Ring bewährt

<sup>1</sup> Vgl. allgemein: *Bertelsmann u. Schuster*, Einführung in die technische Behandlung gasförmiger Stoffe, Berlin 1930; Privatmitteilungen.



(für Ammoniak müssen selbstverständlich kupferhaltige Teile vermieden werden). Ich (*Waeser*) selbst habe günstige Erfahrungen mit Ganzmetallpackungen aus Elektrolyteisenfolien gemacht. — Von Gasbehältern war bereits im Abschnitt III 1 die Rede.

In Ergänzung der in den vorstehenden Abschnitten bereits wiedergegebenen Daten sei noch mitgeteilt, daß *Berr*<sup>1</sup> folgende Maße für ein Ammoniakkontaktrohr (Tageskapazität 30 t) bei 300 at Arbeitsdruck angibt: Höhe 11 m, Außendurchmesser 1,05 m, Innendurchmesser 0,70 m, Gewicht ohne Innenausüstung 65 t.

Die Industrie der Ammoniaksynthese hat sich von jeher dadurch ausgezeichnet, daß sie das Prinzip der automatischen Betriebsüberwachung bis in die letzte Konsequenz hinein ausgenutzt hat. Wir haben die Pflicht, auch hier der richtungweisenden Tätigkeit von *Bosch* und Mitarbeitern zu gedenken, deren Verdienste auf diesem Gebiete häufig übersehen werden. Man muß die chemische Fabrikation alter Schule aus eigenster Anschauung kennen, um ganz begreifen zu können, daß die uns damals verschwenderisch dünkende Ausrüstung der Neuanlagen mit Meßinstrumenten<sup>2</sup> eine bahnbrechende und kühne Tat war.

Die Hochdruckmanometer<sup>3</sup> der *Schäffer & Budenberg G. m. b. H.*, Magdeburg, haben staubsichere Stoffrückwände, die bei Federbruch leicht zerreißen, nichtsplittende Cellonscheiben, drucksichere Trennwände zwischen dieser und der Röhrenfelder sowie Sicherheitschrauben im Anschlußzapfen, die ein starkes Nachströmen des Druckmittels nicht zulassen. — Die *Hartmann & Braun AG.*, Frankfurt a. M., hat verschiedene Stickstoffwerke<sup>4</sup> mit Meßinstrumenten ausgerüstet. Die elektrischen *H & B*-Widerstandsthermometer sind zwischen  $-200^{\circ}$  und  $+600^{\circ}$ , die thermoelektrischen Pyrometer für  $+200^{\circ}$  bis  $+1500^{\circ}$ , die Strahlungspyrometer Pyrradio zwischen  $+600^{\circ}$  und  $+1800^{\circ}$  bzw. die optischen Pyrometer, Pyropto, für  $+700^{\circ}$  bis  $+2000^{\circ}$  brauchbar. Die Temperaturen mehrerer Meßstellen können auf Ablesestationen mit Linienwählern oder auf *H & B*-Mehrfarbschreiber fernübertragen werden, welche die Temperaturen in verschiedenfarbigen Punktreihen registrieren.

Die *H & B*-Kapselfeder- und Rohrfederdruckmesser können mit Höchst- und Niedrigstkontakten oder mit Druckstrebungszeiger ausgerüstet werden, die anzeigen, ob der Druck im Steigen oder Fallen begriffen ist. Die *H & B*-Ringwaage, die anzeigend und schreibend ausgeführt werden kann, dient sowohl zum Messen der Gasmengen als auch der Gasdrucke. Ablesegeräte gibt es in Rund- oder Kreis- bzw. Flachprofilgehäusen für Schalttafel Aufbau und -einbau. Schreibergeräte (*H & B*-Sechsfarbschreiber) vermitteln ein übersichtliches Gesamtbild. Lichtzeigergeräte lassen den jeweiligen Stand weithin erkennen, und Zähler gestatten die Gasmengen zu bestimmen, die in einem bestimmten Zeitraum durch die Leitung geflossen sind. — Ampere- und Voltmeter oder Kilowattstundenzähler werden von den meisten Großfirmen der elektrotechnischen

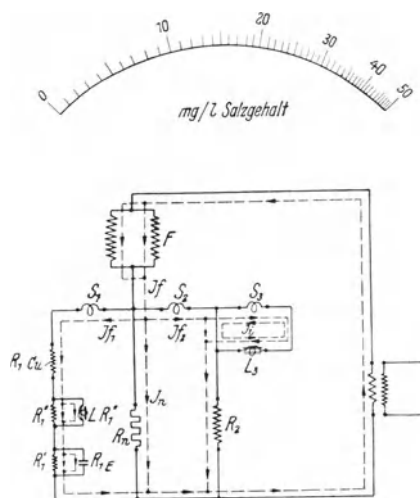


Fig. 76. Schaltschema für einen Elektrolytmesser der Ges. f. Meßtechnik m. b. H.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515.

<sup>2</sup> Vgl. allgemein: *Gmelin* (Oppau), Chem. Fabrik 1930, S. 433ff; *Keyes*, Ind. Engin. Chem. **23**, 1375.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Nach Privatmitteilungen handelt es sich z. B. um die Werke Mosciwe-Tarnow, Ymuiden-Velsen, Waldenburg und *Zeche Ewald*; vgl. a. Chem. Fabr. 1931, S. 498.

Industrie in bewährten Ausführungen geliefert. — Die *Askania-Werke AG.*, Berlin, rüstet Fernthermometeranlagen<sup>1</sup> u. a. auch mit Kontaktinstrumenten aus, die bei Erreichung bestimmter Temperaturen Schall- oder Lichtzeichen auslösen; über ihre Einrichtung zur automatischen Regelung der Konzentration von Lösungen hat *Teufert* in Chem. Fabrik 1931, S. 445/46, berichtet. — Die Kontaktthermometer (DRP. 448 786) von *H. Juchheim*, Ilmenau, lassen sich mittels Magnet zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+520^{\circ}$  auf  $1/20^{\circ}$  genau einstellen<sup>1</sup>.

Ist es notwendig, den Gehalt von Abwasser an Säuren<sup>2</sup>, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder einem sonstigen Salz zu überwachen, so kann man sich des spannungs-, frequenz- sowie temperaturunabhängigen Elektrolytmessers der *Gesellschaft für Meßtechnik m. b. H.*.

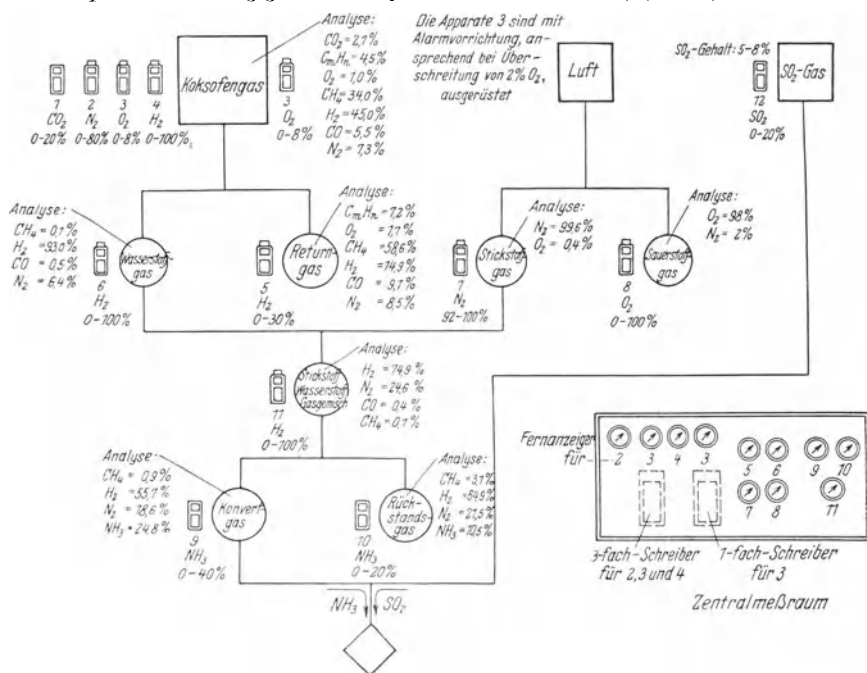


Fig. 77. Anordnung automatischer *Mono*-Gasanalytoren in einer *Claude*-Anlage.

Bochum, bedienen. In Fig. 76 bedeuten: *F* Feldspule,  $S_1-3$  Drehspulen,  $L_3$  Drosselspule,  $R_n$  Nebenwiderstand,  $R_{1Cu}$  Widerstand des Thermometers zur Temperaturkompensation,  $R'_1$  Parallelwiderstand zum Elektrodenpaar,  $R_{1E}$  Elektrolytwiderstand,  $LR'_1$  Drosselspule vor dem Elektrolyt,  $R''_1$  Parallelwiderstand zu letzterer,  $R_2$  Vergleichswiderstand,  $J_f, J_{f1}, J_{f2}$  Verzweigungen des Betriebsstroms,  $J_n$  Strom im Nebenwiderstand  $R_n$  und  $J_i$  Induktionsstrom. Das Instrument<sup>1</sup> ist ein eisengeschlossenes Elektrodynamometer ohne mechanische Richtkraft für Wechselstrom. Die gleiche Firma brachte ein bewährtes Gaskontrollgerät heraus, das auf ähnlichem Prinzip beruht.

Die Fig. 77 gibt die Anordnung automatischer Gasanalytoren der *Mono G. m. b. H.*, Hamburg, in einer *Claude*-Anlage wieder. Der *Mono 1* [Analysebereich 0 bis 20 Proz.] stellt den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Koksafengases durch Absorption in Kalilauge fest; seinen Stickstoffgehalt ermittelt Apparat 2 durch elektrische Verbrennung mit Luft-sauerstoff und Absorption der Verbrennungsgase durch eine Kupferpatrone bzw. durch

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Vgl. *Hütter*, Chem. Fabrik 1931, S. 478.

Kalilauge. Den Sauerstoffgehalt des Kokereigases bestimmen zwei Sauerstoff-Mono (3) mit Hilfe der Kontraktion, die beim Verbrennen mit Wasserstoff in einem elektrischen Öfen auftritt (Meßbereich 0 bis 8 Proz., Alarmvorrichtung). Ähnlich arbeitet der Wasserstoff-Mono 4, welcher die Kontraktion bei der Verbrennung in Zusatzluft mißt. Das Instrument 5 analysiert das Return- oder Restgas in entsprechender Weise (Wasserstoff); auch 6 dient der Wasserstoffkontrolle. Die Mono 7 und 8 zeichnen den Stickstoff- und den Sauerstoffgehalt des aus flüssiger Luft (Linde) erzeugten Stickstoffs auf, indem sie ein brennbares Gas beimischen und den gebildeten Wasserdampf niederschlagen. Das hier als Konvertgas bezeichnete Abgas der Syntheseröhre wird in 9 durch Absorption in verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniak geprüft. Der Ammoniak-Mono 10 (Meßbereich 0 bis 20 Proz.) registriert die  $\text{NH}_3$ -Gehalte des Rückstandsgases, während 11 der Wasserstoffkontrolle im Mischgas dient. Die  $\text{SO}_2$ -Prozente werden in 12 durch Absorption ermittelt. Im Falle 9/10 bestehen alle Teile, die mit dem Prüfgas in Berührung kommen, aus Monelmetall, Gummi und Glas, bzw. im Falle 12 aus säurebeständigem Material. Der Vorreinigung<sup>1</sup> der Gase dienen im allgemeinen besondere Trockenfilter. Die Mono-Apparate werden durch Druckwasser von gleichmäßiger Temperatur und konstantem Druck (etwa 1 at) betätigt, das zweckmäßig in einem Mono-Druckwasserfilter von allen festen Trübstoffen befreit wird. Falls Druckwasser nicht vorhanden ist, sieht man elektrischen Antrieb vor. Beträgt die Entfernung zwischen Gasentnahmestelle und Aufstellungsort der Mono-Apparate mehr als 10 m, oder will man den Analysengang beschleunigen, dann benutzt man Gassauger. Ein Duplex-Mono für  $\text{CO}_2$  und brennbare Gase mit Füllvorrichtung ist in Fig. 78 dargestellt (Regulierventil 16, Kühlschlange 57, Behälter 47, Flasche 13, Volumeter 11, birnenförmig erweitertes und mit 43 verbundenes Rohr 25; ist das Quecksilber aus 47 völlig in die birnenförmige Erweiterung von 25 gedrückt, dann erhält das Wasser durch 46 freien Ablauf, der Überdruck in 13 verschwindet, das Quecksilber kehrt durch 24, 25, 44 nach 13/47 zurück, und der Anfangszustand ist wiederhergestellt). Durch das Steigen und Fallen des Quecksilbers wird das zu untersuchende Gas in den mit Kalilauge beschickten Absorptionsbehälter 61 gedrückt ( $\text{CO}_2$ ). Die gemeinsame Bestimmung von  $\text{CO}_2$  und brennbaren Gasen erfolgt in ähnlicher Weise über 11—32—48—23—15—4—3—29 und 50/51 (elektrisch erhitztes Rohr mit Kupferoxydfüllung); das Abgas strömt durch 60 nach 61. Damit das zu untersuchende Gas schon bei der ersten Messung im Volumeter mit Feuchtigkeit gesättigt ist, befindet sich auf dem Quecksilberschluß 19 eine 5 mm hohe Wasserschicht. Die Fig. 79 verdeutlicht die Arbeitsweise einer Alarmvorrichtung, die bei Überschreitung eines bestimmten Gasgehalts einen Kontakt betätigt (1 Kontaktvorrichtung am hinteren Lotrohr des Registrierwerks, 2 dieselbe am Absperrohr, 3 Absperrohr, 4 Anschlußklemmen, 5 Drähte,

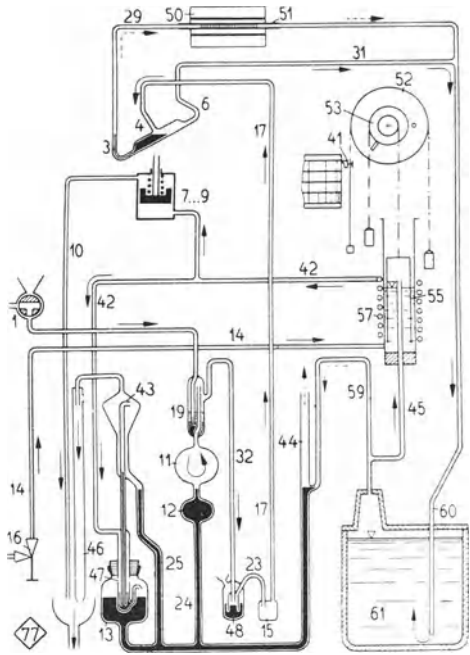


Fig. 78. Duplex-Mono-Gasanalyser.

<sup>1</sup> DRP. 529122 der Mono G. m. b. H.: ich (Waeser) unterstreiche die Bedeutung guter keramischer Filter.

6 Verbindungsklemme, 7 Alarmglocke, 8 Tableau, 9 Batterie). Bei der in Fig. 77 gezeigten Anordnung sind Alarmvorrichtungen hinter den Sauerstoff-Monos vorgesehen, die das Kokereigas untersuchen. Der Kontakt 2 wird bei Beendigung jeder Gasanalyse geschlossen; Alarm tritt ein, wenn gleichzeitig Kontakt auch noch in 1 besteht (Lotrohr *g* mit je nach dem Gehalt verschiebbarer Hülse, isoliert davon Quecksilbergefäße *i*, Kontaktbrücke *k*, Lotkette *p*, Lot *r*).

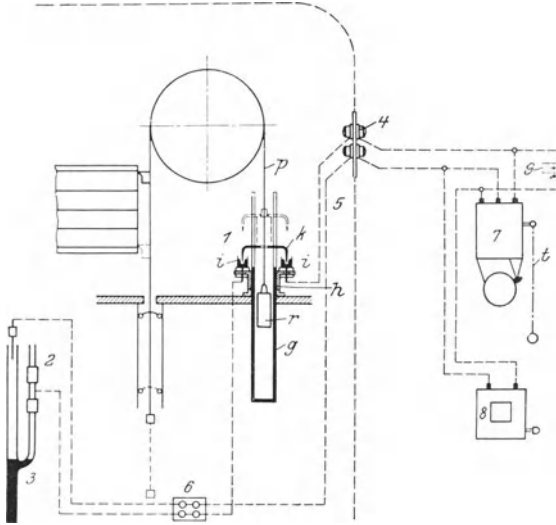


Fig. 79. Mono-Alarmvorrichtung.

Die Analysatoren selbst finden zweckmäßigerweise ihren Platz in staubfreien, sauberen Meßhäuschen oder -räumen. — Von den sonstigen vielfach bewährten Gasprüfern erwähnen wir die  $O_2$ -,  $NH_3$ - oder  $N_2$ -Schreiber<sup>1</sup> der Firma *Ados-Apparatebau*, Aachen, und die Ranarex-Gasprüfer, -Feuchtigkeits- oder -Gasdichtemesser

der *Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft*, Berlin, die nach aerodynamischem Prinzip arbeiten. Die Ranarex-Instrumente<sup>2</sup> (Fig. 80) haben 2 Meßkammern mit je einem von einem Motor in entgegengesetzter Richtung angetriebenem Flügelrad zur Durchwirbelung der Kammerinhalte. Auf in diese Wirbel hineingesetzte Meßbrädchen wirkt eine Drehkraft, die der Dichte der umgewirbelten Gase direkt proportional ist (Zeigerübertragung). Das zu untersuchende Gas wird in die obere Kammer eingesaugt, während sich unten Vergleichsluft befindet. Liegen die Ranarex-Apparate hinter dem Hochdruckkompressor, dann ist es erforderlich, den Druck von z. B. 200 atü in 2 hintereinandergeschalteten Regelventilen auf 5 mm W.-S. Überdruck zu entspannen (250 l Gas/Stunde).

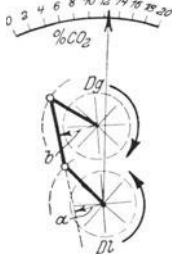


Fig. 80. Ranarex-Gaswaage der AEG.

Strömungsgeschwindigkeit und Strömungsmengen bestimmen die Rotamesser der *Deutsche Rotawerke G. m. b. H.*, Aachen, die als Hauptstrom- oder Staurandinstrumente ausgeführt werden; auch automatische Rota-Mengenregulier- bzw. Rota-Registrierapparate werden gebaut. *Dodge* gibt in *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 261—273, einen sehr instruktiven Überblick über die verschiedensten Strömungsmesser. Als Spezialkonstruktion mögen die OK-Instrumente

der *Hoke Inc.*, New York, erwähnt sein.

Von den Meßgeräten der *Junkers-Thermo-Technik G. m. b. H.*, Dessau, seien<sup>2</sup> insbesondere die Höchstdruck-Mengenmesser genannt (Fig. 81), die als *Hartung*-Mündungsmesser für statische Drucke bis maximal 300 atü gebaut werden. Die Druck- und Temperaturschwankungen des Strömungsmittels werden durch Spezial-Manometer mit eingebautem Geber bzw. durch Widerstandsthermometer so weitgehend korrigiert, daß der Meßfehler nur  $\pm 1$  Proz. beträgt. Die Übertragung des Meßhubes aus dem Druckraum

<sup>1</sup> Chem. Fabrik 1930, S. 399 ff.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen.

auf die Anzeigevorrichtung und den Ferngeber erfolgt mittels magnetischer Kupplung, die praktisch reibungsfrei arbeitet. Die gasanalytischen Apparate, welche der fortlaufenden Kontrolle des Stickstoff-Wasserstoff-Mischgases dienen, benutzen dazu die Schwankungen in den Gasdichten, die sich im vorliegenden Fall schon bei den geringsten Änderungen erfassen und aufzeichnen lassen. Ein solcher „Dimeco“-Gasuntersucher (Fig. 82) besteht aus Antriebsmotor *a*, Getriebe *b*, Aufzugstrommel *c*, Diagrammstreifen, Kupplung *e*, Kurvenschreiber *f* (Geber für Fernanzeiger), Antriebsgefäß *g*, Rohr *h*, den kommunizierenden Gefäßen *i/k*, Druckvorlage *l*, Gasansaugleitung *m*, Meßraum *n*, den kommunizierenden Gefäßen *o/s*, Rohr *p*, Registrierfeder *q*, Schwimmer *r*, den Rohren *t/v/w* und Ausströmungsleitung *x* mit Staurand. Es ist u. U. möglich, die Analyse in 1 bis 1½ Minuten auf dem Diagramm zu haben. Der Apparat ist in ein staubdichtes, massives Gehäuse aus Siluminguß eingebaut; der auch staub- und wasserdicht gekapselte Fernanzeiger ist so ausgeführt, daß er weithin sichtbar ist. — Der ähnlich gebaute „NH<sub>3</sub>-Meco“ dient zur Aufzeichnung des Ammoniakgehalts in den Abgasen der Syntheseröhren (Meßbereiche 0 bis 15, 0 bis 20, 0 bis 25 Proz.) oder in den Umlaufgasen (0 bis 3 Proz.). — Von besonderer Wichtigkeit ist die Kontrolle von O<sub>2</sub>- und CO-Spuren durch den Gasspurenbestimmer System Dr. Remelé (Wägung der Gewichtszunahme bei Absorption), der hundertstel, ja selbst tausendstel Prozente sicher nachweist. Zur Bestimmung von Sauerstoff in etwas größeren Mengen eignet sich der „Omeco“-Apparat, der bei 0 bis 3 Proz. O<sub>2</sub>-Meßbereich noch 0,05 Proz. zu ermitteln gestattet. Auf die verschiedenen Mengenmesser für Ammoniakwasser, Laugen oder Säuren und die sonstigen Kontrollinstrumente der Bauart *Junkers-Thermo-Technik G. m. b. H.*, besonders den hydr. *Junkers-Kraftbügelregler* (System *Reineke*) zur Konstanthaltung von Druck, Gemisch, Temperatur usw. sei verwiesen. — Das A. P. 1780483 betrifft eine Vorrichtung zum Anzeigen ausströmenden Ammoniaks.

#### k) Rentabilitätsvergleiche.

Wenn wir uns, stets eingedenk unserer Bemerkungen im Abschnitt III 3b, bemühen, zu Vergleichszahlen für die einzelnen ammoniaksynthetischen Prozesse zu gelangen, bemerken wir sehr bald, daß sich die Arbeitsergebnisse der heute gebräuchlichsten Methoden recht weitgehend ähneln. Die größte Spanne besteht zwischen den Systemen *Haber-Bosch* und *Claude*; aber

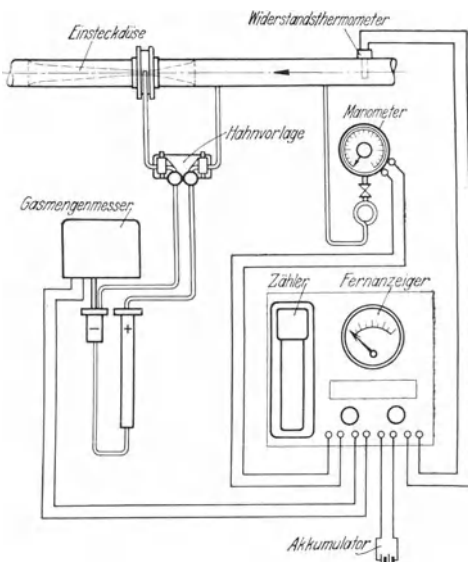


Fig. 81. Hartung-Universal-Mündungsmesser der *Junkers-Thermo-Technik G. m. b. H.*

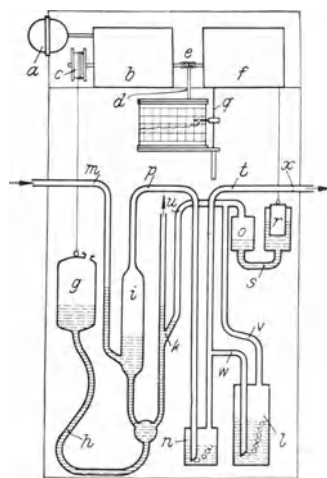
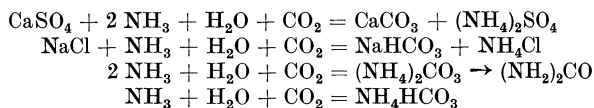


Fig. 82. Dimeco-Gasuntersucher der *Junkers-Thermo-Technik G. m. b. H.*

selbst hier kommen für die eigentliche Synthese nur einige Zehntel kWh je kg  $\text{NH}_3$  in Frage. Hess hat in einem am 8. Dez. 1928 in München gehaltenen und in Chem. Ind. 1929, S. 1 ff., abgedruckten Vortrag erwähnt, daß die Ammoniak-Hochdrucksynthese je kg N ( $\text{NH}_3$ ) auf Basis Wassergas-Generatorgas 2,1 (1,73), auf Basis Koksofengas 3,0 (2,47) und auf Basis Wasserelektrolyse 18 bis 20 (14,8 bis 16,5) kWh Energie verbräuche.

Bei der Wassergas- (Generatorgas-) Kontaktmethode der *IG* entstehen auf 1 kg  $\text{NH}_3$  überschläglich 6,97 oder rd. 7 kg  $\text{CO}_2$ . Die Betrachtung der Formeln



lehrt, daß sich in keinem Fall 7 kg  $\text{CO}_2$  auf 1 kg  $\text{NH}_3$  unterbringen lassen. Dieses ungünstige Verhältnis ist die Folge des hohen Koksüberschusses, den man im Wassergasgenerator anwenden muß, und der nach den im Abschnitt III 2 durchgeführten Berechnungen mindestens das 2,5- bis 3,5fache der theoretischen Menge beträgt. Jede neue Absatzmöglichkeit für Kohlensäure — z. B. Trockeneis<sup>1</sup> — auf der einen oder jede Ersparnis an durchgesetztem Koks auf der anderen Seite bedeutet also einen erheblichen Gewinn. Ich (*Waeser*) stimme *Pollitt*<sup>2</sup> rückhaltlos zu, wenn er sagt: „It is also certain that a reduction in working cost will be made through improvements in the design of water-gas generators, as the existing type of generator is thermally, markedly inefficient“, und muß hervorheben, daß weder die Verflüssigung noch die Wasserdampfspaltung des Kokereigas über derartige Energiereserven verfügt („it is believed that there is not much likelihood of any great reduction in the cost of the manufacture of hydrogen from coke-oven gas“). Das je kg  $\text{NH}_3$  zu bewegendes Gasvolumen beträgt ungefähr 1,25 cbm Generator- + 2,25 cbm Wasser- + 0,1 cbm Stickstoffgas oder zusammen 3,6 cbm. Die Kokereigas-Wasserdampf-Spaltung dürfte vermutlich mit ähnlichem Gasumlauf rechnen können (rd. 4 cbm auf 1 kg  $\text{NH}_3$ ). Auf 1 kg  $\text{NH}_3$  fällt nur rd. 1 kg  $\text{CO}_2$ , d. h. eine Menge ab, die unschwierig verwertet werden kann. Restgase sonstiger Art entstehen nicht. Energetisch am ungünstigsten gestaltet sich die Kokereigasverflüssigung, denn auf 1 kg  $\text{NH}_3$  müssen etwa 5 cbm Kokereigas und 0,7 cbm Stickstoff oder zusammen 5,7 cbm bewegt werden. Die Ausnutzung des billigen Rohstoffes ist gut, aber es ist leicht einzusehen, daß die Verfahren der Kokereigasverflüssigung noch unselbständiger sind als die der Kokereigas-Wasserdampf-Spaltung, weil sie nicht nur durch das Ausgangs-, sondern auch durch das Restgas innig mit der Kokerei bzw. sonstigen Abnehmern verflochten sind. Die Frage der Restgasnutzbarmachung ist, wie schon in den Abschnitten II 2 g und III 2 gezeigt wurde, von hoher zukünftiger Bedeutung. Die Verwendung als Brenngas kann nur als Notbehelf betrachtet werden; anzustreben ist die chemische

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 1163 usw.; Leuna und Billingham.

<sup>2</sup> Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930: „The synthetic ammonia industry“; Gesamtbericht II, S. 145—164.

Auswertung oder wenigstens die Spaltung mittels Wasserdampf. In der Diskussion, die sich an den auf der Gemeinschaftssitzung der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 22. Mai 1927 in Düsseldorf gehaltenen Vortrag von *Krauch* über Kohleveredlung und Hochdruckverfahren anschloß, hat *Krauch* nach Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27, bemerkt: „Ich wollte nicht sagen, daß ich es für ausgeschlossen halte, vielleicht auch auf chemischem Wege aus dem Koksofengas ein brauchbares Wasserstoffverfahren herauszubilden.“ Wie eng im übrigen der wirtschaftliche Zusammenhang zwischen Ammoniaksynthese und Öl- oder Kohlehydrierung ist, geht u. a. aus einem Aufsatz von *Krauch* und *Pier (Grimm)* in Z. angew. Chem. 1931, S. 953—958, bzw. einem solchen von *Pier* in Chem.-Ztg. 1932, S. 2—3, und aus Äußerungen der *ICI* (Abschnitt II 6) hervor.

Der Gestehtungspreis des synthetischen Ammoniaks ist heute nicht mehr mit dem Schleier eines so völligen Geheimnisses umgeben, wie noch vor wenigen Jahren. Ich (*Waeser*) selbst habe in die verschiedensten Kalkulationen Einblick nehmen können und komme erklärlicherweise zu dem Endergebnis, daß sie sich hinsichtlich der Kosten des eigentlichen Betriebes nur recht wenig voneinander unterscheiden. Große Differenzen zeigen sich erst dann, wenn man die allgemeinen Posten, also namentlich Kapitaldienst, Amortisation und Generalia, mit in Betracht zieht und wenn die Anlage nur teilweise oder sehr ungleichmäßig ausgenutzt wird. Die Belastungen durch Kapitaldienst usw. können in solchen Fällen bei Neuanlagen weit höher sein als die Betriebs selbstkosten alter Werke. Da außerdem immer von neuem betont werden muß, daß Ammoniak und Stickstoffdünger durchaus nicht identisch sind, halte ich (*Waeser*) es nicht für opportun, Kalkulationen zu veröffentlichen, die notwendigerweise ein nicht immer zutreffendes oder überhaupt schiefes Bild ergeben müssen.

Auch in der Literatur finden sich einige Richtzahlen der gedachten Art. *Berr*<sup>1</sup> beziffert die Gasausbeute auf 90 Proz., den Verbrauch an Wasserstoff je kg NH<sub>3</sub> auf 2,2 cbm, den an Stickstoff auf 0,7 cbm (= 0,2 kWh/1 cbm) und den an Kraft für Gasumlauf, Synthese usw. auf 2,00 kWh. Nach *Pallemaerts*<sup>2</sup> kostet 1 cbm *Linde*-Wasserstoff aus Kokereigas in Ostende 2,8 Rpf. (2,2 cbm = 6,16 Rpf.) und 1 kg N in fertigem Ammonsulfat einschließlich Schwefelsäure, Gesamtverarbeitung, Amortisation usw. 37,8 Rpf. *Battig*<sup>3</sup> hat auf der internationalen Kohle-Konferenz Pittsburg 1928 die bekannten Zahlen wiederholt, wonach die Bindung von 1 kg N als Sulfat etwa 5 kg 60er Schwefelsäure und 2 bis 3 Rpf. Unkosten erfordert. Aus den Angaben von *Pallemaerts-Battig* ergibt sich für 1 kg *Casale*-Ammoniak in Ostende alles in allem ein Preis von 12,18 Rpf., d. h. 1 kg NH<sub>3</sub> kostet praktisch doppelt so viel wie die ihm entsprechende Wasserstoffmenge. Dieser Befund stimmt vollkommen mit dem überein, was *Müller*<sup>4</sup> und

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, 483—515; Metallbörse 1930, S. 1630.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 22—29.

<sup>3</sup> Min. J., Jan. 1929; Metallbörse 1929, S. 230/31.

<sup>4</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 417 unten.

*Rötger*<sup>1</sup> schreiben, die beide angeben, daß auf die Herstellung des reinen Wasserstoffs etwa die Hälfte der Gesamtkosten, bezogen auf Ammoniak, entfällt. Auch nach *Krauch*<sup>2</sup> (*IG*) gelangen wir zu fast dem gleichen Endergebnis; *Krauch* sagt: „Es hat sich nun die Tatsache ergeben, daß die Kosten der 2. Phase, der eigentlichen Hochdrucksynthese, also der Vereinigung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, nur einen geringen Teil der gesamten Gestehungskosten für das Ammoniak in Form von Düngesalz, z. B. Ammoniumsulfat, ausmachen. Sie betragen in gut durchgebildeten Anlagen weniger als 10 Proz. Verbesserungen in diesem Teil der Fabrikation beeinflussen daher die Gesamtkosten nur sehr wenig. Es ist aus diesem Grunde praktisch belanglos, ob man wie wir bei einem Druck von 200 at arbeitet oder wie *Casale* bei 700 at oder gar wie *Claude* bis auf 1000 at geht. Ebenso ist es natürlich falsch, eine irgendwie ins Gewicht fallende Verbilligung von der Anwendung eines niedrigeren Arbeitsdruckes, etwa 100 at, zu erwarten.“ Wenn also nach *Pallemaerts* 1 kg N im Ammonsulfat 37,8 Rpf. kostet, dann beträgt der Anteil der Synthese 10 Proz. = 3,78 Rpf.; von dieser Zahl und dem Preis für Wasserstoff (2,2 cbm = 6,16 Rpf.) sowie Stickstoff (etwa 1 Rpf.) ausgehend, gelangt man zu einem Endwert von 10,27 Rpf. je kg NH<sub>3</sub>. *Pollitt*<sup>3</sup> (*ICI*) veranschlagt 1 kg NH<sub>3</sub> (in Form von 25proz. Lösung) aus Wassergas-Wasserstoff zu 14,9 Rpf. mit bzw. 11,6 Rpf. ohne Abschreibungen, 1 kg NH<sub>3</sub> aus Kokereiwasserstoff zu 18,2 bzw. 15,1 Rpf. und 1 kg NH<sub>3</sub> aus Elektrolytwasserstoff (1 kWh = 0,4 Rpf.) zu 14,1 bzw. 9,8 Rpf. Es setzt dabei 1000 kg Kohle (6500 kcal; 10 Proz. Asche) zu rd. 12 Rm. frei Werk sowie die Abschreibungen zu 5 Proz. auf die Apparaturen bzw. zu 2,5 Proz. auf die Gebäude ein und kalkuliert die Generalia „on a normal basis“. Wir hatten bei unserer Überschlagsrechnung im Abschnitt III 3b auf die im Abschnitt III 2 gefundenen Daten zurückgegriffen, indem wir dabei das *Bestehornsche* Schema<sup>4</sup> für die Erzeugungskosten von 1000 cbm Synthesegas aus Kokereigas und Wasserdampf zum Vorbild wählten. *Bestehorn* rechnet mit 8proz. Verzinsung und 6,9 Proz. Abschreibungen (in 10 Jahren), d. h. mit jährlich 14,9 Proz. Kapitalunkosten, und nimmt die Verwaltungsausgaben zu 75 Proz. der Löhne an. Unter Zugrundelegung dieser Werte und der oben gemachten Annahme, daß von den Ammoniakselbstkosten 50 Proz. auf die Gasherstellung entfallen, haben wir als Richtzahl einen Preis von 11,16 Rpf./1 kg NH<sub>3</sub> (unkorrigiert) für ein Werk berechnet, das Ruhrkoks aus etwa 400 bis 500 km Entfernung zur Versorgung der Wasser-gasanlage bezieht und sich im übrigen eigener Braunkohle bedient. Für ein im Anschluß an eine Zechenkokerei arbeitendes Werk, welches Kokereigas mit Wasserdampf spaltet, ergeben sich auf sonst gleicher Basis ungefähr 16,34 Rpf./1 kg NH<sub>3</sub> (unkorrigiert). Zur Schätzung der Gestehungskosten

<sup>1</sup> *Honcamp*s Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 453 Schlußabsatz.

<sup>2</sup> Stahl u. Eisen 1927, Nr. 27.

<sup>3</sup> Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930; vgl. Abschnitt III 3b.

<sup>4</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 360.



einer das Verflüssigungssystem benutzenden Fabrik gehen wir von den im Abschnitt III 2 ermittelten Zahlen und den dort zitierten Aufstellungen von *Bronn*<sup>1</sup> und *Borchardt*<sup>2</sup> aus und schließen daraus auf einen Ammoniakpreis von 11,5 Rpf./1 kg NH<sub>3</sub> (unkorrigiert). Bei einem Wert der kWh von 0,5 Rpf. kostet nach Abschnitt III 2 1 cbm Elektrolytwasserstoff-Stickstoff-Gemisch in Norwegen 3,73 Rpf. oder nach obigem Modus 1 kg NH<sub>3</sub> 22,38 Rpf. (unkorrigiert). Das letztere Beispiel steht augenscheinlich mit den wirklichen Verhältnissen (vgl. auch *Pollitt*) durchaus nicht im Einklang und ist ein überzeugender Beweis für die Schwäche rein rechnerischer Kalkulationen. Unter sorgfältiger Berücksichtigung der verschiedensten Gesichtspunkte und der Tatsache, daß sich die Kosten der eigentlichen Synthese weitgehend ähneln, gelange ich (*Waeser*) selbst zu folgenden korrigierten und auf eine einheitliche Grundlage bezogenen Richtzahlen für die Unkosten in Rpf. je kg NH<sub>3</sub> in flüssiger Form oder in wässriger Lösung (voll belastete Anlagen):

Verfahren	Herstellung des Gasgemisches		Synthese		1 kg NH <sub>3</sub> kostet Rpf.
	Gesamtkosten	davon Abschreibung und Verzinsung	Gesamtkosten	davon Abschreibung und Verzinsung	
(1) Wassergas-Generatorgas-Kontaktverfahren (Kaufkoks, eigene Förderbraunkohle) . .	5,58	1,67	6,50	2,30	12,08
(2) Kokereigasverflüssigung <i>Linde</i> ( <i>Bronn</i> ) (Zeche). . . . .	5,37—6,00	2,25	6,50	2,30	11,87—12,50
(3) Kokereigas-Wasserdampf-Spaltung (Zeche) . . . . .	7,17	1,67	6,50	2,30	13,67
(4) Wasserelektrolyse <sup>3</sup> bei atmosphärischem Druck . . . . .	10,83	3,30	6,50	2,30	17,33

Die hier eingesetzten eigentlichen Synthesekosten lassen sich nach meiner Schätzung durchschnittlich in 1,3 kWh · 2 Rpf. = 2,6 Rpf. für Kraft, 0,1 Rpf. für den Katalysator, 0,6 Rpf. für Betriebsmaterialien (einschließlich Reparaturen), 0,7 Rpf. für Löhne (einschließlich Reparaturen) und 0,2 Rpf. für Gehälter zergliedern. Diese Zahlen — ich betone wiederholt, daß sie keinesfalls als unbedingt gültig betrachtet werden dürfen — stellen nur den Kern der wirklichen Kosten dar. Sie erhöhen sich in der Praxis erheblich durch Generalia, Soziallasten und Steuern, um nur einige der Hauptposten herauszugreifen. Lediglich als Maß für die Größenordnung der in Betracht kommenden Belastung mag dienen, daß *Waller*<sup>4</sup> dafür etwa 3,35 Rpf. in Ansatz bringt, während die Auswertung der *Pollitt*schen Ziffern auf etwa 2,2 Rpf. (je kg NH<sub>3</sub>) schließen läßt, so daß man im Mittel mit vielleicht

<sup>1</sup> Z. B.: Jb. brennkrafttechn. Ges. 9 (1928).

<sup>2</sup> Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23.

<sup>3</sup> Im Gegensatz zu den Verfahren-Gruppen (1) bis (3), wo die kWh mit 2 Rpf. bewertet ist, ist sie hier zu 0,5 Rpf. eingesetzt; vgl. im übrigen *Waeser*, Chem.-Ztg. 1932, S. 45—46, 308.

<sup>4</sup> Probleme der deutschen chemischen Industrie, Halberstadt 1928.

2,8 Rpf./1 kg  $\text{NH}_3$  als Norm rechnen darf und zu nachstehenden, abgerundeten Endziffern gelangt:

Wassergas-Generatorgas-Kontaktverfahren 1 kg $\text{NH}_3(\text{N})$	= 14,9 (18,03)	Rpf.
Kokereigasverflüssigung <i>Linde (Bronn)</i> . . . 1 „ „	= 14,67—15,3 (17,83—18,59)	„
Kokereigas-Wasserdampf-Spaltung . . . 1 „ „	= 16,5 (20,05)	„
Wasserelektrolyse bei atmosphär. Druck. 1 „ „	= 20,1 (24,22)	„

Nach meiner (*Waeser*) Erfahrung handelt es sich bei diesen Richtzahlen um Mindestwerte, in die — wohl gemerkt — keinerlei Gewinne sowie keine anteiligen Beträge für Tilgung von außerordentlichen Anleiheschulden, besondere Fabrikausrüstung, umfangreiche Wohnkolonien, wissenschaftliche Forschung, Rückstellungen, Lagerhaltung, Vertriebskosten, Syndikatsabgaben, Propaganda, Verkaufsrabatte oder Frachten eingeschlossen sind, und die sich, was das wichtigste ist, nicht etwa auf fertige Düngesalze, sondern auf flüssiges Ammoniak oder Ammoniakwasser als Halbfabrikate beziehen. *Waller* schätzt die Selbstkosten einschließlich aller dieser Lasten auf 34,3 Rpf. je kg  $\text{NH}_3$  auf Wassergas-Generatorgas-Basis. Ich (*Waeser*) darf abschließend auf meine Arbeiten in Metallbörse 1927, S. 1658, 1714, und namentlich in Metallbörse 1930, S. 229, 286, sowie in Chem.-Ztg. 1932, S. 4, 45—46, 65—67, 308, hinweisen. In Metallbörse 1930, bes. S. 230, habe ich den Einfluß der Höhe des Kapitaldienstes auf die Selbstkosten näher untersucht. Im Rahmen eines Berichtes über die Entwicklung der Stickstoffindustrie streifte ich die Frage der Gesteuerungskosten in Metallbörse 1931, S. 939, 987, 1035; 1932, S. 593ff.

#### 1) Einige Verwendungsgebiete für Ammoniakgas, Ammoniakwasser und flüssiges Ammoniak.

Es bedarf nach dem im Abschnitt II 1 Ausgeführten keinerlei Betonung, daß die weitaus größte Menge Ammoniak auf Düngesalze verarbeitet wird. Von diesen soll im Teil III 7 gesondert die Rede sein. Daneben nimmt die Kältetechnik<sup>1</sup> eine nicht unbedeutende Menge flüssigen Ammoniaks auf (vgl. Abschnitt II 1). Einige weitere Arbeiten über Ammoniakgas, Ammoniakwasser und flüssiges Ammoniak seien hierunter tabellarisch zusammengestellt<sup>2</sup>:

Bildung von Ammoniakaten usw. aus  $\text{NH}_3$  und Lithiumnitrat, Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumcyanid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid, Zinkchlorid, Magnesiumchlorid, Ammonnitrat, Ammonrhodanid, Ammonperchlorat usw.:

J. Amer. chem. Soc. **43**, 1018, 1031, 1178, 1575; **53**, (2978), 3962 — Z. anorg. allg. Chem. **119**, 97ff.; **123**, 31; **130**, 93; **170**, 327 — Gazz. chim. ital. **56**, 29 — J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **34**, 236 — Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **30**, 21 — Fortschr. Geb. Ingenieurwesens, Ausg. A, **2**, 11 — A. P. 1705482—84, 1791515; F. P. 696546; Schwz. P. 143206; Kan. P. 287710.

Ammoniakwasser: J. Amer. chem. Soc. **42**, 946 — J. physic. Chem. **25**, 693; **26**, 553; **28**, 887; **42**, 2500; **43**, 1632; **45**, 915 — Z. Physik **9**, 225 — Chem. & Ind. **42**, 343ff. — J. Soc. chem. Ind. **43**, T. 113 — Ind. Engin. Chem. **17**, 745; **18**, 363 — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 655 — Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **29** — Chem. metallurg. Engin. **32**, 443, 506 — E. P. 339194, F. P. 689589.

<sup>1</sup> Vgl. auch Chem. Trade J. 1926, S. 760; Chem. Fabrik 1931, S. 477.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. **19**, 912; Chem. Markets **29**, 148; vgl. auch Abschnitt III 1 und II 10.

## Ammoniakgas zum Versticken (Nitrieren, Oberflächenhärten) von Stahl:

Chem. metallurg. Engin. **22**, 399; **23**, 1107; **24**, 289 — Bull. Amer. Inst. Min. Engin. 1920, Nr. 160, S. 32 — J. Soc. chem. Ind. **50**, T. 353 — Iron Coal Trad. Rev. **123**, 492 — DRP. 338329; E. P. 110749; A. P. 1748378, 1748623; F. P. 711747—49, 712749.

## Benutzung von Ammoniak zum Trennen von Salzgemischen durch Beeinflussung ihrer Löslichkeit, durch Schichtenbildung in den Lösungen usw.:

Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1454; **61**, 1144 — Z. Elektrochem. **33**, 518; **34**, 786 — USSR Scient.-techn. Dept. Supr. Counc. Nat. Economy Nr. 214; Nr. 333 — Z. angew. Chem. **43**, 647 — A. P. 1466352/53, 1496257, 1505078, 1774040; E. P. 271869, 300630, 303366, 311226, 316548, 327481/82, 327938, 328272; F. P. 641244, 665088, 670248, 681374/75, 682686/87, 686807; DRP. 405922/23, 406362, 407341, 412413, 414795, 433351; Schwz. P. 114699.

## Benutzung von Ammoniak- bzw. Ammoncarbonatlösungen zur Erzzeugung und Metallsalttrennung:

Engin. Min. J. Press **114**, 232 — Sci. Rep. Tôhoku Univ. I **9**, 169 — J. chem. Soc. London **117**, 479 — Z. angew. Chem. **40**, 82 — Nichteisenmetalle (russ.) 1931, S. 638 — E. P. 215802, 216462, 228244, 269164, 272053, 278093, 313045, 349563; A. P. 1430269/70, 1686391, 1738081; F. P. 592512, 596813, 631498; DRP. 461556, 483877.

## Benutzung von Ammoniak in Verbindung mit Chlor zum Sterilisieren von Wasser:

Pharmaz. Z.halle **67**, 312 — Chem.-Ztg. **51**, 269 — J. Amer. Water Works Assoc. **21**, 1085; **23**, 1366, 1372 — Rep. Ohio Confer. Water Purificat. [9] **1929**, 67 — Chem. Markets **29**, 148 — Chem. Zbl. 1931 II, S. 1892/93, 2766.

Ammoniakspaltung<sup>1</sup> zwecks Wasserstoffgewinnung:

Arbeiten der *Du Pont Ammonia Corporation*, Ind. Engin. Chem. 1930, S. 433ff. — Abbildung eines *Du Pont Ammonia Cracker* in News Edit. Nr. 23 (S. 14) von Ind. Engin. Chem. 1930, eines entsprechenden *Westinghouse*-Apparates ebenda 1932, Nr. 4, S. 46 — *Berliner* u. *Burke*, Chem. metallurg. Engin. **37**, 751 (Chem. Fabrik 1931, S. 330) — *Braun*, Metallbörse 1931, S. 267—268 — Im Anschluß an die Veröffentlichung von *Braun* habe ich (*Waeser*) berechnet, daß die eigentlich anormal erscheinende Wasserstoffgewinnung aus flüssigem Ammoniak auch für Deutschland aus frachtlichen und sonstigen Gründen Vorzüge hat (Metallbörse 1931, S. 268) — Contributions to the study of ammonia catalysts III (*Fixed Nitrogen Research. Labor.*), Chem. metallurg. Engin. **26**, 589 — *Glud*, *Schönfelder*, *Riese*, Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, 1. Heft, S. 60 — Vgl. auch E. P. 307843 u. F. P. 673136 (DRP. 546510) der *IG*, Gefäße zum Erhitzen von  $\text{NH}_3$ -Gasen auf über 400° aus Metallen außer solchen der Eisengruppe (Spaltung an Eisen bei über 600°) — *Harteck*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 427 — *ICI*, E. P. 12670/31, Chem. Ztg. 1932, S. 181 — *Du Pont*, E. P. 363300.

## Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel:

J. Amer. chem. Soc. **42**, 990; **43**, 749, 2529; **44**, 1941ff.; **45**, 768, 2551; **46**, 1559; **50**, 657; **53**, 3694, 3888; **54**, 787 — J. chem. Soc. London **123**, 849 — Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1682; **64**, 1744 — Gazz. chim. ital. **57**, 347 — J. chem. Educat. **5**, 664, 828; **6**, 20, 441; **7**, 981, 1291, 1602, 2600 — J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 1931, S. 173 B — Z. physik. Chem. Abt. A. **154**, 1ff. — Journ. physical Chem. **35**, 3303 — Reaktionen in Flüssigammoniak-Lösungen: E. P. 300629, 320818, 331236; F. P. 685112, 707632; DRP. 529601; Angew. Chem. 1932, 385 — Gasreinigung, z. B.: A. P. 1513172, 1830167; F. P. 587722, 713665.

<sup>1</sup> Vgl. die Übersichten im Abschnitt III 3a sowie die Abschnitte II 6 und II 10.

Außer zur Herstellung von Soda, von Cyaniden oder Blausäure (Abschnitt III 5) und von „weißem“ Kalkstickstoff (III 4) findet Ammoniak u. a. zur Gewinnung von Formamid (DRP. 390798; F. P. 553619; E. P. 203812 und viele andere), mannigfaltigen organischen Kondensationsprodukten (zahlreiche Patente) und Hydrazin (z. B. DRP. 413726, 454699; E. P. 199750; A. P. 1480166) Verwendung. Man kann  $\text{NH}_3$  des weiteren benutzen: zur Schädlingsbekämpfung (Schwz. P. 105419; E. P. 204289; F. P. 570754; A. P. 1520197; Holl. P. 19358), zur Fabrikation von Strohkräftfutter (DRP. 332363) oder Hefe (Oe. P. 87335; F. P. 30042/508953), zur Fällung von Aluminiumsalzen (E. P. 162314, 181678; DRP. 303923, 388168, 429717, 479902, 484057), zur Mineralölentschwefelung (A. P. 1423711; DRP. 475277; Poln. P. 8782), in der Kautschukindustrie (E. P. 204902, 222103; A. P. [1450983, 1456702, 1551176] 1473285, 1688707), als Hilfsmittel bei der Hydrierung (E. P. 219403), als Reduktionsbeschleuniger (DRP. 406080) bzw. Reaktionsförderer (DRP. 432114, 490079; F. P. 579454, 636331), als Zusatz zu Feuerlöschmitteln (DRP. 516426; E. P. 205110, 294616, 317843, 319320), in der Gerberei (DRP. 416407) und Seifenindustrie (G. Chim. ind. appl. 3, 487), als Caseinlösungsmittel (DRP. 470287), als Brenngas (DRP. 418622), als Entwässerungsmittel (Russ. P. 1323, 16663), in der Organosynthese (z. B. A. P. 1799722; F. P. 687398, 700774), als Korrosionsschutz bei der Ölcrackung (Oil Gas J. 29, Nr. 42, S. 139) sowie zur Überführung von Chromat in Bichromat (DRP. 133736, 357834). Den Atemschutz gegen Ammoniakgas betreffen Veröffentlichungen im J. ind. hyg. 5, 390, in Ind. Engin. Chem. 11, 1013, in Gasmaske 2, 27, und die A. P. 1559980, 1586327, 1787875 sowie das Russ. P. 13180. — Meine (*Waeser*) eigenen Arbeiten, über die ich im einzelnen nicht berichten möchte, machen es wahrscheinlich, daß die Kohlensäurebindung eine Parallele in der Ammoniakgasbindung<sup>1</sup> hat, und daß sich auf dem Gebiete der Ammoniakbindung direkt an feste Kalisalze usw. eine Reihe von vielleicht zukunftsreichen Möglichkeiten erschließt<sup>2</sup>. Über die  $\text{NH}_3$ -Behandlung von Superphosphat vgl. Ammonphosphate im Abschnitt III 7.

#### 4. Die Kalkstickstoffindustrie<sup>3</sup>.

Die Rohstoffe der Kalkstickstoffindustrie<sup>4</sup> sind Kalkstein, Koks und Stickstoff. Der Kalkstein wird für sich gebrannt und mit Koks im elektrischen Ofen an Kohleelektroden in Carbid verwandelt, das dann azotiert wird.

Die Grundlagen der Carbidherstellung<sup>5</sup> sind in der 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 258ff., ziemlich breit geschildert worden. Die Praxis verwendet in erster Linie Dreiphasen-Wechselstromöfen (Drehstromöfen) und Abstich mit Hilfselektroden. Die Kapazität der ursprünglich recht kleinen Aggregate steigt immer mehr; sie hat heute im Mittel 8000 bis

<sup>1</sup> Ich verweise ferner auf *Gassner*, Ber. dtsh. botan. Ges. 43, 132 (Chem. Zbl. 1925 II, S. 425), Angew. Botanik 7, 74 (Chem. Zbl. 1926 I, S. 1877) und DRP. 517115.

<sup>2</sup> Vgl. *Caro-Frank*, F. P. 708560, Ammoniakbehandlung von Calciumnitrat.

<sup>3</sup> In USA usw. Cyanamid, in England Nitrolim, in Frankreich Cyanamide oder Cyanamide in den Sorten „granuléc“, „en grains“, „poudre huilée“ und „poudre brute“ mit 15, 20, 18 bzw. 19 Proz. N.

<sup>4</sup> Vgl. auch Fig. 1 und 2.

<sup>5</sup> Vgl. *Arndt*, Technische Elektrochemie, Stuttgart 1929; *Pirani*, Elektrothermie, Berlin 1930; *Taussig*, Die Industrie des Calciumcarbides, Halle a. S. 1930; Z. kompr. flüss. Gase 21, 68; Ind. chim. 8, 442; Chem.-Ztg. 46, 740, 850; Ann. Chim. [9] 18, 5; Z. anorg. allg. Chem. 131, 321; Chem. Apparatur 11, 164; J. Four élect. 38, 263; Chem. Age 21, 356; Ind. chimica 6, 1139; *Danneel* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. II, Berlin 1928, S. 749—785; *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch f. d. Chem. Ind., 14. Aufl., Berlin u. Leipzig 1931; *Tauss*, „Kalkstickstoff“ in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre* Bd. II, Berlin 1931; [*H. Grossmann*], *H. H. Franck, W. Makkus, F. Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931.

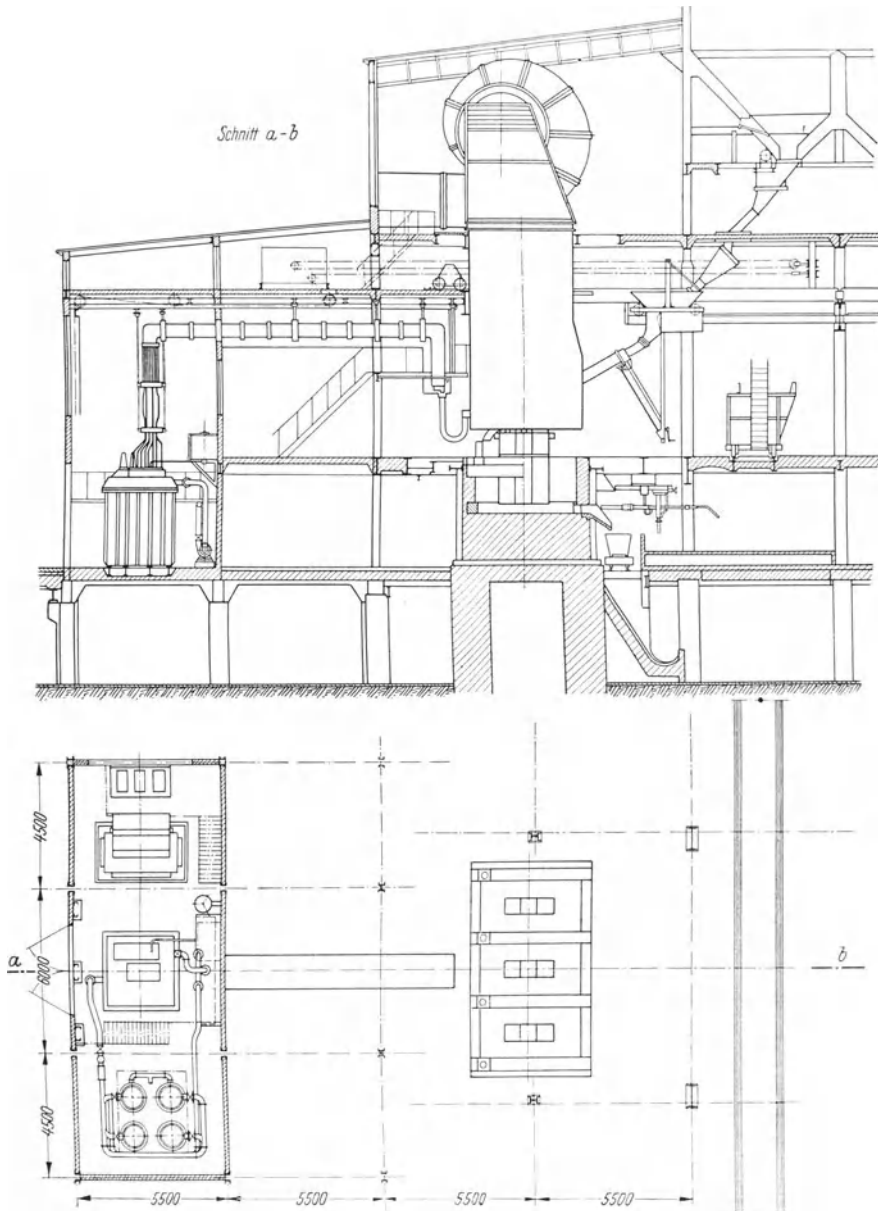


Fig. 83. 12000 kW-Carbidofen (*Siemens & Halske AG.*).

12000 kW erreicht<sup>1</sup>. Die bedeutendsten Werke Deutschlands, Italiens, der USA usw. arbeiten jedoch teilweise mit Belastungen von 15000 bis 18000, 20000 oder 25000 bis 27000 kW je Aggregat. *Tauss* berichtet in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung*

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Chem.-Ztg. 1931, S. 555.

usw., Bd. II (1931), S. 525, von einem in Trostberg stehenden 27000 kW-Ofen (Spannung über 150 V, Leistungsschwankung 16000 bis 27000 kW), der je kW-Tag 8,5 kg eines 87proz. Carbids erzeugt (= 2,82 kWh/1 kg). Die technische Grenze scheint damit, wie aus einigen Beispielen der neuesten Zeit hervorgeht, noch immer nicht erreicht zu sein; es wird aber sorgfältigster Kalkulationen bedürfen, um gemäß den örtlichen Arbeitsbedingungen den Punkt zu ermitteln, über den hinaus eine weitere Steigerung des Ofendurchsatzes eine Betriebsverbilligung nicht mehr nach sich zieht. Die Fig. 83 stellt eine 12000 kW-Carbidofenanlage dar, bei welcher die Bauausführerin, die *Siemens & Halske*

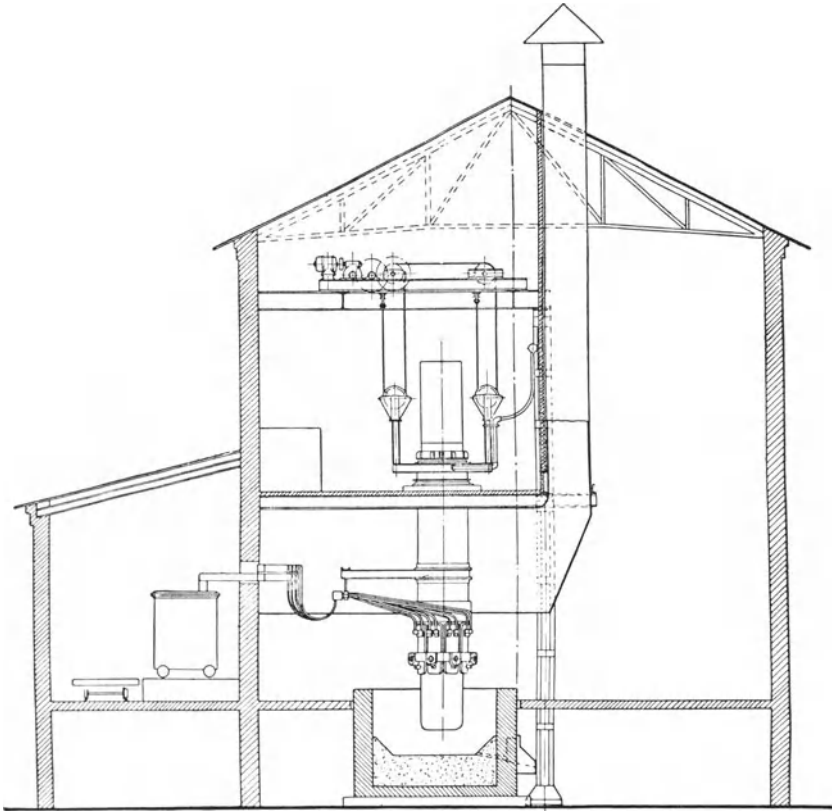


Fig. 84. Söderberg-Elektrode (Schema).

AG. (Wernerwerk), Berlin, die Transformatoren einschließlich Kühler auf die Hüttensohle gestellt hat, um an Sekundärleitung zu sparen. Die Art der Beschickung, der Abführung der Ofengase und die Bedienung der Abstichöffnung vermittels Hilfelektrode ist aus der Zeichnung deutlich zu ersehen. In einem solchen Ofen<sup>1</sup> werden je t Carbid etwa 1000 kg gebrannter Kalk, etwa 650 kg Koks, etwa 20 bis 25 kg Elektrodenkohle und etwa 3500 bis 3750 kWh verbraucht. — Die Ofenspannungen betragen ungefähr 150 bis 160 V. Die gekühlten, der Stromzuleitung dienenden Fassungen an den Köpfen der Elektrodenpakete, die Nippelungen usw. sind konstruktiv erheblich verbessert worden. Daraus, daß man auch sonst verstand, sich den Anforderungen des Großbetriebes anzupassen, erklärt es sich, daß eine Reihe moderner Werke nach wie vor mit bestem Erfolge

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

nach diesem System arbeitet und den früher ziemlich beträchtlichen Elektrodenabbrand erheblich herabdrücken konnte. Andere Fabriken ziehen die *Söderberg*-Elektrode vor, der sie niedrigeren Preis, geringeren Verbrauch und Ermöglichung höherer Ofenleistung nachrühmen<sup>1</sup>. Die selbstbackende *Söderberg*-Elektrode<sup>2</sup> besteht aus einem mit nach innen gerichteten Rippen versehenen Zylinder aus dünnem Eisenblech, in welchen die breiartige Elektrodenmasse eingestampft wird (Fig. 84). In dem Maße, wie die Elektrodenkohle im Ofen verbraucht wird, senkt man die Elektrode, die sich dabei allmählich garbrennt. Der Blechmantel schmilzt ab. Verluste durch Bruch oder Abfall von Elektrodenenden treten nicht auf. Die in den letzten Jahren eingeführten Verbesserungen beziehen sich vornehmlich darauf, das sichere Nachlassen der Elektrode in der Fassung unter Strom und ohne jede Störung des Ofenganges zu ermöglichen (pneumatische Fassung bzw. die sog. *Wisdom's Ribbon*). Bei größeren Elektroden erübrigt sich das Einstampfen der Masse; es genügt, die Stücke kalt in den Blechmantel zu geben und dort durch die Ofenhitze zu verschmelzen. Nach Mitteilungen von *Det Norske A.S. for Elektrokemisk Industri* haben *Söderberg*-Elektroden in Dreiphasen-Carbidöfen mit Dreieckschaltung bei 15000 bis 22000 kW Belastung 1320 mm Durchmesser; der je t 300ltrigen Carbids erzielte Elektrodenverbrauch betrug in einigen Fällen nur 16 bis 18 kg bzw. der Stromaufwand 2900 kWh. Die *AG. für Stickstoffdünger*, die ihre Carbidfabrik (etwa 100000 kW; Dreiphasenöfen von 150 V bzw. 11000 kW) im Mai 1921 mit *Söderberg*-Elektroden ausgerüstet hat, spricht sich sehr günstig über die erzielten Ergebnisse aus.

Carbidöfen mit festen, ganz geschlossenen Deckengewölben, an die man (*Helfenstein* u. a.) früher dachte, um das CO der Abgase nutzbar machen zu können, finden meines (*Waeser*) Wissens großindustriell keine Verwendung. Dagegen ist es gelungen, so zu arbeiten, daß die Beschickung gewissermaßen eine Decke bildet<sup>1</sup> und ein Teil der Gase mittels eines Rohres oder Schachtes von der Stelle der Hauptentwicklung unter schwachem Unterdruck abgesaugt wird. Der Kohlenoxydgehalt (438 kg CO auf 1 kg CaC<sub>2</sub>; *Tauss*, a. a. O. S. 527) der Gase kann im Innern gedeckter Öfen 90 Proz. erreichen. Nach *Schlöpfer*<sup>3</sup> finden sich in der Nähe der Elektrode und der Oberfläche z. B. 65,8 Proz. CO, 10,8 Proz. H<sub>2</sub> sowie 2,8 Proz. CH<sub>4</sub>; insgesamt entstehen auf 1000 kg Carbid (85 Proz. CaC<sub>2</sub>) 372 kg Kohlenoxyd, 24 kg Sauer-, Wasser- bzw. Stickstoff und flüchtige, schwefelhaltige Stoffe sowie 28 kg kohlenstoffhaltige Gase aus den abbrennenden Elektroden (= zusammen rd. 385 cbm, +15°, 760 mm Q.-S.; Dichte 1,1). Da 28 g CO einen Heizwert von 68,3 kcal haben, berechnen sich für die gesamte Gasmenge über 100000 kcal oder mehr als 2600 kcal je cbm Gas. Die Kokersparnis (Heizwert 7000 kcal) würde also je t Carbid 143 kg oder etwa 22 Proz. ausmachen. Diese Bilanz erscheint richtiger, als die von *Arndt*<sup>4</sup> angeführte. Die von Ventilatoren aus dem Ofen abgesaugten Gase werden in einfacher Weise gewaschen und filtriert; man kann sie mit Dampf katalytisch umsetzen, sie chemisch auswerten oder sie (was meist geschieht) unter den Kesseln verbrennen. Trotz möglichst sorgfältigen Fernhaltens von Falschluff kann man bei der beschriebenen Arbeitsweise günstigstenfalls nur einen Teil des Energieinhalts der Ofenabgase wiedergewinnen. Auf 1 t Carbid entsteht<sup>2</sup> Ofenflugstaub in einer Menge, die bei niedriger Spannung nur 5 kg beträgt und bei hoher Belastung 100 kg/1 t Carbid übersteigen kann. Nach der Analyse von *Bingham*<sup>5</sup> handelt es sich im wesentlichen um ein Gemisch von CaCO<sub>3</sub> (36,4 Proz.), CaO (36,3 Proz.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 Proz.), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 Proz.), SiO<sub>2</sub> (4 Proz.) und C (7 Proz.). Die gänzliche Beseitigung dieses lästigen Abfalles — die

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

<sup>2</sup> *Det Norske A.S. for Elektrokemisk Industri*, Oslo, z. T. mit *Söderberg*, *Sem* und *Westby*; Schwz. P. 90017; A. P. 1613212, 1751177; DRP. 525508; Chem. metallurg. Engin. **26**, 1178; **29**, 865; Canad. Chem. Metallurg. **13**, 177; Trans. Amer. electrochem. Soc. **60** (1931); Deutsche Vertretung: *Lurgi Apparatebau-G. m. b. H.*, Frankfurt a. M.

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. 1919, S. 409 ff.

<sup>4</sup> *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. d. anorgan. Industriezweige. Braunschweig 1926, S. 556.

<sup>5</sup> The Manufacture of Carbide of Calcium.

von *Arndt*<sup>1</sup> gewählte Bezeichnung Staubwölkchen wird den wirklichen Verhältnissen wenig gerecht — erweist sich in der Praxis als äußerst schwierig. Die kolloidale Feinheit des Staubes bedingt einerseits nach kurzer Zeit ein Versagen der sonst wirksamen Gasfilter. Infolge seiner zementähnlichen Zusammensetzung führt der Staub andererseits zur Bildung steinharter Krusten, welche auch die Daueranwendung von Wascheinrichtungen und Naßmethoden wirtschaftlich ausschließen. Die elektrostatischen Reiniger lassen sich zwar im Prinzip verwenden, die Hauptmenge der Gase ist jedoch meist so verdünnt, daß die zu ihrer Bewältigung notwendigen Einrichtungen zu teuer werden würden. Man begnügt sich daher meistens damit, die Gase u. U. nach Eindüsung von Wasserstaub durch mehr oder weniger hohe Schloten abzuführen.

Der moderne Carbidbetrieb stellt an die Reinheit seiner Rohstoffe besondere Anforderungen<sup>2</sup>. Der gebrannte Stückkalk soll klingend hart und namentlich dann tunlichst arm an S-, P- und Si-Verbindungen sein, wenn aus dem Carbid Acetylen oder aus dem Kalkstickstoff Ammoniak gewonnen werden soll.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  (schon 0,3 bis 0,5 Proz.) machen das Carbid strengflüssig und verhindern glatten Abstich.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  verschlacken im Ofen, indem sie teils Sauen aus Ferrosilicium bilden und teils in Form harter, bei der Vermahlung störender Körner in das Carbid übergehen. Totgebrannter Kalk erschwert die Carbidofenarbeit, weicher, im Ofen zu Pulver zerfallender bedingt das Entstehen großer Staubmengen, nicht genügend garer endlich entbindet nachträglich auf Kosten von Stromwärme und Kokserschlag Kohlensäure. Kalkstein mit beispielsweise 98,5 Proz.  $\text{CaCO}_3$ , 0,2 Proz.  $\text{MgCO}_3$ , 0,05 Proz.  $\text{CaSO}_4$ , 0,7 Proz.  $\text{SiO}_2$  u. dgl., 0,4 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie 0,15 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  ist, wenn er fest und von dichtem Krystallgefüge ist, als guter Rohstoff anzusprechen, da man aus ihm normalerweise einen hartstückigen Branntkalk mit 94,36 Proz.  $\text{CaO}$ , 3,5 Proz.  $\text{CaCO}_3$  (= 1,5 Proz.  $\text{CO}_2$ ), 0,17 Proz.  $\text{MgO}$ , 0,05 Proz.  $\text{CaS}$ , 1,22 Proz.  $\text{SiO}_2$  u. dgl. sowie 0,7 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  erwarten kann. Für die Auswahl des Kokeses sind ähnliche Gesichtspunkte maßgebend (hohe Druckfestigkeit, keinen Grus, bis 0,5 Proz. Feuchtigkeit<sup>3</sup>, höchstens 7 Proz. tunlichst phosphorarme Asche<sup>4</sup>). Auch Anthrazit mit nicht über 5 Proz. Asche und 6 Proz. flüchtigen Bestandteilen ist recht geeignet.

Die Qualität des erzielten Carbids hat uns hier lediglich vom Standpunkt seiner Azotierfähigkeit zu interessieren. Maßgebend dafür ist in erster Linie sein Reingehalt an  $\text{CaC}_2$ . Man hat sich in der Technik vielfach daran gewöhnt, von der „Litrigkeit“ eines Carbids zu sprechen, unter der man die Liter  $\text{C}_2\text{H}_2$  (15°, 760 mm Q.-S.) versteht, die aus 1 kg Carbid mit Wasser in Freiheit gesetzt werden. 1 kg  $\text{CaC}_2$  liefert theoretisch 344,4 l (0°, 760 mm Q.-S.) bzw. 363,3 l (15°, 760 mm Q.-S.) Acetylen; mittlere Handelsware entwickelt meist etwa 300 l  $\text{C}_2\text{H}_2$  (15°, 760 mm Q.-S.), ist also 82,5prozentig. Ein 265-, 280- oder 300-litriges Carbid gibt nach der älteren Arbeitsweise Kalkstickstoff mit ungefähr 18,5—21 Proz. N. Durch bessere Beherrschung des Carbidofenprozesses und sorgfältige Wahl der Ausgangsmaterialien läßt sich in den modernen Großöfen hochprozentiges Carbid erzielen, aus dem durch günstigere Azotierung ein Kalkstickstoff mit mindestens 23 Proz. N entsteht (siehe unten). Aus Branntkalk der oben angegebenen Zusammensetzung und Koks mit 0,5 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  neben 7 Proz. Asche kann man theoretisch Carbid mit 94 bis 95 Proz.  $\text{CaC}_2$  erwarten. Man erkennt aus dieser Gegenüberstellung die große Bedeutung der Rohstofffrage, deren Lösung bewirkt hat, daß sich der Stickstoffgehalt des im Handel befindlichen Kalkstickstoffs von etwa 20 bis 21 Proz. N früher auf 23 bis 24 Proz. N heute steigern ließ. Es sei bei dieser Gelegenheit mit *Dolch*<sup>5</sup>

<sup>1</sup> A. a. O. S. 555.

<sup>2</sup> *Arndt* in *Muspratt-Naumann*, Chem. Technol. d. anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 551.

<sup>3</sup> *Caro* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 207.

<sup>4</sup> *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York-London 1928, S. 31, verlangt 6 Proz. Asche und schwächeren Brand als bei Hüttenkoks.

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. 32, 68.



betont, daß es, wie von *Drathen*<sup>1</sup> zeigte, besonderer Vorsichtsmaßregeln bedarf, um bei der Feincarbidanalyse zu völlig richtigen Werten zu gelangen. Die aus der Technik bekannte Beobachtung, daß sich ganz hochprozentiges Carbid oft schlechter azotieren läßt als ein weniger reines Produkt, hat *H. Heinr. Franck*<sup>2</sup> neuerdings mit der zuerst von *Caro* vertretenen Cyanidtheorie in Einklang bringen können. Diese Theorie besagt, daß bei der  $\text{CaC}_2$ -Azotierung Calciumcyanid zumindest innerhalb bestimmter Temperaturbereiche als Zwischensubstanz entsteht. In einem für die ältere Zeit typischen deutschen Carbid mit 82,3 Proz.  $\text{CaC}_2$  hat *Caro*<sup>3</sup> 1,2 Proz. C, 14,6 Proz. CaO, 0,06 Proz. Calciumsilicid, 0,07 Proz. Calciumphosphid, 0,13 Proz. CaS und 0,72 Proz. Ferrosilicium gefunden. Die heutigen hochprozentigen Sorten sind naturgemäß reiner. Interessant sind von *Schlumberger*<sup>4</sup> veröffentlichte Schliffbilder von Carbiden verschiedener Litrigkeit (Fig. 85: Carbid mit 94 Proz.  $\text{CaC}_2$  in 32facher Vergrößerung; Fig. 86: desgl., aber mit 75 Proz.  $\text{CaC}_2$ ), die vermuten lassen, daß auch das Feingefüge von Einfluß auf die Azotiergeschwindigkeit sein dürfte.

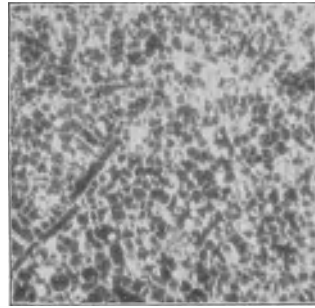
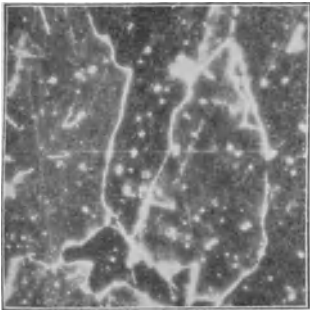
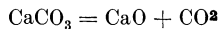


Fig. 85. Schliffbild eines 94proz. Carbids. Fig. 86. Schliffbild eines 75proz. Carbids.

In der Stickstoffindustrie ist es üblich, bei Betrachtung der Energiebilanz des  $\text{CaC}_2$ -Bildungsprozesses gebrannten Kalk und Koks als Rohstoffe zugrunde zu legen. Will man jedoch auf die wahre Ausgangsbasis zurückgreifen, dann muß man den Vorgang des Kalkbrennens mit in die Kalkulation einbeziehen, um zu Werten zu gelangen, die dem Wassergas-Generatorgas-Prozeß oder der Kokereigasverflüssigung der Ammoniaksynthese wirklich vergleichbar sind. Ich (*Waeser*) finde diesen Gedankengang lediglich bei *Ernst*<sup>5</sup> konsequent befolgt. Die Angaben über die Wärmetönung der endothermen Reaktion



schwanken zwischen  $-42520$  und  $-44700$  cal. Erstere Zahl, der eine Dissoziations-temperatur von  $856^\circ$  ( $760$  mm Q.-S.) entspricht, erscheint etwas zu niedrig. Wir wählen deshalb  $43300$  cal ( $= 898^\circ$ ), folgen aber im übrigen *Kirchner*<sup>6</sup>; der gesamte Wärmebedarf, den 1 t  $\text{CaCO}_3$  einschließlich Deckung der Verluste (mit dem gezogenen Kalk bzw. dem abgesaugten Gas und durch Strahlung) erfordert, ergibt sich dann zu  $433000 + 146860 = 579860$  kcal oder unter Verwendung der auch früher benutzten Grundwerte zu  $82,8$  kg

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. **45**, 447.

<sup>2</sup> „Chemie des Kalkstickstoffs“ in der *Grossmannschen* Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, N. F., Heft 6: [*H. Grossmann*], *H. H. Franck*, *W. Makkus*, *F. Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. 1909, S. 179.

<sup>4</sup> Z. angew. Chem. **39**, 213 ff.; **40**, 141 ff.; vgl. *Warren*, Amer. J. Science [*Silliman*] [**5**] **3**, 120.

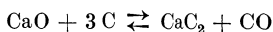
<sup>5</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York-London 1928, S. 30 ff.

<sup>6</sup> Die Sodafabrikation nach dem *Solvay*-Verfahren, Leipzig 1930, S. 63 ff., 101.

Koks bzw. zu 81,6 kg Koks je t Kalkstein mit 98,5 Proz.  $\text{CaCO}_3$ . Diese Ziffern dürfen für eine streng-logische Energiebilanz des Kalkstickstoffprozesses nur dann vernachlässigt werden, wenn die  $\text{CO}_2$  mindestens zum Einstandspreise der je t  $\text{CaCO}_3$  als Koks zugeführten 579860 kcal verwertet werden kann. Leider ist das praktisch nie oder doch nur in so kleinem Umfange möglich, daß es sich wirtschaftlich nicht auswirken kann. Da es eine Reihe auf der Hand liegender Gründe (s. auch oben) nicht ratsam erscheinen läßt, ungebrannten Kalkstein direkt in die Carbidöfen einzusetzen<sup>1</sup>, sollte — neben Ausnutzung der Kalkofenkohlensäure — eigentlich angestrebt werden, die fühlbare Abhitze der Carbidöfen und den Energieinhalt ihrer Abgase in den Kalköfen zu verwerten. Nun liegen aber Kalkbrüche und Carbidwerke in den meisten Fällen räumlich getrennt, so daß sich auch dieser Forderung nur ausnahmsweise genügen läßt.

*Franck* folgert in seiner bereits angezogenen Studie aus der Methodik des Verfahrens zur Herstellung von „weißem“ Kalkstickstoff, daß man analog versuchen könnte, Carbid in einem Temperaturgebiet zu gewinnen, in welchem das System noch nicht geschmolzen ist. Derartige Möglichkeiten bestehen in der Tat; sie eröffnen Aussichten, die bei der partiellen Kokereigasverflüssigung abfallenden Restgase<sup>2</sup> in Carbid überzuführen. Es erscheint mir (*Waeser*) jedoch unzweckmäßig, auf diese Arbeiten bereits näher einzugehen. *Franck* streift ferner das Problem, die Reduktionsenergie bei der Carbidfabrikation weitgehender auszunutzen. An das DRP. 92838 (19. Sept. 1895; erloschen 1903) von *H. Hilbert* und *A. Frank* anknüpfend, haben *Franck*<sup>3</sup> und *Füldner* gezeigt, daß sich bei der Reduktion von Calciumtriphosphat mit Kohlenstoff primär Phosphid bildet, das sich dann sekundär mit Phosphat in Kalk und Phosphor umsetzt. Bis etwa  $1550^\circ$  ist Kalk ausschließliches Reduktionsprodukt; die Carbidbildung erfolgt bei Vorhandensein ausreichenden Kohlenstoffs erst oberhalb dieser Temperatur. *Franck* schreibt: „Durch sorgfältige Getrennhaltung beider Reaktionsgebiete kann man zu einem praktisch phosphidfreien Carbid gelangen (DRP. a. 4).“ Das vorzeitig erloschene DRP. 92838 war auf die *Comp. Electrique du Phosphore, Billandot & Cie.*, Paris, übertragen, deren Versuchsanlage (Chatelaine bei Genf) indessen bald den Betrieb einstellte<sup>5</sup>. Die Lösung des vielversprechenden Problems, ein wirklich phosphidfreies Carbid als Nebenprodukt zu gewinnen, ist bisher stets vergeblich angestrebt worden<sup>6</sup>. Die *Federal Abrasives Co.* und *White* (A. P. 1660144) wollen in prinzipiell ähnlicher Weise, jedoch von Kalk, Sand und Kohlenstoff ausgehend, Siliciumcarbid und Calciumcarbid nebeneinander erzielen. *Jourdan* (F. P. 710197) arbeitet im Strom inerter Gase. Weitere Patente sind im Abschnitt III 2 zitiert.

Die Angaben über die Wärmetönung im monovarianten, reversiblen System<sup>7</sup>



schwanken. Wir finden in kcal:  $-105,35$  (*Forcrand*),  $-121,0$  (*Ernst*),  $-107,0$  (*Arndt*) bzw.  $-111,8$  (*Franck*). In Abhängigkeit vom  $\text{CO}$ -Partialdruck setzt die  $\text{CaC}_2$ -Bildung zwischen  $1400^\circ$  und  $1800^\circ$  ein. Die Technik arbeitet mit Temperaturen von  $2200$  bis  $2300^\circ$  und erzielt eine Schmelze, die neben Kohlenstoff  $\text{CaC}_2$  und  $\text{CaO}$  in homogener Lösung enthält<sup>8</sup>.  $\text{CaO}$  schmilzt erst bei  $2572^\circ$ , aber für die Lösung von  $\text{CaC}_2$  in  $\text{CaO}$  ist

<sup>1</sup> Vgl. jedoch F. P. 699459.

<sup>2</sup> Abschnitt III 2.

<sup>3</sup> Vortrag 43. Hauptvers. d. Ver. Dtsch. Chem., Frankfurt a. M. 1930; Z. angew. Chem. 1930, S. 553/54; Z. anorgan. allg. Chem. **204**, 97; *Bredig, Franck, Füldner*, Z. Elektrochem. 1932, S. 158.

<sup>4</sup> *Waeser*: Es dürfte sich um die deutsche Patentanmeldung C 48/30 von *Caro* und *Frank* (= E. P. 3739/31) handeln; *Caro-Frank*, F. P. 710684.

<sup>5</sup> *Cohn* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 1. Aufl., Bd. IX (1921), S. 78.

<sup>6</sup> Z. B.; E. P. 15977/1896, 10290/1898, 355955; F. P. 628793, 658770, 701424; Schwz. P. 134612; Ung. P. 101989; A. P. 1777582; Z. Elektrochem. **3**, 551; **5**, 332; J. Pharm. Chem. 1897, S. 3; vgl. Abschnitt III 2.

<sup>7</sup> Wichtige Untersuchungen von *Rothmund, Greef, Lampén, Tiede, Rudolfi, Arndt, Ruff* und anderen.

<sup>8</sup> Vgl. *Franck*, Chemie des Kalkstickstoffs, a. a. O.

augenscheinlich ein niedrigerer Schmelzpunkt anzunehmen; über die Lösungs-, Schmelz- sowie spezifische Wärme der CaO-CaC<sub>2</sub>-Schmelze sind wir nicht unterrichtet und infolgedessen hinsichtlich der Berechnung des theoretischen Stromverbrauchs auf mehr oder minder unsichere Schätzungen angewiesen. Unter Zugrundelegung einer Wärmetönung von -111,8 kcal/64 g CaC<sub>2</sub>, einer Gasentbindung von 310 l (Dichte 1,1; spez. Wärme 0,25) je kg Carbid (85,2 Proz. CaC<sub>2</sub>), einer Ofentemperatur von 2250° und 0,16 als spez. Wärme von Carbid errechnen sich je kg Carbid, wenn man 1 kWh gleich 860 kcal setzt:

1747 kcal zur Durchführung der Reaktion,	
358 „ Verlust durch fühlbare Wärme des Reaktionsguts,	
278 „ Verlust durch fühlbare Wärme der Abgase	
2383 kcal : 860 = 2,77 kWh.	

Ich (*Waeser*) schätze den Zuschlag, der bei Berücksichtigung der Wärmeverhältnisse der CaO-CaC<sub>2</sub>-Schmelze erforderlich wird, auf rd. 30 kcal je Grammolekül CaC<sub>2</sub>, so daß sich alles in allem je kg Carbid, 100 Proz., 2633 kcal oder 3,32 kWh ergeben würden. Für 1 kg eines 300litrigen Carbids (= 82,5 Proz. CaC<sub>2</sub>) folgen daraus 2,74<sup>1</sup> und für 1 kg eines etwa 90 Proz. 2,99 kWh. Da wir oben den zum Brennen von 1 t CaCO<sub>3</sub> erforderlichen Wärmebedarf zu 579860 kcal ermittelt hatten, würde sich dadurch der Energiebedarf je kg CaC<sub>2</sub> um 904,58 kcal oder 1,05 kWh erhöhen.

Energie- und Stoffbilanzen von Carbidöfen sind u. a. von *Baumann*<sup>2</sup>, *Schlumberger*<sup>3</sup>, *Gál*<sup>4</sup> und *Danneel*<sup>5</sup> veröffentlicht worden. *Krauss* (†), *Pohland* und *Ullmann*<sup>6</sup> teilen folgende Kalkulation je t Carbid mit (deutsche Verhältnisse 1927; 290 bis 300 l C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/kg Carbid):

0,65 t Koks, 1 t = Rm. 25,00 . . . . .	Rm. 16,25
0,90 t Kalk, 1 t = Rm. 25,00 . . . . .	„ 22,50
30 kg Elektrodenkohle, 1 kg = Rm. 0,33 . . . . .	„ 9,90
3300 kWh, 1 kWh = Rm. 0,013 . . . . .	„ 42,90
Betriebsmaterialien . . . . .	„ 3,50
Löhne und Gehälter . . . . .	„ 15,00
Steuern . . . . .	„ 4,00
Kapitaldienst . . . . .	„ 10,00
Verschiedenes . . . . .	„ 3,95
	Rm. 128,00

*Grossmann* und *Weicksel*<sup>7</sup> haben diese Zahlen übernommen. Wenn sie aus Mitteilungen von *Caro*<sup>8</sup> herauslesen, daß sich die Stromkosten bei dem führenden deutschen Erzeugerwerk auf noch nicht 0,3 Rpfg. je kWh belaufen, so scheint mir (*Waeser*) hier ein Mißverständnis vorzuliegen. *Caro* hat im Hinblick auf das Trostberger Werk angegeben, daß die Betriebskosten je kWh noch nicht 0,3 Rpfg. ausmachen, und daß lediglich die Verzinsung ausschlaggebend sei, da man die Amortisation auf lange Jahre verteilen könne. Die von *Caro* genannte Ziffer befindet sich völlig im Einklang mit derjenigen von *Hess*<sup>9</sup>, der für eine 70jährige Wasserkraftkonzession bei 8 Proz. Verzinsung und 1,5 Proz. Amortisation je kWh (0,3 + 1,65) = 1,95 Rpfg. am Beginn bzw. 0,3 Rpfg. am Ende der 70jährigen Nutzungsperiode oder 1,25 Rpfg. als Mittel veranschlagt. Letz-

<sup>1</sup> *Arndt* gibt in *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. d. anorgan. Industriezweige [Braunschweig 1926], S. 555, 2,8 kWh an.

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. **50**, 629.

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. **40**, 141.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. **51**, 251.

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. **36**, 474.

<sup>6</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 36.

<sup>7</sup> Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 86.

<sup>8</sup> Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 208.

<sup>9</sup> Chem. Ind. 1929, S. 1 ff.

teren Wert wollen wir übernehmen, zumal man mit ihm auch in Braunkohlen-Großzentralen wird rechnen können. Bei Verwertung abfallender oberschlesischer Staubkohle (6300 kcal; Preis Rm. 5,00 je t) ergeben sich nach *Hess* nur 1,04 Rpf. je kWh. Unter Zugrundelegung nachstehender Preise, 1 t Koks Rm. 33,00 — 1 t Kalk Rm. 21,00 — 1 kWh 1,25 Rpf., alles frei Carbidofen, und eines Verbrauchs von 2900 bis 3000 kWh zuzüglich 25 kg Elektrodenkohle für 1 t Carbid von etwa 85 bis 90 Proz., gelangt man zu heutigen mittleren Selbstkosten in Höhe von ungefähr Rm. 120,00 für 1 t Carbid mit rund 85 bis 90 Proz.  $\text{CaC}_2$  — *Berr*<sup>1</sup> (*Établ. Kuhlmann*) rechnet übrigens auf 1 t Carbid 1000 kg Kalk (dazu 200 kg Kohle zum Brennen, 700 kg Koks und 3500 kWh).

*Caro*<sup>2</sup> und *Frank* haben festgestellt, daß die zu Kalkstickstoff<sup>3</sup> führende Azotierungsreaktion für ein 82,3proz. Carbid schon bei +1360° umkehrbar sein kann, und daß sie stark exotherm ist:



*Ehrlich*<sup>4</sup> ermittelte, daß die Wärmetönung einige tausend Calorien höher als 61400 sein müsse; *Kameyama*<sup>5</sup> fand 77800 cal; *Franck* und *Hochwald*<sup>6</sup> (*Hoffmann*) maßen in ihrem in ein Calorimeter eingebauten Mikroazotierofen 72000 ( $\pm 2000$ ) cal und berechneten daraus für 1100° 67070 cal als mittlere Azotierwärme. Dieser letztere Wert dürfte heute als der zuverlässigste anzusprechen sein. *Kameyama* und *Oka*<sup>7</sup> ermittelten calorimetrisch + 72700 cal für Zimmertemperatur und<sup>8</sup> + 54800 cal für 950 bis 1200°; sie schließen aus dieser Diskrepanz auf einen exothermen Vorprozeß (etwa das Lösen von  $\text{CaC}_2$  in  $\text{CaCN}_2$ ) bis ungefähr 1000°. Unter Benutzung des *Nernstschen* Wärmesatzes und des von *Thompson* und *Lombard*<sup>9</sup> bei verschiedenen Temperaturen über  $\text{CaC}_2$  gemessenen Stickstoffdrucks ist *Dolch*<sup>10</sup> rein rechnerisch zu 58700 cal als Wärmetönung gelangt. Ganz abweichend sind Angaben von *Hackspill*<sup>11</sup> bzw. *Maugé*<sup>12</sup> (46400 cal) und von *Ernst*<sup>13</sup> (98430 cal). Aus der Arbeit von *Ehrlich* in Z. Elektrochem. 1922, S. 529ff., ist das Kurvenbild 87 entnommen, welches

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515.

<sup>2</sup> Z. angew. Chem. 1909, S. 1178.

<sup>3</sup> Vgl. außer den Werken von *Hackspill*, *Ernst* und *Maugé* insbesondere *Arndt* in *Muspratt-Neumann*, Chem. Technol. d. anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 538ff.; *Krauss*, *Pohland*, *Ullmann* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 1ff.; *Tauss* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Berlin 1931, Bd. II; *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch f. d. Chem. Ind., 14. Aufl., Berlin-Leipzig 1931; [*Grossmann*], *Franck*, *Makkus*, *Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. 1922, S. 529; 1926, S. 187.

<sup>5</sup> J. Coll. Engin. Tokio Imp. Univ. 1920, S. (173, 209), 249; J. chem. Soc. Tokio **23** (1920), Nr. 274.

<sup>6</sup> Z. Elektrochem. 1925, S. 581; *Franck*, Chemie des Kalkstickstoffs, in der erwähnten Monographie, *Grossmanns* Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, N. F., Heft 6; *Franck*, *Hochwald*, *Hoffmann*, Z. physik. Chem. 1931, S. 895.

<sup>7</sup> Proceed. Imp. Acad. Tokio **3**, 161.

<sup>8</sup> J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **34**, 325 B.

<sup>9</sup> Z. Elektrochem. **17**, 120.

<sup>10</sup> Z. Elektrochem. **26** (1920), 455.

<sup>11</sup> L'Azote, Paris 1922, S. 42.

<sup>12</sup> Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929, S. 583.

<sup>13</sup> Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York-London 1928, S. 37.

erkennen läßt, daß ein Kalkstickstoff, der einem zu 83 Proz. azotierten Carbid entspricht, bei ziemlich raschem Erhitzen auf  $1200^{\circ}$  bis 76 Proz. bzw. bei  $1300^{\circ}$  bis 25 Proz. zurückgeht. Durch vorsichtiges Sublimieren erhielt Ehrlich ein rein weißes, flaumiges Calciumcyanamid mit 32 bis 33,8 Proz. N, wie es sich auch im Betriebe hier und da bildet. Von technisch großer Bedeutung ist es, daß es gelingt, die Azotiergeschwindigkeit und -temperatur z. B. durch Zusatz von Chlorcalcium (Polzenius<sup>1</sup> 1901) oder Flußspat (Carlson<sup>2</sup> 1906; Caro<sup>3</sup> 1907) in dem Sinne zu beeinflussen, daß die Stickstoffaufnahme bei tieferer Temperatur und schneller erfolgt. Von den vielen Arbeiten, die sich u. a. mit dieser Erscheinung beschäftigen, seien außer den schon angeführten diejenigen von Foerster und Jacoby<sup>4</sup>, Bredig, Fränkel und Wilke<sup>5</sup>, Rudolphi<sup>6</sup>, Pollacci<sup>7</sup>, Polzenius<sup>8</sup>, Matignon<sup>9</sup>, Le Blanc und Eschmann<sup>10</sup> sowie Moldenhauer<sup>11</sup> genannt. Das Kurvenbild 88 zeigt einige der von Foerster-Jacoby erhaltenen Werte. Carbid ohne Zusatz

<sup>1</sup> DRP. 163320; A. P. 725351; F. P. 323032.

<sup>2</sup> F. P. 367198; E. P. 15445/1906; Chem.-Ztg. 1906, S. 1261.

<sup>3</sup> DRP. 212706.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. 1907, S. 101; Jacoby, Über Bildung und Zersetzung von Cyanamid, Weida 1910.

<sup>5</sup> Z. Elektrochem. 1907, S. 89 u. 605; F. P. 322188.

<sup>6</sup> Z. anorg. allg. Chem. 1907, S. 170.

<sup>7</sup> Z. Elektrochem. 1908, S. 565.

<sup>8</sup> Chem.-Ztg. 1907, S. 958.

<sup>9</sup> Ann. Phys. Chim. (8) 1908, S. 51.

<sup>10</sup> Z. Elektrochem. 1911, S. 20.

<sup>11</sup> Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920, S. 108ff.

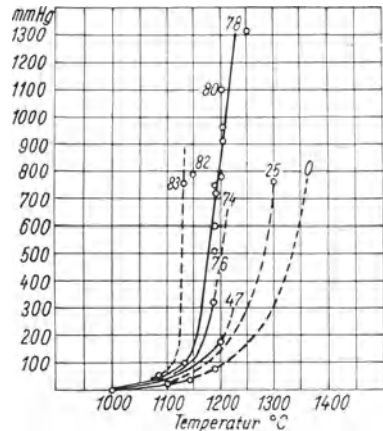


Fig. 87. Zersetzungsdruck von Kalkstickstoff nach Ehrlich.

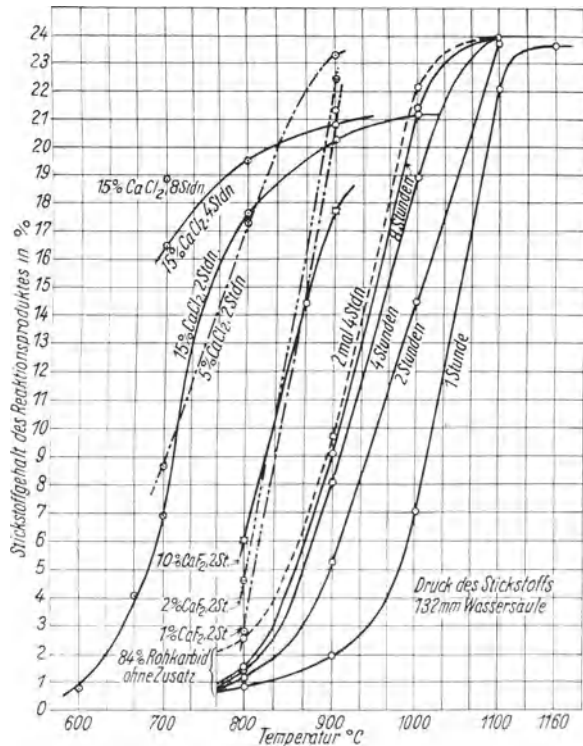


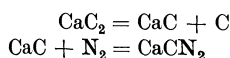
Fig. 88. Azotiergeschwindigkeit von Carbid mit verschiedenen Zusätzen nach Foerster und Jacoby.

reagiert bei 800 bis 900° nur träge mit Stickstoff, nach Zusatz von 10 Proz.  $\text{CaCl}_2$  dagegen lebhaft und schnell. 2 Proz.  $\text{CaF}_2$  zeigen bei 900° Maximalwirkung, und 10 Proz. entsprechen 10 Proz.  $\text{CaCl}_2$  bei 800°. Die Verwendung von  $\text{CaF}_2$  hat den Vorteil, die Azotierung gemäßiger verlaufen zu lassen und die Gefahr der Überhitzung herabzusetzen. Ähnlich wie Chlorcalcium wirken bei 820° Lithium-, Beryllium-, Magnesium- und Aluminiumchlorid; auch  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Zuckerkohle begünstigen die Stickstoffabsorption. Die *Cyanid-G. m. b. H.* (DRP. 203308) empfiehlt Zusatz von Kalkstickstoff. Die Frage nach der Art der Wirksamkeit dieser Zuschläge hat frühzeitig das Interesse von Wissenschaft und Technik erregt, wie schon die Diskussion beweist, die sich an den von *Erlwein*<sup>1</sup> auf der 13. Hauptversammlung der Deutschen *Bunsen-Gesellschaft*, Dresden, Mai 1906 gehaltenen Vortrag über Kalkstickstoff angeschlossen hat. Eine zusammenfassende Studie (1931) rührt von *H. Heinr. Franck*<sup>2</sup> her. Calciumchlorid und -fluorid erniedrigen danach den Schmelzpunkt der in Frage kommenden Ansätze sowie den Stickstoffdissoziationsdruck und erhöhen die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs in den Schmelzen; die Fp. der verschiedenen Systeme betragen

$\text{CaC}_2\text{—CaCN}_2\text{—(CaO)}$	+ 1146°
$\text{CaC}_2\text{—CaCN}_2\text{—(CaO)—CaF}_2$	+ 953°
$\text{CaC}_2\text{—CaCN}_2\text{—(CaO)—CaCl}_2$	+ 730°

Der bei Beginn der Carbidazotierung zu beobachtenden Verzögerung („Induktionszeit“) wird durch Zusatz von Calciumcyanamid oder Chlorcalcium entgegengearbeitet. Der Einfluß beider Mittel macht sich daher sofort bemerkbar. Flußspat wirkt dagegen erst später (im Temperaturgebiet 1065°) und begünstigt namentlich die Diffusionsgeschwindigkeit. In der angezogenen Veröffentlichung referiert *Franck* (Zentrallabor. der *Bayer. Stickstoff-Werke AG.*) über die in den letzten Jahren mit einer Reihe von Mitarbeitern durchgeführten, bedeutsamen Untersuchungen<sup>3</sup>, die unsere Kenntnisse über den Azotierungsvorgang in mehr als einer Richtung vertieft und erweitert haben.

Die neuesten Veröffentlichungen von *Franck* und *Heimann*, *Heimann* sowie *Franck* und *Bodea* sind mit Beiträgen von *Cochet* (*Soc. des Produits Azotés*, Paris), *Buchanan* und *Barsky* (*Amer. Cyanamid Co.*, New York) und *Pohland* (*AG. für Stickstoffdünger*, Knapsack) zu einem Kalkstickstoff-Sonderheft (Nr. 21) der *Z. angew. Chem.* 1931 (23. Mai) vereinigt, welches dem Altmeister der Kalkstickstoffindustrie, *N. Caro*, zu seinem 60. Geburtstag<sup>4</sup> gewidmet ist. Für die Subcarbidtheorie



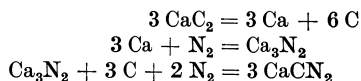
<sup>1</sup> *Z. Elektrochem.* 1906, Nr. 31.

<sup>2</sup> „Chemie des Kalkstickstoffs“, in der Monographie von *Franck*, *Makkus* und *Janke*, *Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge* (*Grossmann*), N. F., Heft 6; ferner *Tauss* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 549ff.

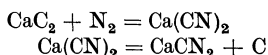
<sup>3</sup> *Franck* u. *Hochwald*, *Z. Elektrochem.* 1925, S. 581; *Franck* u. *Freitag*, *Z. angew. Chem.* 1926, S. 1430; *Franck* u. *Heimann*, *Z. Elektrochem.* 1927, S. 469; *Franck*, *Hochwald* u. *Hoffmann*, *Z. physik. Chem.: Bodenstein-Festschrift* 1931; Doktordissertationen, Diplomarbeiten und noch nicht in Druck erschienene Berichte.

<sup>4</sup> Vgl. ferner *Chem.-Ztg.* 1931, S. 393; *Chem. Ind.* 1931, S. 504—505.

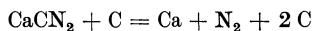
von *Erlwein*<sup>1</sup>, *Warth* und *Beutner* sowie *Ehrlich*<sup>2</sup> und die Nitridtheorie



von *Krase* und *Yee*<sup>3</sup> haben sich schlüssige Beweise bisher nicht finden lassen, dagegen sprechen zahlreiche Beobachtungen dafür, daß die zuerst von *Frank* und *Caro*<sup>4</sup> aufgestellte Cyanidtheorie



den wirklichen Verhältnissen gerecht wird. In der „Induktionszeit“ findet eine „Sorption“ des Stickstoffs durch das feste System  $\text{CaC}_2\text{—CaO—C}$  bei 800 bis 1200° statt, die sich thermodynamisch durch außerordentlich niedrigen Druck kennzeichnet. Ob es sich in dieser Anlagerungsperiode nur um physikalische Oberflächenphänomene oder bereits um noch unbekanntes sonstige Vorgänge handelt, steht noch dahin. In monomolekularer Reaktion bildet sich dann Cyanid, dessen Weiterazotierung (Wärmetönung +33500 cal) nun zum Calciumcyanamid führt. Es ist an dieser Stelle leider unmöglich, auf die von *Franck* im einzelnen belegte Theorie näher einzugehen, die den Vorzug hat, eine Reihe aus der Praxis bekannter Erscheinungen — z. B. die Unterschiede im Verhalten von Carbiden gleicher analytischer Zusammensetzung, die schlechtere Azotierbarkeit höchstprozentiger Sorten oder die Sinterung der Kalkstickstoffblöcke — ungedrungen erklären zu können. *Cochet*<sup>5</sup> zeigt, daß die Azotierungsreaktion noch zwischen 1220° und 1390° überwiegt; erst oberhalb 1400° herrscht die Spaltung gemäß der Formel



vor; im Betrieb oxydiert sich das Ca-Metall nach dem Öffnen der Azotieröfen sofort zu CaO. *Franck* und *Heimann*<sup>6</sup> stellen aus CHN unter Zusatz kleiner Mengen  $\text{NH}_3$  und gefälltem  $\text{CaCO}_3$  bei 700° bis 850° völlig weißes Calciumcyanamid von über 99,5proz. Reinheit (= fast 35 Proz. N) her, aus dem sie mit etwas weniger als der theoretischen Menge Rußkohlenstoff bei 1050° im Vakuum zu weißem Carbid mit etwa 95 Proz.  $\text{CaC}_2$  gelangen. *Buchanan* und *Barsky*<sup>7</sup> verbreiten sich über die außerordentlich interessante und eindrucksvolle umkehrbare photochemische Farbreaktion alkalischer, Ferrocyanid und Cyanamid enthaltender Lösungen, die sie auf Bildung einer Eisenpentacyanverbindung  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{CN}_2]'''$  zurückführen. *Pohland*<sup>8</sup> beschreibt den Aufschluß von Kalkstickstoff für die Analyse durch Kochen mit 96proz. Schwefelsäure.

Weitere Arbeiten über Kalkstickstoff und den Mechanismus der Carbidazotierung rühren von *Bobrownicki* und *Kuszewski*<sup>9</sup>, *Yasuda*<sup>10</sup>, *Pincass*<sup>11</sup>, *Padoa*<sup>12</sup>, *Guntz* und *Benoit*<sup>13</sup>, *Wöhler* und *Bock*<sup>14</sup> sowie *Kadlec-Fleck*<sup>15</sup> her. Nicht minder zahlreiche Veröffentlichungen

<sup>1</sup> Z. Elektrochem. 1911, S. 177; s. auch A. P. 994095.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 1922, S. 529.

<sup>3</sup> J. Amer. chem. Soc. 1924, S. 1358; vgl. auch die Kontroverse *Antropoff-Franck* in angew. Chem. 1932, S. 49—52.

<sup>4</sup> DRP. 88363, 95660.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 367ff.

<sup>6</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 372ff.

<sup>7</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 383—385.

<sup>8</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 386—388.

<sup>9</sup> Przemysl Chem. 7, 204; 8, 7.

<sup>10</sup> Technol. Rep. Tôhoku Univ. 4, 153.

<sup>11</sup> Chem.-Ztg. 46, 661; 47, 253; Fortschrittsbericht Metallbörse 1932, S. 113, 562.

<sup>12</sup> Gazz. chim. ital. 50 II, 312.

<sup>13</sup> C. R. Acad. Sciences, Paris 176, 970.

<sup>14</sup> Z. anorg. allg. Chem. 134, 221; Z. Elektrochem. 32, 420.

<sup>15</sup> C. R. Acad. Sciences, Paris 188, 561.

— Chim. et Ind. **3**, 438; **6**, 430; **7**, 26; Chem.-Ztg. **44**, 562; Przemysl Chem. **7**, 149; Chem. metallurg. Engin. **23**, 182; Rev. Prod. Chim. **29**, 145; Metallbörse **18**, 397; **22**, 113, 562; J. chem. Ind. (russ.) **5**, 279; **7**, 454; J. du Four Electr. et des Ind. Electrochim., Aug. 1931 (Ind. Chim. 1931, S. 879) — beschäftigen sich mit der technischen Seite der Kalkstickstoffindustrie und ergänzen die in der bereits verschiedentlich zitierten Buchliteratur enthaltenen Schilderungen.

Das verbreitetste Verfahren<sup>1</sup> ist das von *Frank* und *Caro*, das durch die Benutzung von diskontinuierlich arbeitenden Einsatzöfen mit Initialzündung und Flußspatzusatz gekennzeichnet<sup>2</sup> ist (DRP. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087/88, 150878, 152260, 154505, 203308, 211067, 212706, 219932, 225179, 225297, 227854, 228925, 231646, 241852, 258342, 326613, 388148, 392456; E. P. 25475/1898, 338497; Oe. P. 94996; F. P. 474882 usw.). Die Fig. 89

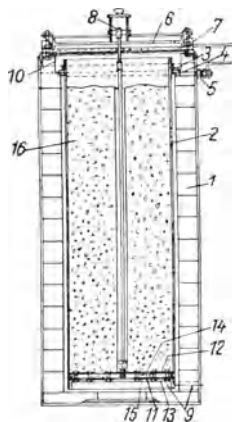


Fig. 89. Azotierofen nach DRP. 392456.

stellt einen Azotierofen nach dem DRP. 392456 der *Bayer. Stickstoff-Werke AG.*, Berlin, dar. An Stelle der bekannten Körbe aus gelochten Eisenblechen wird hier ein Einsatz (2) mit geschlossenem Mantel verwendet, der mittels eines Winkeleisenringes (3) auf dem Vorsprung (4) der gemauerten Ofenwandung (1) aufliegt und zugleich mit der Stromschiene (5) verbunden ist. Der Deckel (6) trägt die andere Leitung (7) und die Heizelektrode (8). Der Stickstoff wird unter gelindem Überdruck (früher 25 bis 40, heute etwa 100 mm W.-S.) durch 9 zu- und durch 10 abgeführt. Den Boden des Azotierofens bilden zwei Platten (11) und (12) mit gegeneinander versetzten Durchbohrungen (13) und (14). Zwischen diesen Platten befinden sich trockne Koksstücke, Kalk, Kieselsteinchen od. dgl., welche dem Stickstoff den Durchgang gestatten, aber das Herausfallen von Carbidmehl (16) verhüten. Das DRP. 388184 der

*Bayer. Stickstoff-Werke* ist ein interessanter Beweis für die Bedeutung von Stickstoffüberschüssen in den Öfen. Wird dieser Stickstoff beispielsweise in Mengen von 8,11 cbm/h zugeführt, dann reichern sich die Fremdgase — vornehmlich Wasserstoff, ferner Edelgase — im Mittel bis 8,5 Proz. an (maximal 10 Proz.), und die Azotierdauer beträgt bei 87,4 Proz. Ausbeute 36 Stunden. Bei verstärktem Stickstoffstrom (28,1 cbm = 3,4fache Verdünnung) belaufen sich die Fremdgasgehalte auf nur 2,53 Proz., und die Azotierdauer fällt bei 89,4 Proz. Ausbeute auf 24 Stunden. Nach der Patentschrift sollen 0,5 Proz.  $H_2$  im Ofengas am wirtschaftlichsten und Gehalte bis 2 Proz. noch einigermaßen erträglich sein; der N-Überschuß soll hier lediglich verdünnend wirken und nicht wie in den Kanal- oder Drehrohröfen den Zweck haben, Wärmestauungen zu beseitigen. Ich (*Waeser*) möchte trotz-

<sup>1</sup> Die Angabe von *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch f. d. Chem. Ind., 14. Aufl., Berlin u. Leipzig 1931, S. 137, derzufolge das *Polzenius*-Verfahren heute so gut wie ausschließlich ausgeübt wird, trifft nicht zu.

<sup>2</sup> Vgl. allgemein die Abschnitte II 2b bzw. II 2k und II 14 sowie die 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 280ff.



dem glauben, daß auch die Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes und der bessere Wärmeaustausch eine wesentliche Rolle spielen. Bemerkenswert erscheint ferner das DRP. 326613 der *Bayer. Stickstoff-Werke*, das verschiedene kleine Azotiereinsätze zu einem Mehrchargenofen — Trostberg 1916: Azotieröfen für 8 bis 10 t, Anheizperiode 1 h, Azotierdauer 24 bis 30 h — vereinigt und in diesem aus gewöhnlichem Handelscarbide Kalkstickstoff mit 22,5 bis 23,5 Proz. N (statt sonst 20 Proz.) erzielen will. Das zu azotierende Carbid wird vorgebrochen und mit Zuschlägen in Mühlen — meist Rohrmühlen an Stelle der in der *Arndtschen* Veröffentlichung<sup>1</sup> abgebildeten stehenden Mühlen — pulverisiert, die mit Stickstoff oder Rauchgas als Schutzmittel gefüllt sind. Der Stickstoff wird ausschließlich aus flüssiger Luft gewonnen; die Zuleitungen werden so weit geführt und verlängert, daß sie je nach Windrichtung stets acetylenfreie Frischluft ansaugen. Die runden Einsatzöfen älteren Typs fassen etwa 1 cbm; die in einem Papprohr steckende Heizelektrode aus Kohle ist etwa 1 cm stark; der Einsatzkorb ist mit Wellpappe umkleidet; die Azotierdauer beträgt, nachdem der Ofen auf 750 bis 1000° angeheizt ist<sup>2</sup>, 24 bis 36 Stunden. Der Verschleiß an Einsätzen ist hier bedeutend, weil die gesinterten, steinharten Kalkstickstoffblöcke oft nur mit Gewalt aus den Mänteln zu entfernen sind und die Bleche der Einsätze überdies durch die gleichzeitige Einwirkung von Hitze, Stickstoff und Kohle auch chemisch stark beansprucht werden. Der in solchen Öfen gewonnene Kalkstickstoff hat nach *Caro*<sup>3</sup> 52 Proz. CaCN<sub>2</sub>, 21 Proz. CaO, 14 Proz. C<sup>4</sup>, 2 Proz. SiO<sub>2</sub> und 4 Proz. Eisenoxyd, Tonerde usw. (= 18,2 Proz. N). Bereits vor einigen Jahren hatte die Handelsware nach *Tauss* 63 Proz. CaCN<sub>2</sub> (= 22 Proz. N), 13 Proz. C, 20 Proz. CaO und daneben kleine Mengen Öl, Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeSi; neuerdings enthalten die besten Sorten 69 Proz. CaCN<sub>2</sub> (= 23,5 Proz. N). Die Herstellung der beiden Syndikatsqualitäten A (ungefähr 20 bis 21 Proz. N) und B (ungefähr 23 bis 24 Proz. N) erfolgt teilweise durch verschiedenartige Produktion, teilweise durch eine besondere Nachbehandlung.

Zahlreiche technische Details sind aus den genauen Beschreibungen ersichtlich, die sich über die *U. S. Nitrate Plant No. 2*, Muscle Shoals (Ala.), in der Literatur finden<sup>5</sup>. Wenngleich das Werk (40000 bis 45000 Jahrestonnen N-Kapazität) nur 2 Monate in Betrieb gewesen ist, ist an seiner technischen Brauchbarkeit nicht zu zweifeln, so daß wir einige wichtige und typische Zahlen hierunter wiedergeben wollen (vgl. Abschnitt II 10).

<sup>1</sup> *Muspratt-Neumann*, Chem. Technologie der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 541 (Fig. 319).

<sup>2</sup> *Waeser*: Nimmt man die spez. Wärme von CaCN<sub>2</sub> zu 0,547, die von Graphit zu 0,37 an, dann errechnen sich 1400° als Endtemperatur des erzeugten Kalkstickstoffs allein infolge des exothermen Reaktionsverlaufs.

<sup>3</sup> Chem. metallurg. Engin. **20**, 8; Electr. World 1919, S. 677, 729; Angaben über die französischen Werke Lannemezan, Bellegarde und Brignoud vgl. bei *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 587 ff.

<sup>4</sup> Es handelt sich um Graphit: *Frank*, DRP. 112416, 174846; *Remelé* u. *Rassow*, Z. angew. Chem. 1920 I, S. 139; *Kameyama*, J. Coll. Engin. Tokio Imp. Univ. 1921, XI, S. 111; s. auch DRP. 297412.

<sup>5</sup> Chem. metallurg. Engin. **20**, 8; Electr. World 1919, S. 677, 729; Angaben über die französischen Werke Lannemezan, Bellegarde und Brignoud vgl. bei *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 587 ff.

7 kohlenstaubbefeuerte Drehöfen brennen den Kalkstein (98,23 Proz.  $\text{CaCO}_3$  — 0,97 Proz.  $\text{MgCO}_3$  — 0,49 Proz.  $\text{SiO}_2$  — 0,30 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ). Der Carbidgewinnung (82,3 Proz.  $\text{CaC}_2$  — 1,2 Proz. C — 14,72 Proz. CaO — 0,06 Proz. CaSi — 0,07 Proz.  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  — 0,13 Proz. CaS — 0,72 Proz. FeSi) dienen 12 Öfen von  $3,66 \times 6,7 \times 1,83$  m Größe, die mit Dreiphasenstrom von 60 Perioden (130 V, 15000 bis 20000 A) betrieben werden. Eine Elektrode wiegt 3080 kg. Chargiert wird ein Gemisch aus 1000 kg gebranntem Kalk und 600 bis 620 kg trockenem Koks. Nach 6 Stunden wird zum erstenmal abgestochen, dann alle 45 Minuten. Die Carbidkühlpfannen fassen je etwa 500 kg. Brechen und Mahlen (Stickstofffüllung; 85 Proz. des Mehles gehen durch ein 200-Maschensieb) erfolgen in gewöhnlicher Weise. Es sind 1536 Azotieröfen vorhanden (1320 mm äußeren, 870 mm inneren Durchmesser; Höhe 1630 mm; Stahlmantel mit 225 mm starker Ausmauerung). In den 870 mm weiten Innenraum wird ein Pappzylinder von 770 mm Durchmesser (= 730 kg Feincarbid) eingesetzt, der axial die mit Papprohr umhüllte Heizelektrode (16 mm Durchmesser, 2000 mm Länge) trägt. Der *Claude*-Stickstoff (99,9proz.) wird den Öfen durch 38er Leitungen am Boden und 150 mm darüber zugeführt (75 bis 100 mm W.-S.). Zur Beheizung dient Einphasenstrom, der zunächst 20 Minuten lang auf 100 V und 200 bis 250 A und dann 12 Stunden auf 50 V und 100 bis 150 A eingestellt wird. Die Azotierung läuft noch ohne äußere Wärmezufuhr 28 Stunden weiter ( $t = \text{etwa } 1100^\circ$ ). Die rohen Kalkstickstoffblöcke (63 Proz.  $\text{CaCN}_2$  — 2 Proz.  $\text{CaC}_2$  — 13 Proz. CaO — 1 Proz. CaS — 11 Proz. C — 3 Proz.  $\text{SiO}_2$  — 2 Proz. MgO — 2 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3 Proz. Rest) durchlaufen zunächst eine Kühllhalle und werden schließlich wie das Carbid gebrochen und gemahlen (Stickstofffüllung; 95 Proz. durch ein 200-Maschensieb). Die Entgasung erfolgt in 3 je 0,91 m breiten und 11 m langen, oben offenen Trögen, über denen so viel Wasser zerstäubt wird, wie dem  $\text{CaC}_2$ -Gehalt entspricht. *Arndt*<sup>1</sup>, der 1926 die gleichen Ziffern zitiert hat, berechnet daraus den Stickstoffgehalt des Kalkstickstoffs zu 20,8 Proz. N, während sich in Wirklichkeit 22,05 Proz. N ergeben, schreibt  $\text{CaCl}_2$  statt  $\text{CaC}_2$  und meint, „daß der Beweis fehlt, ob es sich lohne, im Großbetrieb so hochwertigen Kalkstickstoff herzustellen“. Die Praxis war jedoch im Gegensatz zu dieser Bemerkung von jeher bestrebt, den Stickstoffgehalt des Kalkstickstoffs so viel wie möglich zu steigern.

Die modernsten Großanlagen<sup>2</sup> des Systems *Frank-Caro* arbeiten heute mit Öfen, die etwa 8 bis 10 t aufnehmen können. *Tauss* veröffentlicht in seiner ausgezeichneten Arbeit u. a. die Zeichnung eines solchen Großofens (a. a. O. S. 532, Fig. 197), bei dem mehrere Zündkanäle im Kreise angeordnet sind; trotz längerer Azotierdauer ist die Raumzeitausbeute nicht wesentlich größer als in den kleinen Öfen. Für die bestehenden Anlagen stellen diese den herrschenden Typ dar (Fassung 700 bis 800 kg Carbid = 900 bis 1000 kg Kalkstickstoff; Heizstrom 120 V, 100 bis 150 A; Anheizung 1 Stunde, dann Beginn der Begasung; Stromverbrauch unter 0,1 kWh je kg N; Stickstoffverbrauch das 2- bis 2,5fache der Theorie; Temperatur 1100 bis  $1250^\circ$ ; Gesamtdauer 24 bis 28 Stunden; Ausbeute 92 bis 93 Proz.; Restcarbid 1 Proz.). Das Werk Piesteritz zählt 800 dieser 1-t-Öfen. Es ist gelungen, den Flußspatzusatz, der früher etwa 10 Proz. betrug, wesentlich herabzusetzen, und insofern ohne Einsätze auszukommen, als diese herausgezogen werden, sobald der Ofen gefüllt ist. Das Carbid ist dann nur von einem leichten Pappzylinder umhüllt. Die Kohlelektrode befindet sich in einem axialen Blechrohr. Das Prinzip der Initialzündung ist beibehalten worden. Die durchazotierten Blöcke werden mittels Haken (unten) und Kran gefaßt und in üblicher Weise ge-

<sup>1</sup> In *Muspratt-Neumann*, Chem. Technologie der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 543.

<sup>2</sup> Private Mitteilungen und *Tauss* in *Honcamp's* Handbuch usw., S. 531.

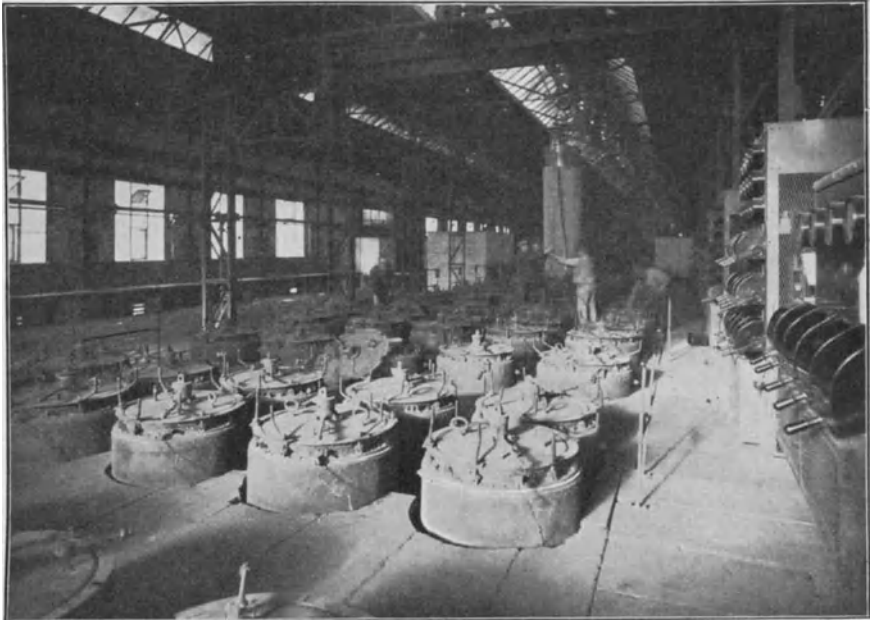


Fig. 90. Kalkstickstoff-Ofenhaus (*Bayer. Stickstoff-Werke*), alter Typ.



Fig. 91. Kalkstickstoff-Ofenhaus (*Bayer. Stickstoff-Werke*), neuer Typ.

brochen und gemahlen. Die fertige Ware wird wie bisher geölt. Die Verbesserungen des Azotierbetriebes (Fig. 90 und 91) mußten sich selbstverständlich im Verein mit der Möglichkeit, hochprozentiges Carbid (s. oben) erzielen zu können, wirtschaftlich in günstigster Weise auswirken. Während *Arndt*<sup>1</sup> noch 1926 betont, daß man sich im Durchschnitt mit einem 19proz. Kalkstickstoff begnüge, handelt das *Stickstoff-Syndikat* heute den Kalkstickstoff mit 20 bis 24 Proz. N (und 65 Proz. Kalk). Nach *Tauss* hat der die Öfen verlassende Kalkstickstoff bis 25 (= 73 Proz. CaCN<sub>2</sub>) und die daraus hergestellte Handelsware (B) der *Bayer. Stickstoff-Werke* i. M. 23,5 Proz. N (= 69 Proz. CaCN<sub>2</sub>) bzw. (A) i. M. 20,5 Proz. N.

Abgesehen davon, daß es an sich unzweckmäßig ist, ein fertiges Düngemittel zu zerstören, um ein anderes herzustellen, hat der außerordentliche Umfang der direkten Ammoniaksynthese und ihrer Nebenwege der Kalkstickstoffzersetzung<sup>2</sup> jede Bedeutung genommen, so daß nur noch in Ausnahmefällen (vornehmlich in Japan) kleinere Mengen von Kalkstickstoff in Ammoniak übergeführt werden. Aus ähnlichen Gründen kommt auch den Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid (DRP. 318136), von Harnstoff, Thioharnstoff oder von Pottasche<sup>3</sup> bzw. Kalisalpeter aus Kalkstickstoff (*Hene* und *van Haaren*, DRP. 302535, 306315, 307011, 311596, 332002; Oe. P. 82794; *Bayer. Stickstoff-Werke*, DRP. 310661; *Bayer. Stickstoff-Werke* und *Schenke*, DRP. 403861; *Hene*, DRP. 535955) heute nur noch untergeordnete Bedeutung zu. Von Interesse sind dagegen die Arbeiten, die auf Erzeugung des sog. „weißen“ Kalkstickstoffs<sup>4</sup> aus CaCO<sub>3</sub> und Blausäuregas oder aus CaCO<sub>3</sub> und Gemischen von NH<sub>3</sub> und CO hinauslaufen. Die Methoden werden in zahlreichen Patenten der Gruppe der *Bayer. Stickstoff-Werke AG.* (*Caro, Frank, Stickstoffwerke G. m. b. H., Franck, Heimann*: DRP. 417018, 467479, 480905, 481790, 512640, 527861; E. P. 279419—21, 278811—12, 281610—11, 286282, 338023, 341386; F. P. 642658—60, 689590—91, 698231; Oe. P. 116358; Jugoslaw. P. 6029; Schwz. P. 141012, 142732, 147997; Tschech. P. 28940) näher beschrieben. Die wissenschaftlichen Unterlagen für die in Betracht kommenden Reaktionen finden sich in der bereits gewürdigten Studie von *Franck, Makkus, Janke*, *Der Kalkstickstoff* usw., Stuttgart 1931) über die „Chemie des Kalkstickstoffs“ bzw. in den Einzelveröffentlichungen von *Franck*<sup>5</sup> und *Heimann* in *Z. Elektrochem.* 1927, S. 469, und *Z. angew. Chem.* 1931, S. 372. Unter Hinweis auf diese Untersuchungen zitieren wir nach DRP. 481790 (1926) der *Stickstoffwerke G. m. b. H.* in Berlin (*Franck, Heimann*), daß CaCO<sub>3</sub>, welches im elektrischen Röhrenofen im indifferenten Gasstrom auf 750 bis 850° vorgewärmt ist, nach 2stündigem Weitererhitzen im HCN-Strom und Abkühlenlassen in indifferenten Atmosphäre neben CO und H<sub>2</sub> einen schneeweißen Kalkstickstoff mit über 99 Proz. CaCN<sub>2</sub> [und CaCO<sub>3</sub> + CaO] gibt. Aus MgO entsteht nach 3 Stunden bei 650 bis 750° ein Produkt mit 36 Proz. N oder 82,5 Proz. MgCN<sub>2</sub>. Das Prinzip des „Ammoniak-Kalkstickstoff“-Verfahrens ist im DRP. 467479 (1926) von *Caro* und *Franck* (*Franck,*

<sup>1</sup> In *Muspratt-Neumann*, Chem. Technologie der anorgan. Industriezweige, Braunschweig 1926, S. 543.

<sup>2</sup> Vgl. DRP. 346761, *Z. Elektrochem.* 1932, S. 240 ff.

<sup>3</sup> Über Soda und Ätznatron aus Kalkstickstoff und NaHSO<sub>4</sub> vgl. *Berl, Depris, von Boltzenstern*, *Z. angew. Chem.* **34**, 517.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Berr*, *Bull. Soc. Encour. Ind. nat.* **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515 („la cyanamide blanche“); *Waeser*, *Metallbörse* 1930, S. 1686; *Pincass*, *Metallbörse* **18**, 2637, 2805; **19**, 117; **22**, 113, 562; *Raitzyne*, F. P. 628303 und Zusatz 32584; *J. Four élect.* **38**, 268. — Ich (*Waeser*) darf erwähnen, daß ich ähnliche Versuche (jedoch ohne Mitverwendung von CO) schon früher ausführen ließ, deren Ergebnisse mich jedoch damals nicht befriedigten.

<sup>5</sup> Vgl. in etwas *Franck* u. *Freitag*, *Z. angew. Chem.* 1926, S. 1430, sowie *Franck* u. *Meppen*, *Z. angew. Chem.* 1930, S. 726.

*Heimann*) geschildert. Es wird z. B. 1 kg  $\text{CaCO}_3$  im elektrischen Röhrenofen auf  $750^\circ$  im Strom eines 10:2 = Ammoniak-Kohlenoxyd-Gemisches erhitzt und liefert dabei einen weißen Kalkstickstoff mit 92 Proz.  $\text{CaCN}_2$ . Das Abgas enthält bei einer Stickstoffausbeute in gebundener ( $\text{CaCN}_2$ ) und wiedergefundener ( $\text{NH}_3$ ) Form von zusammen 99–100 Proz. stets Wasserstoff. In ähnlicher Weise reagieren  $\text{MgCO}_3$  ( $550^\circ$ ;  $\text{NH}_3 : \text{CO} = 6 : 4$ ; 26 Proz. N als Cyanamid),  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  usw. Die Wirkung des  $\text{CO}$ -Zusatzes zum  $\text{NH}_3$  gegenüber reinem Ammoniak, das an sich auch wirksam ist, zeigt folgende Zusammenstellung einiger nach den jeweils angegebenen Zeiten abgebrochener Vergleichsversuche:

Ausgangsmaterial	Dauer	Temperatur	Gaszusammensetzung	Cyanamid Proz.
$\text{CaCO}_3$ [aus $\text{CaSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{CO}_2$ hergestellt]	4 Stunden	$700^\circ$	10 $\text{NH}_3$	28,0
	4 „	$700^\circ$	8 $\text{NH}_3 : 2 \text{CO}$	40,1
$\text{CaCO}_3$ (Arzneibuchware) . . . . .	4 „	$700^\circ$	10 $\text{NH}_3$	37,8
	4 „	$700^\circ$	10 $\text{NH}_3 : 2 \text{CO}$	69,0
$\text{CaCO}_3$ (Arzneibuchware) . . . . .	10 „	$700^\circ$	10 $\text{NH}_3$	58,9
	10 „	$700^\circ$	10 $\text{NH}_3 : 2 \text{CO}$	79,2
$\text{BaCO}_3$ . . . . .	4 „	$630^\circ$	10 $\text{NH}_3$	11,51
	4 „	$630^\circ$	8 $\text{NH}_3 : 2 \text{CO}$	19,7

Das Verfahren ist nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch völlig durchgearbeitet<sup>1</sup>; es wird jedoch dem Vernehmen nach industriell bisher nicht ausgeübt. *Franck* hat in seiner Studie über die Chemie des Kalkstickstoffs angegeben, daß die Bindung von  $\text{NH}_3$  an Kalk noch 5 bis 6 kWh je kg N erfordert. Es erscheint daher im Augenblick unmöglich, eine irgendwie begründete Ansicht über die Zukunftsmöglichkeiten des neuen Erzeugnisses äußern zu können. Alkalicarbonate,  $\text{CaF}_2$  usw. beschleunigen die  $\text{NH}_3$ -Aufnahme, dagegen sind ammoniakzersetzende Metalle (Fe, Ni, Eisencarbonyl usw.) auszuschließen, so daß es zweckmäßig ist, in Apparaturen aus keramischen Massen (vornehmlich Quarz) zu arbeiten. — Die doppelte Umsetzung von (z. B.) Calciumnitrat und Ammoncarbammat in flüssigem Ammoniak betrifft das DRP. 529601 der *Stickstoffwerke G. m. b. H. (H. H. Franck, Freitag)*; sie führt zu Calciumcarbammat und -cyanamid. — Von der Gewinnung von Cyanverbindungen aus Kalkstickstoff (Abschnitt II 10) wird im Abschnitt III 5 die Rede sein.

Im Gegensatz zum *Frank-Caro*-Kalkstickstoff-Verfahren arbeitet der *Polzenius*-Prozeß<sup>2</sup> mit (10proz.) Chlorcalciumzusatz in Kanalöfen (vgl. Fig. 2). Das azotierfertige, fein gemahlene Gemisch wird in Eisenkästen mit gelochten Böden eingefüllt, die mittels Plateauwägelchen in beheizte Kanäle eingefahren werden, welche der Stickstoff im Gegenstrom durchzieht. Das im Kreislauf geführte Stickstoffgas sorgt für einen gewissen Temperatenausgleich zwischen den Vorwärme-, Heiz-, Reaktions- und Kühlzonen der Öfen, die zudem von außen gekühlt werden können. Die rohen, gesinterten Kalkstickstoffblöcke (0,25 Proz.  $\text{CaC}_2$ ) werden in der bereits geschilderten Weise weiterverarbeitet. Die auf Versuche von *Polzenius* zurückgehende Arbeitsmethode ist in grundlegenden Patenten von *AG. für Stickstoffdünger, Krauss, Staehelin* und *Schick* (DRP. 163320, 242989, 260469, 282213, 285699; F. P. 450435, 464750) beschrieben. Ihre jetzige technische Form verdankt sie namentlich *Krauss*; man bezeichnet sie daher heute als *Polzenius-Krauss*-Verfahren. Nach dem

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Vgl. namentlich *Krauss* (†), *Pohland* u. *Ullmann* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 1—37; Festschrift „Fünfzig Jahre *AG. Consolidirte Alkaliwerke Westeregeln* 1851—1931“.

Bericht von *Allmand* und *Williams*<sup>1</sup> hatte das Ofencarbid des Werkes Knapsack damals (1919) 77 Proz. Reingehalt (= 270 l C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/1 kg). Die horizontal liegenden, zylindrischen, aus Gußeisen bestehenden, zur Hälfte eingemauerten, gasbeheizten Kanalöfen hatten 45,75 m Länge (*Flusin*: 25 m, *Maugé*: 35 m!), 1,83 Durchmesser und starke Gußeisentüren an den Stirnseiten. Jeder Karren nahm 14 mit Papier ausgelegte Eisenkästen (76 × 50 × 33 cm) mit dem Azotiergemisch auf. In den Ofen wurden je Charge 28 Kästen eingebracht. Das Einleiten von Stickstoff begann erst, wenn der Ofen genügend hoch erwärmt war. Der gesamte Vorgang des Heizens und Azotierens dauerte etwa 28 (35) Stunden. Die Kalkstickstoffblöcke enthielten rd. 20 Proz. N.

Am Arbeitsprinzip des *Polzenius-Krauss*-Verfahrens hat sich seitdem nicht viel geändert<sup>2</sup>. Nach DRP. 299142 der *AG. für Stickstoffdünger* gelingt es, durch gemeinsames Vermahlen von Carbid mit CaCl<sub>2</sub> oder CaF<sub>2</sub> die Temperaturen von bisher 750 bis 800° für CaCl<sub>2</sub> oder 800 bis 850° für CaF<sub>2</sub> auf 650 bis 700° bzw. 700 bis 750° herabzusetzen und die Schichthöhen gleichzeitig von 30 oder 40 cm bis 100 cm zu steigern (vgl. Fig. 2). Das DRP. 304282 betrifft die Entstaubung von Kalkstickstoff durch Zusatz von Harnstoffnitrat. Nach DRP. 406852 (E. P. 150979; Schwz. P. 92144; N. P. 36871; Oe. P. 93839; F. P. 524099) läßt sich Kalkstickstoff dadurch staubfrei und griffig machen, daß man ihn im Rührkessel auf über 70° erhitzt und mit Wasser, Lösungen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cyanamid, Harnstoff od. dgl. bestäubt. Aus den bereits erwähnten Gründen spielt auch für die *AG. für Stickstoffdünger* die Verarbeitung von Kalkstickstoff auf Ammoniak oder Harnstoff industriell keine Rolle mehr, so daß es genügen mag, nur die Nummern einiger Patente aufzuzählen: DRP. 299132, 299141, 301262/63, 302515, 303852/56, 308441, 346066, 421852, 525272 (Formung von Kalk); Schwz. P. 91554; Oe. P. 87647, 87691, 88478, 88516 (letztere vier auf die *Stickstoff-Werke AG. Ruße* übertragen). Die in der 1. Auflage vorliegenden Werkes auf Tafel I (S. 314/15) dargestellte *Borsigsche* Zersetzeranlage ist seit langem außer Betrieb und für völlig andere Zwecke nutzbar gemacht<sup>2</sup>. Cyanide (s. unten) werden in geringem Umfange gewonnen. Einer älteren Analyse von *Polzenius*-Kalkstickstoff, die von *Krauss*<sup>3</sup> herrührt, stellen wir zum Schluß eine den heutigen Verhältnissen entsprechende von *Tauss*<sup>4</sup> gegenüber:

<i>Krauss</i>	<i>Tauss</i>
N . . . . . etwa 21 Proz.	CaCN <sub>2</sub> . . . 60 Proz. (= 21 Proz. N)
C . . . . . „ 17 „	C . . . . . 13 „
Cl . . . . . „ 5 „	CaCl <sub>2</sub> . . . 5 „
CaO . . . . . „ 54 „	CaO . . . 18 „
Rest SiO <sub>2</sub> , FeSi usw.	Rest SiO <sub>2</sub> , FeSi, Ca(OH) <sub>2</sub> usw.

<sup>1</sup> Siehe Chem.-Ztg. 1919, S. 804—833; andere Angaben finden sich bei *Flusin*, Ind. Chim. 1925, S. 396, und bei *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 593—594.

<sup>2</sup> Privatmitteilung.

<sup>3</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 1. Aufl., Bd. III (1916), S. 216; die Analyse ist originalgetreu wiedergegeben.

<sup>4</sup> *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 516.

Außer den soeben genannten Oe. P. rühren von der *Stickstoff-Werke AG. Ruše* (*Ehrlich, Doboczky*) die Oe. P. 96270, 107285, 109402, die DRP. 384223, 487307 und Schwz. P. 102273 her, welche Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, Superphosphatmischdüngern sowie Harnstoff aus Kalkstickstoff beschreiben.

Die *Elektrizitäts-Werk Lonza AG.* bzw. die *Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.* arbeiten mit Kanalöfen und Flußspatzusatz. Ihr Enderzeugnis enthält zwischen 21 und 23 Proz. N. Die mit *Danneel* bzw. *Lüscher* genommenen Schwz. P. 88756, 103886, 133209, 137402, F. P. 565146 und DRP. 302495, 312934, 346244 betreffen die Herstellung, Streubarmachung, Entstaubung und Weiterverarbeitung des Kalkstickstoffs auf Ammoniumverbindungen oder Harnstoff.

Wie allgemein bekannt ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Azotieröfen zu verbessern, aber der Enderfolg hat in den seltensten Fällen den aufgewandten Mühen entsprochen, weil die meisten Erfinder die Tatsachen außer acht ließen, daß die Stickstoffaufnahme nur relativ langsam und außerdem unter Teigigwerden des Carbids und Volumenzunahme erfolgt.

Mit der im F. P. 417054 bzw. im N. P. 20777 beschriebenen Form ist der *Carlson*-Staffelofen<sup>1</sup> der *A. B. Nitrogenium*, Stockholm, verwandt, der aus mehreren übereinanderliegenden, durch seitlich eingeführte Elektroden beheizten Etagen besteht, die mit hin und her bewegten Umrührwerkzeugen ausgerüstet sind (DRP. 325152, 330165, 338275; Oe. P. 83694 — DRP. 235754, und N. P. 23063/64 von *Carlson*, z. T. mit *Zamore*, betreffen die Nachbehandlung von Kalkstickstoff). Nach *Carlson*<sup>2</sup> verbrauchten die schwedischen Staffelöfen 1917 etwa 3,75 bis 5,5 kg Elektrodenkohle und 725 kg Carbid auf die Tonne Kalkstickstoff; der Kalkstickstoff fiel in poröser Form mit 19 bis 20 Proz. N an. Die Kapazität der heutigen Öfen soll 30 Tagestonnen Kalkstickstoff betragen. — DRP. 401901, 405247, 414425, E. P. 168070, F. P. 539415, Schwz. P. 98086, Kan. P. 233344, A. P. 1528851 und Schwed. P. 58208 der *Stockholms Superfosfat Fabriks A. B. (Rodling, Zamore, Ramsay)* betreffen die Reinigung, Granulierung und Körnung von Kalkstickstoff. Nach deren Schwed. P. 59148 azotiert man im Drehofen, und nach F. P. 577550, 577596/98 stellt man Cyanamid bzw. Harnstoff her.

In Japan findet auch ein Ofen von *T. Fujiyama* (A. P. 1481088; Oe. P. 86270) Verwendung, der im Prinzip aus einem zylindrischen, unten offenen Raum besteht, in welchen Carbid eingefüllt und unter Einleiten von Stickstoff auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. Infolge ihres Eigengewichts rutscht die Beschickung allmählich nach unten und wird schließlich als azotiertes Gut abgezogen, während von oben frisches Carbid nachgegeben wird. Der Vorteil des Ofens liegt in der kontinuierlichen Arbeitsweise; die Ausbeute soll jedoch schlechter sein als im geschlossenen Ofen.

<sup>1</sup> Vgl. *H. Angel*, *Elektrokemi*, Stockholm 1930; *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 9.

<sup>2</sup> *Carlson, Dolch, Rodling*, *Chem.-Ztg.* 1917, S. 562 (376), 764, 873; 1918, S. 129.

Die zahlreichen neueren Patente — A. P. 1355369, 1599198, 1599226, 1601954, 1607326, 1614521, 1614943, 1618047, 1618504, 1651363, 1662489, 1678721, 1687480, 1695081, 1717353, 1741674, 1758641, 1806888; DRP. 468807, 491790; Kan. P. 258995; F. P. 590126 —, die von der *American Cyanamid Co.* (z. T. mit *Buchanan, Barsky, Ashley, Washburn, Freise, Charlton, Griffith*) genommen sind, betreffen meist Kalkstickstoff-Mischdünger<sup>1</sup> sowie die Gewinnung von Oxalat<sup>2</sup>, Formiat und Ammoniak bzw. Dicyandiamid oder Harnstoff.

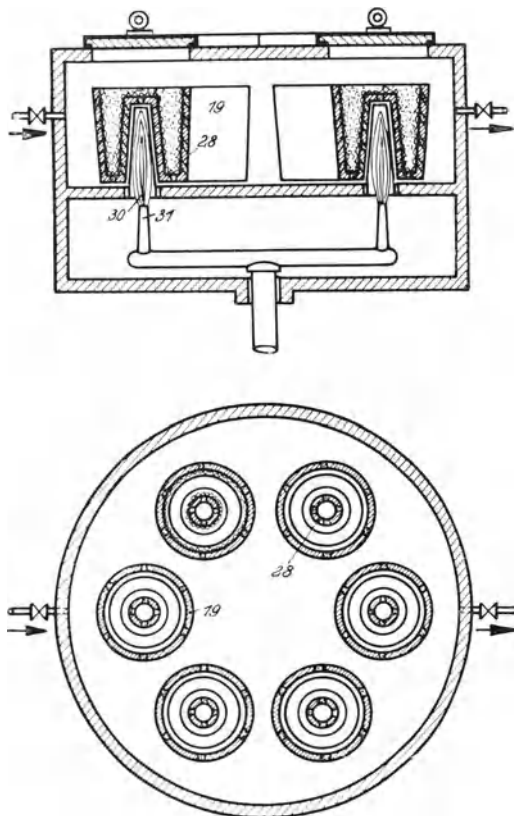


Fig. 92/93. Azotierofen von *Hilger* nach DRP. 503916.

*Comp. de l'Azote et des Fertilisants S.A.* (z. T. mit *Breslauer*): Schwz. P. 97424, 106774, 116161, 116520, 119236, 119471, 124768; F. P. 588653, 600016, 609001, 627633; A. P. 1595754, 1618266, 1619185; DRP. 476516; Kan. P. 261130; E. P. 225206; sie bezieht sich in erster Linie auf die Herstellung und Körnung von Kalkstickstoff sowie auf seine Umarbeitung zu Harnstoff-Mischdüngern od. dgl. Die gleichen Gebiete betreffen die F. P. 522603, 533513, 667221 (Tunnelofen), die Schwz. P. 87048, 88387, 94023, 97213—14, 100709, die E. P. 151989, 160810, 174599, A. P. 1524968, N. P. 35056 und DRP. 379836 der *Soc. de l'Azote Français* (z. T. mit *Guye, des Ylouses*).

<sup>1</sup> *Landis*, Amer. Fertilizer **54**, 99; Ind. Engin. Chem. **14**, 143 (spez. Kombination mit sauren Phosphaten).

<sup>2</sup> *Barsky* u. *Buchanan*, J. Amer. chem. Soc. 1931, S. 1270.

Von der *Soc. des Produits Azotés* (z. T. mit *Barbé*) rühren die F. P. 508899, 523120—23, 554259, 554263 (Zus. 27337); die Schwz. P. 87564, 91559, 92990, 94974, 96141, 97424—25, 107197, die E. P. 189787, 206489, DRP. 422075, N. P. 38139 und A. P. 1394532 her, welche sich auf die Herstellung von gekörntem Kalkstickstoff und von Cyanamid, Dicyandiamid oder Harnstoff beziehen. Sehr ausgedehnt ist die Patenttätigkeit der *Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie* (z. T. mit *Breslauer, Darier, Goudet, de Luserna*) auf diesen Gebieten: E. P. 151596—98, 154562—63, 159853—54, 179554, 182134, 192703, 197690; DRP. 376420, 399680, 401900, 422074, 429847, 489704, 535725; A. P. 1501645, 1542986, 1546562, 1559516—18, 1572638, 1630050, 1652753, 1691044; F. P. 544286, 550847, 553275, 561554, 565904, 627633, 630883, 687129, 695964 (letztere zwei betr. weißen Kalkstickstoff); Schwz. P. 96664, 97067, 97213, 100177, 101408, 102681, 117362, 124768, 127455, 131811, 134612, 139823, 140729 (letztere zwei betr. weißen Kalkstickstoff), 149086; Kan. P. 255023; Schwed. P. 54252, 57434, 58107, 58279, 58699; Japan. P. 79464, der *Hydro Nitro Soc. anon.*: F. P. 685276 und der



Gemeinsam mit der *Dettifoss Power Co.* hat *Lidholm*<sup>1</sup> die DRP. 274472, 321618, F. P. 469045—46, Oe. P. 82005—06, E. P. 28524/1913 (Azotierung) und gemeinsam mit der *Wargöns A.-B.* die DRP. 343248, 354959, 364972, 371979, 397602, 466203, die F. P. 520633, 530940, 531757, 551707, 555548, 576305, 586025, die E. P. 151583, 159866, 186020, die Schwz. P. 87964, 91862, 92109, 100940, 101400, 110748, die A. P. 1444255—56, 1436179—80, die Oe. P. 89794, 90611, 95482, die Schwed. P. 54246, 54249, die Dän. P. 31090, 31643, N. P. 37111, Kan. P. 230002 und Aust. P. 10205 genommen, nach welchen Cyanamid, Dicyandiamid oder Harnstoff aus Kalkstickstoff hergestellt werden soll.

Dem *Verein für Chemische und Metallurgische Produktion* sind das F. P. 677761 (Körnung) und das Oe. P. 83395 (phosphorsaurer Harnstoff) erteilt. Von der *Norsk Hydro* stammen die N. P. 39744, 41802, DRP. 341933 bzw. F. P. 517478 (Harnstoff) sowie das F. P. 517711 (Dicyandiamid), von der *North Western Cyanamide Co.* (mit *Lie*) F. P. 517900, E. P. 170329, Schwz. P. 91154 bzw. A. P. 1419157 (Harnstoff) und von der *Odda Smelteverk A.-B.*<sup>2</sup> (*Johnson*) die N. P. 43729, 44060, 45319 bzw. F. P. 682423 mit Zusatz 37494 (Cyanamid, Mischdünger).

Die *Elektrochemische Gesellschaft m. b. H.* in Hirschfelde (z. T. mit *Grohmann*) azotiert gemäß DRP. 493794 Carbidsäulen unter Stickstoffzufuhr mittels vieler Kanäle, die über den Querschnitt zweckentsprechend verteilt sind (E. P. 336677); ihre DRP. 423710, 427658, 445321, 546004 und 547004 betreffen die Art des Zerkleinerns und Könnens von Kalkstickstoff bzw. den Azotiervorgang. Zahlreich sind die DRP. von *Hilger* (Gleiwitz), über die wir hierunter einen tabellarischen Überblick geben:

DRP. 435596	Verteilungsvorrichtung für die Ofenbeschickung.	DRP. 489305	Versandtrommel für Carbid.
„ 439153		„ 491874	Kalkstickstoffofen.
„ 458028	Kalkstickstoffofen.	„ 491875	Ofensystem aus mehreren Azotieröfen.
„ 482917		„ 495330	Kalkstickstoffofen.
„ 484571		„ 496921	Elektrodenfassung aus zwei Einzelteilen.
„ 484572		„ 497805	Kammerringofen für Kalkstickstoff.
„ 484573		„ 499659	Tragbare Carbidpfanne.
„ 484590	Sicherheitsvorrichtung für Carbidverpackung.	„ 503916	Kalkstickstoffofen.
„ 484964	Kammerringofen zur Kalkstickstoffherstellung.	„ 516445 / 517281 / 517537 / 522573 /	522574 Weitere Einzelheiten der Carbid- und Stickstofffabrikation.
„ 484965	Kalkstickstoffofen.	„ 546335	
„ 484966	Ununterbrochene Herstellung von Kalkstickstoff.		
„ 485055	Kalkstickstoffofen.		
„ 486764			
„ 487869			

Nach DRP. 503916 (Zusatz zum DRP. 482917 vom 13. März 1927) vom 10. Mai 1927 sei das Prinzip des Verfahrens skizziert (Fig. 92/93). Das zu azotierende Carbid befindet sich in Behältern 19 mit gasdurchlässigen Wandungen und innerem Wellpappeschutz. Die Bodeneinstülpungen 28 werden durch die Flammen 30 der Brenner 31 so beheizt, daß der Eintritt von Verbrennungsgasen in das Azotiercarbid durch besondere Schutzmäntel verhindert wird. Die Behälter 19 sind in einem gasdichten, von Stickstoff durchströmten Raum angeordnet; der Brenner 31 ist entweder drehbar, oder jeder Behälter (19) hat seinen eigenen Brenner. Von *Wittek*<sup>3</sup> (Beuthen) rühren her:

<sup>1</sup> Chem. Trade J. 77, 515.

<sup>2</sup> *Bied. Zbl. Agrik.-Chemie* 50, 324.

<sup>3</sup> E. P. 275145.

DRP. 446410	Herstellung von feinpulver. Carbid.	DRP. 489549	Azotieren von Carbid.
„ 453753	Ununterbrochene Herstellung von Kalkstickstoff.	„ 493367	Reiz- und Düngemittel.
„ 454363		„ 500087	Stickstoff-Phosphat-Dünger.
„ 458029		„ 509934	Herstellung von harnstoffhaltigem Kalkstickstoff.
„ 464410		„ 517503	Kalkstickstoffherstellung.
„ 477225	Carbidazotierung unter Zerstäuben.	„ 519254 <sup>1</sup>	Carbidazotierung.
„ 485056	Gasstromführung bei der Kalkstickstofffabrikation.	„ 525813	Carbidazotierung.
„ 487378	Hochwertiger Kalkstickstoff.	„ 526072	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.
„ 488445	Carbidazotierung.	„ 526768	Abgasausnutzung.
„ 489562	Azotieren von Carbid.	„ 528896	Ammoniakgewinnung.
„ 489453	Azotierofen.	F. P. 702137	Weißer Kalkstickstoff.
		DRP. 540676	Carbidazotierung.

Als Beispiel der von *Wittek* vorgeschlagenen Apparatur diene die im DRP. 489452 vom 29. Sept. 1928 beschriebene Einrichtung. In der Fig. 94 bedeutet 1 der Azotierofen mit seinem Einsatz 2, dessen oberer Ring 3 in eine Sandtasse 4 eingreift, während er nach unten durch die Sandtasse 5 abgedichtet ist. Der Stickstoff tritt bei 7 ein, durch den Lochboden 8 in die in 2 befindliche Beschickung über und bei 9 aus (Deckel 10). Durch den abgeschlossenen Raum 6 kann in Richtung 11—12 ein Schutzgas geleitet werden. Die Erwärmung des Einsatzes erfolgt z. B. durch Heizbäder, die in 6 vor Oxydation geschützt sind, so daß sich etwa 1100° erreichen lassen. Aus den Patentschriften ist ersichtlich, daß angestrebt wird, große Carbiden unter Anwendung elektrisch betriebener, flüssiger oder körniger Heizbäder (Koks od. dgl.) gleichmäßig zu erhitzen, ohne sie zum Schmelzen zu bringen, und sie dann zu azotieren. Als Zusatz dienen z. B. 1 bis 2 Proz.  $\text{CaF}_2$  und 0,5 Proz.  $\text{KCl}$ , 2 Proz.  $\text{MgCl}_2$  und 1 Proz.  $\text{KCl}$  oder 2 Proz.  $\text{CaCl}_2$  und 2 Proz.  $\text{KCl}$ . Mit ersterem Gemisch setzt die Reaktion bei 620° ein und verläuft bereits bei 750 bis 800° mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Das Endprodukt hat 21,5 bis 22 Proz. N und nur 0,01 Proz. Cyan, während ein Zuschlag von 10 Proz.  $\text{KCl}$  allein die Bildung von reichlichen Mengen Cyanid bewirken würde

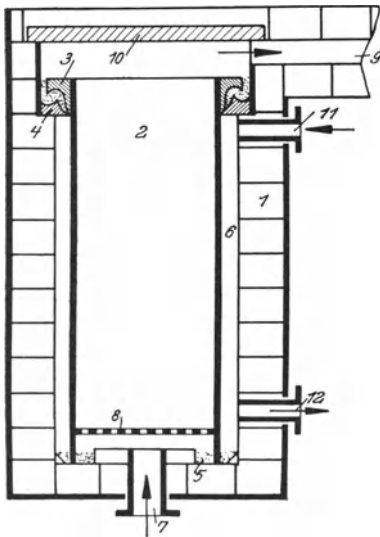


Fig. 94. Azotierofen von *Wittek* nach DRP. 489452.

(nach 2 Stunden schon 0,22 Proz.). — Eine Endentscheidung über die Wettbewerbsfähigkeit dieses Systems gegenüber den modernsten Ofentypen nach *Frank-Caro* könnte nur an Hand von Zahlen des Fabrikationsbetriebes gefällt werden, die jedoch nicht vorliegen. — DRP. 437750, Holl. P. 21779 und Oe. P. 119016 der *Gräßl. Schaffgotschen Werke G. m. b. H.* betreffen Carbiderzeugung.

Wir nennen ferner: *Reid* und *Internat. Nitrogen Co.*, A. P. 1388603, 1483197, 1494130, 1499750, E. P. 185135, DRP. 396941 (Carbid- und Kalkstickstoffherstellung); *Niedenzu*, E. P. 166887, Schwz. P. 97644, F. P. 536624 (Azotieren von Gips-Kohle-Mischungen; vgl. auch *Voiret*, F. P. 712603); *Nitrum AG.* (z. T. mit *Schellenberg, Nydegger*), Schwz. P. 87968, 90834, E. P. 153574, F. P. 526420, DRP. 335663, A. P. 1417277 (Harnstoff); *Dutoit*<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Mit *Schmalke*.

<sup>2</sup> *Pincass*, Metallbörse 18, 2189ff.

Schwz. P. 94689 (Körnen von Kalkstickstoff); *IG*<sup>1</sup>, E. P. 328743, 332 584, 336206, 336749, 358276, 360621, F. P. 686649, 686935, 699079, 702754, 708166, 710119 (CaCN<sub>2</sub> aus Carbat, durch Erhitzen von Harnstoff mit Kalk, aus Kalk, Ammoniak und Kohlensäure, aus Dicyan usw.). Eine Auswahl weiterer Patente ist in nachstehender Nummernliste zusammengestellt:

A. Kalkstickstoffgewinnung.

DRP. 149594, 246077, 253080, 254015, 273111, 274472, 300696, 302583, 305061, 305532, 309173, 312088, 314363, 329961, 330943, 332477, 340636, 345815, (351443), 367894, 368813, (373488), 416143, 416493.

E. P. 355700.

A. P. 999701, 1004509, 1004705, 1021445, 1123763, 1126000, 1364157, 1371616, 1401648—49.

F. P. 456826, 475195, 529084, 569342, 575498, 697108.

N. P. 31796, 35192.

Oe. P. 89797.

Russ. P. 13556, 13559.

B. Kalkstickstoffnachbehandlung<sup>2</sup>, -entätzung und -entstaubung.

DRP. 210808, 226340, 241995, 242522, 243226, 252164, 262473, 294993, 295142, 298200, 300801, 303079, 303965, 304965, 306237, 312493, 313129, 313414, 345815, 348779, 353049, 353493, 362448, 379418—19, 389512, 421271, 422623, 436124, (436405), 467850, 510925, 514253, 531776.

F. P. 493325, 502099, 504359, 507434, 509974—75, 514029, 522937, 540045, 544705, 563118, 569899, 577131, 597918, 689823.

A. P. 1098651, 1155797, 1360401—02, 1386445, 1399660, 1405202, 1598638, 1618047, 1633200, 1651363.

Schwz. P. 89958, 97646.

Oe. P. 88181.

E. P. 163137, 219384, 333353.

C. Kalkstickstoffzersetzung<sup>3</sup> (Ammoniak, Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin, Harnstoff, Thioharnstoff, Rhodanecalcium, Mischdünger).

DRP. 252164, 255385, 268882, 273111, 293258, 299071, 299131, 299621, 300022, 300632, 301278, 303842, 305082, 331886, 332681, 333748, 363194, 377007, 381351, 384562, 394488, 408662, 426671, 452025, 490560, 493116, 498431, 521966, 535955.

A. P. 1354719, 1360401—02, 1365739, 1413013, 1423799, 1441206, 1463508, 1495270, 1614698, 1622731, 1633200, 1737297, 1835070.

F. P. 527389, 544705, 561051, 563118, 587803 (Zusatz 29830), 605869 (Zusatz 31449), 618435, 655457, 683110, 694093.

E. P. 160857, 179934, 180675, 223919, 253149, 297999, 303044, 319822.

Schwz. P. 87384, 101621, 119222, 123925, 132794.

N. P. 39805, 40594.

Schwed. P. 54111, 57109, 58521.

Kan. P. 253880.

Oe. P. 81462.

Japan. P. 79150.

Russ. P. 20102.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt III 7 unter Ammoncarbonat.

<sup>2</sup> Vgl. auch *Przemysł Chem.* **15**, 271, über Lagern von Kalkstickstoff.

<sup>3</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 669, 2230; **44**, 486, 2595; *Ber. dtsh. chem. Ges.* **25**, 543; **46**, 156; *J. chem. Soc. London* **117**, 1133; 1926, S. 1213; *J. Soc. chem. Ind.* **40**, T. 109; *Bull. Soc. chim France* [4] **33**, Nr. 123; *Ind. Engin. Chem.* **16**, 684, 848; *J. chem. Ind. (russ.)* **2**, 250, 350; *J. Biol. Chem.* **32**, 297; *Gazz. chim. ital.* **51** I, 140, 224; *Atti R. Acad. dei Lincei, Roma* [5] **30** I, 171; *C. R. Acad. Sci., Paris* **180**, 926; *Z. physik. Chem.* **118**, 145. *Betr. Phosphazot vgl. Harnstoff, Abschnitt III 7.*

Bei den Verfahren zu (A) handelt es sich größtenteils um Benutzung kontinuierlich arbeitender Apparaturen. Von einer technischen Bedeutung dieser Vorschläge<sup>1</sup> gegenüber derjenigen der Einsatz-, Kanal- oder Staffeöfen einschließlich des Typs *Fujiyama* kann nicht die Rede sein. Das Problem, dem Kalkstickstoff die unangenehme Eigenschaft des ätzenden Stäubens zu nehmen (B), hat die Erfinder in noch viel höherem Maße beschäftigt. Ich (*Waeser*) habe sowohl in der 1. Aufl. vorl. Werkes (S. 296ff.) als auch im Fortschrittsbändchen<sup>2</sup> „Stickstoffindustrie“ einen Überblick über diese Methoden und über das unbefriedigende Ergebnis eines am 1. April 1915 erlassenen Preisausschreibens<sup>3</sup> des Preuß. Landwirtschaftsministeriums gegeben. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Großtechnik eigentlich nur zwei Verfahren benutzt: die „Ölung“ unter Zusatz kleiner Mengen Mineralöl- und die „Granulierung“ oder „Körnung“ z. B. durch Pressen des mit Wasser bzw. geeigneten Salzlösungen in einer solchen Menge befeuchteten Kalkstickstoffs, wie sie seinem Gehalt an freiem CaO entspricht. Die überragende Entwicklung der Ammoniaksynthese hat die Fabrikation von Ammoniak aus Kalkstickstoff in den meisten Ländern zum Erliegen gebracht. Da aus gleichen Gründen auch seine Verarbeitung auf Harnstoff (vgl. Abschnitt III 7) ziemlich bedeutungslos geworden ist, spielt der Kalkstickstoff heute, abgesehen von seiner Anwendung in der Cyanidindustrie<sup>4</sup> und als Ausgangsmaterial für organische Präparate, nur noch eine Rolle als Düngemittel. Er ist für sich benutzt oder als Mischdünger (C) von guter Düngewirksamkeit<sup>5</sup>. Ob es in Umkehrung der früheren Entwicklung in Zukunft einmal dazu kommen wird, CaCN<sub>2</sub> im Großbetrieb aus Kalk und Ammoniak zu erzeugen, kann heute kaum vorausgesagt werden (s. oben). Ungeölter Kalkstickstoff (Deutschland 1928: 43000 t, 1929: 52000 t) dient zur Hederichbekämpfung.

Chemisch interessant ist, daß die Verbrennung von Kalkstickstoff mit Luft oder Sauerstoff bei etwa 900° zu Stickoxyden führt (*Ramsay*, DRP. 393706, E. P. 206498 usw., vgl. Abschnitt III 6c); die Ausbeute erreicht in Luft bei Atmosphärendruck 12 Proz. und bei Minderdruck (570 mm Q.-S.) 17 Proz. des eingebrachten Stickstoffs. *K. A. Hofmann*, *W. Linnmann*, *H. Galotti*, *H. Hagenest* und *U. Hofmann* haben 1925/26 gezeigt, daß man flach ausgebreitete Gemische aus gleichen Teilen Kalkstickstoff und trockener Soda nach Zusatz von Cu-Pulver, basischem CuCO<sub>3</sub>, NiCO<sub>3</sub> od. dgl. (Menge: 1/20 des Ganzen) schon bei Temperaturen unterhalb 200° durch Luft nitrifizieren kann; bis 450° wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, doch sollten namentlich anfangs 400° nicht überschritten werden. Zur Erzielung nitratischer Düngemittel genügt es, das Kalkstickstoff-Soda-Gemisch durch verkupferte, versilberte oder vernickelte Schnecken laufen zu lassen und einen Luft-Sauerstoff-Strom<sup>6</sup> bei 400° darüber zu leiten (DRP. 439510; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 204, 2574; **60**, 1190).

Es ist natürlich unmöglich, eine Selbstkostenberechnung<sup>7</sup> aufzustellen, die allen Verhältnissen der Kalkstickstofffabrikation gerecht wird. In der

<sup>1</sup> Vgl. *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris-Lüttich 1929, S. 587—597, Fig. 251/254.

<sup>2</sup> Dresden-Leipzig 1924, S. 40ff.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1915, S. 301; 1920, S. 53ff.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt III 5 (II 10).

<sup>5</sup> Zbl. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **52**, 193; **81**, 45, 221; *J. Agric. Sci.* **10** II, 163; *Ind. Engin. Chem.* **12**, 1107; **14**, 145; **17**, 64; *Landw. Jb.* **55**, 549; *Ernähr. d. Pflanze* **18**, 89; **23**, 82; *C. R. Acad. Sci.*, Paris **175**, 1093; **180**, 1436; *Landw. Vers.-Stat.* **102**, 1; *Landw. Jb. d. Schweiz* **38**, 445; *J. Agricult. Res.* **28**, 1159; *J. f. Landw.* **73**, 305; *Arch. wiss. u. prakt. Tierheilk.* **53**, 428; *Fortschr. Landw.* **1**, 557; *Amer. Fertilizer* **67**, Nr. 11, S. 60; **74**, 13; *Z. Pflanzenernähr. u. Düngung* (B) **7**, 105; *J. Soc. chem. Ind. Japan* (Suppl.) **30**, 34 B; *Chem. Zbl.* 1927 II, S. 484; 1929 I, S. 1855; 1930 II, S. 1586.

<sup>6</sup> *Mentzel* oxydiert Cyanide mit Sauerstoff zu Salpeter: DRP. 531274 und Abschnitt III 5.

<sup>7</sup> Nr. 2041 Report of the Fixation and Utilizat. of Nitrogen, Washington, Government Printing Office, 1922, S. 333; „Final Report“ des (engl.) Nitrogen Products Committee; *Garaix*, Mém. C. R. Trav. Soc. Ing. civ. de France, April/Juni 1922, S. 270ff. (*Chem.-Ztg.* 1923, S. 115—116).

1. Auflage vorliegenden Werkes gebe ich (*Waeser*) den mittleren Gestehungspreis von 1 kg N im Kalkstickstoff 1913/14 zu 51,25 Pfg. an. *Krauss* (†), *Pohland* und *Ullmann*<sup>1</sup> messen zwar meinem „Versuch der Darstellung der wirklichen Selbstkosten nur akademischen Wert zu“, kommen jedoch für 1927 selbst zu 61,40 (oder zu 60 Rpf. bis 65 Pfg.). Ich kann daher die Entscheidung darüber, ob meine Zahl für 1913/14 wirklich eine ganz und gar theoretische gewesen ist, getrost meinen Lesern überlassen. Die von *Krauss*, *Pohland* und *Ullmann* mitgeteilte Carbidkalkulation, die bei einem Strompreis von 1,3 Pfg. je kWh zu 128 Rm. je t Carbid (290 bis 300 l Acetylen/kg) führt, ist bereits weiter oben zitiert worden. Unter Benutzung dieses Wertes rechnen die genannten Autoren wie folgt weiter (1927):

1000 kg N in Form von geöltem Kalkstickstoff erfordern	
3400 kg Carbid, 1 t = 128,— Rm. . . . .	Rm. 435,—
2000 cbm Stickstoff, 1 cbm = 1,2 Rpf. . . . .	„ 24,—
400 kWh Heizstrom, 1 kWh = 1,3 Rpf. . . . .	„ 5,20
Zusatz-, Ersatz- und Betriebsmaterialien . . . . .	„ 50,—
Löhne und Gehälter . . . . .	„ 30,—
Steuern . . . . .	„ 20,—
Kapitaldienst . . . . .	„ 40,—
Verschiedenes . . . . .	„ 9,80
	Je t N insgesamt Rm. 614,—

Je kg N würden danach 3,06 kg Kalk, 2,2 kg Koks, 0,1 kg Elektrodenkohle, 2 cbm Stickstoff und 11,26 kWh verbraucht werden. Diese Ziffern stehen im Einklang mit einigen Angaben von *Tauss*<sup>2</sup>, der den je kg N erforderlichen Aufwand an Kalk auf 3,1 kg, an Koks auf 1,7 kg, an Elektrodenkohle auf 0,09 kg, an Stickstoff auf 2 cbm, an Strom auf 10 kWh und an Lohnstunden auf 0,06 beziffert. Die kWh-Zahl deckt sich mit der von *Caro* in Chem. Ind. 1927, S. 182, bekanntgegebenen, während der Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“<sup>3</sup> und *Franck* in der angezogenen Studie mit 10 bis 11 kWh je kg N rechnen. Der in den letzten 10 Jahren erzielte gewaltige Fortschritt wird in das rechte Licht gerückt, wenn man an eine *Carosche* Angabe<sup>4</sup> aus dem Jahre 1920 anknüpft, derzufolge damals 15 bis 17 kWh je kg N gebraucht wurden. Selbst ein Preis, wie ihn *Krauss*, *Pohland* und *Ullmann* für 1927 mit 61,4 Rpf. je kg N errechnet haben, wäre heute nicht mehr zu halten. Wir wissen aus Informationen<sup>5</sup> des *Stickstoff-Syndikats*, daß die Verkaufskosten für 1 kg N 15,5 Rpf. ausmachen. Man würde also gegenwärtig einen Kalkstickstoff, bei dem bereits der Gestehungspreis je kg N 61,4 Rpf. beträgt, mit Verlust verkaufen müssen. Die Veröffentlichung von *Tauss*<sup>6</sup> gestattet einen Rückschluß auf die jetzigen

<sup>1</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 1—37.

<sup>2</sup> *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 516 ff., 555.

<sup>3</sup> Berlin 1930, S. 146.

<sup>4</sup> Aus Luft durch Kohle zum Stickstoffdünger usw., Oldenburg-Berlin 1920, S. 18.

<sup>5</sup> Vgl. Abschnitt II 2i.

<sup>6</sup> *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 516 ff., 555.

Verhältnisse. 1 kg 87proz. Carbid erfordert danach bei Herstellung im Trostberger Großofen 2,82 kWh, die Ausbeute der Azotierungsreaktion beträgt 92 bis 93 Proz. (1 kg N = 2,4/2,5 kg CaC<sub>2</sub>), der Stickstoffverbrauch erreicht das 2- bis 2,5fache der Theorie, der Aufwand an Azotierheizstrom bleibt unter 0,1 kWh je kg N, und der gewonnene Kalkstickstoff hat maximal 25 Proz. N. Man kann aus diesen Daten schließen, daß nur noch ungefähr 2,9 kg Carbid aufgewandt werden müssen, um 1 kg N zu binden, und daß dazu ferner ein Azotierzuschlag von 2 Proz. CaF<sub>2</sub> sowie etwa 1,7 cbm N notwendig sind. Unter diesen Voraussetzungen entfallen auf die Carbid-erzeugung  $2,82 \times 2,9 = 8,2$ , auf die Stickstoffherstellung ungefähr  $1,7 \times 0,2 = 0,34$  und auf die Heizung beim Azotieren rd. 0,1 kWh je kg N; die zwischen 8,64 und 10 kWh noch bleibende Spanne erklärt sich hauptsächlich durch den Kraftbedarf der Carbid- und Kalkstickstoffmühlen. Da wir oben den Herstellungspreis für 1 t Carbid (85/90 Proz.) zu 120 Rm. ermittelt haben, gelangen wir jetzt in sorgfältiger Berücksichtigung der vorstehenden Zahlen und der *Krauss-Pohland-Ullmann*-Kalkulation zu etwa 49 Rpf. Werksselbstkosten<sup>1</sup> je kg N im Kalkstickstoff, die allerdings nur unter optimalen Arbeitsbedingungen gleichmäßig belasteter Großbetriebe erzielbar sind, und die, wohlgemerkt, Gewinne, Lager- bzw. Verkaufsspesen, Handelsrabatte, anteilige Frachten, Syndikatsabgaben od. dgl. noch nicht enthalten. — *Berr*<sup>2</sup> veranschlagt übrigens auf 1 t Kalkstickstoff mit 20 Proz. N einen Verbrauch von 800 kg Carbid, 200 cbm Stickstoff (= 40 kWh) und 360 kWh für die Beheizung oder auf 1 kg N im Kalkstickstoff, insgesamt 16 kWh, 2,8 kg Koks und 0,8 kg Kohle.

Die oft geäußerte Frage, ob es möglich ist, die Unkosten (vgl. Carbid) noch weiter zu senken, möchte ich (*Waeser*) für bereits bestehende Werke prinzipiell bejahen. Einmal könnte sich, ganz abgesehen von noch sehr wohl denkbaren wärmewirtschaftlichen Ersparnissen, die Azotierung von Preßlingen, wie *Franck*<sup>3</sup> in der angezogenen Monographie gezeigt hat, günstig auswirken, indem sie höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen gestattet, und zum anderen bedeutet jede Steigerung des Carbidreingehalts sowie der Azotierausbeute einen recht beträchtlichen Gewinn. Ich möchte in letzterer Beziehung darauf verweisen, daß der Ersatz von CaCl<sub>2</sub> oder CaF<sub>2</sub> durch NH<sub>4</sub>Cl oder NH<sub>4</sub>F bzw. NH<sub>4</sub>F · HF vorteilhaft sein kann, daß sich auch sonst ein Zusatz kleiner Mengen Ammoniak zum Azotierstickstoff empfiehlt, daß die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit unter diesen Verhältnissen dann keine Mehrkosten erfordert, wenn man den Abgasstickstoff nach katalytischer Reinigung in den Kreislauf zurückführt, und daß es bei Beachtung dieser Punkte gelingt, aus beispielsweise 92proz. Carbid Kalkstickstoff mit

<sup>1</sup> *Grossmann-Weicksel*, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930, S. 86/87, ermitteln rd. 50 Rpf. Ich (*Waeser*) habe bereits erwähnt, daß ich von ihrer Berechnung des Strompreises an sich abweiche.

<sup>2</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515.

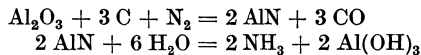
<sup>3</sup> Vgl. *Caro-Frank*, F. P. 698231.

28 bis 29 Proz. N herzustellen. Ob sich die Zugabe von Kalkstickstoff<sup>1</sup> zum Azotiercarbid zwecks Beschleunigung der Stickstoffaufnahme als kalkulatorisch günstig erweist, möchte ich dahingestellt sein lassen. Gerade weil ich an gewisse Erfahrungen bei der Cyanidsynthese denke, stimme ich *Franck* bei, wenn er ausführt, daß die Wiederaufnahme der alten Versuche von *Erlwein*<sup>2</sup>, „Carbidbildungsgemische“ nach dem *Siemensschen* Direktverfahren zu azotieren (*Erlwein* erzielte Produkte mit 12 bis 15 Proz. N), heute vielleicht bessere Erfolge verspricht als 1905/06. Man gelangt übrigens, wie ich nebenbei erwähnen möchte, zu hochcyanidhaltigen Massen, wenn man die exotherme Carbidazotierung als Wärmequelle für die Cyanisierung beigemischter Alkalicarbonate od. dgl. mitbenutzt (vgl. Abschnitt III 5). Nachdem *Caro*<sup>3</sup> und *Berr*<sup>4</sup> auf die Bedeutung von Kalkstickstoffanlagen für den Spitzenausgleich von Kraftzentralen hingewiesen haben und wir diese Tatsache, die noch in den letzten Jahren zur Neuerrichtung von Werken in Belgien und Frankreich Veranlassung gab, bereits in den Abschnitten II 2b sowie II 5 berücksichtigten<sup>5</sup>, ist es zwecklos, nochmals darauf zurückzukommen. Nicht überflüssig erscheint es dagegen, die alte Erfahrung stets von neuem zu wiederholen, daß der Ausbau kleiner Wasserkräfte für Zwecke der Kalkstickstoffindustrie durchaus widersinnig ist<sup>6</sup>, und zu unterstreichen, daß der Handel mit hochprozentigem Kalkstickstoff letzten Endes alle jene Bestrebungen unterdrücken muß, die darauf hinauslaufen, Staub- oder Abfallcarbide zu azotieren.

Der gesamte Kraftaufwand, den 1 kg N im fertigen Kalkstickstoff erfordert, ergibt sich zu rd. 13,29 kWh. Es entfallen je kg N auf das Kalkbrennen (unter Benutzung der weiter oben durchgeführten Berechnung) 0,354 kg Koks und auf die Carbidherstellung 1,7 kg Koks neben 10 kWh; einen Vollaftwärmeverbrauch von i. M. 4370 kcal je kWh angenommen sind 2,054 kg Koks (1 kg = 7000 kcal Heizwert) 14378 kcal oder rd. 3,29 kWh äquivalent.

### 5. Die Nitrid- und Cyanidverfahren.

Die Nitridprozesse spielen, nachdem die *Serpel'schen* Pläne an apparativen Schwierigkeiten gescheitert sind, für die Praxis keine Rolle mehr. *Serpel*<sup>7</sup> wollte bekanntlich das im Elektrodrehofen bei 1600° hergestellte Aluminiumnitrid durch Druckkochung mit Wasser zerlegen:



<sup>1</sup> *Franck* und DRP. 203308 der *Cyanid-Gesellschaft*.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 1906, Nr. 31; Elektrotechn. Z. 1906, S. 757, 896.

<sup>3</sup> Chem. Ind. 1927, S. 182/83 und Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“, Berlin 1930, S. 207/08.

<sup>4</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1685/86.

<sup>5</sup> Vgl. auch Chem.-Ztg. 1931, S. 555; Metallbörse 1931, S. 1666.

<sup>6</sup> *Caro*, Chem. Ind. 1927, S. 182; *Waeser*, Fortschrittsberichte der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 2, S. 43.

<sup>7</sup> Vgl. 1. Aufl. vorl. Werks, S. 135—136, 329ff.; *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 55ff.

Trotz aller Bemühungen<sup>1</sup> ist es der *Société Générale des Nitrures* (DRP. 241339, 272674, 342413, 357899, 360038, 367767; F. P. 367124, 415252, 454430, 474322, 474330, 475365, 476121) nicht gelungen, den *Serpekschen* Vorschlag in den Betrieb zu übertragen. Auf Nitride von Aluminium, Erdalkalien, Magnesium, Titan und Silicium beziehen sich ferner die folgenden neueren Patente<sup>2</sup>: DRP. 322285, 324867, 327400, 343793, 346122, 347603, 349436, 374777, 390657, 393631, 394370, 402095, 409477, 412144, 419211, 422095, 423348, 429483; F. P. 457992 (Zusatz 18022), 462462, 466986, 472460, 543529, 559287, 566026, 571657, 677330; A. P. 1372332, 1379668, 1393370, 1415036, 1415446, 1634795—96, 1688504, 1754797, 1803720, 1828710, 1835829; Schwz. P. 89716, 92977, 94150, 102272, 106202; E. P. 208123, 211857; Dän. P. 32683; Oe. P. 100687.

Die Fachwelt dürfte wissen, daß ich (*Waeser*) mich nicht nur im Schrifttum<sup>3</sup>, sondern auch an verschiedenen Stellen der Praxis voll und rückhaltlos für die Cyanidsynthese aus Stickstoff und Alkalien oder Erdalkalien eingesetzt habe. Sie kann daher davon überzeugt sein, daß aus mir die Erfahrung vieler Jahre spricht, wenn ich meiner Ansicht dahingehend Ausdruck gebe, daß dieser Methode keinerlei erhebliche Bedeutung mehr zukommen sollte. Die Verfahren mögen als Quellen für Cyanverbindungen örtlich interessant bleiben, für die Stickstoffindustrie als solche werden sie ihre Rolle wahrscheinlich endgültig ausgespielt haben<sup>4</sup>. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß ihnen große historische Bedeutung<sup>5</sup> zukommt, und daß gewisse weitere Verbesserungen möglich sind (Kombination mit der Carbidazotierung nach Abschnitt III 4, Zusatz von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen zum Stickstoff u. a. m.). Gemessen am Umfang des Düngestickstoffmarktes ist der Absatz an Cyanprodukten recht gering. Die Erzlaugung<sup>6</sup> beansprucht immer kleinere Mengen Cyanid; als neues zukunftsreiches Gebiet ist in erster Linie die Schädlingsbekämpfung hinzugekommen, für deren Zwecke meist flüssige oder sog. feste bzw. gepulverte Blausäure (Calciumcyanid) Verwendung findet. Die Natriumamid- und die Lichtbogen-Methoden sowie die Kalkstickstoffverschmelzung genügen völlig zur Versorgung des Cyanmarktes; neben ihnen findet die katalytische Umsetzung von Ammoniak mit Kohlenoxyd usw. steigende Beachtung. Der Anfall von Cyanverbindungen bei der Gasreinigung, Schlempevergasung od. dgl. ist im ganzen nicht sehr erheblich.

Die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse<sup>7</sup> (Abschnitt III 1) war früher als Rohstoff der Cyanidfabrikation sehr begehrt. So lange man Retortenöfen benutzte und die Schwefelreinigung des Gases ohne Zusatz von Luft ausführte, enthielt sie 8 bis 12 Proz. Berlinerblau. Seit Einführung der Großraumöfen ist der HCN-Gehalt des Gases an sich beträchtlich gesunken. Die Zumischung von Wassergas drückte ihn noch weiter herab, und die Mitverwendung von Luft in den Reinigerkästen bewirkte starke Rhodanbildung. Die heutigen Gasreinigungsmassen enthalten daher selten mehr als 2 bis 4 Proz. Blau. Die *Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke, Gaskokssyndikat, AG.* berichtet, daß ihr 1930 solche blauhaltigen Massen nur in geringem Umfang zur Verfügung standen<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 2e und II 5.

<sup>2</sup> G. Chim. ind. appl. **3**, 303; **5**, 487; **6**, 323; Metall u. Erz **18**, 236; Helv. chim. Acta **5**, 448; C. R. Acad. Sci., Paris **177**, 1290; Tonind.-Ztg. **48**, 1085; Ind. Engin. Chem. **18**, 1287; J. Soc. chem. Ind. **47**, T. 376; J. Amer. chem. Soc. **50**, 3228; **52**, 3956; Z. anorg. allg. Chem. **177**, 380; **196**, 65; **204**, 81; Techn.-Wiss. Abhdlg. Oram-Konzern **2**, 357; Proc. Imp. Acad. Tokio **7**, 353; Angew. Chem. 1932, S. 39—52; Chem.-Ztg. 1932, S. 424.

<sup>3</sup> 1. Aufl. vorl. Werks, S. 388 ff.; Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 79 ff.; Fortschrittsberichte der Chem.-Ztg. 1927, Nr. 2, S. 45—48; Metallbörse **16**, 2073.

<sup>4</sup> Vgl. *Caro*, Chem. Ind. 1927, S. 181—182.

<sup>5</sup> Vgl. u. a. *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 954, der über die Arbeiten von *Bosch* (1907) betr. Cyanidsynthese *Marguerite-Sourdeval* berichtet.

<sup>6</sup> *Vogel*, Chem.-Ztg. 1931, S. 806; *Read*, Canadian chem. Metallurgy **16**, 20; Metallbörse 1932, S. 291; Metal Ind. **39**, 465.

<sup>7</sup> *Bertelsmann*, Z. angew. Chem. 1929, S. 756; vgl. *Bertelsmann-Schuster* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VI (1930), S. 671—707; Bd. VII (1931), S. 314—353.

<sup>8</sup> Chem. Ind. 1931, S. 590.



Die Cyanwaschung (*Bueb*) war aus den Gründen, die wir soeben schilderten, bereits vor 1914 völlig aus dem Gaswerksbetrieb verschwunden<sup>1</sup>. Der sinkende Umfang der Schlempevergasung wird erklärlich, wenn wir an die zurückgehende Bedeutung der Melasseverarbeitung auf chemischem Wege denken<sup>2</sup>. Als Ergänzung zu den Ausführungen über die Gasentschwefelung — nach dem Verfahren der *Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.* wird z. B. eine hochprozentige Rhodanamonlauge durch Waschen von ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigem Kokereigas mit ammoniakalischer Schwefelsuspension erzielt und entweder für sich verwertet oder abgetrieben — in den Abschnitten II 1 g und III 1 mag folgender Überblick über einige Patente unseres Gebietes dienen:

- A. Entcyanisierung von Leuchtgas, Kokereigas usw. unter Gewinnung von Cyaniden oder Rhodaniden.  
*South Metropolitan Gas Co. und Parrish*, F. P. 530876; E. P. 170613.  
*Petit*, DRP. 396353, 471042.  
*Koppers Co. (Sperr, Bird, Fulton, Darrin)*, A. P. 1524113, 1584852, 1691345, 1751274; Kan. P. 232600; F. P. 561255, 562082; DRP. 404175, 500234.  
*H. Koppers AG. (Hansen)*, DRP. 350628; F. P. 661507—08, 674187; E. P. 309565, 310549; Aust. P. 17302/28; Oe. P. 116053, 120932.  
*Du Bois — Ges. f. Kohlentechnik m. b. H. (Gluud, Schröter, Keller, Klempt, Dieckmann, Riese, Nordt) — Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik m. b. H.*<sup>3</sup>, DRP. 404959, 407665, 410418, 411104, 423860, 488271, 489182, 509935, 511575, 526716, 528358, 528968, 530821; E. P. 214999, 228203; F. P. 580576; Oe. P. 99930; A. P. 1622372.  
*Verschiedene Patentnehmer*, DRP. 372327, 415206, 440036, 499730; A. P. 1413762—63, 1604565, 1609872; E. P. 181719, 190961, 202024, 349692; F. P. 536951, 605517 (Zusatz 31307), 618662, 670668, 685013, 692868.
- B. Vergasung organischer Substanzen<sup>4</sup>.  
 DRP. 339302, 398642, 420729.
- C. Rhodanverbindungen<sup>5</sup> sonst (vgl. die Patente unter A).  
 DRP. 405658, 514684, 526716, 528968, 535955; Schwz. P. 90460; Holl. P. 7580, 8315; E. P. 196696; F. P. 598766, 685013; Oe. P. 100218, 110555.  
*IG (Kaufmann, Schulert)*, organische Rhodanverbindungen, F. P. 620799, 657646; E. P. 257619, 295295, 303813; Schwz. P. 122990, 124075, 124078/080, 127258, 128639/641; A. P. 1765678, 1793133.

Die Verfahren der Umschmelzung von Kalkstickstoff mit Kochsalz (Soda, Pottasche) knüpfen an die DRP. 116087/88 von *A. Frank* und *N. Caro* sowie an das DRP. 212706 von *N. Caro* an. Das gewonnene Schmelzcyamid spielt heute als „Surrogat“<sup>6</sup> für die Erzlaugerei, für die Stahlhärtung, für die Schädlingsbekämpfung und für die Herstellung von Alkalieisen- oder von Reincyaniden eine wichtige Rolle (*Bayer. Stickstoff-Werke; American Cyanamid Co.*). Eingehende Beschreibungen der technisch ausgeübten Methode

<sup>1</sup> *Bertelsmann*, Z. angew. Chem. 1929, S. 756; vgl. *Bertelsmann-Schuster* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VI (1930), S. 671—707; Bd. VII (1931), S. 314—353.

<sup>2</sup> *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 53—55.

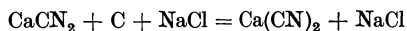
<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1384; Z. angew. Chem. **39**, 1071; **40**, 659; Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1923, Band I, Heft 4, S. 186 u. Heft 5, S. 325; 1926, Band II, Heft 1, S. 26, 54; 1931, Band III, Heft 4, S. 385, 395, 420, 429, 437, 452, 460 (465 ff.), Band IV, Heft 1, S. 21—72; vgl. den in Chem.-Ztg. 1931, S. 515, mitgeteilten Auszug aus dem Jahresbericht 1930 der Ges. f. Kohlentechnik.

<sup>4</sup> Ind. chim. **9**, 530.

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. **43**, 1178; **53**, 4009; Rev. Prod. Chim. **26**, 507; Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2514; **57**, 491; **58**, 786, 1553; **59**, 187; Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **33**, 139; Z. anorg. allg. Chem. **161**, 337; Gas Age-Rec. **66**, 19; J. chem. Ind. (russ.) **2**, 755; Metallbörse 1931, S. 1979.

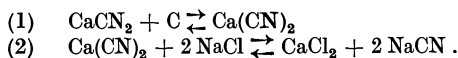
<sup>6</sup> DRP. 138867.

verdanken wir *Landis*<sup>1</sup>. Kalkstickstoff, NaCl und CaC<sub>2</sub> werden danach gemischt und in einem geschlossenen Lichtbogenwiderstandsofen (Einphasenstrom) mit Wandungen aus Kohle, Magnesitziegeln od. dgl. zusammengeschmolzen, dessen Fassungsvermögen im Vergleich zur zugeführten Energiemenge gering ist. Infolge dieser großen Kraftkonzentration schmilzt die Beschickung besonders schnell und bei Temperaturen, die bedeutend höher liegen als früher, wo 960° die Regel bildeten. Der Zusatz von Carbid (1 bis 2 Proz.) bewirkt dabei, daß das lästige Schäumen der Schmelze aufhört. Diese wird kontinuierlich abgezogen und sofort abgeschreckt, um eine Umkehrung der Reaktion zu vermeiden. Die zugeschlagene Menge Kochsalz hat früher das Doppelte der Kalkstickstoffeinwaage betragen; heute wird weniger als die Hälfte zugegeben. Nach dem Reaktionsschema



läßt sich theoretisch aus einem Kalkstickstoff mit 75 Proz. (CaCN<sub>2</sub> + C) eine Schmelze erwarten, deren Cyanidgehalt, auf NaCN berechnet, etwa 52 bis 53 (40) Proz. beträgt, wenn auf 100 Tl. Kalkstickstoff rd. 50 (100) Tl. NaCl kommen. *Landis* gibt an, daß 2 Handelssorten, Aero Brand Cyanide Grade X mit 36 bis 37 Proz. und Aero Brand Cyanide Grade XX mit 45 Proz. Cyanid (als NaCN berechnet), erzielt werden. Er vermochte nicht zu entscheiden, ob das Cyanid als Ca(CN)<sub>2</sub> oder als NaCN vorliegt. Da nach *Landis* neben allen Verunreinigungen und dem freien CaO des Ausgangskalkstickstoffs noch NaCl sowie je etwa 1 Proz. CaC<sub>2</sub> und CaCN<sub>2</sub> im Endprodukt vorhanden sind, ist ersichtlich, daß die Schmelzausbeute um 85 bis 90 Proz. betragen hat. Der Zusatz von Kohlenstoff und CaF<sub>2</sub> (Flußmittel) dürfte in manchen Fällen notwendig oder empfehlenswert sein. Heute beträgt der auf NaCN bezogene Cyangehalt des Aero Brand Cyanide fast 50 Proz. oder i. M. 25,44 Proz. CN [= 45,03 Proz. Ca(CN)<sub>2</sub> = 47,94 Proz. NaCN], 19,79 Proz. Cl, 32,13 Proz. Ca, 12,11 Proz. Na.

Über den Chemismus der Reaktion sind wir durch Versuche unterrichtet, die *H. Heinr. Franck*<sup>2</sup> mit *Neubner*, *Bredig* u. a. ausgeführt hat. Der Schmelzcyanidprozeß zerfällt in folgende Teilreaktionen:



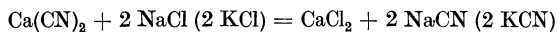
Die Wärmetönung für (1) beträgt —38500 cal und die für (2) —3900 cal. Das Kochsalz spielt zunächst nur die Rolle eines Schmelzmittels<sup>3</sup>. Mit steigender Temperatur wächst die Menge des gebildeten Calciumcyanids, das in der Folge zunehmend in NaCN übergeht. Bei einer bestimmten, noch unbekanntem Temperatur entsteht um so mehr NaCN, je mehr das NaCl gegenüber dem Ca(CN)<sub>2</sub> überwiegt. Das Röntgen-Diagramm einer bei etwa 1200° erzielten, in üblicher Weise abgeschreckten (technischen) Schmelze aus 55 Tl. Kalkstickstoff und 45 Tl. NaCl zeigt, daß in ihr Cyancalcium neben unverändertem NaCl vorliegt. Das gewählte Mengenverhältnis des Ausgangsgemisches, das *Franck* ausdrücklich als „technisch“ bezeichnet, läßt erkennen, daß der Cyanidgehalt dieser Schmelzen je nach der Prozentigkeit des Kalkstickstoffs rd. 30 bis 35 Proz. NaCN äquivalent sein dürfte. Während die Umsetzung der Schmelze z. B. mit Eisenvitriol zu Gelbnatron oder mit Eisenvitriol und Chlorkalium zu Gelbkali keine besonderen Vorsichtsmaßregeln erfordert, läßt die Patentliteratur darauf schließen, daß sich die Herstellung reiner Alkalicyanidlösungen nicht ohne weiteres verwirklichen läßt. Ich (*Waeser*) vermeide diese Schwierigkeiten, indem ich Kalkstickstoff mit Cyannatrium

<sup>1</sup> Chem. metallurg. Engin. **22**, 265; Trans. Amer. electrochem. Soc. **37**, 653; Chem.-Ztg. 1931, S. 915/16 und Chem. Markets **29**, 374 (*Buchanan*); Chem.-Ztg. 1932, S. 262, Abschnitt II 10.

<sup>2</sup> *Franck*, *Makkus*, *Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von *H. Grossmann*, N. F., Heft 6, Stuttgart 1931.

<sup>3</sup> *Freeman*, Kan. P. 229767: Das Verhältnis (CaCN<sub>2</sub> + C) zu NaCl spielt für diese Reaktionsphase keine entscheidende Rolle.

(oder Cyankalium bzw. Mischungen beider) umschmelze, abschrecke und dann so konzentriert löse, daß sich mit nachträglich zugefügtem NaCl oder KCl die doppelte Umsetzung



ermöglichen läßt.

Die Verarbeitung von Kalkstickstoff auf Cyanid usw. betreffen u. a. die folgenden neueren Patente:

*American Cyanamid Co.* (*Washburn, Landis, Buchanan*<sup>1</sup>, *Cooper, Heuser, Barsky, Osborne, Rugh, Griffith, Hulings*), A. P. 1355384, 1398453, 1559892, 1562295, 1577057, 1588731, 1589041, 1599212, 1638522, 1650390, 1660667, 1663125, 1667838/39, 1734562, 1736872, 1795593; Kan. P. 251951, 281792; F. P. 581278; Aust. P. 17631; Holl. P. 14557; (DRP. 463843).

*Bayer. Stickstoff-Werke AG.* (*Caro, Frank, Franck*<sup>2</sup>, *Heimann, Mangold, Stickstoffwerke G. m. b. H.*), DRP. 417018, 478946, 490247, 534365; Oe. P. 101316; (E. P. 301093).

*Verschiedene Patentnehmer*<sup>3</sup>, DRP. 330194, 482678; F. P. 571074, 586110 (Zusatz 31398); A. P. 1586509; Schwz. P. 113732; Schwed. P. 58030, 58696; Kan. P. 229767, 272316; E. P. 225160.

Hinsichtlich der Cyanidsynthesen aus Alkalien (Erdalkalien), Kohle, Eisen und Stickstoff möchte ich (*Waeser*) in erster Linie auf die erschöpfenden Studien von *Bucher*<sup>4</sup> und *Thorsell*<sup>5</sup> verweisen, die bereits in der 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 390ff., ausführlich gewürdigt worden sind, und die alles das in gründlichen Erörterungen beleuchten, was für die Lösung der in Betracht kommenden technischen Probleme zu wissen notwendig ist. Die angeführten Arbeiten werden durch eine Veröffentlichung von *Berl* und *Braune*<sup>6</sup>, „Über die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle“, vertieft und ergänzt. Mit diesem Bericht stimme ich (*Waeser*) zwar in manchen Einzelheiten nicht überein (man kann z. B. meiner Ansicht nach von einem Stickstoffproblem 1925 nicht mehr sprechen — die Umschmelzung von Kalkstickstoff zu Cyanid ist keine Erfindung von *Landis*, sondern sie war schon sehr viel früher bekannt — bei Beurteilung des Berichts von *Parsons* darf man nicht aus den Augen verlieren, daß er 1916/17 geschrieben wurde und auf die damaligen Verhältnisse der USA abgestellt ist), aber die experimentellen Befunde sind sehr beachtenswert. Kritische Literaturzusammenstellungen finden sich außer bei *Berl-Braune* vornehmlich bei *Moldenhauer*<sup>7</sup>.

Trotz lebhaftester Anstrengungen ist es bisher nicht gelungen, die Prozesse von *Bucher*<sup>8</sup> (USA-Anlagen Saltville, Virg., Niagara Falls<sup>9</sup> und Greene<sup>10</sup>, Rhode Isl.) und *Thorsell* (*A. B. Kvävfveindustri* in Göteborg, Schweden) großindustriell zu verwirklichen. Die vorgenannten Anlagen waren z. T. nur sehr kurze Zeit in Betrieb und arbeiten oder bestehen heute nicht mehr. In welchem Umfange sich die *California Cyanide Co.* des *Bucher*-Verfahrens, welches sie ausüben soll, heute wirklich bedient, ist nicht sicher festzustellen. Abgesehen von Versuchsapparaturen, die bei einigen Großkonzernen aufgestellt wurden, dürfte sich demnach die Anwendung von Cyanisierungsverfahren der erwähnten Art im wesentlichen auf die *N. V. Stikstofbindingsindustrie „Nederland“* in Dordrecht (Holland) beschränken.

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 915/16; Chem. Markets **29**, 374.

<sup>2</sup> S. auch *Franck* und *Freitag*, Z. angew. Chem. **39**, 1430.

<sup>3</sup> Przemysl chem. **8**, 7.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 1917, S. 233—253.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 1920 I, S. 239, 245, 251.

<sup>6</sup> Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Herausgeber *Eucken*, Bd. 18, Heft 4, Berlin 1925.

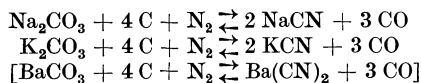
<sup>7</sup> Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920.

<sup>8</sup> *Nitrogen Products Co.*

<sup>9</sup> Bericht von *Parsons* vom 30. April 1917; Ind. Engin. Chem. 1917, S. 839ff.

<sup>10</sup> *Ernst*, Fixation of Atmosph. Nitrogen, London-New York 1928, S. 18.

Die durch die schematischen Gleichungen



ausgedrückten Prozesse bedürfen zu ihrer Durchführung Temperaturen von etwa 1000° und dauernder Wärmezufuhr, stellen also an die konstruktive Ausgestaltung der Apparaturen sehr hohe Anforderungen. Sie verlaufen technisch bei weitem nicht so schnell, daß man an einen kontinuierlichen Betrieb in großen Aggregaten denken könnte. Nun hat man zwar gelernt, viele Erfahrungen, die man einerseits an den Eisenkatalysatoren der Ammoniaksynthese und andererseits an den modernen Öfen der Kalkstickstoffabriken sammeln konnte, auf den vorliegenden Fall zu übertragen, man weiß auch, daß Formung der Ausgangschargen, Aktivität des Kohlenstoffs, Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs oder Herabdrückung des CO-Partialdruckes eine wesentliche Rolle spielen, und man hat die Aufarbeitung der Endmassen in mancher Hinsicht verbessern können, aber trotz allem läßt die Wirtschaftlichkeit derartiger Methoden zu wünschen übrig. Die ihnen noch bleibenden Aussichten verschlechtern sich um so mehr, je stärker Ammoniak und Kalkstickstoff im Preise sinken. Ich (*Waeser*) habe bereits im Abschnitt III 4 auf die Möglichkeit hingewiesen, Carbidazotierung und Cyanidherstellung aneinander zu koppeln oder das *Siemenssche* Direktverfahren wieder zu beleben, ich unterstreiche weiter die Bedeutung von gewissen Mengen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen oder Ammoniak im Ausgangsgas oder von niedrigschmelzenden Cyanid-Carbonat-Gemischen, die namentlich bei Kohlenüberschüssen die reinen Carbonate ersetzen können, ich halte auch die Cyanisierung von Chloriden bzw. Sulfaten nicht für aussichtslos — aber ich vermag meinen generell ablehnenden Standpunkt, wie oben ausgeführt, nicht zu revidieren.

Von neueren Patenten seien genannt (Cyanidbildung aus Alkalien/Erdalkalien und Stickstoff, Weiterverarbeitung, Verwendung, einzelne andere synthetische Verfahren):

- Nitrogen Products Co. (Hidden, Bucher)*, A. P. 1526525; E. P. 156479; DRP. 329660; Schwz. P. 92400; Schwed. P. 55804; N. P. 38642.
- A. B. Kväveindustri (Thorssell, Lundén, Troell<sup>1</sup>)*, E. P. 151984, 152011, 154896, 175517, 181413; DRP. 331230, 335240, 368812; A. P. 1357196, 1453210; F. P. 523139/40, 543919, 543985; Schwed. P. 54966.
- N. V. Stikstofbindingsindustrie „Nederland“*, Holl. P. 12327; E. P. 211857; vgl. *Hamburger*, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **32**, 666.
- Air Reduction Co. (Metzger<sup>2</sup>, Jacobs, Kaufmann)*, A. P. 1354561, 1358014, 1379187, 1385335/36, 1439909; E. P. 179096, 183348, 202383; Kan. P. 228238, 228392/93; F. P. 538276/77.
- California Cyanide Co. (Poindexter<sup>3</sup>, Brawn, Metzger, Dolley, Jackson, Olberg)*, A. P. 1473826, 1498637, 1562914, 1573732, 1579759, 1584137, 1591720, 1592127, 1596119/20, 1609038, 1624147, 1642694, 1652874, 1652909, 1677986, 1715925; DRP. 465497, 490710, 497096; E. P. 261722, 299019; N. P. 45807.
- E. I. du Pont de Nemours (Jacobs)*, A. P. 1481373, 1492034, 1546932, 1587323, 1591630, 1623599, 1625610; F. P. 550919; E. P. 200902.
- Nitrogen Corp. (Clancy<sup>4</sup>, Arnold)*, A. P. 1492661; E. P. 140394; F. P. 563031; Oe. P. 99407.
- F. v. Bichowsky<sup>5</sup> (z. T. mit Harthan)*, A. P. 1391147/48, 1408661, 1415280, 1417702, 1472403, 1492871, 1506269, 1570802, 1828710, 1835829; F. P. 544317, 547794;

<sup>1</sup> A. P. 1526398.

<sup>2</sup> A. P. 1354574, 1388586.

<sup>3</sup> A. P. 1387170.

<sup>4</sup> A. P. 1556202, 1658116, 1721728; F. P. 614500; E. P. 304421.

<sup>5</sup> Ind. Engin. Chem. **17**, 57, 959; Chem. metallurg. Engin. **29**, 1098; **33**, 749; es handelt sich vielfach um Titan-Stickstoff-Verbindungen, Siliciumnitride usw.

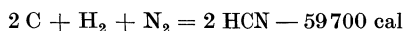
E. P. 188558, 190390, 226699; DRP. 282748, 393631, 412114; Kan. P. 233845; N. P. 38948.

*McElroy, Ferro Chemicals Inc. (Franchot)*, A. P. 1364838, 1390533, 1441693, 1441695, 1466624, 1466626/28; F. P. 538512; DRP. 387286; E. P. 191765.

*Mentzel*, DRP. 530648, 531274, 543980—81, 545498; F. P. 690680 (Zus. 38940), 716600, 716602; E. P. 347426, 361814.

*Verschiedene Patentnehmer*, E. P. 146819, 160454, 172027, 175989, 192791, 194026, 199667, 199713, 246177, 262090, 265993, 272842, 277714/15, 294759, 353390; F. P. 537632, 539332, 543799, 546695, 566026, 591019, 594712, 607059 (Zusatz 31202), 610672, 618307, 628616, 654966, 673095, 681319/20, 682479, 685013, 686686, 690680, 708565; A. P. 1355642, 1386941, 1397613, 1401678, 1485502, 1501840, 1534054, 1539996, 1697529, 1699362, 1787033; DRP. 283895, 305612/13, 337503, 339627, 348068, 359773, 364323, 364589, 368339, 370152, 382041, 390657, 394370, 402266, 405066, 407726, 418866, 421567, 427087, 427156, 429483, 435975, 467117, 468728, 479845, 489451, 492228, 498734, 499730, 504535, 510093, 515850, 522316; Kan. P. 239979, 260510, 275303; Aust. P. 9819, 19666; Oe. P. 86718, 93936, 118009; N. P. 36439, 36712, 40986; Schwz. P. 89050, 95840, 100512; Schwed. P. 53895, 54705, 59311, 59652; Holl. P. 15995, 18802, 23074; Dän. P. 32065.

Im elektrischen Lichtbogen bildet sich HCN sowohl aus  $\text{CO}(\text{CO}_2)^1$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ , als auch aus festem Kohlenstoff<sup>2</sup> oder aus Kohlenwasserstoffen<sup>3</sup>,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ . Einen ausgezeichneten Überblick über die ersten grundlegenden Arbeiten gibt *Moldenhauer*<sup>4</sup>, indem er zugleich auf die technischen Vorschläge von *Gow* (A. P. 801728), *Lipinski* (DRP. 285931), *Dieffenbach-Moldenhauer-Griesheim/Elektron* (DRP. 228539, 229057, 255073, 260599), *Consortium f. Elektrochem. Ind.* (DRP. 263692, 268277) und *Heljenstein* (DRP. 262325) verweist. Mit Hilfe der Formeln



und

$$\log k = \log \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{HCN}}^2} = \frac{13060}{T} - 4,05$$

hat *v. Wartenberg*<sup>5</sup> folgende HCN-Konzentrationen berechnet:

T (abs.)	Beobachteter Prozentgehalt	Berechneter Prozentgehalt
1908	1,95	1,9
2025	3,1	3,0
2148	4,7	4,5
3000	—	23,0
4000	—	55,0

Bei der im Lichtbogen herrschenden Temperatur von  $3500^\circ$  müssen sich also theoretisch HCN-Gehalte von 39 Proz. ergeben. In der Tat fand *Wallis*<sup>6</sup> beim Durchleiten von  $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen (1:1) durch einen Kohlelichtbogen (15 A/25 V — 21 A/30 V) je nach der Strömungsgeschwindigkeit 20,5 bis 33,6 Vol.-Proz. HCN. Diese im Vergleich zur Stickoxydbildung so sehr viel günstiger liegenden Gleichgewichte luden von vornherein zur technischen Ausnutzung ein. Beim Arbeiten mit Hochspannungslichtbögen kann die Zufuhr von C nur in Gestalt von Kohlenwasserstoffen erfolgen. Diese müssen erheblich

<sup>1</sup> *Gruszkiewicz*, Z. Elektrochem. 1903, 83.

<sup>2</sup> *Dewar*, Chem. News 1879, S. 282.

<sup>3</sup> *Berthelot*, *Liebigs Ann.* 1869, S. 60.

<sup>4</sup> Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920, S. 84—98.

<sup>5</sup> Z. anorg. allg. Chem. 1907, S. 303.

<sup>6</sup> *Liebigs Ann.* 1906, S. 353.

mit Wasserstoff oder Stickstoff verdünnt werden<sup>1</sup>, um die starke Rußabscheidung hintanzuhalten, die durch Bildung leitender Brücken zu Kurzschlüssen führt. Mit einem aus 20 Proz. CH<sub>4</sub>, 70 Proz. N<sub>2</sub> und 10 Proz. H<sub>2</sub> bestehenden Gasgemisch erreichte *Lipinski*<sup>2</sup> bei fast vollständiger Ausnutzung des Methans 19 Vol.-Proz. HCN, wobei jedoch der Energieaufwand 1 kWh für 1,75 g HCN betrug. Im Niederspannungslichtbogen kann man an sich von höheren Kohlenwasserstoffgehalten ausgehen, Rußabscheidung erfolgt auch hier, aber Kurzschlußgefahr besteht nicht. *Moscicki*<sup>3</sup> hat mit Wechselstromlichtbögen von 4200 V gearbeitet (Ergebnisse vgl. *Lipinski*). Zusammenfassend berichten *Peters* und *Küster* in *Brennstoff-Chem.* 1931, S. 122, bzw. letzterer, ebenda S. 329, über das Problem der HCN-Bildung aus technischen Gasen.

Lichtbogenverfahren werden an verschiedenen Stellen im großen ausgeübt. Die „Azot“ in Jaworzno (Polen)<sup>4</sup>, die ursprünglich nur Luftsalpetersäure (System *Moscicki*) erzeugen sollte, hat sich gänzlich auf Gewinnung von Blausäure, Alkalieisencyaniden usw. nach *Moscicki* umgestellt<sup>5</sup>. Im Auftrage der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (CIBA)* hat *H. Andriessens*<sup>6</sup> im Schweizer Werk Monthey (Wallis) ein anderes Verfahren ausgearbeitet (Schwz. P. 92398, 148749, DRP. 406200, A. P. 1547714, E. P. 296355). Das *CIBA*-Werk Monthey<sup>7</sup>, dessen HCN-Apparatur wir weiter oben (Abschnitt II 7, Fig. 24) erstmalig im Bilde zeigen konnten, läßt das Gasgemisch mit großer Geschwindigkeit die geschlossene, gasdichte, ganz aus Metall bestehende Apparatur durchjagen. Als Ausgangsmaterial dient ein Gemisch von *Linde*-Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen, dem je nach Art der letzteren mehr oder weniger Wasserstoffgas zugesetzt wird. Im Haupt- oder Ofenkreislauf ist ein Ventilator so mit einem elektrischen Hochspannungslichtbogenofen und einem Kühler verbunden, daß die Gase, die im Mittel gewöhnlich 1 Vol.-Proz. HCN enthalten, nach Durchgang durch die Lichtbogenzone sofort gekühlt werden, um erst dann in den Ofen zurückzukehren. Ein bestimmter Prozentsatz der Gase wird ständig in einen sog. Seiten- oder Absorptionskreislauf abgezogen (Zirkulationsgebläse, Absorptionstürme), in welchem die Blausäure durch Alkalilauge oder Kalkmilch gebunden wird. Die Restgase durchströmen den Hauptkreislauf von neuem. Die Frischgaszufuhr erfolgt entweder im Haupt- oder im Seitenkreislauf. In Fig. 24 sind 4 Ofenkreisläufe in einer offenen Halle sichtbar. Von den zugehörigen Absorptionskreisläufen im Nebengebäude sind nur noch die Verbindungsleitungen zu erkennen. Drei Ofenkreisläufe (zusammen 1500 kW) mit je einem Lichtbogenofen von 500 kW, der an eine Drehstromphase angeschlossen ist, arbeiten gewöhnlich auf einen gemeinsamen Absorptionskreislauf, in dem dann auch die Einleitung der Frischgase erfolgt. Die erhaltenen Cyanidlösungen werden in üblicher Weise auf Handelsware verarbeitet (NaCN-Lauge z. B. in Spezialverdampfern zu Trockenpulver, das brikkettiert wird). Die Abscheidung flüssiger Blausäure aus den Gasen des Seitenkreislaufs ist ohne weiteres möglich, doch spielt diese angesichts der noch verhältnismäßig beschränkten Absatzmöglichkeiten auf dem europäischen Kontinent vorläufig keine größere Rolle (DRP. 548739). Interessant ist, daß *Engi*<sup>8</sup> ausführt, die in Monthey stehenden HCN-Öfen eigneten sich auch gut zur Umwandlung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen in Acetylen.

Von weiteren Patenten seien die der *Norsk Hydro (Halvorsen, Stephanson, Aker, F. P. 563844; E. P. 230423, 231134, 235181; Schwed. P. 56379, 60036; Kan. P. 244029, 251537)* und der *IG (Eisenhut, Frankenburger, Gmelin, Zimmermann, Mayrhofer, DRP.*

<sup>1</sup> Nach *Geitz*, Dissertation München 1905, „Pyrogene Reaktionen im Hochspannungslichtbogen“, z. B. 8,5 Proz. CH<sub>4</sub>, 21,5 Proz. N<sub>2</sub> und 70 Proz. H<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. 1911, S. 761; vgl. ferner *Hoyer*, Chem.-Ztg. 1902, S. 70.

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. 1911, S. 877.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt II 8.

<sup>5</sup> *Dominik*, Przemysl chem. 6, 157.

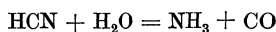
<sup>6</sup> Allgemeine Arbeiten dieses inzwischen verstorbenen Lichtbogenspezialisten sind in der 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 476/77, besprochen.

<sup>7</sup> Privatmitteilungen.

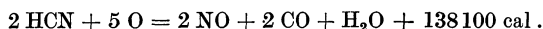
<sup>8</sup> J. Soc. chem. Ind. 1931, 266 T.

457563, 458756, 528040, 528740; F. P. 626795, 674459; A. P. 1746934; E. P. 354735) genannt<sup>1</sup>.

Die meisten Bearbeiter unterstreichen die Bedeutung billigster Kohlenwasserstoffe für die Wirtschaftlichkeit der HCN-Prozesse. Gerade deshalb ist es verwunderlich, daß man sich noch nicht an die Restgase erinnert hat, die bei der partiellen Verflüssigung von Koksogas abfallen<sup>2</sup>. Eine derartige Kombination würde um so mehr für sich haben, als meist auch große Energiemengen zu niedrigen Preisen zur Verfügung stehen und die Blausäure, wenn sie wegen des mangelnden Absatzes nicht auf Cyanide irgendwelcher Art verarbeitet werden soll, ein sehr reaktionsfähiger Körper ist. Ohne hier näher auf die interessanten Möglichkeiten eingehen zu wollen, möchte ich (*Waeser*) darauf verweisen, daß sich HCN-Gas bei 1000 bis 1200° ohne bzw. bei 700 bis 800° mit Katalysatoren durch Wasserdämpfe wie folgt zerlegen läßt:

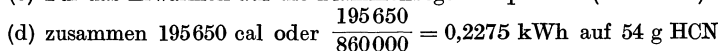
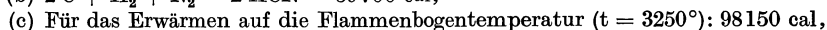
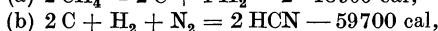
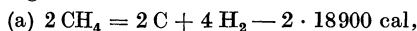


oder in Konzentrationen von 4 bis 8 Vol.-Proz. schon bei 700° z. B. an Platinnetzen mit über 90proz. Ausbeute zu NO und CO verbrannt<sup>3</sup> werden kann:



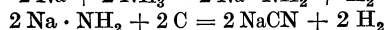
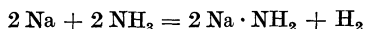
Die E. P. 304000 (*IG*) und 304421 (*Clancy*) sind Beispiele für die zu Methylamin führende Reduktion bzw. für die Benutzung bei der Hydrierung oder Krackung von Ölen. Durch Addition an ungesättigte organische Substanzen der verschiedensten Art gelingt der Aufbau auch komplizierterer Derivate, von denen namentlich Oxy- und Aminosäuren erwähnt seien.

Die theoretische Energiebilanz für die Lichtbogensynthese der Blausäure ist nicht ungünstig:



bzw. 237 g HCN je kWh,

und dürfte derjenigen für die Natriumamidverfahren (*Castner*)



an sich überlegen sein, weil bereits die Erzeugung von 1 kg Natriummetall 15 kWh<sup>4</sup> erfordert. Wegen der Einfachheit der Apparatur, der Preiswürdigkeit des Ammoniaks und des glatten Verlaufs sämtlicher Reaktionen, welche hier direkt zu Handelsware führen, spielen jedoch gerade die Natriumamidmethoden mit Recht eine führende Rolle in der Praxis (z. B. *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler*<sup>5</sup>, Frankfurt a. M.).

Es ist im Augenblick noch nicht zu übersehen, ob und in welchem Umfange ihnen in den katalytischen Prozessen nach



ein ernsthafter Wettbewerb entstehen wird. Der ganze Fragenkomplex ist namentlich von *Elöd*<sup>6</sup> und *Nedelmann* (katalytische HCN-Bildung aus NO und Kohlenwasserstoffen)

<sup>1</sup> Vgl. auch *Longhi*, F. P. 590295.

<sup>2</sup> Abschnitt III 2.

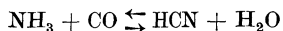
<sup>3</sup> Technol. Rep. Tôhoku Univ. 4, 145; 5, 71; 6, 95; 7, 1; Roczniki Chem. 2, 145; Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 458.

<sup>4</sup> *Hess*, Chem. Ind. 1929, S. 2.

<sup>5</sup> Die Abkürzung *Scheideanstalt* oder *Degussa* ist gebräuchlich.

<sup>6</sup> Z. Elektrochem. 33, 217.

sowie von *Bredig* und *Elöd* mit *Demme*<sup>1</sup> (desgleichen aus  $\text{NH}_3$  und Kohlenwasserstoffen), mit *R. K. Müller*<sup>2</sup> (desgleichen aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$ ), mit *Kortüm*<sup>3</sup> (desgleichen) und mit *W. König*<sup>4</sup> (Ceroxydkatalysatoren bei der  $\text{HCN}$ -Synthese aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$ ) eingehend durchforscht worden<sup>5</sup>. Die in manchen Kreisen der Praxis verbreitete Ansicht, die Umsetzung verlief nach der Formel



und müsse daher notwendigerweise zu sehr schlechten Ausbeuten führen, erweist sich als durchaus irrtümlich. *Bredig-Elöd-Müller* haben strömende  $\text{CO-NH}_3$ -Gemische bei 500, 600 und 700° über verschiedenen Kontaktmassen untersucht (gefälltes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit und ohne Träger, gefälltes Aluminium-Thor-Oxyd-Gemisch, reines Ceroxyd und Ceroxyd auf Tonscherben). Ein Katalysator wird um so brauchbarer sein, je mehr er die  $\text{HCN}$ -Bildung begünstigt und Nebenreaktionen — insbesondere den Elementarzerfall des  $\text{NH}_3$  — verhütet. Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Ceroxyd auf Ton sind am wirksamsten. Ersteres hält die Ammoniakzersetzung an sich stärker zurück als letzteres, wird jedoch im Laufe der Zeit durch abgeschiedene Kohle vergiftet, so daß das  $\text{HCN}$ -Ausbringen sinkt; Ceroxyd auf Tonscherben führt zwar zu reichlicherer Spaltung des  $\text{NH}_3$ , gibt aber sehr gute und sich bei längerer Benutzung noch erhöhende Blausäureausbeuten. Diese nehmen auch mit steigenden  $\text{CO}$ -Überschüssen und Temperaturen bzw. sinkenden Strömungsgeschwindigkeiten zu. Maximal gehen bei 700° 65 Proz. des angewandten  $\text{NH}_3$  in  $\text{HCN}$  über (14 Proz. zerfallen), wenn stündlich 12 l Gasgemisch über den Kontakt geleitet werden. Die im Endgas auftretenden Wasserstoffmengen entsprechen nach Abzug der durch  $\text{NH}_3$ -Zersetzung gebildeten durchweg der  $\text{HCN}$ -Ausbeute. Nach *Bredig-Elöd-König* zeigt  $\text{Ce(IV)}$ -Oxyd mit dem kleinsten Kristallit die größte Adsorptionsfähigkeit und katalytische Aktivität; eine weitere Rolle spielen teils chemische (Verunreinigungen), teils physikalische (Porosität) Eigenschaften.  $\text{NH}_3$  wird am stärksten adsorbiert, und zwar ist die Anzahl der adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Moleküle ungefähr gleich der Anzahl der Ceratome an der Oberfläche des Katalysators (monomolekulare Schicht). Die  $\text{HCN}$ -Bildung erfolgt wahrscheinlich über Kohlenstoff, der in statu nascendi aus  $\text{CO}$  abgeschieden wird und dann sofort mit  $\text{NH}_3$  reagiert. In den von *Bredig* und *Elöd* herrührenden Patenten, die z. T. auch auf die Firma *Rud. Koepf & Co.* übertragen worden sind, werden als Kontaktkörper ferner Verbindungen des Titans, Molybdäns, Urans oder Vanadins, gemischte Oxyde von Vanadin, Cer, Aluminium, Zirkon od. dgl. auf Carbiden oder Siliciden als Trägersubstanz sowie auch Carbide des Siliciums, Titans oder Zirkons selbst genannt (Schwz. P. 114698, 116151, 116726/27; F. P. 574220; A. P. 1598707, 1610035, 1627144).

Die *IG (Mittasch, Herrdegen, Michael, Goetz, Wietzel, Fick, Münch, Nicolai, Reppe, Drucker, Lueg, Weise, Rötger, Stöwener)*, DRP. 407085, 444502, 460134, 460613, 475556, 476662, 485989, 489844, 502844, 509582, 510407, 511517, 512700, 530291; F. P. 568423, 576392, 597516, 606843 (Zusatz 33325), 617953, 643039, 644778, 715052; E. P. 220771, 233080, 254787, 269166, 279530, 300369, 361004; Schwz. P. 115702, 118151, 131354, 136819; A. P. 1582851, 1712297, 1828380; Japan. P. 79143) empfiehlt gläserne Tonerde, Permutite, Zeolithe, Aktivkohle, Eisen, Mangan, Nickel, Aluminium, Carbide der Eisengruppe, des Molybdäns, Mangans, Wolframs, Cers usw. als Katalysatoren, die schon bei beispielsweise 450° wirksam sind. Sie arbeitet nicht nur mit  $\text{NH}_3\text{-CO}$ -Gemischen, sondern auch mit  $\text{NH}_3$  und Formamiddämpfen; bei Verwendung von Eisenkatalysatoren und Alkalioxyden, -hydroxyden oder -carbonaten mit  $\text{MgO}$ -Zusatz gelangt man aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  bei 400 bis 800° direkt zu Alkalicyaniden. Cyanidverarbeitung und -verwendung, das Salz  $\text{Ca(CN)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , Chlorcyan, verschiedene Methoden der Cyanidherstellung usw. betreffen ferner folgende Patente der *IG (Mittasch, Michael,*

<sup>1</sup> Z. Elektrochem. **36**, 991; vgl. auch DRP. 548798.

<sup>2</sup> Z. Elektrochem. **36**, 1003.

<sup>3</sup> Z. Elektrochem. **36**, 1007.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. **37**, 2.

<sup>5</sup> Vgl. auch *Dechamps*, Chim. et Ind. **25**, Sond.-Nr. 3b, 589.



*Rast, Herrdegen, Wolgast, Schumann, Fick, Hagenest, Stauf, Oberreit, Gabel*): DRP. 406362, 442358, 444967, 488758, 505208, 505631, 506208, 507791, 525185, 530291, 532177; Schwz. P. 119709, 135738, 141748, 142733, 143206; F. P. 642548, 647619, 695497 (38782, 39282), 708166, 713452, 713520, 713768; E. P. 262456, 300348, 303115, 303469, 304000, 305860, 307778, 320733, 342703; Oe. P. 107003, 111558; Belg. P. 350723; Kan. P. 287710. Die *ICI (Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd., Ewan, Wheeler, McAulay, Fletcher, Mills, E. P. 292749, 305816, 335585, 335947, 347989, 353407; DRP. 498733)* will u. a. Zirkonoxyd, Thoroxyd oder Aluminiumoxyd (Alundum) verwenden. *Brutzkus*<sup>1</sup> [DRP. 389294, 405974, (415214, 428305), 458844; E. P. 155776; Schwz. P. 95838] arbeitet mit Acetylen-Stickstoff- oder Acetylen-Ammoniak-Gemischen in Kompressoren, um HCN, Pyridin oder Pyrrol herzustellen. Die Durchführung der Blausäuresynthese auf katalytischem Wege haben ferner die A. P. 1492193/94, 1598707, 1840450, das F. P. 595399, das Dän. P. 39845 und das Oe. P. 116253 zum Gegenstand, während die DRP. 365432, 369371, 382091, 387962, 415684; Schwz. P. 95371; Oe. P. 88454, 88669; F. P. 524958 und E. P. 147067 die katalytische Kondensation von Acetylen mit Ammoniak usw. zu Nitrilen oder Stickstoffbasen betreffen.

Einige der sehr zahlreichen Patente über HCN- bzw. Cyanid-Gewinnung und -Verwendung, welche der *Scheideanstalt, der Roessler & Hasslacher Chem. Corp.* sowie der *Pacific Roessler & Hasslacher Chem. Corp.* oder ihren Mitarbeitern *Liebkecht, Freudenberg, Andrich, Brown, Walker, Kerschbaum, Gassner, Lehrecke, Lacy, Harding, Peters* und *Rasch* erteilt wurden<sup>2</sup>, sind hierunter nach Stichworten eingeordnet:

1. HCN-Synthese im elektrischen Feld, DRP. 360891; F. P. 602906; E. P. 181058; Oe. P. 88379.
2. Desgleichen durch katalytische Umsetzung von NH<sub>3</sub> und CO, E. P. 207830, 242685; F. P. 574055; A. P. 1605897, 1606767, 1608700.
3. Kalkstickstoffschmelzen und ihre Weiterverarbeitung, DRP. 386396, 442966, 443455; A. P. 1493996, 1702761.
4. Alkaliamidverfahren, E. P. 265639; DRP. 316137; A. P. 1359080; Oe. P. 87461.
5. Cyanidsynthese aus Carbonaten, Kohle und Stickstoff, A. P. 1680662.
6. Schlempevergasung, DRP. 412924; F. P. 577012.
7. Entwicklung von HCN aus Cyaniden, Verwendungspatente<sup>3</sup>, flüssige Blausäure, Chlore cyan, DRP. 352979, 358124, 377428, 385556, 403378, 435989, 443741, 447913, (472738), 476427, 484456, 490355, 498845, 517631, 530441, 533937, 539604, 543211; E. P. 180118, 230346, 232834, 254747, 268420, 271514, 353354; F. P. 533104, 584153, 615479, (627794), 643519; Oe. P. 88353, 89293, 112343, 112985; Schwed. P. 54704; A. P. 1444300, 1486592, 1497690, 1571982, 1591842, 1591899/900, 1615637, 1620365, 1780196/98; Kan. P. 247475, 256701, 263136, 276019, 276027; Aust. P. 2448/1926, 3119/1926, 8765/1927.
8. Cyanidpräparate, Cyanate usw., DRP. 358194, 368520, 400069, 456350; E. P. 164719, 174364, 245152; F. P. 517792, 534637, 546142, 692481; A. P. 1406662, 1615208; Oe. P. 88379, 88461, 88463, 88718; Schwz. P. 95841; Schwed. P. 53177.

Namentlich zu (7) und (8) werden sie durch Schutzrechte von *Heerdt, Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Halvorsen, Flury, Lingler* und *Heerdt-Lingler G. m. b. H.* ergänzt (DRP. 351894, 438818, 529877; A. P. 1502190, 1580038, 1820394; E. P. 237344; F. P. 681887; Schwz. P. 116532; Dän. P. 35099; Schwed. P. 65008), während in Wien. klin. Wschr. **40**, 882, und „Der prakt. Desinfektor“ **19**, 35, 37, über die mit solchen Präparaten (z. B. Zyklon B) erzielten Ergebnisse berichtet wird.

<sup>1</sup> C. R. Acad. Sci., Paris **176**, 1621; **180**, 199, 429.

<sup>2</sup> Über Alkalihydride vgl. DRP. 490077, 507996; E. P. 276313, 283089, 293040; F. P. 637794 (Zusatz 34192).

<sup>3</sup> S. a. Zbl. Bakter. Abt I, **102**, 111.

Um eingehendere Arbeiten und Nachforschungen zu erleichtern, schließen wir den vorliegenden Abschnitt III 5 mit einer auszugsweisen Zusammenstellung von Patenten, welche allgemein der Herstellung von HCN, Cyaniden, Eisenkomplexcyaniden usw. bzw. ihrer Verwendung gewidmet sind, sowie von Veröffentlichungen über wissenschaftliche oder technische Untersuchungen dieser Art, soweit sie nicht bereits erwähnt sind:

- A. Herstellungsverfahren: DRP. 332297, 407324, 435714; A. P. 1387289, 1399829, 1445303, 1486137, 1519470, 1521537, 1779984; E. P. 197706, 231497, 241669; Kan. P. 231771, 277565—66; F. P. 548389, 705580; Aust. P. 11723/1928.
- B. Verwendungszwecke (Schädlingsbekämpfung, Härtung, Erzlaugung, Chlorcyan usw.): DRP. 397836, 480349, 517115, 519748, 531274, 539255; A. P. 1385701, 1498722, 1521537, 1528824, 1530841, 1663082, 1707295, 1707313, 1809248, 1810487, 1835052; Kan. P. 233802, 234517—18, 280056—57; Schwed. P. 55874; Aust. P. 20223; F. P. 639085, 659733, 680096; E. P. 302503, 307233, 308786; (Ung. P. 87504).
- C. Eisenkomplexcyanide<sup>1</sup>: DRP. 327289, 380923, 400189, 443567, 502883, 503118, 504501; F. P. 525627, 537776, 661580, 677525; E. P. 179982, 188208, 191687, 349692; Russ. P. 15475.
- D. Sonstige Veröffentlichungen<sup>2</sup>.
- a) N und Kohlenwasserstoffe im Lichtbogen, N und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in dunklen elektr. Entladungen, N und CO: Z. Elektrochem. **28**, 202, 324, 874; Z. physik. Chem. Abt. A. **141**, 180; Gazz. chim. ital. **53**, 327, 470ff.; Chem.-Ztg. 1931, S. 356; Naturwiss. **19**, 402.
- b) HCN-Bildung bei unvollständiger Verbrennung: Ber. dtch. chem. Ges. **55**, 3228.
- c) NH<sub>3</sub>-CO-Katalyse: J. russ. physik.-chem. Ges. (russ.) **61**, 997.
- d) Alkalien (Erdalkalien) mit Kohlenstoff, Eisen und Stickstoff: J. Soc. chem. Ind. Tokio **22** (März 1919); **23** (Febr. 1920); Technol. Rep. Tôhoku Univ. **2**, 1; **9**, 57; Ind. Engin. Chem. **9**, 233; **11**, 946, 1010; **14**, 516, 699; **16**, 235; Chem. Age **6**, 99; Chem. metallurg. Engin. **26**, 124; Z. Physik **14**, 388; Z. Elektrochem. **28**, 113; Helv. chim. Acta **5**, 396; J. chem. Soc. London **121**, 2278; Stahl u. Eisen **45**, 581; J. Amer. chem. Soc. **47**, 1932; Chim. et Ind. **17**, Nr. 269; Z. anorg. allg. Chem. **168**, 218; **189**, 1; Brennstoff-Chem. **9**, 328; Trans. Amer. electrochem. Soc. **54**; Ingen. Vetenskaps Akad. Handl. Nr. 112, S. 7—60; Chem. Journ., Serie B, Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 237.
- e) Cyanide: Chem.-Ztg. **46**, 347; Chem. metallurg. Engin. **31**, 967; C. R. Acad. Sci., Paris **180**, 930, 1598; Trans. Faraday Soc. **20**, 502; Rev. chim. Ind. **35**, 6; Ann. Chim. [10] **5**, 218; Roczniki Chem. **5**, 515; Metallbörse **16**, 2073; Chem. Apparatur **13**, 221ff.; Gazz. chim. ital. **61**, 191.
- f) Cyanate: Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **33**, 178; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 670; Proc. Roy. Soc., Lond. (A) **132**, 375; Z. physik. Chem. 1931, S. 437.
- g) Eisenkomplexcyanide: Metallbörse **15**, 2723; **16**, 89; Gazz. chim. ital. **55**, 876; J. angew. Chem. (russ.) **3**, 981.
- h) HCN aus Cyaniden: J. Soc. chem. Ind. **40**, T. 182; Chem. Apparatur 1932, S. 50.
- i) Flüssige Blausäure: Chem.-Ztg. **50**, 333; Ind. Engin. Chem. **17**, 1074.
- k) Schädlingsbekämpfung: Desinfektion **9**, 99; Chem.-Ztg. **50**, 493; Wien. klin. Wschr. **41**, 958; J. Agricult. Res. **28**, 649; Z. Desinfektion **22**, 394; Nature **116**, 644; Ind. Engin. Chem., Analyt. Edit., **2**, 4; ebenda 1932, News Edition,

<sup>1</sup> Dominik, Przemysl Chem. **6**, 317; **8**, 97; Hawliczek, ebenda **10**, 1.

<sup>2</sup> Allgem. vgl. Chem. Age **25**, 443.

Nr. 4, S. 40; Z. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **107**, 510; Chem. Zbl. 1931 II, S. 2046/47; Journ. econ. Entomology **24**, 711; *Ullmanns* Enzykl., IX (1932), S. 132 ff.

l) Härtung: Zbl. Hütten- u. Walzwerke **25**, 243; Chem. metallurg. Engin. **24**, 289; Stahl u. Eisen **49**, 427; Trans. Amer. electrochem. Soc. **60**; Chem.-Ztg. 1931, S. 964; Chem. Trade J. 1931, S. 495; Metallbörse 1932, S. 98.

m) Rhodanide: Vgl. die Tabelle am Beginn des Abschnitts III 5 sowie *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 87, 153.

## 6. Die Gewinnung von Salpetersäure.

### a) Kurzer Überblick über die Methoden der Salpeterzersetzung.

Die Frage, welche Gruppe von Herstellungsverfahren für Salpetersäure heute im allgemeinen als die wirtschaftlichste zu gelten hat, ist nach wenigen Übergangsjahren zugunsten der Ammoniakverbrennung entschieden worden. Nur in solchen Ländern, die sich weder auf eine eigene Ammoniakindustrie stützen, noch sich billig mit Ammoniak versorgen können, dürfte fruchtgünstig liegender Salpeter als Rohstoff der Salpetersäureerzeugung wettbewerbsfähig geblieben sein. Hinsichtlich der Durchführungsmöglichkeit der Lichtbogensynthese sind praktisch Energiekosten und Frachtlage ausschlaggebend; erstere müssen, wie das Beispiel der *Norsk Hydro* beweist, noch unter 0,5 Rpf. je kWh bleiben, damit die Salpetersäure mit der aus synthetischem Ammoniak erzielten im Preise Schritt zu halten vermag.

Prinzipiell erfolgt die Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure in Gußeisenapparaturen mit unteren Ablaßstutzen für die Bisulfatschmelze. Die nitrosen Dämpfe werden in Rohrsystemen, Tourills bzw. Türmen verdichtet<sup>1</sup>. Von den verschiedenen Destillationsverfahren<sup>2</sup> seien genannt: das *Griesheimer* [DRP. 59099, 170532 (auf *Übel* übertragen), E. P. 891/1891], das nur eine Retorte anwendet und die erzielte Salpetersäure unter Lufteinblasen reinigt, das *Guttmannsche* (z. T. mit *Rohrmann*, DRP. 63799, 73421, 136679; E. P. 8915/1890, 22481/1891, 13694/1901), bei dem die Tourills mehr oder weniger durch eine Röhrenkondensation ersetzt sind, das *Übelsche* mit drei gemeinsam befeuerten Retorten (DRP. 127647, 261874, 277092, 442037; A. P. 675760, 1082781, 1141994; E. P. 3305/1901, 28844/1912, 19881/1913; F. P. 451062, 461452; ferner DRP. 106962 und E. P. 27240/1898 der *Chem. Fabr. Rhenania* bzw. DRP. 170532 von *Griesheim-Elektron*), das der *BASF* mit einem Fünfkesselblock (DRP. 227377; F. P. 406969), das von *Valentiner*<sup>3</sup>, der als erster hinter der Kondensationsbatterie eine Vakuumpumpe angeordnet hat (DRP. 63207, 88321; E. P. 610/1892; *Valentiner & Schwarz*, DRP. 144633) und das von *Frischer*<sup>4</sup> (DRP. 308649; Oe. P. 79045; E. P. 7099/1915, 271881; *Wülfing, Dahl & Co. AG.*, DRP. 300712), das eine wesentliche Verbesserung des *Valentiner*-Prinzips bedeutet. Das System *Frischer* zeichnet sich durch große Leistungsfähigkeit der Retorten, Ausbeuten, die selbst bei höchst konzentrierten Säuren 99,5 Proz. betragen, und sehr wirksame Kondensationseinrichtungen aus, die aus Kühlern und besonderen Absorptionsgefäßen bestehen. Die *Guttmannsche* Arbeitsweise ist von *Paoli*<sup>5</sup> (Buenos Aires; 1926)

<sup>1</sup> Baustoffe: Granit, Lava, Steinzeug, Quarz, Aluminium, Ferrosiliciumlegierungen, V2A-Metall usw.

<sup>2</sup> Allgemein vgl. *Lunge*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., Braunschweig 1916, Bd. I, S. 165 ff.; *Cottrell*, The Manufacture of Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 38 ff.; *Aita-Molinari*, Gli Acidi Inorganici, Mailand 1928, S. 325 ff.; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 398 ff.

<sup>3</sup> Vgl. dazu Chem.-Ztg. **45**, 1161; Moniteur scient. [5] **13**, 8; Ind. Engin. Chem. **14**, 677; **18**, 1298; J. chem. Ind. (russ.) **3**, 1130; **4**, 750, 754, 838; **5**, 216, 404; **6**, 1787.

<sup>4</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 1. Aufl., Bd. IX (1921), S. 678—679 [*Rabe*]; 2. Aufl., Bd. IX (1932), S. 1 ff. [*Beck*]; *Bräuer-d'Ans*, Fortschritte in der anorgan.-chem. Industrie, Bd. I (1922), S. 1453 [*Melzer* u. *Bräuer*].

<sup>5</sup> Rev. Facult. Ciencias Químicas, La Plata, IV, Teil 2a, S. 125 ff. [Buenos Aires 1927]; Privatmitteilungen.

Rohstoffe	Beschickung	Produktion	Ausbeute Proz.	Kohleverbrauch	Bedienung	Raumbedarf
Salpeter und konz. Schwefelsäure	1000 kg Salpeter mit 96 Proz. $\text{NaNO}_3$ 1080 kg Schwefelsäure mit 94,5 Proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	734 kg Salpetersäure, $D = 1,5$ , mit 96 Proz. $\text{HNO}_3$	99			
Salpeter und verd. Schwefelsäure	1000 kg Salpeter mit 97 Proz. $\text{NaNO}_3$ 1150 kg Schwefelsäure mit 79,36 Proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1025,6 kg Salpetersäure, $D = 1,43$ , mit 69,8 Proz. $\text{HNO}_3$	99,4	125 kg auf	3 Mann in der	Etwas 6 qm für die
Salpeter und Abfallsäure (Jahresmittel)	1000 kg Salpeter mit 95 Proz. $\text{NaNO}_3$ 261,35 kg Schwefelsäure mit 96 Proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ 916 kg Abfallsäure mit 80 Proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10 Proz. $\text{HNO}_3$ , 10 Proz. $\text{H}_2\text{O}$	827,78 kg Salpetersäure, $D = 1,506$ , mit 96,5 Proz. $\text{HNO}_3$	99,4	1000 kg Salpeter	8 h- Schicht	Konden- sation

verbessert worden, der z. B. bei der *Comp. Argentina de Acidos* ausgezeichnete Ergebnisse zu erzielen vermochte. Das System *Paoli-Doulton and Co. Ltd., Lamberth Pottery*, London S. E., legt erhöhten Wert auf Oxydation der nitrosen Gase und Innehaltung richtiger Temperaturen in den verschiedenen Teilen der Kondensation, die im wesentlichen aus einer Duriron-Schlange und einem Steinzeugturm mit Pulsometer besteht. Einige Betriebszahlen s. in nebenstehender Tabelle.

Kalksalpeter spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ( $561^\circ$ ) NO und Sauerstoff ab (DRP. 312024; E. P. 147094; F. P. 519384, 543414; Schwz. P. 99037).

#### b) Die Lichtbogenverfahren; Salpetersäure in Explosionsflammen<sup>1</sup>.

Die schnelle Entwicklung der Ammoniaksynthese hat die für die Geschichte der Stickstoffindustrie so bedeutungsvollen Lichtbogenverfahren derart stark in den Hintergrund gedrängt, daß man von einer weltwirtschaftlichen Bedeutung derselben schon seit Jahren nicht mehr sprechen kann (Abschnitt II 14). Dadurch, daß auch die *Norsk Hydro* ihre Betriebe weitgehend auf Ammoniakherzeugung umgestellt hat, ist diese Verschiebung auch Fernerstehenden deutlich und auffallend sichtbar geworden. Bei mittlerer Ausbeute — 60 g  $\text{HNO}_3$ /1 kWh<sup>2</sup> oder 75,2 kWh je kg N — ist die Energieersparnis auf  $\text{HNO}_3$  als Endprodukt bezogen in der Tat sehr beträchtlich, sind doch je kg N für Wasserelektrolyse einschließlich Ammoniaksynthese und -verbrennung schätzungsweise nur rd. 17 bis 18 kWh aufzuwenden<sup>3</sup>.

In Anknüpfung an die in der 1. Aufl. vorl. Werkes bereits besprochenen Arbeiten von *Nernst, Haber, Muthmann, Hofer* usw. entnehmen wir der erschöpfenden Studie von *H. Pauling*<sup>4</sup> umstehende Tabelle (*Nernst*), welche den Zusammenhang zwischen Stickoxydkonzentration und Temperatur zeigt:

<sup>1</sup> Vgl. allgemein: *Hackspill*, L'Azote, Paris 1922, S. 163ff.; *Pascal*, Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925 (2. Aufl., 1930), S. 177ff.; *Ernst*, Fixation of Atmospheric Nitrogen, New York-London 1928, S. 21ff.; *Aita-Molinari*, Gli acidi inorganici usw., Mailand 1928, S. 361ff.; *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris 1929, S. 344ff.

<sup>2</sup> *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515, rechnet mit 75 g je kWh.

<sup>3</sup> Vgl. unten: *Sebelien* (*Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 489—502); s. auch *Berr*, a. a. O.

<sup>4</sup> Elektrische Luftverbrennung, Halle a. S. 1929.

t °C	Vol.-Proz. NO	t °C	Vol.-Proz. NO	t °C	Vol.-Proz. NO
+1227	0,1	+1827	0,79	+2427	2,44
+1427	0,23	+2027	1,23	+2627	3,18
+1627	0,46	+2227	1,79	+2927	4,39

Diese Ziffern sind für die Bedürfnisse der Praxis hinreichend genau, obwohl *Briner*<sup>1</sup>, *Boner* und *Rothen* das Vorhandensein mehrerer Fehlerquellen nachgewiesen haben und bei 1607 ( $\pm 5$ )° 0,81 Proz. ( $\pm 0,05$ ) als Mittelwert fanden; die Erhöhung der *Nernstschen* Zahlen kann u. U. 100 Proz. betragen. Für den technischen Betrieb spielt jedoch nicht nur die Erreichung der optimalen Gleichgewichtslage eine Rolle, sondern seine Aufgabe ist daneben, das gebildete NO so rasch der elektrischen Flamme zu entziehen, daß es als solches erhalten bleibt. *Pauling*<sup>2</sup> hat berechnet, daß, gelänge es selbst, die Abschreckung von +3327° C auf +2307° C (1627° C) in der Zeit Null durchzuführen, doch bereits  $\frac{1}{2000}$  Sekunde (4,8 Sekunden) bei letzterer Temperatur genügen würden, um die Volumenkonzentration von ursprünglich 6 Proz. NO auf 5 Proz. herabsinken zu lassen. Die Technik strebt deshalb einerseits Reaktionstemperaturen von über +3000° an und sucht andererseits Abschreckungszonen von etwa +1500° zu erreichen. Die Konzentration der Ofenabgase schwankt bei den gebräuchlichen Systemen nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen (1,8 bis 2,5 Vol.-Proz. NO); dieser Frage kommt nach *Pauling*<sup>3</sup> lediglich sekundäre Bedeutung zu, weil der Mehraufwand für die Absorptionsapparatur bei dünneren Gasen relativ gering ist.

Nur in Flammen mit kleiner Leistung ist für die Reaktion



ein elektrisches Gleichgewicht<sup>4</sup> wahrscheinlich, während für Einzelentladungen von großer Energie die thermische Betrachtungsweise vorzuziehen ist<sup>5</sup>. Es bleibt das Verdienst von *H. Pauling*, der einer der ersten und besten Fachleute des in Rede stehenden Gebietes ist, in ausführlichen Darlegungen gezeigt zu haben<sup>6</sup>, welchen weiteren Einfluß Druck, Erhöhung des Sauerstoffgehalts, Gasvorwärmung, Art des Elektrodenmaterials, Luftfeuchtigkeit, Periodenzahl und Entladungsform ausüben. Theoretisch könnte 1 kWh rd. 250 g HNO<sub>3</sub> (100proz.) liefern<sup>7</sup>; die praktischen Ausbeuten betragen heute ohne Sauerstoffzusatz etwa 60 g HNO<sub>3</sub> je kWh oder 80 bis 90 g mit Sauerstoffzusatz<sup>8</sup>; *Pauling*<sup>9</sup> hält die Erhöhung dieser Werte auf 80 g bzw. 100 g durch kleine Änderungen der Öfen für möglich und sogar 150 g HNO<sub>3</sub>/1 kWh bei geeigneter Gasvorwärmung und Betriebsführung für erreichbar. In der Wechselstromtechnik versteht man unter  $\cos \varphi$  den Kosinus des Phasenverschiebungswinkels<sup>10</sup>. Im vorliegenden Fall<sup>11</sup> tritt außerdem und besonders bei sog. ausgeblasenen Flammen noch eine Beeinflussung der Strom- und Spannungskurve auf, so daß man bei Flammen, die mit einer Drosselspule (Elektromagnet) in Serie geschaltet sind, besser vom Gesamtleistungsfaktor spricht. Unter den

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta **9**, 634.

<sup>2</sup> A. a. O. S. 20—22.

<sup>3</sup> A. a. O. S. 245.

<sup>4</sup> *Z. B. Haber* u. *König*, *Z. Elektrochem.* 1907, S. 725; 1908, S. 689; *Moldenhauer*, *Die Reaktionen des freien Stickstoffs*, Berlin 1920, S. 154ff.

<sup>5</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 7ff., 28.

<sup>6</sup> A. a. O. S. 22—45.

<sup>7</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 144ff.

<sup>8</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 28: 65 Proz. N<sub>2</sub> + 35 Proz. O<sub>2</sub>; S. 151 (153): In La Roche de Rame sind 90 g HNO<sub>3</sub>/1 kWh erzielt worden; vgl. *Hackspill*, *L'Azote*, Paris 1922, Anhang S. 5—7; 90 g HNO<sub>3</sub> entsprechen 5,9 kWh je 1 kg Salpetersäure, 36° Bé = 1,3325

<sup>9</sup> A. a. O. S. 149, 160ff.

<sup>10</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 145.

<sup>11</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 57.

Öfen ist derjenige der beste, der den höchsten  $\cos\varphi$  (mindestens 0,7) erreicht. *Pauling*<sup>1</sup> nennt als  $\cos\varphi$  für den *Schönherr-Hessberger*-Ofen wenig über 0,4, für das System *Birkeland-Eyde* 0,5 und für das von ihm gemeinsam mit seinem Bruder *G. Pauling*<sup>2</sup> (Innsbruck) ausgearbeitete Verfahren 0,7 bis 0,75. Mit Bezug auf die an zweiter Stelle aufgezählte Methode weichen meine (*Waeser*) Informationen<sup>3</sup> von den *Paulingschen* Angaben ab. *Liljenroth* hat als Ergebnis seiner Untersuchungen über die Natur und Stabilität des Lichtbogens sowie über die Bedeutung des Magnetfeldes im Ofen und der mit dem Lichtbogen in Reihe liegenden Induktionsspulen die Schwed. P. 40719, 40722, 42297 bzw. N. P. 27486 und Schwed. P. 35984, N. P. 23788 genommen. Die zuerst genannten vier haben sich als sehr wertvoll für die *Norsk Hydro* erwiesen, die mit Hilfe der von *Liljenroth* empfohlenen Schaltungsart den Leistungsfaktor bis auf etwa 0,8 zu erhöhen und entsprechend an maschinellen Einrichtungen, Leitungen usw. zu sparen vermochte.

*Pauling* ordnet im Sammelwerk von *Bräuer-d'Ans*<sup>4</sup> und in seiner Monographie<sup>5</sup> die technisch ausgeübten Verfahren in folgende Gruppen ein:

- (1) Flammen, die ihren Ort unter dem Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches ändern: *Pauling*;
- (2) Flammen, die ihren Ort unter dem Einfluß eines magnetischen oder elektrischen Feldes ändern: *Birkeland-Eyde*, *Moscicki*;
- (3) Flammen, die ihren Ort nicht ändern: *Schönherr-Hessberger*, *Nitrum-Siebert*, *Wielgolaski*.

Wir geben ergänzend eine Zusammenstellung der wichtigsten Patente:

*Pauling, Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft und Elektrochemische Industrie-Gesellschaft*, DRP. 180691, 184958, 186454, 187367, 193366, 193402, 196829, 198241, 202763, 203747, 205464, 213710, 216090, 231584, 235299, 241882, 250986, 257809, 258385, 269238, 274165, 345668, 359567; E. P. 7896/1906, 8452/1906, 18599/1906, 18900—01/1907, 22320/1913; A. P. 807491, 877446, 877448, 882958, 887220, 887266, 898133, 898390.

*Birkeland-Eyde, Norsk Hydro-Elektrisk Kvalstofaktieselskab* (z. T. mit *Petersson, Halvorsen*), N. P. 12879, 12961, 12989, 13240, 13280/81; 13415, 13507, 13705, 13738, 13753, 17302, 17352, 17839; E. P. 20003/1904, 156800; F. P. 335692, 545610, 550512; Schwz. P. 29711, 102978; A. P. 772862, 775123, 1481907, 1517727; DRP. 170585, 179825, 179882, 185897, 188231, 214445, 295766, 298697, 310859, 321772, 371350, 384105, 400241, 424727; Schwed. P. 56937; Kan. P. 265548; N. P. 44180.

*Moscicki*, DRP. 198240, 209959, 236882, 249551, 252271, 265834; F. P. 380614, Schwz. P. 38044.

*Schönherr-Hessberger, BASF*, DRP. 168601, 201279, 204997, 212051, 212501, (219494), 227012—013, 229292, 238367—68, 255732, 265413, 335910; Oe. P. 27789—90; F. P. 348791, 357538; E. P. 26602/1904.

*Nitrum AG., Elektrochemische Werke G. m. b. H., Siebert, Rothe*, DRP. 206948, 231546, 259815, 266117, 268410, 316349, 374225, 376286, 388718, 394498; Schwz. P. 89232, 100938, 101166; A. P. 1462987; Kan. P. 240099.

*Wielgolaski*, DRP. 258052, 270758, 272853, 304479; N. P. 20328.

Nach Stilllegung des Werkes Patsch bei Innsbruck und der sonstigen Betriebe dieser Art beschränkt sich die Anwendung des *Pauling*-Verfahrens (Elektroden in Form von Hörnerblitzableitern, zwischen denen die eingeblasene Luft die elektrische Flamme in die Höhe treibt) heute im wesentlichen auf die Anlage La Roche-de-Rame der *Azote Français* (1929: 250 Jahrestonnen N)<sup>6</sup>. *Schönherr-Hessberger*-Öfen (fadenförmige Licht-

<sup>1</sup> A. a. O. S. 146, 147, 150.

<sup>2</sup> *Pauling*, a. a. O. S. 62.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, Berlin 1922, S. 1246 ff.

<sup>5</sup> Elektrische Luftverbrennung, Halle a. S. 1929, S. 61 ff.

<sup>6</sup> Vgl. Abschnitt II 5.

bögen von großer Länge, um welche die Luft spiralförmig herumgeführt wird) sind industriell nicht mehr im Gange. Nach *Krauch* (*Petroleum* **25**, 699—706) haben wir schon im Abschnitt II 2d erwähnt, daß sich die Öfen besonders gut zur Herstellung von Acetylen aus Methan und Wasserstoff eignen (elektr. Wirkungsgrad 35 bis 40 Proz.). Die nach *Moscicki* (hohle Zentralelektrode mit scheibenförmiger Gegenelektrode in Kurzschlußnähe und kegelartigem Gasschutzmantel) arbeitende Schweizer Fabrik Chippis kam bereits 1922 außer Betrieb, und Jaworzno (Polen) ist auf HCN-Erzeugung umgestellt worden. Öfen des Systems *Siebert* (Flammenball in zylindrischen Apparaten mit tangentialer Luftzuführung und Ableitung der Gase durch „technische Capillaren“) finden sich in Rhina (1929: 817 t N); die Anlagen Zschornowitz und Bodio sind nach schweren Explosionen<sup>1</sup> (1917 und 1921) in den Tiefkühlrichtungen nicht wieder aufgebaut worden. In letzteren wurden die auf etwa +40° vorgekühlten Ofenabgase bei -70° ausgefroren (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); die Kältemaschinen benutzten Äthan als Arbeitsgas; als Kälte-träger dienten flüssige Kohlenwasserstoffe. In La Grande, Wash., verwandte<sup>2</sup> die *American Nitrogen Products Comp.* Öfen von *Wielgolaski* (modifizierte *Schönherr*-Type in horizontaler Ausführung von etwa 12 m Länge mit 6 bis 9 m langen Lichtbögen), um monatlich rd. 200 t Natriumnitrit<sup>3</sup> herzustellen; die Fabrik wurde nach dem Brandunglück vom Mai 1927 nicht wieder errichtet. Die Ausführungen im Abschnitt II 4 zeigen, daß der *Norsk Hydro* nach Fertigstellung aller ammoniaksynthetischer Anlagen die unbestrittene Führung auf dem Gebiete der Lichtbogenverfahren (*Birkeland-Eyde*) verblieben ist, als deren einziger Großrepräsentant sie von jeher gegolten hat. Auf die Wasserelektrolyse, welche die (kleine) *NEC* und die *Haber-Bosch*-Anlage mit Wasser versorgt, entfallen gegenwärtig im Jahresmittel ungefähr 130000<sup>4</sup> bis 145000<sup>5</sup> kW; etwa die gleiche Kraftmenge dient zur Speisung der noch in Betrieb belassenen Lichtbogenöfen (= rd. 15000 Jahrestonnen N). Es ist besonders erfreulich, daß die Tradition dieses für die Geschichte der Stickstoffindustrie so bedeutsamen Werkes auf solche Weise fortgesetzt wird. Ich (*Waeser*) erinnere mich dabei gern an die fortreißende Beredsamkeit, mit der mein Lehrer *O. N. Witt*, an seinen Vortrag<sup>6</sup> vom 25. Nov. 1905 anknüpfend, in seinen Vorlesungen auf die damals noch ganz junge Notoddener Anlage und ihr Arbeitsverfahren einging. Aus gutem Grund widmet *Haber*<sup>7</sup> der 25. Wiederkehr des Tages, an dem sich *Chr. Birkeland* und *Sam. Eyde* zu gemeinsamer Tätigkeit verbanden (es war der 13. Febr. 1903), rückblickende Gedenkworte. Die Jetztzeit neigt aus an sich verständlichen Ursachen dazu, die Arbeit zu unterschätzen, die zwischen 1903 und dem 2. Mai 1905 (Betriebsbeginn Notodden) geleistet werden mußte, um aus den Versuchsmodellen fabrikanerisch verwendbare Großöfen zu schaffen und die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der technischen Verarbeitung der großen Mengen dünner nitroser Gase auf Salpetersäure bzw. Kalksalpeter entgegenstellten. Die Entwicklung des *Birkeland-Eyde*-Verfahrens der *Norsk Hydro*, das durch elektromagnetisch zu Flammenscheiben („elektrische Sonne“) ausgezogene Lichtbögen charakterisiert wird, ist in letzter Zeit namentlich von *Aubert*<sup>8</sup> und von *Sebelien*<sup>9</sup> geschildert worden. Im Mai 1905 verfügte die *Norsk Hydro* über 3 solcher Öfen, deren Zahl sich 1908 auf 39 vergrößerte (teils 1000, teils 3000 kW), die noch 1930 in Betrieb waren. Bemerkenswerterweise liefern die großen Einheiten je kW-Jahr etwa 1 Proz. weniger Salpetersäure als die kleinen. Die Kondensation erfolgt

<sup>1</sup> *Raschig*, *Z. angew. Chem.* 1922, S. 117; *Schaarschmidt*, ebenda 1923, S. 533, 565; 1924, S. 933; 1925, S. 537; *Berl.*, ebenda 1923, S. 87; 1924, S. 164.

<sup>2</sup> *Westby*, *Ind. Engin. Chem.* 1930, S. 1099—1103.

<sup>3</sup> Vgl. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **48**; *Chem. metallurg. Engin.* **32**, 803.

<sup>4</sup> *News Edit.* von *Ind. Engin. Chem.* 1930, Nr. 23, S. 7.

<sup>5</sup> Privatmitteilung.

<sup>6</sup> *Chem. Ind.* 1905, S. 699ff.

<sup>7</sup> *Chem.-Ztg.* 1928, S. 121.

<sup>8</sup> *Chem. metallurg. Engin.* 1929, S. 481ff.; vgl. Abschnitt II 4 und Fig. 16/17.

<sup>9</sup> In *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II, Berlin 1931, S. 489—502; vgl. Abschnitt III 7.

in achteckigen Granittürmen von 23 m Höhe und 7 m Durchmesser (Restgase in Eisentürmen mit Sodalösung); an die Stelle der ursprünglichen Quarzfällung ist eine solche aus Formkörpern getreten, die aus glasierter Schamotte bestehen. Die zunächst nur 30 Proz. Turmsäure wurde anfangs fast ausschließlich auf Norgesalpeter verarbeitet. Die beim Lösen von Kalkstein in  $\text{HNO}_3$  entwickelte  $\text{CO}_2$  entweicht größtenteils auch heute noch ungenutzt. Da sich das Salz  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit 11,8 Proz. N als zu hygroskopisch erwies, hat man von Anfang an versucht, Abhilfe zu schaffen. Der durch Zusatz von überschüssigem gebranntem Kalk entstehende basische Kalksalpeter (N. P. 13770) war jedoch schlecht streubar und ist von der *Norsk Hydro* niemals fabriziert worden. *Halvorsen* und *Schloesing* (jun.) wollten aus  $\text{CaO}$  und  $\text{NO}_2$  direkt „*Schloesing*“-Salpeter mit 14 Proz. N neben 8 bis 10 Proz. freiem Kalk erzielen, ohne damit im Großen Erfolg zu haben. *Collett* (N. P. 16206) hat Zugabe äquivalenter Mengen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vorgeschlagen; sein Sulfatnitrat hat jedoch keinen Eingang in die Praxis finden können. Der übliche Norgesalpeter mit etwa 13 Proz. N entspricht annähernd der Formel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Man gewinnt ihn entweder durch Eindampfen der soweit neutralisierten Laugen (Sp.  $145^\circ$ ), daß das Salz in seinem Krystallwasser schmilzt und die Lösung fest wird (Dünnschicht-Trockner mit Schabern; Absieben; Korngröße nicht unter 0,25 mm), oder durch Verdüsen der Lösung in Spritzkammern von etwa 24,4 m Höhe und 20 m Durchmesser (Korngröße 1,5 mm). Die Verpackung erfolgt nicht mehr in Holzfässern, sondern in imprägnierten, cellulosegefütterten Jutesäcken. Durch Zusatz von Ammonnitrat wird neuerdings auch Kalksalpeter *IG* mit 15,5 Proz. N erhalten; daneben wird heute u. a. Kalkammonsalpeter (20,5 Proz. N), Nitrammonkalk (15,5 Proz. N), Natriumnitrat, Natriumnitrit, Ammoniumnitrat, konz. und verdünnte Salpetersäure, Ammoniak sowie Mischdünger hergestellt. Die Norgesalpeterproduktion ist von 410 t 1904/05 auf 189 964 t 1924/25 (141 654 t 1928/29) gestiegen; der Preis je kg N betrug 1909 ab Lager (für norwegischen Inlandsabsatz) 1,6 und 1930: 1,13 norweg. Kr. Einschließlich der Dampfzentralen werden von den verschiedenen Kraftwerken der *Norsk Hydro*, über die *Sebelien* einen guten Überblick gibt, 487 100 PS erzeugt<sup>1</sup>; nach Ausbau der Wasserfälle im Westen (Tyin) stehen insgesamt 612 100 PS zur Verfügung. Ganz zuverlässige Veröffentlichungen über die Preisberechnung der kWh gibt es nicht, doch läßt sich mit *Krauch*<sup>2</sup>, *Hess*<sup>3</sup>, *Pauling*<sup>4</sup> und *Pollitt*<sup>5</sup> annehmen, daß sie alles in allem etwa 0,5 Rpf. kosten dürfte.

Die Ofenpatente von *Andriessens* (z. T. mit *Scheidemandel* und der *Ges. f. Chem. Ind. in Basel*, DRP. 284341, 285 111, 296395, 406200) sind bereits bei Besprechung der *CIBA*-Blausäuresynthese im Abschnitt III 5 erwähnt worden. — Bezüglich Bildung von Stickoxyden beim Elektrostickstoffverfahren (*Tern*) und im elektrischen Feld (*Woisin*) sei u. a. auf F. P. 650684 sowie auf die Spezialveröffentlichungen in *Chem.-Ztg.* 1929, S. 833, *Chem. Fabrik* 1929, S. 461, oder in *Brennstoff-Chem.* 1931, S. 293, bzw. auf *Woisin*, Die Vorgänge bei der Darstellung von Schwefelsäure in mechanischen Mischapparaten und im elektrostatischen Feld<sup>6</sup> (Borna-Leipzig 1928), verwiesen<sup>7</sup>. — Von sonstigen Patenten (1) und allgemeinen Veröffentlichungen (2) seien genannt:

- (1) DRP. 298 846, 304 372, 330 079, 331 040, 331 591, 383 320, 388 415, 422 236, 440 657, 443 338, 446 408, 452 439, 454 694, 457 367;  
 F. P. 518 737, 524 121 (Zusatz 23 637), 524 636, 538 155, 542 340, 548 057, 562 390, 566 707, 571 693, 601 740, 610 250, 626 794, 630 207, 679 760, 688 602, 695 016, 712 553;  
 A. P. 1368 019, 1370 295, 1371 789, 1372 541, 1388 112, 1429 013, 1437 569, 1446 546, 1453 435, 1458 525, 1475 995, 1498 393, 1586 823, 1702 950, 1726 547;

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

<sup>2</sup> *Stahl u. Eisen* 1927, Nr. 27.

<sup>3</sup> *Chem. Ind.* 1929, S. 1 ff.

<sup>4</sup> *Elekt. Luftverbrennung*, S. 154.

<sup>5</sup> Vortrag Weltkraftkonferenz, Berlin 1930.

<sup>6</sup> S. 90.

<sup>7</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1796 ff.



Oe. P. 82198; Kan. P. 253518; Russ. P. 6690; Holl. P. 7210;  
E. P. 164050, 165604, 194293, 196269, 196697, 206671, 241413, 246979, 269046,  
283232;

Schwz. P. 86740, 88379, 88906, 90181, 90692, 128002, 135736, 141011;

N. P. 38778, 41983.

- (2) Chem. metallurg. Engin. **22**, 299; **32**, 321; **36**, 481 — Chem. Trade J. **68**, 170; **70**, 35 — Trans. Amer. electrochem. Soc. **34**, 221; **44**, 71; **48** — Ind. Engin. Chem. **15**, 1173; **22**, 1099 — J. Chim. physique **21**, 25, 45; **23**, 609, 788, 848 — Ann. Chim. appl. **14**, 368 — Z. physik. Chem. **114**, 23 — J. physic. Chem. **30**, 595; **31**, 1539; **32**, 463 — Helv. chim. Acta **9**, 634 — Chem.-Ztg. **51**, 93 — Bull. Soc. chim. Belge **37**, 169; **40**, 295, 371 — Metallbörse **18**, 1799 — J. Amer. chem. Soc. **52**, 156 — Arch. Sci. phys. nat. [5] **11**, Suppl., 137 — Proc. Roy. Soc., Lond., Serie A, **127**, 511 — Nature **128**, 493 — C. r. Acad. Sci. **192**, 1555.

*Pauling*<sup>1</sup> hat einige Kalkulationen mitgeteilt, denen er jedoch nicht die mittlere Ausbeute von 60 g HNO<sub>3</sub>/1kWh [75,2 kWh = 1 kg N], sondern 90 g HNO<sub>3</sub>/1 kWh [50 kWh = 1 kg N] als Optimalwert zugrunde legt. In die Betriebskosten hat er u. a. öffentliche Abgaben, Steuern, Soziallasten, Verlade- bzw. Verkaufsspesen und anteilige Frachten nicht eingesetzt. Da er ferner recht niedrige Löhne annimmt, sind seine Aufstellungen ein schlagender Beweis dafür, daß die Lichtbogenverfahren unter Durchschnittsverhältnissen notwendigerweise unrentabel sein müssen:

A. Anlage- und Betriebskosten für eine Salpetersäurefabrik (1929).

50000 kW = 438000000 kWh/Jahr = 39400 t HNO<sub>3</sub> von 97 bis 99 Proz.

I. Anlagekosten Rm. 150,—/kW, und zwar im einzelnen:

1. Öfen und elektr. Ausrüstung . . . . .	Rm. 825000,—
2. Hilfsmaschinen, Luft-, Gas-, Dampf- und Wasserleitungen . . . . .	„ 1575000,—
3. Absorption, Magazinierung . . . . .	„ 1500000,—
4. Projekt, Bauleitung, Verpackung, Fracht, Montage . . . . .	„ 2250000,—
5. Hochkonzentrierung der Salpetersäure . . . . .	„ 900000,—
6. Gebäude . . . . .	„ 450000,—
	<hr/>
Anlagekosten	Rm. 7500000,—

II. Betriebskosten (1929):

1. Elektrische Energie 438 Mill. kWh zu 1 Pfg.	Rm. 4380000,—
2. Löhne für 200 Mann je Rm. 2000,— . . . . .	„ 400000,—
3. Gehälter und Bürospesen . . . . .	„ 120000,—
4. Betriebskleinmaterial . . . . .	„ 110000,—
5. Reparaturmaterial . . . . .	„ 165000,—
6. Abschreibungen 7 Proz. von Rm. 7500000,— . . . . .	„ 525000,—
7. Zinsen 6 Proz. von Rm. 7500000,— . . . . .	„ 450000,—
	<hr/>
	Rm. 6150000,—
Abrundung	„ 350000,—
	<hr/>
Betriebskosten	Rm. 6500000,—

III. Gestehungspreis Rm. 165,—/1 t oder Rm. 0,744/1 kg N.

B. Anlage- und Betriebskosten für eine Kalksalpeterfabrik.

50000 kW = 438000000 kWh/Jahr = 72000 t Kalksalpeter mit 8760 t N = etwa 12 Proz.

I. Anlagekosten wie bei A, da die Hochkonzentrierung hier durch die Kalksalpeterapparaturen ersetzt ist.

<sup>1</sup> Elektrische Luftverbrennung, Halle a. S. 1929, S. 153.

II. Betriebskosten, Posten 1 bis 7 von A . . . . .	Rm. 6150000,—, dazu
8. 30000 t Kalkstein (ungebrannt) . . . . .	„ 300000,—
9. 2000 t gebrannten Kalk . . . . .	„ 50000,—
10. Verpackung . . . . .	„ 400000,—
11. Zur Abrundung . . . . .	„ 100000,—
	<hr/>
	Betriebskosten Rm. 7000000,—

III. Gestehungspreis Rm. 98,—/t oder Rm. 0,80/1 kg N.

Für 0,6 Rpf./1 kWh ergeben sich nach *Pauling* Rm. 0,55 je kg N in Form von hochkonzentrierter Salpetersäure oder Rm. 0,61 je kg N als Kalksalpeter; bei erhöhten Ausbeuten, aber gleichem Energiepreis gelangt *Pauling* zu nachstehenden Selbstkosten für 1 kg N:

	120 g HNO <sub>3</sub> /1 kWh	150 g HNO <sub>3</sub> /1 kWh
als 97 bis 99proz. Salpetersäure . . . . .	Rm. 0,41	Rm. 0,33
als Kalksalpeter mit etwa 12 Proz. N . . . . .	„ 0,45	„ 0,35

Es muß jedoch demgegenüber betont werden, daß die *Norsk Hydro* nach *Sebelien*<sup>1</sup> nur mit einem mittleren Ausbringen von 110 kg N je kW-Jahr (d. s. bei 8400 Betriebsrunden 76,36 kWh je kg N oder rd. 59 g HNO<sub>3</sub> auf 1 kWh) rechnet, während sie für die Ammoniak-synthese vergleichsweise 445 kg N je kW-Jahr oder 18,87 kWh je kg N<sup>2</sup> veranschlagt. Zweifels-ohne bestehen die *Paulingschen*<sup>3</sup> Ausführungen über die Entwicklungsmöglichkeiten der Licht-bogenverfahren an sich zu recht. Ich (*Waeser*) glaube jedoch nicht, daß es letzteren im all-gemeinen gelingen wird, den wirtschaftlichen Vorsprung der ammoniaksynthetischen Prozesse einzuholen, so daß sich ihre Anwendung auf die Ausnutzung sehr billiger und sehr schlecht verwertbarer Energiequellen (Wasserkräfte, Spitzenausgleich) beschränken dürfte (*Caro, Ernst, Pollitt*).

Wir verdanken namentlich *Häusser* ausführliche Studien über die praktische Seite der Stickoxydbildung in Explosionsflammen. Eine Versuchsfabrik dieses Systems hat jahrelang im Anschluß an die Kokerei der Zeche *de Wendel* bei Hamm i. W. (*Stickstoff-werk Herringen AG.*) gearbeitet (anfangs 5000, später 7000 cbm Koksofengas von 3800 bis 4000 kcal unt. Heizwert in 24 Stunden). Das vorgereinigte Gas wurde vom Gaskompressor im Gaskessel bis 5,5 oder 6 kg/qcm verdichtet. Unter dem gleichen Druck stand die auf 300° vorgewärmte Verbrennungsluft. Die Explosion erfolgte in Bomben von 100 bzw. 300 l Inhalt durch elektrische Zündung (44 bis 45 Zündungen je Minute; Auspuff etwa 0,15 Sekunden nach jeder Explosion; Explosionsdruck 22 bis 25 at). Die Absorption erfolgte in üblicher Weise in Rieseltürmen, doch verweist *Häusser* bemerkenswerterweise bereits 1921<sup>4</sup> auf gewisse Vorteile der Druckabsorption. Das Kurvenbild 95 zeigt ein Explosionsdiagramm, in welchem *a* die Zündung und *b* den Beginn des Auspuffs bedeutet. Wegen aller weiteren Einzelheiten sei u. a. auf die Veröffentlichungen in Glückauf 1912, S. 289; Z. VDI 1912, S. 1157; Mitt. Forsch.-Arb. 1913, Heft 133; J. Soc. chem. Ind. **41**, R. 253; Ind. Engin. Chem. **13**, 1154; Engineering **112**, 230; Proc. Roy. Soc., Lond., Serie A, **100**, 67; **103**, 205; **105**, 406; Nature **112**, 364; J. Soc. chem. Ind. **42**, 750, und DRP. 216518, 218813, 232569 bzw. E. P. 12401/1906, 13989/1907 verwiesen. Einige

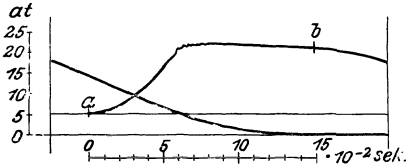


Fig. 95. Explosionsdiagramm nach *Häusser*.

<sup>1</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 500.

<sup>2</sup> *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515, rechnet mit 15 kWh/1 kg NH<sub>3</sub>.

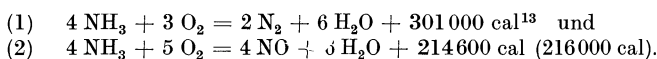
<sup>3</sup> Elektrische Luftverbrennung, S. 157ff.

<sup>4</sup> Stahl u. Eisen 1921, Nr. 28, 29.

Betriebsresultate sind hierunter zusammengestellt<sup>1</sup>: 16 bis 18,5 g HNO<sub>3</sub> je cbm Bombengas bei 20° oder 0,6 bis 0,7 Vol.-Proz. NO; Verhältnis von Koksofengas zu Abgas 1 : 6 bis 1 : 5,8; HNO<sub>3</sub>-Ausbeute je cbm Koksofengas von 4000 kcal unterem Heizwert 96 bis 107 g; Verkauf je cbm dieses Gases Salpetersäure entsprechend 52 bis 54 g HNO<sub>3</sub> und Nitrit entsprechend 5 bis 7 g NaNO<sub>2</sub>. Unter ausdrücklicher Bezugnahme auf die in der 1. Aufl. vorl. Werkes bereits mitgeteilten Patente weiterer Erfinder<sup>2</sup> sei hier lediglich erwähnt, daß man in der Technik eine Zeitlang die Frage der NO-Bildung in Tauchflammen<sup>3</sup>, in Kraftmaschinen<sup>4</sup> und in besonderen Flammöfen<sup>5</sup> eifrig diskutiert hat, ohne daß es bisher einem dieser Verfahren gelungen wäre, sich praktisch durchzusetzen.

### c) Die Ammoniakverbrennung.

Abgesehen von den Erörterungen, welche *Hackspill*<sup>6</sup>, *Pascal*<sup>7</sup>, *Maugé*<sup>8</sup>, *Aita-Molinari*<sup>9</sup> und *Hilditch*<sup>10</sup> der Theorie der Ammoniakoxydation gewidmet haben, liegen im Schrifttum weitere zahlreiche Beiträge dieser Art vor<sup>11</sup>, von denen wir einige bereits für die 1. Aufl. vorl. Werkes<sup>12</sup> benutzen konnten. Von maßgebender Bedeutung sind folgende Reaktionen:



Die hier unerwünschte Umsetzung (1) findet bei der gewöhnlichen Verbrennung von Ammoniak und höherer Temperatur statt, während Gleichung (2) den Normalverlauf der gemäßigten katalytischen Oxydation darstellt. Es ist bekannt, daß die Verbren-

<sup>1</sup> Vgl. 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 481ff.; *Waeser* in *Muspratt-Neumann*, Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige, Braunschweig 1927, S. 904.

<sup>2</sup> Vgl. ferner: DRP. 369044, 434984, 475882; A. P. 1429035, 1466604, 1652781; E. P. 205288, 225263, 330273; Schwed. P. 54018; Schwz. P. 91552; Oe. P. 93923; Holl. P. 7371; N. P. 44444 [*Norsk Hydro*].

<sup>3</sup> DRP. (300558, 368809/11, 385371), 321030, 372407, 377522, 431255, 461636, 491223; *Brunler*, Chem. J. Soc. chem. Ind. **44**, 187; Chem. Trade J. **76**, 10; Chem. Age, Lond. **14**, 29; Ind. Chemist chem. Manufacturer **3**, 215; E. P. 296121, 306705; F. P. 622266, 669660; vgl. auch Kalksalpeter, Abschnitt III 7, und *Schwarzenauer*, DRP. 514393, F. P. 622266, Abschnitt III 2.

<sup>4</sup> DRP. 303255, 305124, 305130, 306451, 309154, 321981, 338940, 340725, 440622; Oe. P. 88574, 88722; E. P. 196357.

<sup>5</sup> *Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen (Keltling)*, DRP. 314948, 324264, 325635, 325800, 326228, 329846/47, 331488.

<sup>6</sup> L'Azote, Paris 1922, S. 188ff.

<sup>7</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 120ff. (2. Aufl., Paris 1930).

<sup>8</sup> Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929, S. 390ff.

<sup>9</sup> Gli acidi inorganici, Mailand 1928, S. 379ff.

<sup>10</sup> Catalytic Processes in applied chemistry, New York 1929, S. 120ff. (deutsch von *Naujoks*, Leipzig 1932).

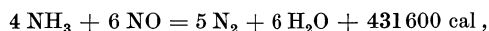
<sup>11</sup> Gazz. Chim. Ital. **46** II, 137; **50** II, 81; Ann. Inst. Pasteur **35**, 575; J. Amer. chem. Soc. **43**, 1973, 2034; **53**, 2071; Roczniki Chem. **2**, 145, 158; **6**, 824; **7**, 369; Z. physik. chem. Unterr. **36**, 261; Z. angew. Chem. **37**, 373; **40**, 166; **41**, 205, 207, 262; Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **263**, 112; Z. anorg. allg. Chem. **136**, 149; **148**, 279; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 458; **60**, 536, 2005; Z. Physik **36**, 36; J. phys. Chem. **30**, 1297; Ukrain. chem. J. (russ.) **4**, 123, 129; **5**, Techn. Teil, S. 1; Z. Elektrochem. **36**, 754; J. chem. Ind. (russ.) **7**, 324; J. Soc. chem. Ind. **50**, T 128; *Raschig*, Schwefel- und Stickstoffstudien, Berlin 1924; Ind. Engin. Chem. 1931, S. 860.

<sup>12</sup> A. a. O. S. 484ff.

<sup>13</sup> Diese Reaktion und die Verbrennung des beim Zerfall von NH<sub>3</sub> auftretenden Wasserstoffs bewirken das „Singen“ der Elemente, das dem Kundigen sofort schlechten Umsatz verrät.

nung (1) zu Explosionen Veranlassung geben kann. *H. Heinr. Franck* und *Döring*<sup>1</sup> haben nicht nur einen vollständigen Überblick über die Literatur veröffentlicht, welche sich mit der Frage der Explosionsfähigkeit von Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen beschäftigt, sondern haben auch experimentell gezeigt, daß die Explosionsgrenze bei Atmosphärendruck für Ammoniak-Luft bei 15,5 Proz. bzw. für Ammoniak-Sauerstoff bei 13,5 Proz. NH<sub>3</sub> liegt, und daß sie auf 10 Proz. NH<sub>3</sub> sinkt, sobald der Druck des Gemisches 20 at beträgt.

Während für die Praxis der katalytischen Ammoniakoxydation nach Gleichung (2) die Verbrennung (1) keine erhebliche Rolle spielt, macht sich der Elementarzerfall von Stickoxyd und namentlich von Ammoniak bei steigender Temperatur bzw. umgekehrt die an Platin oberhalb 500° meßbare Reaktion



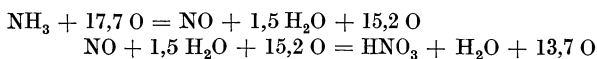
die nebenher auch zu kleinen Mengen N<sub>2</sub>O führen kann<sup>2</sup>, bei sinkender Temperatur mehr und mehr geltend, bis sie ab etwa +500° C vorherrscht<sup>3</sup>. Für die katalytische Oxydation mit reinem Sauerstoff nach (2) berechnet sich eine theoretische Umsetzungstemperatur von etwa +2850° C, bei der, wenn man nicht besondere Vorkehrungen trifft, in allererster Linie Stickstoff und Wasserdampf als Reaktionsprodukte auftreten würden. Es gilt also, den Oxydationsverlauf zu mildern. Prinzipiell gibt es zwei Wege, die zum Ziele führen: Kühlung des Katalysatorraums und Verdünnung des Gasgemisches durch inerte Gase, die als Ballast wirken. Die Tatsache, daß man auch ohne Kühlung des Verbrennungselementes bei Verwendung von Luft gute Stickoxydausbeuten erhalten kann, hat zur Folge gehabt, daß man sich mit der Frage der Abführung der Reaktionswärme nach außen um so weniger beschäftigte, als man dann die Konstruktion der Elemente unnötig hätte komplizieren müssen. Erst nachdem der Stickstoffindustrie immer größere Mengen Abfallsauerstoff (Wasserelektrolyse, Luftverflüssigung) zur Verfügung standen und man sich dem Problem zuwandte, konzentrierte Turmsäuren zu gewinnen, bemühte man sich eifriger darum, Lösungen zu finden, welche gestatten, Ammoniak mit Sauerstoff gefahrlos und mit guten Ausbeuten zu verbrennen. In der Patentliteratur ist eine Reihe von Wegen dieser Art beschrieben (*Cederberg, Liljenroth* usw.), aber die eigentlichen Großanlagen arbeiten, soweit bekannt ist, in der bisherigen Weise mit gewöhnlichen Elementen und Luft, denen höchstens einige Procente Sauerstoff zugesetzt werden. *Yee*<sup>3</sup> hat in *Ind. Engin. Chem.* 1929, S. 1024ff., einen Konverter beschrieben, der so konstruiert ist, daß er z. B. Sauerstoff-Ammoniak-Mischungen (7 O<sub>2</sub> : 4 NH<sub>3</sub>) über Platingaze mit 94,1 Proz. bzw. über Platin-Rhodium-Gaze mit 94,5 Proz. Umsatz gefahrlos verarbeiten kann. Ich (*Waeser*) selbst habe Versuche mit einem Element der Röhrentype und Außenkühlung durch Wasser angestellt, die zwar gut verliefen, bei denen sich jedoch die Explosionsgefahr nicht sicher ausschließen ließ. Ich bin daher dazu übergegangen, mit außerordentlich viel größeren Sauerstoffüberschüssen zu arbeiten, d. h. ich verdünne (s. unten) das eigentliche Oxydationsgemisch mit Sauerstoff. Gleichung (2) läßt erkennen, daß das Ausgangsgas hier rd. 44 Vol.-Proz. NH<sub>3</sub> enthält; nach der Vorschrift von *Yee* ergeben sich ungefähr 36 Vol.-Proz.; ich bleibe dagegen mit etwa 10 Vol.-Proz. NH<sub>3</sub> (entsprechend 1 NH<sub>3</sub> : 17,7 O) weit unter der von *Franck* und *Döring* (s. oben) zu 13,5 Proz. ermittelten Explosionsgrenze, schrecke die Gase (Temp. jedoch oberhalb des Säuretaupunktes) in geräumigen, nicht berieselten V2A-Kühlern ab, in welche V2A-Gitter<sup>4</sup> so eingebaut sind, daß Wärmeabfluß sowie Gasdurchwirbelung stark begünstigt werden, und kondensiere in einem kleinen, gut gekühlten, mit stückigem Silicagel gefüllten Absorber, der mit den Kühlerabläufen früherer Operationen beschickt werden kann:

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. 1931, S. 273; s. auch *Banik*, Chem. Zbl. 1931 I, S. 2244.

<sup>2</sup> Vgl. *IG*, DRP. 498808, 503200.

<sup>3</sup> *Taylor*, Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1250; *Yee*, A. P. 1 821956.

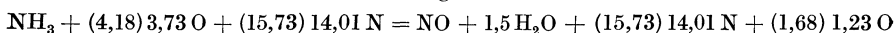
<sup>4</sup> Auf diesen liegt stückige Aktivkieselsäure, die auch imprägniert sein kann.



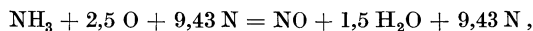
Bei 100 Proz. Ausbeute, theoretisch: Säure mit 77,8 Proz.  $\text{HNO}_3$   
 [44,8° Bé,  $D_4^{15} = 1,452$ ]; für Luft statt Sauerstoff vgl. Abschnitt III 6 d.

Die Ausbeute an Starksäure entspricht den Erwartungen; sie erreicht nahezu 100 Proz.; die Reaktionstemperatur, die sich zu rd. + 830° C errechnet, kann ohne Störungen annähernd aufrechterhalten werden. Die nicht ausgenutzten Sauerstoffrestgase kehren in den Kreislauf zurück. Ich darf bei dieser Gelegenheit erwähnen, daß die Oxydation von NO zu  $\text{NO}_2$ , deren Durchführung vor der Kondensation nötig ist, durch Katalysatoren wie Rhodiumasbest, Aktivkieselsäure, Rhodium oder Platin auf  $\text{SiO}_2$  bzw. Schamotte (s. unten) bereits bei Temperaturen zwischen 100 und 150° dann merkbar beschleunigt wird, wenn nur NO und  $\text{O}_2$  vorliegen. Man kann also unter diesen Verhältnissen erheblich an Oxydationsraum sparen.

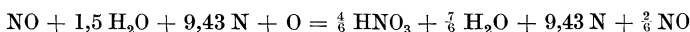
Das technisch gebräuchlichste Ausgangsgemisch enthält etwa (9) 10 Vol.-Proz.  $\text{NH}_3$  und 90 Vol.-Proz. Luft; der Sauerstoff ist in ihm durch so große Mengen Stickstoff verdünnt, daß die nach der schematischen Gleichung



ermittelte theoretische Umsetzungstemperatur bei 100proz. Ausbeute nur + (680) 760° C beträgt<sup>1</sup>. Will man zwecks Verkleinerung der Rohr- bzw. Apparaturdimensionen mit höheren Konzentrationen arbeiten und unter Ersparung von Zusatzsauerstoff doch zu stärkeren Säuren gelangen, dann halte ich (*Waeser*) nach meinen Versuchen (s. oben) auch folgenden Weg für gangbar. Man verbrennt ein etwa 14,2proz. Ammoniakluftgemisch, dessen Gehalt also noch unterhalb der Grenze der Explosivität bleibt, in üblicher Weise nach:



und setzt den Abgasen oberhalb des Taupunktes Sauerstoff (oder Luft bei gewöhnlichem oder höherem Druck) zu, so daß sich die Kondensation nach der Bruttoformel:



verwirklichen läßt. Die Verbrennungstemperatur berechnet sich zwar für Sauerstoff zu + 1050° C, doch kann man durch Erleichterung der Abstrahlung und richtige Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit unschwierig gute Ausbeuten erzielen. Die geschilderte Arbeitsweise gestattet auch die direkte Herstellung konzentrierterer Säure. Kühlt man nämlich das sauerstofffreie Gemisch ( $\text{NO} + 1,5 \text{ H}_2\text{O} + 9,43 \text{ N}$ ) zunächst bis unter den Taupunkt (ev. Unterdruck) ab, dann scheidet sich eine dünne NO-Lösung aus, weil 100 Volumina  $\text{H}_2\text{O}$  unter Normaldruck nur 7,2 Volumteile NO aufnehmen können. Das Abgas enthält schließlich nur NO und Stickstoff neben kleinen Mengen Wasserdampf. Nach Zufuhr von Sauerstoff oberhalb 100° —  $\text{NO} + 0,5 \text{ H}_2\text{O} + 9,43 \text{ N} + \text{O}$  (=  $\frac{1}{6} \text{HNO}_3 + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O} + 9,43 \text{ N} + \frac{2}{3} \text{NO}$ ; bei 100 Proz. Ausbeute Säure mit 93,3 Proz.  $\text{HNO}_3 = 48^\circ \text{ Bé} = 1,498$ ) — läßt sich durch systematische Berieselung mit kaltem Wasser bzw. kalter Säure ebenso leicht starke Salpetersäure wie bei entsprechender Verwendung von Lauge od. dgl. Nitrat bzw. Nitrit herstellen. Da  $\frac{1}{3}$  des Kühlerkondensats direkt zur Absorption benutzt werden kann, müssen  $\frac{2}{3}$  zwecks Gewinnung des gelösten NO-Restes für sich unter Erwärmen abgetrieben werden.

Es bestand noch bis vor wenigen Jahren eine erhebliche Unsicherheit in den Angaben über die optimalen Oxydationstemperaturen. Die katalytische Wirkung des Platins im Sinne der NO-Bildung ist bei 550° bereits recht deutlich und oberhalb 600 (bis 700°) derart stark, daß man ohne weiteres Umsätze von 95 bis 96 Proz. und mehr zu erzielen vermag. Wir finden deshalb in der älteren Literatur stets diese und die weitere Angabe, daß die Berührungszeit zwischen Platin und Gasgemisch etwa  $\frac{1}{100}$  Sekunde betragen soll. In dem Maße, wie man lernte, reineres Ammoniak oder engmaschigere Gewebe aus reinerem Platin<sup>2</sup> bzw. aus Platin-Rhodium bei tunlichst rascher Abführung der

<sup>1</sup> Taylor, Ind. Engin. Chem. 1919, S. 1121, berechnet + 723° C.

<sup>2</sup> Der Iridiumgehalt soll unter 1 Proz. bleiben.

Oxydationswärme zu verwenden, gelang es, durch Heraufsetzung der Strömungsgeschwindigkeit — die Berührungsdauer am Kontakt bleibt teilweise unter 0,001 Sekunde<sup>1</sup> — an zylindrischen Kontaktnetzen auch bei Temperaturen von 900 bis 1000°, ja sogar noch bei 1025° sehr gute Ergebnisse zu erzielen. Es wäre deshalb verfehlt, eine Arbeitstemperatur als die allein richtige hinzustellen. Im allgemeinen kann man sagen, daß sich für die in Europa hauptsächlich eingeführten Verbrennungselemente mit flachliegenden Platinnetzen auch heute noch Kontakttemperaturen von 600 bis 700° an Netzen Nr. 80 (1024 Maschen je qcm, Drahtstärke 0,06 mm) oder Nr. 150 (3600 Maschen je qcm, Drahtstärke 0,04 mm) empfehlen dürften, während für den amerikanischen Typ der Elemente mit zylindrisch gerollten Gazen bei kürzerer Berührungsdauer Kontakttemperaturen um 1000 bis 1025° C ohne Gefahr der Ausbeuteverminderung zulässig erscheinen. Wegen der dabei stärkeren Beanspruchung sind Netze Nr. 80 (1024 Maschen je qcm) aus Drähten von 0,076 mm Durchmesser vorzuziehen, so daß sich nach *Parsons*<sup>2</sup> für die gleiche Oberfläche ein um etwa 25 Proz. höheres Platingewicht ergibt; die Mehrkosten fallen nach Lage der Sache und namentlich bei den heutigen niedrigen Platinpreisen kalkulatorisch nicht ins Gewicht. Platin-Rhodium-Netze verlangen in allen Fällen Temperaturen von 900 bis 1000°.

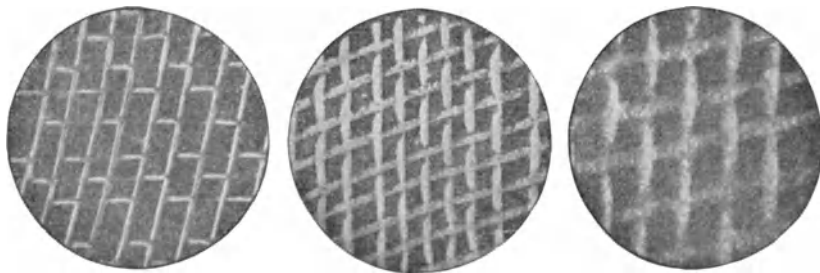


Fig. 96. Platingaze aus Ammoniakverbrennungselementen.

Solange man in erster Linie an die Verbrennung von Ammoniak aus Kalkstickstoff oder aus Gasen der Trockendestillation von Kohle dachte, spielte die Frage nach der Giftwirkung<sup>3</sup> mancher Gasverunreinigungen eine sehr wichtige Rolle. Wir sind darauf in der 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 498ff., näher eingegangen und wollen hier nur erwähnen, daß nach *Pascal*<sup>4</sup> der Umsatz durch 2 Proz.  $H_2S$  von 95,4 auf 73,1 Proz., durch 0,2 bis 0,4 Proz.  $C_2H_2$  von 94,1 auf 65,2 Proz. und durch 0,00002 Proz.  $PH_3$  von 93,8 auf 71,5 Proz. herabgedrückt wird; ähnlich schädlich sind freie Halogene, Siliciumwasserstoff, Arsenwasserstoff, HF,  $H_2SiF_6$ ,  $SO_2$ , Selenverbindungen u. dgl. Auch Eisenoxyd, Staub, Fette, Öle, Teerdämpfe usw., die nicht nur durch das Ammoniak, sondern auch durch die Oxydationsluft eingeschleppt werden können, sind fernzuhalten. Auf die Verwendung keramischer Porolith-Filter (*Filterwerk Meißen*) sei verwiesen. Bei Verarbeitung von Nebenprodukt-Ammoniakwasser empfehlen *Perley* und *White*<sup>5</sup> Waschung mit einer Lösung von  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ , die sämtliche flüchtige Schwefelverbindungen zurückhält. Das aus  $N_2$  und  $H_2$  gewonnene  $NH_3$  ist an sich stets frei von Katalysatorgiften. Neue Platingazen müssen durch Waschen mit Leichtbenzin oder Äther entfettet werden; eine weitere Vorbehandlung mit Salpetersäure und wenig Salzsäure kann nach meinen (*Waeser*) Erfahrungen empfehlenswert sein. Durch die Benutzung als Katalysator rauht sich der zunächst glatte Platinfaden rasch auf, indem zugleich seine katalytische Aktivität ein Maximum erreicht. Mikrophotographien solcher

<sup>1</sup> *Perley* u. *Varrell*, Ind. Engin. Chem. 1929, S. 222—223: 0,00087 bis 0,00019 Sekunden.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 790.

<sup>3</sup> Vgl. *Yee* u. *Emmett*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1090.

<sup>4</sup> *Synthèses et Catalyses Industr.*, Paris 1925, S. 127ff. (2. Aufl. Paris 1930).

<sup>5</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 564.

Platingazen sind u. a. von *Yee*<sup>1</sup> und von *Pierron*<sup>2</sup> veröffentlicht worden (Fig. 96: links = neues Netz, Mitte und rechts = Netz nach 546 Stunden Gebrauch).

In der Literatur werden zahlreiche weitere Katalysatoren vorgeschlagen<sup>3</sup>, von denen jedoch keiner die Bedeutung des Platins erreicht hat. Wir finden<sup>4</sup> namentlich Mangansuperoxyd, Manganate, Chromate, Kobaltoxyd mit Zusätzen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  usw., Oxyde der seltenen Erden, Schwermetallcyanamide, Zinndioxyd usw. erwähnt. Nur mit zwei Nichtplatinkontakten wird jedoch in der Praxis wirklich gearbeitet, nämlich mit aktivierten Eisenoxyden (*IG*) und mit vanadinhaltigen Massen (*Selden Co.*), von denen letztere allerdings bisher für diesen Zweck nur versuchsweise Verwendung fanden. *Frankenburger* und *Dürr*<sup>4</sup> haben, an die alten Veröffentlichungen von *Milner* (1789), *Vauquelin*, *Seguin* und *Sylvestre* (1790), *Kuhlmann* (1838/39) sowie *Ostwald* (1903/06) anknüpfend, einen gedrängten Überblick über das einschlägige Schrifttum geboten<sup>5</sup>. Wegen der nahen Verwandtschaft, die naturgemäß zwischen den Katalysatoren der  $\text{SO}_2$ - und der  $\text{NH}_3$ -Oxydation besteht, möchte ich (*Waeser*) auch an dieser Stelle auf meine Zusammenstellungen im „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“, Bd. III (Braunschweig 1930), S. 1435—1552, verweisen, das ich nach *Lunge* bearbeitet habe, und auf meinen Bericht über die Schwefelsäureindustrie 1931/32 in Chem.-Ztg. 1932, S. 253ff., Bezug nehmen.

Das für die Arbeitsweise der *IG* maßgebende Verfahren ist von *Bosch*, *Mittasch* und *Beck* schon im April 1914 zum Patent angemeldet worden (DRP. 283824, A. P. 1 379387 usw.). Es sollen danach entweder 45 Tl. Eisennitrat mit 1 bis 2 Tl. Wismutnitrat gelöst, durch Ammoniak gefällt, getrocknet und geformt (NO-Ausbeute bei etwa 700° über 90 Proz.) oder reines Eisenpulver mit etwa 3 Proz. Wismutoxyd oxydierend verschmolzen und in üblicher Weise gekörnt werden. Die Masse wird in etwa bohngroßen Stücken mindestens 10 bis 15 cm hoch im Kontaktofen aufgeschichtet. *Pascal*<sup>6</sup> gibt an, daß der Katalysator<sup>7</sup> neben (30 Proz.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6 bis 8 Proz.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und 6 bis 8 Proz.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  auf porösen Trägern enthalten habe. Die Arbeitstemperatur<sup>8</sup> dürfte 600 bis 700° und die Berührungszeit zwischen Kontaktmasse und Gas 0,01 bis 0,03 Sekunden bei 94 bis 95 Proz. Ausbeute betragen. Recht interessant sind die Messungen von *Maxted*<sup>9</sup> welche die Aktivierung von Eisen durch Th, Ce, Bi, W, Cu, Pb, Sb, K, U, Ca, Zn und Mn betreffen. Der Zusatz von Wismut ist allen anderen überlegen; der Umsatz beträgt dann

Berührungsdauer in Sekunden	Umsatz in Proz.	Berührungsdauer in Sekunden	Umsatz in Proz.
0,06	78	0,012	93,4
0,02	90	0,01	94,6
0,015	92	0,0086	91,0

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 1026.

<sup>2</sup> Dix ans d'efforts scientifiques etc. 1914—1924, S. 364/65; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. I, Braunschweig 1930, S. 413.

<sup>3</sup> 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 502ff.

<sup>4</sup> *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. VI (1930), S. 441 (*Frankenburger*, *Dürr*); *Kausch*, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure, Halle a. S. 1931; vgl. das oben zitierte Werk von *Mittasch-Theis*.

<sup>5</sup> Sie zitieren: J. Soc. chem. Ind. 1917, S. 780; Z. angew. Chem. 1918, S. 395; 1920, S. 41; 1924, S. 373; 1926, S. 321; 1927, S. 166, 1183; 1928, S. 205, 207; Ber. dtsh. chem. Ges. 1927, S. 1190, 2005; 1929, S. 3000; J. Amer. chem. Soc. 1921, S. 2034; Ind. Engin. Chem. 1924, S. 74; 1927, S. 170.

<sup>6</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 141; 2. Aufl., Paris 1930.

<sup>7</sup> *IG*, DRP. 498808, 503200:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 5 Proz.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  + 5 Proz.  $\text{MnO}_2$  oxydiert  $\text{NH}_3$ -Sauerstoff-Gemisch bei 200 bis 550° usw. zu  $\text{N}_2\text{O}$ .

<sup>8</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 504.

<sup>9</sup> J. Soc. chem. Ind. 36, 780 (1917); *Maugé*, Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929, S. 392—395.

Vanadinhaltige Katalysatoren<sup>1</sup> für Ammoniakoxydation finden sich in den DRP. 298981, 299283, 300209, 305001, 365366 entweder direkt erwähnt, oder der Inhalt der angezogenen Patentschriften hängt direkt mit diesen Fragen zusammen, die im übrigen auch in den A. P. 1420201, 1420203, 1515299, 1558598 berührt werden. Zu größerer Bedeutung ist die Verwendung von Kontakten, die meist Vanadinsäure oder Metallvanadinate bzw. ihre Komplexverbindungen für sich oder auf zeolithartigen Körpern, auf Aktivkieselsäure oder auf Schamotte (Russ. P. 16656) betreffen, erst in den letzten Jahren gelangt. Im Vordergrund des Interesses steht zwar die Tatsache, daß es den Vanadinkatalysatoren gelungen ist, sich in die Schwefelsäureindustrie Eingang zu verschaffen, aber auch der mit ihrer Hilfe durchgeführten Ammoniakoxydation usw. schenkt man steigende Beachtung, wie u. a. aus den E. P. 307457, 309582/83, 313153, 342202, dem F. P. 670396, dem A. P. 1840450 sowie zahlreichen weiteren bzw. Apparatur-Patenten der *Selden Co.* (*Jaeger* usw.) hervorgeht. Wenngleich diese in der Hauptsache die Erzeugung von Kontaktschwefelsäure betreffen, so gestatten sie doch einen Rückschluß auf die Verwendungsmöglichkeit derartiger Kontaktmassen in der Ammoniakindustrie. Ich (*Waeser*) habe in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ nicht nur die Herstellung von Kontaktschwefelsäure mittels Vanadinkatalysatoren, sondern auch die Streitigkeiten um letztere so eingehend geschildert, daß hier ein Hinweis genügt. Es darf nicht übersehen werden, daß bei der großen Bequemlichkeit der Ammoniakverbrennung über Platingaze und bei dem starken Preissturz auf dem Platinmarkt in der Praxis nur sehr geringe Neigung besteht, mit Nichtplatinkontakten zu arbeiten, die umständlicher zu handhaben sind und höhere Ausbeuten nicht ergeben. Aus diesen Gründen sehe ich auch davon ab, auf meine Versuche<sup>2</sup> über Staubkatalyse und brennbare Kontaktträger nochmals näher einzugehen.

Einige Beobachtungen an Kontaktmassen der Schwefelsäureindustrie im allgemeinen finde ich auch für die Ammoniakverbrennung bestätigt: a) Platinnetze werden außerordentlich rasch „aktiviert“ oder „formiert“, wenn man zunächst CO daran verbrennt<sup>3</sup>; auch im laufenden Betrieb kann ihre Wirksamkeit durch Zusatz kleiner CO-Mengen zum Ammoniak gesteigert werden. b) Die „toten“ Ecken flachliegender Platinnetze können unter Erhöhung der Leistung des Elements besser ausgenutzt werden<sup>4</sup>, wenn man in den Gasen starke Wirbel erzeugt (Flügelräder oder tangential Gaszufuhr durch schräg abgeschnittene Rohre). c) Eine weitere Durchsatzvermehrung kann eintreten, sobald man die Platinnetze nicht horizontal legt, sondern sie z. B. mittels eines Gerüstes aus kräftigem Platindraht aufwölbt und sie etwa in der Art anordnet, daß ihr Aussehen dem eines Gasglühstrumpfes, Pilzes oder glockigen Lampenschirmes ähnelt<sup>5</sup>.

Von sonstigen Beobachtungen und Versuchen, über die ich (*Waeser*) mir weitere Mitteilungen vorbehalten möchte, seien wenigstens folgende angedeutet. Erniedrigt man den Druck im Verbrennungselement unter 1 ata, dann steigt bei sonst gleichen Verhältnissen der Umsatz merkbar genug, um eine solche Arbeitsweise unter Umständen auch technisch lohnend erscheinen zu lassen (2 ata = 94,9 Proz. — 1 ata = 96,1 Proz. — 0,5 ata = 97,4 Proz.; 10 Proz. NH<sub>3</sub> im Gas; t = 650°). In vielen Fällen schenkt man in der Praxis der ungeheuren Giftwirkung, welche Eisenoxydstäubchen auf die katalytische Aktivität und Lebensdauer der Platingaze ausüben, nicht die nötige Beachtung. Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt und glaube, daß es sich empfehlen kann, die kolloidalen Staubteilchen durch Elektrofilter, Porolith-Filter

<sup>1</sup> Vgl. *Waeser*, Brennstoff-Chemie 1931, S. 335/37.

<sup>2</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1532—1534.

<sup>3</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1535.

<sup>4</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1534.

<sup>5</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, Braunschweig 1930, S. 1532, 1745/46, 1782/83.



(s. o.) oder dgl. zu entfernen und sämtliche Leitungen hinter diesen z. B. in Aluminium auszuführen. Ähnliche Erfahrungen hat auch *Fausser* bei seinen Untersuchungen über Druckoxydation gemacht.

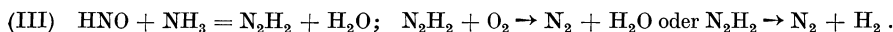
Die wichtige Experimentalstudie von *Neumann* und *Rose* über den Verlauf der Ammoniakoxydation unter verschiedenen Bedingungen ist bereits in der 1. Aufl. vorl. Werkes eingehend berücksichtigt worden<sup>1</sup>. Mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus<sup>2</sup> haben sich insbesondere *Andrussow*<sup>3</sup>, *Bodenstein*<sup>4</sup> und vorher *Raschig*<sup>5</sup> beschäftigt. Letzterer nimmt 1924 ein Isostickstoffdioxyd  $N=O=O$  und 1927 ein Imid  $NH$  als Zwischenglied an. Ich (*Waeser*) muß jedoch bekennen, daß ich seine Beweisführung nicht für völlig überzeugend halte, und daß mir die Anschauungen von *Andrussow* und *Bodenstein* richtiger zu sein scheinen. Nach *Andrussow* bildet sich schnell Nitroxyl (HNO)



und dann mit geringerer Geschwindigkeit NO



das man sich beispielsweise durch dehydrierende Wirkung des Katalysators entstanden denken kann, dessen Oberfläche durch Sauerstoff dauernd von  $H_2$  befreit wird. Bei Sauerstoffmangel ( $O_2/NH_3 < 1,25$ ) oder schwachem Katalysator (niedrige Temperatur) tritt Zerfall des Nitroxyls ein:



NO bildet sich praktisch nur am Katalysator und ist stabil und träge genug, um sich dem weiteren Zerfall (thermische Spaltung, Explosion) zu entziehen. Die Umsetzungen, die sich im freien Gasraum abspielen, führen zu molekularem Stickstoff. *Bodenstein* nimmt an, daß das Nitroxyl hauptsächlich in folgenden Richtungen reagiert:



wobei die Salpetersäure in NO,  $H_2O$  und  $O_2$  zerfällt. Die schlechte NO-Ausbeute bei niedrigen Temperaturen oder an ungenügend wirksamen Katalysatoren erklärt *Bodenstein* durch Zersetzung des  $NH_3$  in seine Elemente. Das Auftreten von  $N_2$  oberhalb des Temperaturoptimums ist nach ihm auf den NO-Zerfall und auf die Anstauung von im Übermaß gebildeten HNO-Molekülen zurückzuführen; treffen sich zwei von diesen, dann entsteht  $N_2$  oder  $N_2O$ . *Bodenstein* weist deshalb darauf hin, daß man versuchen solle, die gebildete Salpetersäure durch weitestgehende Abschreckung unmittelbar hinter dem Kontakt abzufangen. Ich (*Waeser*) habe weiter oben gezeigt, daß eine systematische Abschreckung auch technisch aussichtsreich erscheint. Wenn *Webb*<sup>6</sup> über Platin folgende Beziehung zwischen den Ammoniakprozenten im Ausgangsgasgemisch und den erzielten Ausbeuten findet:

8,4 Proz. $NH_3$ = 96,3 Proz. Ausbeute	9,2 Proz. $NH_3$ = 94,0 Proz. Ausbeute
8,9 „ „ = 95,5 „ „	9,9 „ „ = 90,4 „ „

und feststellt, daß die Erreichung eines Maximums durch die mehr und mehr einsetzende Reaktion zwischen  $NH_3$  und NO bedingt wird, dann ist dazu nach meiner Meinung zu sagen, daß dieser Zusammenhang zwar bestehen kann, aber nicht bestehen muß, weil

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. 1920 I, S. 41 ff.

<sup>2</sup> *Libinson*, J. chem. Ind. (russ.) 8, 342; vgl. dazu auch *Duncan* und *Wilson*, Journ. Amer. Chem. Soc. 1932, S. 401.

<sup>3</sup> Ztschr. angew. Chem. 1926., S. 321; 1927, S. 40; 1928, S. 205; Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 458; 60, 536, 2005.

<sup>4</sup> Z. angew. Chem. 1927, S. 174.

<sup>5</sup> Schwefel- und Stickstoff-Studien, Berlin 1924; Z. angew. Chem. 40, 1183; 41, 207; 42, 253; vgl. *Schumacher* u. *Sprenger*, ebenda 42, 697.

<sup>6</sup> J. Soc. chem. Ind. 1931, T 128.

auch Wärmeentzug und Strömungsgeschwindigkeit variable, ausbeutebestimmende Faktoren sind. Daß mehrere Schichten Platingaze u. U. die Entstehung freien Stickstoffs begünstigen können (*Webb*), ist sicherlich richtig.

Technisches Interesse<sup>1</sup> kommt in allererster Linie den Elementen oder Konvertern nach *Bamag-Frank-Caro*, nach *Ostwald* und nach *Parsons* sowie den mit eisenoxydhaltigen Massen arbeitenden Kontaktöfen *BASF (IG)* zu.

Die unter dem Namen *Bamag-Element* weltbekannte Verbrennungsapparatur (Fig. 7 und 8) geht vornehmlich auf Anregungen und Arbeiten von *Caro* und *Frank* zurück. Die von *Caro*, *Frank*, der *Bamag* und der *Bayer*.

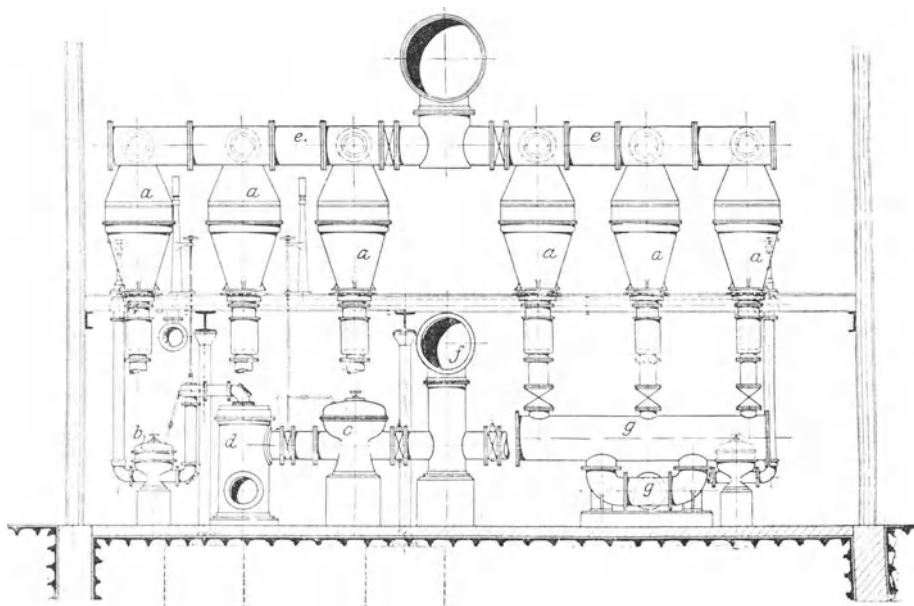


Fig. 97. Schema einer Ammoniakverbrennungsanlage, System *Bamag-Frank-Caro*.

*Stickstoff-Werke AG. (Jost, Wendlandt, Fischer, Siebert)* herrührenden Patente betreffen meist Konstruktionseinzelheiten, Katalysatoranordnung, Gasführung und Gasreinigung (DRP. 286991, 303822/24, 304269, 395357, 398775, 461369, 482345, 485501; E. P. 273718, 274099; F. P. 686696, 706725, 707008, 712385, 712960; Poln. P. 8742); die E. P. 337847, 338566, 339194 und F. P. 686137, 689589, 696847, die gleich miterwähnt seien, beschreiben u. a.

<sup>1</sup> Trans. Amer. electrochem. Soc. **35**, 283; Chem. metallurg. Engin. **22**, 125; **26**, 1217; **27**, 699; **33**, 674; **35**, 342; Ind. Engin. Chem. **12**, 5; **16**, 74; **17**, 258; **19**, 170, 789, 1153, 1250; **21**, 222, 564, 1024; **23**, 860; Chem. Age **4**, 150; **6**, 826; **7**, 115, 200; **23**, 685; Rev. Prod. Chim. **23**, 277; Ind. Chim. **7**, 227; Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 489; **27**, 585; **35**, 48; J. Soc. chem. Ind. **40**, R 99, 185; **41**, T 37; G. Chim. ind. appl. **3**, 408; C. R. Acad. Sci., Paris-**172**, 1663; **173**, 148; **174**, 460, 756; **177**, 186; Apparatebau **36**, 27; Z. angew. Chem. **38**, 1113; Nature, Lond. **117**, 590, 756; J. Chim. Ukraine, I, Techn. Teil, S. 97. 141; Sci. et Ind. **11**, Nr. 163, S. 51; La Nature 1928, S. 197; Chem. Apparatur **15**. 169ff.; Moniteur Prod. Chim. **12**, Nr. 140, S. 3; Chemicals **34**, Nr. 21, S. 16.

aus V2A-Metall od. dgl. bestehende Einrichtungen zur Druckabsorption von nitrosen Abgasen der Verbrennungselemente<sup>1</sup>. Das DRP. 303823 (8. Dez. 1914) zeichnet sich dadurch aus, daß es dazu rät, den Sauerstoffgehalt des  $\text{NH}_3$ -Luft-Gemisches durch Zusatz von Abfallsauerstoff aus *Linde*-Apparaten (*Linde*-Luft) zu erhöhen. Im E. P. 355178 (F. P. 712385, *Wendlandt*) schlagen *Caro* und *Frank* vor, die Kontaktmassen zu kühlen; in den F. P. 686696 sowie 706725 empfiehlt die *Bamag-Meguïn AG.* Platin-Rhodium-Katalysatoren und im F. P. 707008 Platinnetzsysteme. Das Schema Fig. 97 läßt die wesentlichsten Teile einer von der *Bamag* erbauten Anlage erkennen. Das Ammoniakgas gelangt mit an sich nahezu konstantem Druck in den Druckregler *b*, aus dem es in die Mischkammer *d* übertritt, in welcher es sich mit der von einem Gebläse kommenden, filtrierten und durch Rohr *f* über den Druckregler *c* zuströmenden Verbrennungsluft mischt. Das fertige Gemisch wird aus der Verteilungskammer *g* zentral von unten in die Elemente *a* eingeführt. Die nitrosen Gase entweichen durch *e*. In der Elementmitte liegt das Platindrahtnetz zwischen dem gußeisernen Unterteil und der Aluminiumhaube bzw. der aluminiumgefütteten Haube, die Schaulöcher trägt. Statt des einfachen Drahtgewebes finden auch mehrere Netze Verwendung, die an einzelnen Stellen aneinander geschweißt oder durch eine Zwischenlage aus *Raschig*-Ringen, Quarzstäbchen, Filterplatten usw. voneinander getrennt sind. In den unteren Speiseleitungen der Elemente herrscht gelinder Überdruck, der sich am Netz auf  $\pm 0$  ausgeglichen hat; in den oberen Teilen beginnt sich die Saugwirkung der Kondensation geltend zu machen.

Die *Bamag-Meguïn AG.*<sup>2</sup>, Berlin, baut die Verbrennungselemente gewöhnlich in 5 Typen (I = 30 kg  $\text{NH}_3$ /24 Stunden, II = 75 kg, III = 375 kg, IV = 750 kg und V = 3600 kg). Die anfangs vorgesehene elektrische Beheizung der zunächst rechteckigen Platinnetze ist schon in den ersten Jahren des Weltkrieges in Wegfall gekommen, da die Oxydationswärme groß genug ist, um die notwendige Temperatur von etwa  $+600^\circ\text{C}$  dauernd aufrechtzuerhalten. Die „Zündung“ des Elements bei der Inbetriebnahme erfolgt durch eine Stichflamme. Sauerstoffzusatz zum Gasegemisch erhöht die Ausbeute. Steht genügend Sauerstoff zur Verfügung, dann empfehlen sich Platin-Rhodium-Netze. Infolge der dann größeren Verbrennungswärme müssen die gewöhnlichen Elemente in diesem Fall allerdings konstruktiv etwas abgeändert werden. Die heißen nitrosen Abgase werden in Abhitzekesteln unter Nutzbarmachung eines Teils ihrer fühlbaren Wärme zur Erzeugung von gespanntem Dampf auf übliche Rauchgastemperatur gebracht und dann der Kondensationsanlage zugeführt. In älteren Betrieben lassen sich im Mittel folgende Ausbeuten erreichen (sorgfältigste Vorfiltration der Gase):

Atmosphärische Luft und einfache Platinnetze . . . . .	etwa 90 Proz.
Sauerstoffangereicherte Luft und einfache Platinnetze . . . . .	„ 92 „
Sauerstoffangereicherte Luft und Doppelnetze . . . . .	bis 93 „
Stark sauerstoffhaltige Luft und Platin-Rhodium-Netze . . . . .	„ 96 „

<sup>1</sup> Vgl. des weiteren die im Abschnitt III 6d zitierten Patente von *Caro*, *Frank*, *Siebert*, *Wendlandt*, *Fischer*.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen; vgl. auch DRP. 550118.

Je g Platin und Tag dürfte ein Doppelnetzelement (Berührungsdauer am Kontakt 0,0008—0,001 Sekunde) über 15 kg  $\text{HNO}_3$  leisten. Der *Bamag-Mequin AG.* ist es neuerdings gelungen, die Verbrennungsausbeute bis über 98,5 Proz. zu steigern und auch die Ammoniakoxydation mittels Sauerstoff betriebsmäßig in Spezial-Apparaturen zu verwirklichen. Verbrennung und Vorkühlung erfolgen unter gewöhnlichem Druck. Die in der Hauptkühlung abgeschiedene Säure wird mit reinem Sauerstoff behandelt (Abschnitt III 6e); nach Befreiung von restlichen Stickoxyden hat sie um 98 Proz.  $\text{HNO}_3$ . Die kleine Menge Abgas kann in einer gewöhnlichen Kondensationsanlage nutzbar gemacht werden (Abschnitt III 6d).

Der große Bedarf an Platinnetzen, die bis 1914 nur in ganz kleinen Mengen rein handwerksmäßig hergestellt wurden, hat zu einer Umstellung der für die Fabrikation in Betracht kommenden Platinschmelzen geführt<sup>1</sup>. Es gelang verhältnismäßig leicht, Netze bis 50 cm Breite und nach weiterer Vervollkommnung auch solche bis 1 m Breite auf Handwebstühlen zu weben. Man glaubte, die mechanischen Eigenschaften des Platindrahts würden nicht gestatten, seine Verarbeitung nach dem Muster der Kupfer- oder Nickeldrähte auf mechanischen Stühlen vorzunehmen. Es glückte jedoch den Firmen *Siebert* und *Heraeus* in Hanau a. M., mit Unterstützung von Webstuhlfachleuten einen mechanischen Spezialwebstuhl für Verarbeitung feiner Platindrähte zu konstruieren. Da später auch Netze Verwendung fanden, welche den üblichen Durchmesser von 1 m um 100 Proz. überschritten (= 2 m), war man gezwungen, diese zu verschweißen (heute auch diese Netze aus einem Stück). Die in Deutschland meistbenutzten Netze sind, wie schon erwähnt wurde, die Gewebe Nr. 80 (1024 Maschen/qcm, Drahtstärke 0,06 mm) und Nr. 160 (3600 Maschen/qcm, Drahtstärke 0,04 mm). Bei Verwendung von Einzelnetzen bevorzugt man die feinmaschigen Sorten; arbeitet man mit 2 bis 3 aufeinanderliegenden Netzen, dann werden diese oft an einzelnen Stellen verschweißt. Während man noch vor kurzem nur Drahtnetze aus reinem Platin oder aus Platin mit 1 Proz. Iridium in die Elemente einbaute, haben sich jetzt auch Platin-Rhodium-Legierungen für diesen Zweck eingeführt, nachdem die amerikanische Platinschmelze *Baker & Co.*, Newark (N. J.)<sup>1</sup>, und der *Du Pont*-Konzern in gemeinsamer Arbeit die Vorteile von Platin-Rhodium-Netzen festgestellt haben (A. P. 1706055 usw. von *Du Pont* und *Davis*; vgl. unten). Daß Rhodium als Oxydationskatalysator für Ammoniakverbrennung sehr aktiv ist, war an sich bekannt (*Ostwald*). *Duparc*<sup>2</sup> und *Urfer* (DRP. 354321; 1918/19) erzielten z. B. durch Überleiten eines  $\text{NH}_3(4)$ -Sauerstoff(7)-Gemisches über 3—5proz. Rhodiumasbest bei 380° bereits 38,5 Proz. und bei 590° sogar 99 Proz. Umsatz. Die günstige Wirkung von netzförmigen Platinlegierungen mit etwa 2 bis 50 Proz. Rhodium war jedoch überraschend. Am vorteilhaftesten ist ein Zusatz von etwa 10 Proz. Rhodium. Die Ausbeute an Stickoxyden steigt unter diesen Verhältnissen um 2 bis

<sup>1</sup> Handelsbezeichnung DB-750; Ind. Engin. Chem. März 1931, Anzeigenseite 89; vgl. Ind. Engin. Chem. 1931, S. 864.

<sup>2</sup> *Duparc, Wenger* u. *Urfer*, Helv. chim. Acta (8, 609); 11, 337.

4 Proz. Die Lebensdauer wird infolge der geringeren Abnutzung und Verflüchtigung verlängert (bis zu 60 Proz.). Die mechanische Festigkeit ist größer. Das Netz wird wegen des niedrigeren spezifischen Gewichts auch leichter und billiger als ein gleich großes Platingewebe. Bei Platin mit 10 Proz. Rhodium macht dieser Gewichtsvorteil 6 bis 6,5 Proz. aus. Platin-Rhodium-Netze zünden nicht so leicht wie Reinplatingewebe und verlangen höhere Temperaturen (etwa 900 bis 1000° gegenüber 600 bis 800° bei Reinplatin), doch läßt sich dieser Forderung ohne weiteres dadurch genügen, daß man entweder mit Vorwärmung arbeitet, oder daß man, wenn genügende Mengen Zusatzsauerstoff zur Verfügung stehen, den Ammoniakgehalt von 10 Proz. bei Reinplatin auf 14 bis 15 Proz. steigert. Die *IG* empfiehlt im E. P. 331 728 Platinnetze mit Rhodiumauflage; nach Oe. P. 118 228 der *G. Siebert*<sup>1</sup> *G. m. b. H.*, Hanau a. M., soll ein solcher Überzug so dünn sein, daß die Gase auch das Grundmetall erreichen können. Die *Bamag-Mequin AG.* webt in die Platin-Rhodium-Netze Fäden aus reinem Platin ein, um ein schnelleres Anspringen der Oxydationsreaktion zu erreichen (F. P. 686 696; s. auch F. P. 706 725). Nach meinen (*Waeser*) eigenen Versuchen scheint übrigens Osmium dem Rhodium ebenbürtig oder noch überlegen zu sein; die Ausbeute über Platinosmium ist recht günstig, und der von mir anfangs befürchtete Verflüchtigungsverlust hält sich in den zulässigen Grenzen. Die Platinwerke *J. Bishop & Co.*, Malvern (Pa.)<sup>2</sup> rühmen ihrer Speziallegierung A-137 (Gewebe Nr. 80, Drahtstärke 0,076 mm) nach, daß sie wirksamer ist als Platin und 10proz. Platin-Rhodium. — Viele der Arbeiten, die ich (*Waeser*) im 3. Bande meines Handbuches der Schwefelsäurefabrikation<sup>3</sup> (Braunschweig 1930) über die Platinkatalysatoren der Schwefelsäureindustrie zitiert habe, sind auch für das hier vorliegende Gebiet wertvoll. — Auf die in Metallbörse 1932, S. 131, besprochene Veröffentlichung von *McDonald* über die Eigenschaften des reinen Platins und den Verflüchtigungsverlust beim Glühen (endothermes Oxyd) sei verwiesen.

Die Entwicklung des von *Ostwald* mit *Brauer* ausgearbeiteten Verfahrens zur  $\text{NH}_3$ -Oxydation (Schwz. P. 25 881, 41 262; E. P. 698/1902, 8300/1902; A. P. 858 904; F. P. 317 544; Oe. P. 37 136; DRP. 207 254), das zugleich den Ruhm für sich in Anspruch nehmen kann, das erste praktisch angewandte gewesen zu sein, ist in der I. Auflage dieses Werkes<sup>4</sup> auf Grund von direkten

<sup>1</sup> Chem. Fabrik 1931, S. 468; Z. angew. Chem. 1931, S. 951; Chem. Fabr. 1932, S. 87; 50-Jahr-Festschrift.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. März 1931, Anzeigenseite 13.

<sup>3</sup> Besonders S. 1435ff., 1507ff., 1780.

<sup>4</sup> A. a. O. S. 485—488, 504; vgl. *Ostwald* u. *Brauer*, Platin als weltgeschichtlicher Faktor in der Festschrift zum 50jähr. Bestehen der Platinschmelze *G. Siebert G. m. b. H.*, Hanau.

*Waeser*, Luftstickstoff-Industrie. 2. Aufl.

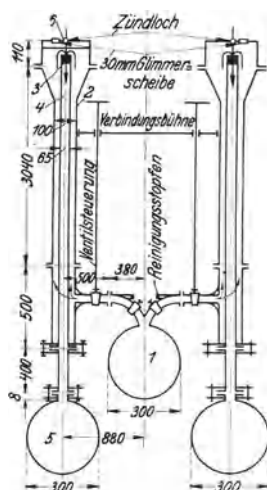


Fig. 98. Ammoniakverbrennungselement, System *Ostwald*.

Informationen geschildert worden. Wir entnehmen die Fig. 98 dem Werke *Hackspill, L'Azote*<sup>1</sup>, und verweisen im übrigen auf die genauen Beschreibungen, die sich bei *Pascal*<sup>2</sup>, *Aita-Molinari*<sup>3</sup>, *Maugé*<sup>4</sup> und in den bereits in der 1. Auflage zitierten Veröffentlichungen über den Betrieb Gerthe<sup>5</sup> der *Gewerkschaft Lothringen* finden. In Fig. 98 bedeutet 1 die Aluminiumzuleitung (Durchm. 30 cm) für das 8proz.  $\text{NH}_3$ -Luft-Gemisch, 2 den innen emaillierten wärmeisolierten Mantel, 3 den Katalysator, 4 das aus Nickel hergestellte Wärmeaustauschrohr und 5 den Abzug für die nitrosen Gase (Durchm. 30 cm). Das Rohr 4 ist bei 65 mm Durchmesser 3,4 m lang; der Mantel 2 hat 100 mm Innendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Der Katalysator 3 besteht aus einem 20 mm breiten Streifen von sehr dünner Platinfolie ( $\frac{1}{100}$  mm), der

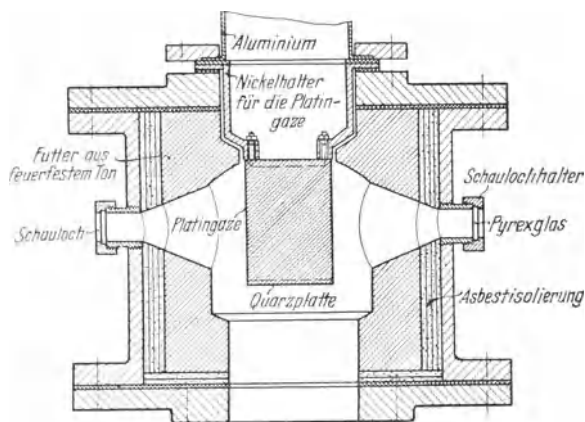


Fig. 99. Ammoniakverbrennungselement, System *Parsons*, Konstruktionsform *Chemical Construction Corporation*.

Jedes Element (45 bis 50 g Pt) verbrennt bei etwa  $600^\circ$  stündlich 25 cbm kaltes Gasmisch und leistet 100 kg  $\text{HNO}_3$  in 24 Stunden. Trotz der sehr guten Ausnutzung der Platinfäche wurden die *Ostwald*-Elemente namentlich deshalb in den Hintergrund gedrängt, weil sie keine erhebliche Vergrößerung der Einheit zulassen und daher der Mengendurchsatz bei ihnen notwendigerweise klein bleibt. Statt Reinplatin findet neuerdings auch hier Platinrhodium Verwendung.

Sowohl bei den vorgenannten Autoren als auch in der 1. Auflage dieses Werkes (S. 509/10) und in meinem (*Waeser*) „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“, Bd. III (1930), S. 410/11, finden sich Mitteilungen über das besonders in USA verbreitete *Parsons*-Element<sup>6</sup>, das Fig. 99 in der zwecks

<sup>1</sup> Paris 1922, S. 196 ff.

<sup>2</sup> *Synthèses et Catalyses Industrielles*, 1. Aufl., Paris 1925, S. 147—152 [2. Aufl., Paris 1930].

<sup>3</sup> *Gli acidi inorganici usw.*, Mailand 1928, S. 384—387.

<sup>4</sup> *Les Industries de l'Azote*, Paris u. Lüttich 1929, S. 403—413.

<sup>5</sup> Vgl. auch *Werkszeitung der IG Farbenindustrie AG.*, Werk *BASF*, 1926, Heft 8, S. 122—123; *Uhde*, *Chem.-Ztg.* 1914, S. 1015.

<sup>6</sup> *Parsons*, *Ind. Engin. Chem.* 1919, S. 541; 1927, S. 789; *M. Kaltenbach*, Paris.

in enger Zickzackfaltung („plissiert“) und etwa 38 Windungen so zu einem Zylinder von 65 mm Durchmesser aufgewickelt ist, daß ungefähr 7000 prismatische Kanäle von je 0,4 qmm Oberfläche entstehen und der gesamte Katalysator nur 45 bis 50 g wiegt. Einzelheiten über die Gebläse für Ammoniakgas bzw. Luft, den 1,45 m hohen, 0,9 m weiten zylindrischen Mischer sowie die Gesamtanordnung sind bei *Maugé* nachzulesen.

Steigerung der Lebensdauer des Katalysators verbesserten Ausführung der *Chemical Construction Corp.*<sup>1</sup> zeigt. Man erkennt die starke Innenisolierung des Mantels mit Asbest und feuerfestem Material, die Anordnung der mit Pyrexglas verschlossenen Schaulöcher sowie die Art des zylindrischen, unten durch eine Quarzplatte abgeschlossenen Katalysators, der an Nickelhaltern aufgehängt ist. Der Katalysatorzylinder besteht aus entsprechend gewickeltem Platingewebe (Nr. 80, 1024 Maschen je qcm, Drahtstärke 0,076 mm), z. B. in 4 Lagen. Das Gasgemisch tritt von oben (Aluminiumleitung) in das Element ein. *Maugé* veröffentlicht Maßzahlen für eine Baugröße des *Parsons-Elements* (Durchm. des Katalysatorzylinders etwa 229 mm, Höhe desselben 260 mm; Durchm. des Mantels 610 mm, Höhe 800 mm, Stärke der Auskleidung 140 mm; Durchm. der Gaszuführung 152 mm und der Ableitung 305 mm; 50 g Platin entsprechen 1 Tagestonne HNO<sub>3</sub>; Ausbeute bei 10,5proz. Gas und einer Produktion von 2,5 Tagestonnen Salpetersäure 94 bis 96 Proz.). Die *Chemical Construction Corp.*<sup>1</sup>, Charlotte (N. C.), unterscheidet bei ihren *Chemico-Anlagen* zwei verschiedene Ausführungsformen, das „atmospheric system“ und das „pressure system“. Bei ersterem steht das Ammoniak-Luft-Gemisch vor dem *Parsons-Element* unter ganz geringem Überdruck (etwa 1 lb/sq. in. = 0,07 kg/qcm) und durchströmt den Konverter selbst annähernd mit gewöhnlichem Druck; die nitrosen Gase werden mittels eines Ventilators abgesaugt, der hinter den Absorptionstürmen steht (Unterdruck etwa 0,5 lb/sq. in. = 0,035 kg/qcm). Im „pressure system“ befindet sich das Gasgemisch entweder schon bei Eintritt in das Element oder besser erst in der Absorptionsbatterie unter einem Druck von 50 bis 100 lbs/sq. in. (= 3,5 bis 7 kg/qcm). Im ersteren Fall resultiert Säure mit 45 bis 55 Proz. HNO<sub>3</sub> und im letzteren solche mit 50 bis 60 Proz. HNO<sub>3</sub>. Die *Chemical Construction Co.* führt dazu folgendes aus:

„Oxidation of ammonia to nitric oxides is more efficient at reduced pressures<sup>2</sup>; absorption of nitric oxides to weak nitric acid is more efficient at high pressures. In general, the yield of weak nitric acid from ammonia is from 1 to 2 per cent greater with the ‚atmospheric system‘ than with the ‚pressure system‘. On the other hand, the size of the absorption system is greatly reduced by absorption under pressure, reducing the investment cost somewhat though not to a proportionate extent since a more expensive type of construction is required. Against this, the ‚pressure system‘ requires a much greater power consumption and is more difficult and dangerous to operate. A leak in the absorption equipment of a ‚pressure system‘ not only results in a loss of valuable, and also poisonous, nitrogen oxides, but may, if the pressure drops too suddenly, cause a break in the expensive platinum gauze catalyst. A leak in the absorption equipment of an ‚atmospheric system‘ only results in the introduction of air, which in small quantities is not detrimental and may be beneficial, and can be easily repaired. Absorption equipment for the ‚pressure system‘ must be built of the new expensive chrome-iron or chrome-nickel-iron alloys, while the use of these alloys is not a necessity with the ‚atmospheric system‘.“

Die *Chemical Construction Corp.* empfiehlt aus diesen Gründen Drucksysteme nur dann, wenn ihre Nachteile durch ungewöhnlich niedrigen Kraftpreis aufgewogen werden. — *Taylor, Chilton und Handforth* (*Du Pont-Konzern*) kommen bei ihrem Vergleich<sup>3</sup> der

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> S. 364; vgl. unten *Fauser* und Abschnitt III 6d.

<sup>3</sup> *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 864.

beiden Systeme zu folgendem Endergebnis: „The advantages of pressure operation over operation at atmospheric pressure are (1) about half the initial investment in plant, and (2) large increase in acid strength, reducing both operating and investment costs of nitric acid concentration by sulfuric acid.“ Verbrennung (Spezialelemente) und Absorption erfolgen dabei unter Druck (Repauno-Werk, Gibbstown, N. J.).

Die *Chemico*-Anlagen verarbeiten entweder flüssiges Ammoniak oder Ammoniakwasser „grade A“ (konzentriert, schwefelfrei) bzw. „grade B“ (Kokereiprodukt, schwefelarm); minder gute Sorten Ammoniakwasser müssen vor der Verwendung gereinigt werden. Die Wahl des Rohstoffs wird in der Regel nur für solche Fabriken eine Rolle spielen, die, gleich den meisten Kammerschwefelsäurebetrieben, nicht zugleich Ammoniakherzeuger sind. Die Apparaturen zur Vergasung des flüssigen Ammoniaks, die dazu entweder Dampf oder die Abwärme der Elemente benutzen, sind zwar sehr einfach<sup>1</sup>, aber die Lagerbehälter, in welche der Inhalt der Hochdrucktankwagen abgefüllt wird, stellen sich teurer als die entsprechenden Apparaturen für Ammoniakwasser. *Parsons*<sup>2</sup> legt seinem Vergleich die Lagerkapazität eines Kesselwagens zugrunde und berechnet danach die Mehrkosten, die sich bei

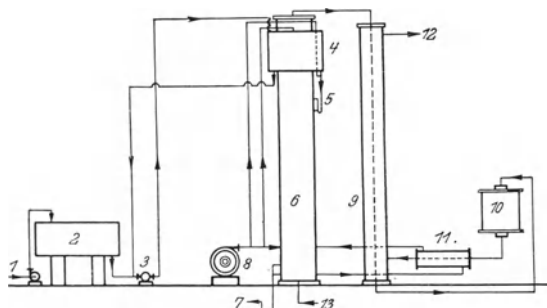


Fig. 100. Gesamtanordnung einer Ammoniakoxydationsanlage, System *Chemico*.

größerm Fassungsvermögen relativ noch stärker erhöhen, zu 5000 S. Die von mir (*Waeser*) im 1. Bande meines „Handbuchs der Schwefelsäurefabrikation“, S. 425, gebrachte entgegengesetzte Angabe beruht auf einem Irrtum meinerseits. Die *Chemical Construction Corp.* folgert daher:

„The advantages of operating oxidation units with ammonia liquor<sup>3</sup> over operating them with anhydrous ammonia are so numerous that *Chemical Construction Corporation* recommends the use of ammonia liquor most strongly except under very unusual economic conditions. The expensive construction necessary in the case of storage tanks for anhydrous ammonia, combined with the unavoidable risks involved in its storage and use are so detrimental that, for cases where economic reasons favor the purchase and receipt of ammonia in the anhydrous form, simple and inexpensive ‚Chemico‘ equipment has been developed which permits the production of ammonia liquor from anhydrous ammonia during the unloading of the latter into the plant storage. The unloading of the anhydrous ammonia railroad tank cars is simplified by this equipment, and the ammonia is then stored in ordinary steel storage tanks and used as ammonia liquor.“

Die Fig. 100 stellt die Gesamtanordnung einer *Chemico*-Ammoniak-Oxydationsanlage im Schema dar (1 = Entladepumpe, 2 = Ammoniakwasserbehälter, 3 = Umlaufpumpe, 4 = Hochbehälter, 5 = Ammoniakwasserzulauf für die Abstreiferkolonne 6, 7 = Überlauf, 8 = Luftgebläse, 9 = Wärmeaustauscher, 10 = *Parsons*-Element, 11 = Heizkörper, 12 = Austritt der nitrosen Gase, 13 = Wasseranschluß bzw. Entwässerungsleitung). Die Apparatur<sup>4</sup> gestattet, ohne besonderen Abtreiber und Gasometer zu arbeiten; sie

<sup>1</sup> *Killeffer*, Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1155.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 793.

<sup>3</sup> Vgl. auch Ind. Engin. Chem. 1931, S. 865.

<sup>4</sup> Vgl. auch *Taylor*, Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1250—1253; A. P. 1748646.



gewährleistet, wenn die Luft- sowie Ammoniakwassermengen in üblicher Weise eingestellt und kontrolliert werden, die Erzielung eines konstanten, staubfreien Gasmischstromes, der durch die Hitze der konvertierten Gase gleichmäßig vorgewärmt wird ( $t = \text{etwa } 300^\circ\text{C}$ ). Will man nur das Ammoniakgas vorwärmen, dann wird das Ammoniakwasser zunächst in einer dampfgespeisten Kolonne entgast, in einem Gasometer gesammelt, durch den Wärmeaustauscher geführt und nun erst mit Luft gemischt. In diesem Fall und beim Arbeiten mit flüssigem Ammoniak ist der sorgfältigen Filtration der Luft besondere Aufmerksamkeit zu schenken, weil sich Rostteilchen, Staub usw. als recht schädlich für die Platinnetze erweisen. Die Abstreiferkolonne 6 (Fig. 101) ist in dieser Beziehung ganz besonders wirksam, weil sie Staub,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  usw. ohne weiteres zu entfernen gestattet. Ich (*Waeser*) selbst wies auf den Wert des Durchleitens von Luft<sup>1</sup> durch eine mit Ammoniakwasser berieselte, mit Verteilkörpern gefüllte Kolonne bereits im DRP. 373 284 (4. Jan. 1921; erloschen 1924) hin. Trotzdem ich dabei ausdrücklich<sup>2</sup> die Bedeutung dieser Arbeitsweise für die Ammoniakverbrennung unterstrichen habe, bin ich mit meinen Vorschlägen bei der deutschen Industrie nicht durchgedrungen. Auch im A. P. 1625807 der *Grasselli Chemical Co. (Howard)* ist übrigens empfohlen, Ammoniakwasser mit Hilfe eines Luftstromes abzutreiben (vgl. unten Arbeiten von *Pauling*).

Das *Parsons*-Element wird in den verschiedensten Größen gebaut, deren Leistung zwischen 5 lbs  $\text{NH}_3$  (= 2,27 kg) je Stunde und 12000 lbs  $\text{HNO}_3$  (= 5443 kg) je Tag schwankt. Der Umsatz erreicht 97 Proz., beträgt i. M. 94 Proz. und wird seitens der *Chemical Constr. Co.* mit 92 Proz. garantiert. Die Platinnetze bleiben 8 bis 12 und mehr Monate gut wirksam. Wir haben schon angeführt, daß die Arbeitstemperatur des *Parsons*-Konverters (9,5 Proz.  $\text{NH}_3$  im Ausgangsgas; Vorwärmung  $300^\circ\text{C}$ ) bei etwa  $1025^\circ\text{C}$  liegt (Ablesung am optischen Pyrometer beim Anvisieren des Netzes durch das Pyrexglas  $900^\circ$ , Korrektur  $+125^\circ$ ); die Berührungsdauer dürfte um 0,001 Sekunde betragen. Die Befunde von *Perley* und *Varrell*<sup>3</sup> beweisen, daß die Maximalleistung erreicht ist, wenn die auf  $470^\circ\text{C}$  vorgewärmten Gase das Netz in 0,00019 Sekunden durchstreichen. *Parsons*<sup>4</sup> erwähnt, daß erst die schnelle Abführung

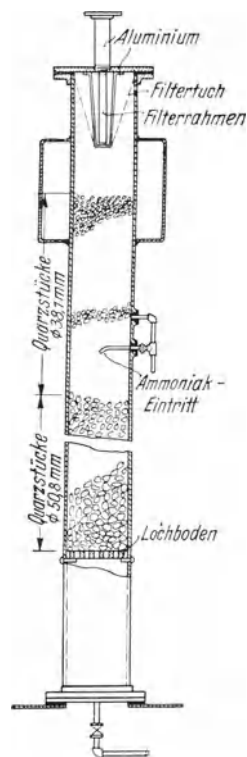


Fig. 101. Chemico-Abstreiferkolonne.

<sup>1</sup> Vgl. die weiter unten zitierte Arbeit von *Coppadoro*, G. Chim. ind. appl. 1926, S. 248, über die *Montecatini*-Anlage Meran.

<sup>2</sup> Metallbörse 1923, S. 68, 116, 164, 214.

<sup>3</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 222—223.

<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 790.

der Wärme aus dem Kontaktbereich das Arbeiten bei Temperaturen von  $1025^{\circ}$  ermögliche, und daß das Platin unter diesen Verhältnissen nicht nur weit wirksamer, sondern auch weniger empfänglich für Gifte sei als bei  $600$  bis  $800^{\circ}$ . Den Gesamtkapitalaufwand für das in einer 5-t-Anlage-steckende Platin beziffert *Parsons* einschließlich Verzinsung, Reparaturen usw. für Juni 1927 auf 250 bis 350 \$ im Jahr; 1 Unze (= 31,1 g) Platin notierte jedoch damals in New York 95 gegen 37 \$ im Frühjahr 1932. Die *Chemical Construction Corporation* gehört heute<sup>1</sup> zum Konzern der *American Cyanamid Company*; sie hatte Mitte 1931 50 *Chemico*-Einheiten für Ammoniakoxydation aufgestellt<sup>2</sup>.

Die beste und der Wirklichkeit am meisten entsprechende Schilderung des Kontaktofens der *BASF (IG)* verdanken wir *Rötger*<sup>3</sup>, bei dem sich auch eine Photographie der in Oppau stehenden Aggregate findet. Der in Fig. 102 gezeigte schematische Schnitt ist von *Pascal*<sup>4</sup>, *Aita-Molinari*<sup>5</sup> und *Hackspill*<sup>6</sup> veröffentlicht worden.

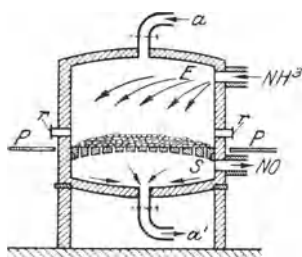


Fig. 102. *BASF*-Kontaktofen für Ammoniakverbrennung.

Er läßt die wesentlichsten Einzelheiten des aus einem Eisenmantel mit 30 cm starker, feuerfester Innenauskleidung bestehenden Ofens von z. B. 3,5 bis 4 m Durchmesser und etwa 5 bis 6 m Höhe erkennen ( $aa'$ -Leitungen für die Heizgase bei Inbetriebsetzung des Ofens;  $E$  = Eintritt des Ammoniak-Luft-Gemisches;  $S$  = Austritt der nitrosen Gase;  $P$  = Bühne für die Schaulöcher  $r$ ). Von dem aus Eisenoxyd mit Zusatz von Wismutoxyd bestehenden Katalysator war schon oben die Rede;

Angaben über diesen, über die Arbeitsweise usw. sind u. a. aus den DRP. (280499), 283824, 284815, 287009, 298912, 301362, 303241, 303331, 304232, 304341, 307001, 334975, 337568, 366366, 366715, 372527, 431506; den A. P. 1379387, 1426952; den E. P. 145059, 241135; dem Kan. P. 233729; dem Oe. P. 88279 und dem Russ. P. 8354 ersichtlich. Nach *Rötger* wird das Ammoniakgas mit etwa der 10- bis 12fachen Luftmenge in großen Turbogebälgen gemischt, nachdem die Luft durch sehr sorgfältige Filtration entstaubt ist. Das Gasgemisch wärmt sich in Austauschern durch die bereits katalysierten nitrosen Abgase des Ofens auf etwa  $300$  bis  $400^{\circ}$  vor und tritt dann in diesen selbst ein. Die Ofenkammern sind mit unangreifbarem Material, z. B. Kieselsäure, ausgekleidet (DRP. 303331). Die Kontaktmasse (DRP. 283824) liegt in verhältnismäßig dünner Schicht (10 bis 12 cm) auf Siebplatten. Die Abstrahlung der rotglühenden Kontaktmasse genügt in dem geräumigen Ofen, um das mit  $300$  bis  $400^{\circ}$  eintretende Gas auf etwa  $500^{\circ}$  zu bringen (DRP. 366366). Durch gute Verteilung des Gases über den ganzen Ofenquerschnitt (DRP.

<sup>1</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 10, S. 157.

<sup>2</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 11 (10. Juni).

<sup>3</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 504—506.

<sup>4</sup> *Synthèses et Catalyses Industrielles*, Paris 1925 (1. Aufl.), S. 141; 2. Aufl. Paris 1930.

<sup>5</sup> *Gli acidi inorganici*, Mailand 1928, S. 393.

<sup>6</sup> *L'Azote*, Paris 1922, S. 204—208.

366715) wird erreicht, daß die Gasgeschwindigkeit überall gleichmäßig bleibt, und daß bei Kontakttemperaturen von ungefähr  $600^{\circ}$  rd. 95 Proz. des Ammoniaks in  $\text{NO}$  umgesetzt werden (der Rest des Ammoniaks geht durch Spaltung verloren)<sup>1</sup>. Die fühlbare Wärme der nitrosen Gase wird außer zur Vorwärmung des Ammoniak-Luft-Gemisches in üblicher Weise zur Dampferzeugung in einem Abhitzekeßel benutzt. Für einen der früheren kleineren Öfen von 3,5 m Durchm. und 7 qm nutzbarer Kontaktfläche gibt *Pascal* als Leistung etwa 2 bis 2,5 t  $\text{HNO}_3$  für 1 qm in 24 Stunden oder rd. 15 t im ganzen an. Die Ziffern, die man im Schrifttum über die Berührungsdauer zwischen Gas und Kontakt findet, schwanken nicht nur mit der Schichthöhe, sondern namentlich auch mit der Zahl der Kontaktböden (1 bis 2) in der Ofenkammer zwischen 0,25 und 0,5 Sekunden.

Die Zahl der technisch ausgeführten Ammoniakverbrennungsapparaturen ist mit den bisher beschriebenen 4 Typen zwar nicht erschöpft, aber die noch zu erwähnenden Modelle treten an praktischer Bedeutung gegenüber den erstgenannten sehr erheblich zurück. *Partington*<sup>2</sup> hat z. B. das von den *Höchster Farbwerken (IG)* konstruierte Element näher beschrieben, das ursprünglich aus einem zylindrischen Gußeisengehäuse mit konischen Ober- und Unterteilen bestand, in dessen Mitte 2 bis 4 runde Platindrahtnetze üblicher Art (Durchm. etwa 500 mm)

angeordnet waren. Das Ammoniak-Luft-Gemisch enthielt 1 Tl.  $\text{NH}_3$  auf 7 Tl. Luft. Die Patente (DRP. 286751, 289562, 289563, 298845), die sämtlich schon 1912/1913/1915 genommen wurden, sind aus historischen Gründen interessant, weil sie, gleich dem prioritätsälteren DRP. 271517 (1909) von *Kaiser*<sup>3</sup>, mit Platinnetzen, und zwar in mehrfacher Lage arbeiten, weil sie aus den Restgasen, die nach Absorption der gebildeten nitrosen Gase übrigbleiben, reinen Stickstoff für die Ammoniaksynthese gewinnen wollen, weil sie die Mitverwendung von Zusatzsauerstoff vorschlagen, und weil sie auf die Abschreckung der heißen nitrosen Gase er-

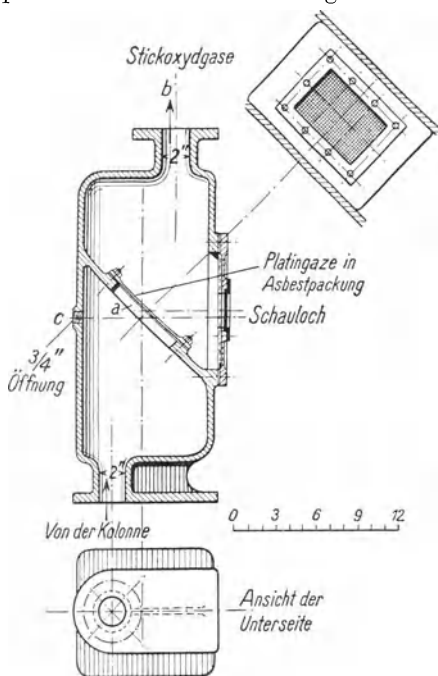


Fig. 103. Ammoniakverbrennungselement nach *Wyl.*

<sup>1</sup> Vgl. *Neumann u. Rose*, Z. angew. Chem. 1920, S. 53.

<sup>2</sup> *Partington*, The Alkali Industry (1925), S. 270—299; J. Soc. chem. Ind. 1918, 337 R; 1921, 185 R.

<sup>3</sup> Chem.-Ztg. 1916, S. 14.

höhten Wert legen. *Wyld*<sup>1</sup>, dessen Element die Fig. 103 zeigt, ordnete mehrere Schichten Platingaze (*a*) schräg zur Richtung des Gasstroms in einem Gußeisengehäuse an. Das Mischgas enthält 1 Volumteil  $\text{NH}_3$  auf 7,5 Volumteile Luft. In Fig. 103 bedeutet *b* die Abgasleitung und *c* die Zündung (mit arsenfreiem H); 1 qcm oxydiert 0,42 kg  $\text{NH}_3/24$  h. Fig. 20 stellt eine französische Anlage mit rechteckigen Elementen (Brennern) dar. Ein „Manfried“-Element von *Barth* arbeitet nach DRP. 298951, 301352 mit einer Katalysatortrommel. *Imison* und *Russell*<sup>2</sup> haben ein Element der *United Alkali Comp. (ICI)* beschrieben (Platingaze in einfacher Schicht,  $152 \times 102$  mm; Gemisch aus 1 Tl.  $\text{NH}_3$  und 7 bis 9 Tl. Luft, das auf  $300^\circ$  vorgewärmt wird; Umsatz 93 Proz.). Die *American Cyanamid Co. (Clark)* empfiehlt in A. P. 1828318 hohle Platingazeylinder, in welche das  $\text{NH}_3$  rechtwinklig zu ihrer Achse eingeführt wird.

Die A. P. 1357000, 1399807, 1425576, 1555505, 1616900; DRP. 328945, 350157, 414141; F. P. 527445, 534617; E. P. 163064, 166285, 213571 und Schwed. P. 53517 betreffen verschiedene Nichtplatinkatalysatoren<sup>3</sup>. Die E. P. (307457), 309582/83, 313153, 342202, A. P. 1840450 und F. P. 670396 der *Selden Co. (Jaeger* usw.) wollen Vanadinkontakt benutzen<sup>4</sup>. *Duparc, Urfer, Wenger* und die *Soc. d'Études Minières et Ind.* arbeiten mit Rhodiumasbest oder Rhodiumschwarz<sup>5</sup> (DRP. 354321, Oe. P. 90610, A. P. 1366773, E. P. 237762, F. P. 599851). Die Patente der *Du Pont-Gruppe*<sup>6</sup> (*Davis, Taylor, Zeisberg, Clark, Handforth*, A. P. 1706055, 1708685, 1735342, 1814597, 1840063; F. P. 668339, 692824, 693559; E. P. 306382; Holl. P. 23048; Ung. P. 101494) erstrecken sich auf Platin-Rhodium-Netze, die Anordnung der Netze und die Durchführung der Druckoxydation. In Verbindung mit ihrem Spezialelement gestaltet sich diese — bei 7,8 at — recht günstig, so daß sich diese Systeme zusammen mit der angeschlossenen Druckabsorption im großen gut bewähren konnten. Die *Lurgi-Gesellschaft* baut Anlagen nach dem *Du Pont-Verfahren*, das in der Praxis unter 7 at in einem Turm absorbiert, dessen Leistung bei einer Größe von etwa 25 cbm 20—25 t  $\text{HNO}_3$  (100 Proz.) mit einer Konzentration von 60—64% beträgt. Von *Cederberg* (z. T. mit *Bäckström*) rührt eine Reihe von interessanten Patenten her, die sich in erster Linie die gefahrlose Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff statt Luft zu hochkonzentrierter Salpetersäure zum Ziele gesetzt haben (E. P. 181486, 197872, 225821, 244134, 246889, 12804/1931; DRP. 369364, 383673, 531945; F. P. 548917, 599983, 603226, 669619, 716344; A. P. 1452145; Schwz. P. 99515, 119974, 125467; Kan. P. 231302). Die in jahrelanger Arbeit<sup>7</sup> studierten Apparaturen bewährten sich wegen verschiedener

<sup>1</sup> Chem. Age 4, 150; *Wyld*, Raw Materials for the Manufacture of Sulphuric Acid and Sulphur Dioxide, London 1923, S. 166ff.

<sup>2</sup> J. Soc. chem. Ind. 1922, 37 T; vgl. Ind. Engin. Chem. 1920, S. 5, 119; 1925, S. 258.

<sup>3</sup> Chem. Journ., Serie B, J. angew. Chem. (russ.) 4, 183.

<sup>4</sup> Vgl. *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III (Braunschweig), S. 1541ff., 1729ff.

<sup>5</sup> Helv. chim. Acta 8, 609; 11, 337.

<sup>6</sup> Vgl. Ind. Engin. Chem. 1931, S. 860ff.

<sup>7</sup> Privatmitteilungen.

Mängel technisch nicht; erst 1929 gelang es *Cederberg*, eine einwandfreie Lösung dadurch zu finden, daß er die katalytische Verbrennung unter Wasser bzw. Säure ausführt. Die Arbeitsweise hat sich dem Vernehmen nach in einer von der *A. Borsig G. m. b. H.*, Berlin, erbauten Anlage durchaus bewährt. Die *Oxyammon AG.*, Zürich (Apparatur: *F. Uhde*, Dortmund), erzielt danach 67 bis 68proz. oder bei Mitverwendung von Eismaschinenkühlung über  $N_2O_4$  hochkonzentrierte Säure. *Liljenroth*<sup>1</sup> bewirkt die Ammoniakoxydation stufenweise unter Kühlung zwischen den Stufen oder verdünnt das Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch mit abgekühlten, vornehmlich aus  $NO$ , Wasserdampf und  $O_2$  bestehenden, bereits katalysierten Gasen, sei es direkt, sei es nach Passieren einer Absorptionsapparatur (z. B. Schwed. P. 61 699, 61 836, 65 260; F. P. 610 010, 610 160, 629 190; Schwz. P. 120 511/12, 128 988; Japan. P. 73 486, 74 359, 79 592; Kan. P. 264 401/02, 278 867; A. P. 1 663 914, 1 725 462, 1 744 652; DRP. 514 392; E. P. 276 295; N. P. 45 893; It. P. 259 390). *Ramsay* und die *Stockholms Superfosfat-Fabriks A. B.* (Schwed. P. 56 803, DRP. 393 706, E. P. 206 498, A. P. 1 558 046, F. P. 571 017, Kan. P. 249 391; vgl. Abschnitt III 4) verbrennen Cyanide oder Kalkstickstoff mit Luft; *Mentzel* (DRP. 531 274 usw.; Abschnitt III 5) oxydiert zu Salpeter. E. P. 221 513 (übertragen an *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.*) und Kan. P. 248 516 (übertragen an *Atmospheric Nitrogen Corp.*) von *Greathouse* schildern ein Verfahren zur Druckoxydation von  $NH_3-O_2$ -Gemischen und zur systematischen Kühlung der Reaktionsprodukte; das E. P. 346 800 der *ICI* beschreibt Quarzträger für Platin-gaze. Die Patente von *Pauling* (DRP. 482 502, 491 961, 498 975; E. P. 279 511, 292 830; F. P. 653 202; Tschech. P. 6180, 6349/1927) und *Berl* (DRP. 527 369) streben eine Intensivierung der Ammoniakverbrennung durch Konstruktion von Diffusionskammern, Arbeit unter Druck usw. an. *Pauling*<sup>2</sup> führt den Verbrennungsluftstrom dem zu verarbeitenden Ammoniakwasser entgegen (vgl. oben) und ordnet im Element Wärmerückstrahlvorrichtungen an, um hohe Oxydationstemperaturen zu erreichen. Soll unter Druck oxydiert werden, dann komprimiert er nicht das Ammoniak-Luft-Gemisch oder gar die nitrosen Gase, sondern nur die Verbrennungsluft, die sich dann beim Durchstreichen der Ammoniakwasserkolonne mit  $NH_3$  belädt. *Jost* will die überschüssige Reaktionswärme durch den Katalysator selbst abführen (E. P. 300 562) und Ausbeutesteigerungen auf 95 bis 99 Proz. dadurch erzielen, daß er die Platinnetze vor Benutzung preßt, hämmert oder walzt (F. P. 699 716). Einige Patente der *IG* (z. T. mit *Balz*, *Reuscher*) beziehen sich auf die gemeinsame katalytische Oxydation von  $NH_3$ - und  $SO_2$ -Gas, auf Stickoxydanreicherung in den Verbrennungsgasen sowie auf Verwendung von Platin-Rhodium (F. P. 647 744 [Zusatz 38012], 649 826, 716 516; E. P. 241 135, 301 232, 325 475, 328 029, 331 728, 337 406; A. P. 1 754 345). Die „*Azogeno*“ *Soc. Anon. per la Fabbricazione dell'Ammoniaca Sintetica e Prodotti Derivati* und *Toniolo* haben sich ein System aus z. B. drei übereinanderliegenden Platinnetzen mit verschiedenen Maschenweiten schützen lassen (E. P. 337 680, F. P. 699 162). Die

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Privatmitteilung; vgl. auch *Breindl*, Chem. Fabrik 1932, S. 89ff.

*Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG.* (Lüscher, DRP. 473601, 519122) leitet die bei der Stickoxydabsorption übrigbleibenden Restgase nach Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs in den Kreislauf des frischen  $\text{NH}_3\text{-O}_2$ -Gemisches zurück. Die *Soc. Anon. Ammoniaque Synthétique et Dérivés* (F. P. 651093 und Zusatz 36978) führt die Oxydation selbst bei normalem Druck durch und verdichtet die nitrosen Gase nach Abscheidung von Wasserdampf in einem Turbokompressor aus Chromstahl. Wir nennen ferner das DRP. 531946 von *Uhde*, das F. P. 703807 von *Schaefer*, das A. P. 1821956 von *Yee*, E. P. 360778, 367709, F. P. 719695 der *Union Chim. Belge* (*Pallemaerts*) und DRP. 545427 von *Marmier*.

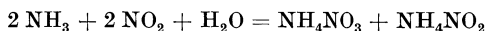
Sehr bemerkenswert sind die Arbeiten von *G. Fauser* über Ammoniakoxydation unter Druck. Wir begnügen uns hier damit, zunächst einige seiner Veröffentlichungen zu zitieren, zumal auch diese nicht die Druckverbrennung, sondern die Druckabsorption<sup>1</sup> in den Mittelpunkt ihres Themas stellen (*G. Chim. ind. appl.* 10, 183; *Chim. et Ind.* 20, 414; 25, 556; *Amer. Fertilizer* 68, Nr. 12, 31; *Chem. metallurg. Engin.* 37, 604; *Ind. chimica* 6, 368; vgl. *Kessel*, *Chem.-techn. Rdsch.* 46, 108). *Fauser* treibt, wie aus der *Coppadoroschen* Beschreibung der *Montecatini*-Anlage Meran hervorgeht<sup>2</sup>, das Ammoniakwasser, das zur Versorgung der *Bamaq-Frank-Caro*-Elemente dient, unter Durchblasen von Luft, d. h. in ähnlicher Weise ab, wie ich (*Waeser*) es schon 1921 im DRP. 373284 empfohlen habe (s. oben). *Coppadoro* schreibt: „Degno di rilievo è il sistema di produzione della miscela di aria ed ammoniaca gassosa; tale miscela viene ottenuta facendo cadere dall'alto di una torre la soluzione ammoniacale finamente suddivisa ed inviando l'aria dal basso a controcorrente. La soluzione esaurita, che si raccoglie sul fondo della torre, contiene all'incirca 1 g di  $\text{NH}_3$  per litro e viene impiegata nuovamente per assorbire l'ammoniacale nelle torri di assorbimento, in modo da evitare ogni perdita. Con questo procedimento il consumo di vapore è quasi trascurabile, e per di più si evita di dover installare dei grandi gasometri per raccogliere l'ammoniacale anidra.“ Die erste Druckanlage hat *Fauser* (*Chem. metallurg. Engin.* 37, 604) in der Weise gebaut, daß das  $\text{NH}_3$  unter Druck oxydiert wurde, um die Kompression der nitrosen Gase hinter den Elementen zu vermeiden. Das Verfahren wurde jedoch aufgegeben, weil der Oxydationsumsatz unter atmosphärischem Druck (Fig. 125 im Abschnitt III 6d) prozentweise höher ist<sup>3</sup>; man begnügt sich heute in den betreffenden Fabriken damit, die bereits katalysierten Gase abzukühlen und nach Abscheidung des Kondenswassers zu komprimieren. Als günstigste Verbrennungstemperatur am Platinkontakt findet *Fauser* 850 bis 950°; er arbeitet mit 9,5proz. Ammoniak-Luft-Gemischen und verwendet einen Teil der Reaktionswärme zum Vorwärmen der Frischgase. Wenn Sauerstoff zur Verfügung steht, kann man die Luft

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt III 6d; besonders Fig. 125.

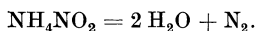
<sup>2</sup> *G. Chim. ind. appl.* 1926, S. 248ff.; vgl. Abschnitt II 7.

<sup>3</sup> Vgl. oben *Chem. Construction Corp.*; *Taylor, Chilton* und *Handforth*, *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 860ff., kommen für das *Du Pont*-Spezialelement zur gegenteiligen Auffassung.

bis auf 24 oder 25 Proz. mit Sauerstoff anreichern und mit 11 Proz.  $\text{NH}_3$  arbeiten. Die auf die Flächeneinheit Platinnetz bezogene Gasesgeschwindigkeit ist bei gewöhnlichem Druck ohne stärkere Beeinflussung des Umsatzes variabler als bei Überdruck im Element. Außerdem macht sich in letzterem Fall Ammonnitritbildung



bemerkbar, die zu beträchtlichen Verlusten in der Absorptionsapparatur führt



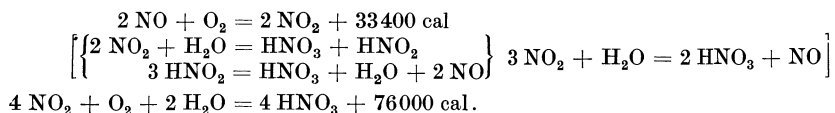
Endlich weist *Fausser* noch auf den Vorteil hin, hinter der Oxydationsanlage mit einem kleineren Kompressor auskommen zu können. Von der Druckabsorption selbst werden wir im Abschnitt III 6d hören. *Fausser* hat ferner den bereits im DRP. 286751 (1912) der *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M., ausgesprochenen Gedanken, den nach Absorption der durch Ammoniakverbrennung erzielten nitrosen Gase praktisch allein übrigbleibenden Stickstoff für Ammoniaksynthese auszunutzen, technisch verwirklicht, wie schon im Abschnitt III 2 gezeigt wurde. — Die *Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie* (*Hennel*, Poln. P. 10340) will übrigens das zur Verbrennung bestimmte Gasgemisch bereits vor dem Katalysator bei 10 at Druck durch Metallnetze oder gelochte Platten führen.

Baustofffragen werden im Abschnitt III 6d und Kalkulationsprobleme im Abschnitt III 6f erörtert werden.

Von den sonstigen Patenten, welche die Oxydation von Ammoniak betreffen, seien wenigstens angeführt: DRP. 301681, 307052, 359675, 365366, 371415, 377521, 421665, 432098, 476855, 525558; A. P. 1370867, 1378271, 1400912, 1458969, 1508061, 1713045, 1800786; E. P. 146227, 153362, 27630/1931; Schwz. P. 88905, 89048; F. P. 549521, 570275, 710027; Oe. P. 87289, 90606.

#### d) Die Kondensation der Stickoxyde.

Die Kondensationsreaktionen entsprechen in ihrem Verlauf folgendem Idealschema:



Für die auf 1 Tagestonne Salpetersäure von 50 Proz. bezogene gesamte Wärmebilanz berechnet *Pascal*<sup>1</sup> folgende Werte je Stunde, wenn er von 350° heißen Abgasen der Ammoniakoxydation ausgeht

Kühlung der Gase von 350° auf 120° . . . . .	= 15000 kcal
„ „ „ „ 120° „ 30° . . . . .	= 6000 „
Kondensation beim Abkühlen von 120° auf 30° =	8000 „
Oxydation von NO zu NO <sub>2</sub> . . . . .	= 8800 „
Überführung in Säure von 50 Proz. . . . .	= 4400 „

Es wären also stündlich 42200 kcal abzuführen. Die thermochemische Vergleichsrechnung lehrt, daß — stets bezogen auf 73 ccm Rieselflüssigkeit — im Salpetersäurekondensationsturm (32,8° Bé = 1,295) 29200 cal, dagegen im

<sup>1</sup> Synthèses et Catalyses Industrielles, Paris 1925, S. 161; *Ullmann*, 2. Aufl., IX, 1 ff.

Schwefelsäureproduktionsturm ( $60^\circ \text{ Bé} = 1,71$ ) 72 120 cal frei werden. Stickstoffdioxyd,  $\text{NO}_2$ , ist zwischen  $+100$  und  $+150^\circ$  intensiv braun gefärbt. Beim Abkühlen wird es heller und heller. Unter atmosphärischem Druck tritt bei  $+22^\circ$  Verflüssigung ein. Die anfangs rotbraune Flüssigkeit wird bei  $+15^\circ$  gelblichrot und bei  $+10^\circ$  gelb. Sie erstarrt bei  $-9^\circ$  zu farblosen Krystallen von ( $2 \text{ NO}_2$ ) oder  $\text{N}_2\text{O}_4$ , Stickstofftetraoxyd. Die Krystalle und die Flüssigkeit unterhalb  $\pm 0^\circ$  bestehen lediglich aus farblosem  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Bei  $+64^\circ$  liegen im Gas genau so viele Moleküle  $\text{NO}_2$  wie  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor, und bei  $+150^\circ$  (1 at Druck) sind nur noch erstere vorhanden. Oberhalb  $+150^\circ$  beginnt der Zerfall des  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  und Sauerstoff, der bei  $+620^\circ$  vollständig ist. Der umgekehrte Vorgang, d. h. die Oxydation des  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ , ist eine Zeitreaktion. Für ein Stickoxyd-Luft-Gemisch, das 10 Proz.  $\text{NO}$  enthält, sind bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens 2,5 bis 3 Minuten notwendig, um eine quantitative Bildung von Trioxyd zu bewirken. Ein aus gleichen Molekülen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zusammengesetztes Gemisch reagiert ganz so, als ob es aus  $\text{N}_2\text{O}_3$ , Stickstofftrioxyd [bzw.  $\text{N}_4\text{O}_6$ , Stickstoffsquioxid], dem Anhydrid der salpetrigen Säure, bestehen würde. Die Geschwindigkeit der Reaktion  $2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ O} = 2 \text{ HNO}_3$  wird mit steigender Säurekonzentration kleiner und kleiner, bis sie schließlich bei 62,8 Proz.  $\text{HNO}_3$  den Wert Null erreicht. Bei gewöhnlicher Temperatur, Luftoxydation und unter Normaldruck läßt sich also auf diese Weise nur Säure mit 62,8 Proz.  $\text{HNO}_3$  (= etwa 1,387 oder  $40,3^\circ \text{ Bé}$ ) erzielen. Die drei Faktoren, welche die Gleichgewichte zwischen nitrosen Gasen und  $\text{HNO}_3$  bei gegebenen Konzentrations- und Druckverhältnissen beherrschen, sind demnach Zeit, Temperatur und Zusammensetzung des Bodenkörpers.

An Hand der Arbeiten von *Lunge, Berl, Raschig, Bodenstein, Haber, Nernst, Le Blanc, Foerster, Burchardt, Fricke, Koch, Sanfourche* u. a. sind die Reaktionsbedingungen bereits in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>1</sup> im einzelnen gewürdigt worden. Inzwischen sind derartig viele neue Beiträge erschienen, die sich a) mit den in Betracht kommenden Stickstoffoxyden und b) mit den eigentlichen Kondensationsvorgängen beschäftigen, daß wir von ihrer Besprechung hier Abstand nehmen müssen. Allgemein wichtig sind insbesondere einige Veröffentlichungen von *Bodenstein* (Z. physik. Chem. **100**, 68; **104**, 51, und [Abt. B] **2**, 345), *Raschig* („Schwefel- und Stickstoffstudien“, Berlin 1924; Z. angew. Chem. 1929, S. 253 [697]), *Briner* und Mitarbeitern (Helv. chim. Acta **5**, 432; **8**, 923; **9**, 409; J. Chim. phys. **19**, 290; **20**, 173; **21**, 25; **23**, 609), *Abel* und Mitarbeitern (Z. anorg. allg. Chem. **139**, 1; Z. angew. Chem. **43**, 732; **44**, 459, 667; Z. physik. Chem. Abt. A **132**, 55; **136**, 135, 419, 430; **147**, 69; **148**, 337; 1931, S. 510; Z. Elektrochem. **35**, 712; **36**, 692; **37**, 626; Chem.-Ztg. **55**, 501; Oe. P. [117 836], 123 587, 125 198) sowie *Klemenc* und Mitarbeitern (Z. anorg. allg. Chem. **179**, 379; **186**, 181; **194**, 51; **198**, 57; Z. physik. Chem. **101**, 150). *Sanfourche* beschäftigt sich in C. R. Acad. Sci., Paris **172**, 1573, und in Ann. Chim. [10] **1**, 5, mit der Stickoxydabsorption durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ -Gemische. In einem Meinungs austausch in Z. angew. Chem. **35**, 117; **36**, 87, 90, 565; **37**, 164; **38**, 537, 679, verbreiten sich *Raschig*,

<sup>1</sup> A. a. O. S. 514ff.



*Schaarschmidt* und *Berl* über die Tiefkühlverfahren, die in *Zschornowitz* und *Bodio* zu schweren Explosionen Veranlassung gegeben haben (Abschnitt III 6 b und d). In einer Kontroverse gegen *Maljarewski* kritisiert *Berl*<sup>1</sup> dessen Anschauungen über die Stickoxydcondensation in manchen Punkten; gemeinsam mit *Saenger* (Mh. Chem. 53/54, 1036) hat er ferner über das System  $N_2O_5$ - $HNO_3$  und über die „blaue Säure“ gearbeitet (Z. angew. Chem. 1931, S. 291), welche allerdings für die Theorie des Bleikammerprozesses<sup>2</sup> und dgl. von erheblich größerer Bedeutung ist als für die uns hier interessierenden Fragen. Von *Maljarewski* und *Papkow* (Russ. P. 20647) rührt ein Beitrag über die Druckabsorption in J. chem. Ind. (russ.) 5, 682; 6, 849, her. *Ipatiew*<sup>3</sup> (mit *Starynkewitsch*) hat gezeigt, daß Salpetersäure ( $D = 1,4$ ) bei  $340^\circ$  und  $250^\circ$  durch Wasserstoff zu einer gesättigten Lösung von  $NH_3$  in  $NH_4NO_3$  reduziert wird. Von besonderem technischen Interesse sind die Versuche, die darauf abzielen, die NO-Oxydation durch Aktivkohle, Platinasbest, Silicagel, Glaswolle od. dgl. (z.B. Filtrationskatalyse) katalytisch zu beschleunigen: A. P. 1391332, 1433969, 1610288; E. P. 211845; DRP. 335910, 418332; J. Amer. chem. Soc. 44, 244; Ind. Engin. Chem. 17, 599; J. Chim. phys. 21, 25; Proc. Univ. Durham 6, 291; Naturwiss. 16, 1029; Z. physik. Chem. Abt. B 4, 37; Gazz. chim. ital. 60, 212.

Zu a) betr. Stickstoffoxyde<sup>4</sup> sind ferner zu vergleichen: Z. angew. Chem. 37 [Aufsatzteil], 933; Helv. chim. Acta 4, 288; Z. physik. Chem. 100, 477; 104, 1, 74, 451; 136, 49; 140 (A), 281; 2 (B), 267; 9 (B), 141, 265, 427; 10 (B), 157, 414; 13 (B), 299; 1931 (*Bodenstein*-Festband), S. 78; C. R. Acad. Sci., Paris 175, 469; Metallbörse 1926, S. 161; J. chem. Soc., Lond. 1926, S. 730, 1404, 1709; 1928, S. 1886; 1931, S. 2605, 3016; J. Amer. chem. Soc. 42, 1131; 43, 53, 72, 2402; 44, 75; 47, 1240; 49, 1257; 50, 940, 1864, 2902; 53, 2137; 51, 3190; 52, 1472, 1486, 4298, 4661; 53, 1250, 2801, 3683; 54, 833; Roczniki Chem. 11, 158; Z. anorg. allg. Chem. 130, 181; 195, 195, 201; Z. Physik 20, 159; 68, 184; Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1103; 57, 2065; 58, 1047; 60, 2180; 64, 1267; Trans. Faraday Soc. 24, 630; 25, 108, 118, 137; 26, 144; 27, 312; J. physik. Chem. 30, 491; 31, 1572; 33, 22, 447; 34, 1137, 1387, 2782; 35, 1239, 1721; J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 30, 46 B; Ges. Abh. Kenntnis d. Kohle 8, 224; Bull. Soc. chim. France [4] 31, 316; 33, 539; 41, 1336; 43, 109; Nature 124, 444; Chem. Listy 24, 473; Proc. Roy. Soc., Lond., Serie A, 109, 526; Proc. Nat. Acad. Sci. Washington 15, 453; 16, 6, 129; 17, 28, 103; Science 70, 580; Philos. Mag. [6] 45, 416; Gazz. chim. ital. 61, 333; Ann. Physik [5] 11, 606.

Zu b) betr. Stickoxydcondensation seien genannt: Ind. chim. 7, 105, 265; Bull. Soc. chim. France [4] 31, 555; Chim. et Ind. 3, 576; 21, 701; J. Amer. chem. Soc. 43, 518, 770, 1782; Gazz. chim. ital. 51 I, 138; J. Soc. chem. Ind. 40, T 142; 41, T 285; Ind. Engin. Chem. 14, 186; Chem. metallurg. Engin. 30, 778; 33, 674; 35, 419; Quim. e Ind. 1, 165; T. for Kemi og Bergvaesen 6, 107; Trans. Inst. Chem. Engin. 7, 108; Z. physik. Chem. Abt. A. 149, 161; Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1328; Analyst 46, 488; 47, 67; J.

<sup>1</sup> J. chem. Ind. (russ.) 2, 478; 4, 47, 122, 664.

<sup>2</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 581 ff.; Bd. II, S. 1158 ff.; Chem. Ztg. 1932, S. 255.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. (44, 1712) 56, 1663.

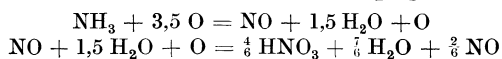
<sup>4</sup> Patente betr. Stickoxydentwicklung aus Nitraten: DRP. 312024; A. P. 1499544, 1516588; F. P. 519384, 543414; E. P. 147094, 310507; Schwz. P. 99037; betr.  $NO_2$  als Oxydationsmittel: F. P. 677859; betr.  $N_2O_3$  als Sprengstoffzusatz: A. P. 1473825; betr.  $N_2O$ : DRP. 336749, 337795, 366067, 498808, 503200 (letztere beide sind besonders wichtig, weil die IG darin zeigt, daß ein Katalysator aus  $Fe_2O_3 + 5$  Proz.  $Bi_2O_3 + 5$  Proz.  $MnO_2$  bei  $200$  bis  $550^\circ$  aus Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen  $N_2O$  entstehen läßt); A. P. 1491740; E. P. 310507; DRP. 506542.

physic. Chem. **28**, 475, 744; **30**, 1125, 1222; Z. anorg. allg. Chem. **134**, 191; **155**, 257; J. chem. Soc., Lond. 1927, S. 1923; 1930, S. 561.

Das Arbeitsprinzip ist für die Praxis von vornherein klar vorgezeichnet. Es gilt, der langsam verlaufenden Stickoxydoxydation genügend Zeit zu lassen bzw. sie durch intensive Kühlung zu fördern und dann die  $\text{NO}_2$ -Absorption unter innigster Mischung von Gas mit Flüssigkeit zu intensivieren. Die Kühlung der heißen nitrosen Gase erfolgt teils ohne, teils mit Berieselung durch Wasser oder verdünnte Säure. Die Kondensation wird gewöhnlich in Rieseltürmen bewirkt; diese unterscheiden sich nur hinsichtlich der Baustoffe und Füllungen oder in konstruktiven Einzelheiten voneinander. Dem Wärmeentzug dienen Umlaufsäurekühler, die zwischen den Türmen angeordnet werden. Alle Verbesserungsvorschläge werden letzten Endes von dem Wunsch diktiert, unter Ersparung an Kondensationsraum möglichst konzentrierte Säure zu erzielen. Ich (*Waeser*) habe bereits in der 1. Auflage vorliegenden Werkes<sup>1</sup>, also 1921/22, erwähnt, daß man rotierende Wäscher für die Kondensation nitrosen Gase verwenden will und habe den Absorber von *Moscicki* (DRP. 256 295; A. P. 1 046 212; F. P. 444 027; E. P. 17 355/1911; Schwz. P. 58 406) gewürdigt, der sich, genau genommen, als eine Gruppe von Türmen charakterisiert, die unter Wegfall einzelner Wände in einem Raum zusammengezogen ist. Ich (*Waeser*) bin gern bereit, die Ursachen patentrechtlicher Natur anzuerkennen, die im Einzelfall (s. unten) Veranlassung dazu gegeben haben mögen, beispielsweise *Theisen*-Wäscher oder *Ströder*-Wäscher oder Walzenkästen irgendwelcher Art und konzentrisch ineinander gestellte oder in getrennte Sektoren zerlegte Türme besonders zu empfehlen, aber für die soeben skizzierten technischen Grundgedanken ist die Art der Einzelausführung an sich belanglos. Die Bestrebungen, konzentrierte Säure zu gewinnen, knüpfen an das Vorbild der Salpeterzersetzung mit Schwefelsäure an; der für die Kondensation maßgebende Unterschied liegt darin, daß die nitrosen Dämpfe, wie aus der Salpeterretorte entweichen, konzentrierter sind als die Stickoxyde, welche die Lichtbogenöfen oder die Ammoniakverbrennungselemente liefern. Wir haben es zwar in allen Fällen mit  $\text{NO}_2$  als hier wichtigstem Bestandteil zu tun, denn das  $\text{NO}$  der synthetisch erzielten Gase läßt sich leicht oxydieren, aber die starke Verdünnung der in der elektrischen Flamme erhaltenen Oxyde auf der einen und ihr unvermeidbarer Wasserdampfgehalt bei der Ammoniakverarbeitung auf der anderen Seite erweisen sich praktisch als große Hindernisse. Aus Gasen, die z. B. 1,8 bis 2,5 Proz. Stickoxyd enthalten, kann man durch eine Reihe von Maßnahmen — ich (*Waeser*) nenne als Beispiele Zwischenabsorption, Überleiten über Aktivkieselsäure nach Zusatz der berechneten Menge Wasserdampf, die Kondensation in den Poren keramischer Filter, elektrostatische Fällung der Gemische — direkt zu konzentrierter  $\text{HNO}_3$  gelangen. Großtechnisch würde jedoch die Durchführung derartiger Verfahren teure und umfangreiche Apparaturen bedingen. Man begnügt sich daher in der Regel damit, in den üblichen Rieseltürmen zu arbeiten, die Restgase alkalisch zu absorbieren und die erzielte Säure für sich zu konzentrieren, wenn höhere Grädigkeiten verlangt werden. Bei der Ammoniakoxydation liegen die Verhältnisse günstiger, weil die Gase von

<sup>1</sup> A. a. O. S. 532 bzw. 526.

vornherein wesentlich mehr NO haben, aber es ist unvorteilhaft, daß sie zwangsläufig mit der Äquivalentmenge Wasserdampf gemäß Schema (theoret.)



beladen sind, also rechnerisch (s. oben) bestenfalls und beim Arbeiten mit Sauerstoff eine Säure von 41,68° Bé ( $D_4^{15} = 1,406$ ) mit 66,6 Proz. HNO<sub>3</sub> liefern können. Bei Verwendung von Luft statt Sauerstoff ist zu beachten, daß die eingangs des Abschnitts III 6d erwähnte Reaktion zwischen NO, O und H<sub>2</sub>O bei einer Säuregrädigkeit von 62,8 Proz. zum Stillstand kommt, wenn der Druck 1 ata beträgt. Alle Verfahren, die darauf abzielen, aus Gasen der NH<sub>3</sub>-Verbrennung hochkonzentrierte Säure (z. B. 96/97 Proz.) ohne Zuhilfenahme wasserentziehender Chemikalien herzustellen, müssen demnach den Hauptteil der natürlichen Feuchtigkeit z. B. durch Vorkondensation niederschlagen.

Wir haben schon in der 1. Aufl. vorl. Werkes<sup>1</sup> einige Arbeiten über die Theorie der Gaswaschtürme kennengelernt. In meinem (*Waeser*) „Handbuch<sup>2</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ bin ich darauf und auf die Versuche, mathematische Formeln für die Berechnung der Absorptionsvorgänge abzuleiten, genauer eingegangen und habe zugleich einen Überblick über die sehr zahlreichen Füllkörperformen<sup>3</sup> gegeben (76 gegen 85 heute). Die keramischen Kreuzformkörper von *Link*, *Ransbach*, und die *Berlschen* Sattelkörper (DRP. 522572) seien besonders genannt. Ich schrieb 1930: „In der Praxis geben, wie schon erwähnt wurde, diejenigen Füllungen die günstigste Absorptionswirkung, welche bei geringster Erhöhung des Strömungswiderstandes die größtmögliche Oberfläche haben. Je mehr sich der prozentuale Wert für den freibleibenden Raum bei gleichzeitig ausgedehntester Waschfläche der Zahl 100 nähert, desto besser werden die betreffenden Füllkörper ihrer Aufgabe genügen.“ Die Art der Füllung ist sehr wichtig:

Bezeichnung der Füllung	Größe	Waschfläche je cbm	Freibleibender Raum	Zahl der Körper je cbm	Gewicht je cbm
Hochkantnormalstein . . . . .	250×120×65 mm	8,25qm	37 Proz.	—	1330 kg
Quarz . . . . .	50 mm	62,5 „	46 „	—	1420 „
Koks . . . . .	75 „	42,5 „	58 „	—	470 „
<i>Raschig</i> -Ring(Porzellan)	15×15 mm, 2 mm Wandstärke	330 „	82 „ (ber.)	—	660 „
<i>Raschig</i> -Ring(Porzellan)	35×35 mm, 3 mm Wandstärke	160 „	92 „ (ber.)	—	560 „
Ovalringe ( <i>Petersen</i> ), Hersteller u. a. <i>Stellawerk AG.</i> . . . . .	25×16 mm	309 „	—	10300	—
Füllkörper <i>IG</i> . . . . .	80×80 „	153,6 „	—	12000	—
<i>Pryms</i> Dreikant mit Einbau KJ 4, aus keram. Masse	65×65 mm, 5 mm Wandstärke	150 „	65,5 „	5900	940 „
Spiralriesler ( <i>Lurgi Ges.</i> ), gepackt	75×75×63 mm	105 „	62,3 „	2400	800 „
<i>Kestner</i> -Ringscheiben . . . . .	30×5 mm	270 „	77 „	234000	515 „
<i>Guttman</i> -Zellen, Typ C	50×100×150 mm	111,5 „	74 „	1271	785 „
<i>Wyld-Shephardsche</i> Glasstreifenfüllung	—	315 „	50 „	6780	1010 „

<sup>1</sup> A. a. O. S. 524.

<sup>2</sup> Braunschweig 1930, Bd. II, S. 981, 1050, 1088ff., 1095.

<sup>3</sup> *Rabe, Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. V (1930), 437—442; *Angew. Chem.* 1932, 188.

Die aus achteckigen Türmen (norwegischer Granit) von 23 m Höhe und 7 m Durchmesser bestehende Kondensationsbatterie der *Norsk Hydro* ist bereits im Abschnitt III 6b geschildert worden<sup>1</sup>. Die Fig. 4 zeigt die etwa 25 m hohen Absorptionstürme des Werkes Oppau (Abschnitt II 2c). Den nitrosen Gasen wird systematisch Wasser bzw. Salpetersäure so entgegengeführt, daß die am Fuße des ersten Absorptionsturms ablaufende, etwa 40° warme Säure durchschnittlich 45 Proz. HNO<sub>3</sub> aufweist<sup>2</sup>. Der Umlauf der Säure wird durch Pumpen mit Zwischenbehältern bewirkt; Rieselkühler sorgen

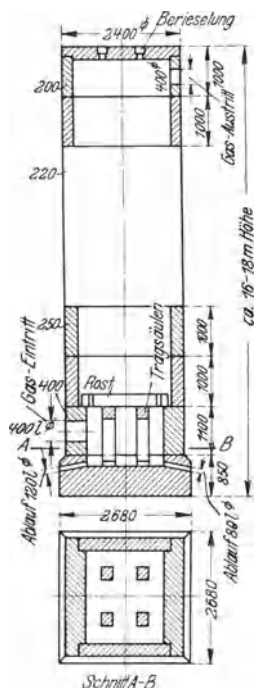


Fig. 104. Granitturm.

in üblicher Weise für niedrige Temperaturen; der Bewegung der Gase und der Oxydationsluft dienen Ventilatoren. Die Gesamtanlage ist in ihren Einzelheiten nicht nur durch zahlreiche Berichte der Auslandsliteratur<sup>3</sup>, sondern auch durch Broschüren<sup>4</sup> der *IG* selbst hinreichend bekannt geworden. — Im Mittel werden 95 Proz. des eingebrachten Stickstoffs in Salpetersäure übergeführt, 4 Proz. werden von den alkalischen Laugen der Nachabsorption (zunächst als nitrithaltiges Nitrat) aufgenommen, und 1 Proz. geht verloren. Der Verlust kann durch Filtration der Abgase (keramische oder Porolith-Filter) bedeutend verkleinert werden, wobei es von den besonderen Umständen abhängt, ob eine gleichzeitige katalytische Nachbehandlung oder beispielsweise Zusatz von Ammoniak zur künstlichen Hervorrufung von Salznebeln empfehlenswert bzw. notwendig ist (*Waeser*). Gut durchkonstruierte Anlagen dieser Art liefern bei gleichmäßiger Belastung und richtiger Betriebsführung Turmsäuren, deren Stärke zwischen 33 und 36° Bé (1,297 bis 1,3325 = 47 bis 52,8 Proz. HNO<sub>3</sub>) liegt (s. u.).

Die Fig. 104 stellt einen Salpetersäure-Absorptionsturm dar, der aus Granit von *Gebr. Kerber*, Büchlberg b. Passau, erbaut ist. Das Gestein hat sich in der Salpetersäuretechnik sehr gut bewährt<sup>5</sup>. *Wiltsh*<sup>5</sup> bemerkt zur konstruktiven Aus-

<sup>1</sup> *Maugé*, *Les Industries de l'Azote*, Paris-Lüttich 1929, S. 431ff.; *Hagemann*, *Chem. metallurg. Engin.* **29**, 502.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 506.

<sup>3</sup> *Hackspill*, *L'Azote*, Paris 1922, S. 209; *Chem. metallurg. Engin.* 1921, S. 305, 347, 391; *Techn. mod.*, Paris 1920, S. 449; *Ind. chim.* 1921, S. 44, 86, 122; *Chem.-Ztg.* 1921, S. 529, 553ff.; *Pascal*, *Synthèses et Catalyses Industrielles*, Paris 1925, S. 165ff.

<sup>4</sup> Z. B.: „Der Stickstoff der *IG Farbenindustrie AG.*“, Ausgabe Jan. 1928, S. 28—30; „Die Stickstoffdüngemittel der *IG Farbenindustrie AG.* und ihre Erzeugungsstätten Oppau/Leuna“, 1928, S. 29ff. (engl. Ausgabe, S. 31ff.).

<sup>5</sup> Privatmitteilungen.

schließlich mittels kräftiger Eisenkonstruktion verspannt. Die Füllung ist in der Regel unten gröber als oben. — Volvic-Lava, Basalte u. dgl. spielen in Deutschland als Baustoffe für Großanlagen höchstens örtlich eine Rolle.

Fig. 105 gibt an Hand eines Auf- und Grundrisses einen klaren Überblick über ein 3-Turm-Aggregat der *Steuler & Co. G. m. b. H.*, Koblenz, das aus säurefestem Stein-

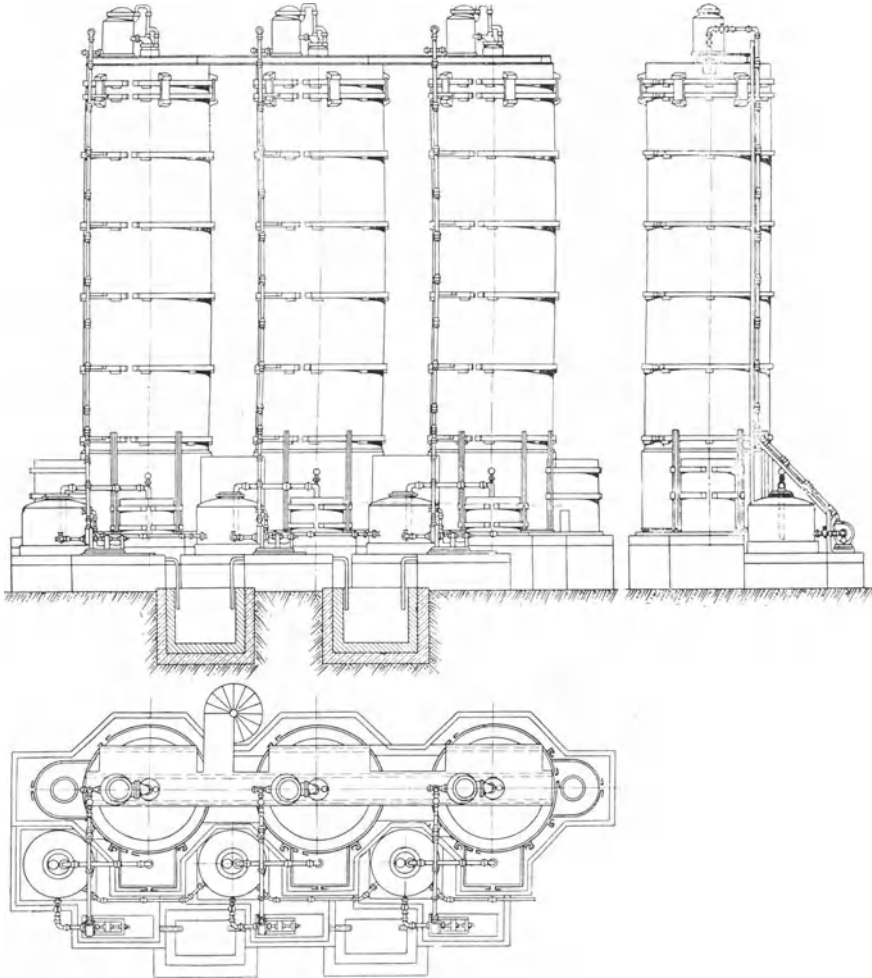


Fig. 105. Batterie von *Steuler*-Türmen.

material aufgeführt und mit säurefesten Zementen und Kitten abgedichtet ist. Jeder Turm (Fundamentschutz: DRP. 332430) ist mit einem Vorgefäß und einer Pumpe ausgerüstet, welche die Aufgabe hat, die Berieselungssäure in ein auf der Turmdecke stehendes Steinzeuggefäß zu bringen. Von dort wird sie mittels eines Effektors (*Deutsche Steinzeugwarenfabrik, Friedrichsfeld i. B.*) od. dgl. regelmäßig über den ganzen Turm verteilt. Die Türme tragen auf ihren Innenrosten zunächst eine Schicht von Füllkörpern, System *Steuler*, und darüber *Steulersche* Steinzeugfüllringe  $100 \times 100$  mm. In den letzten Jahren<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

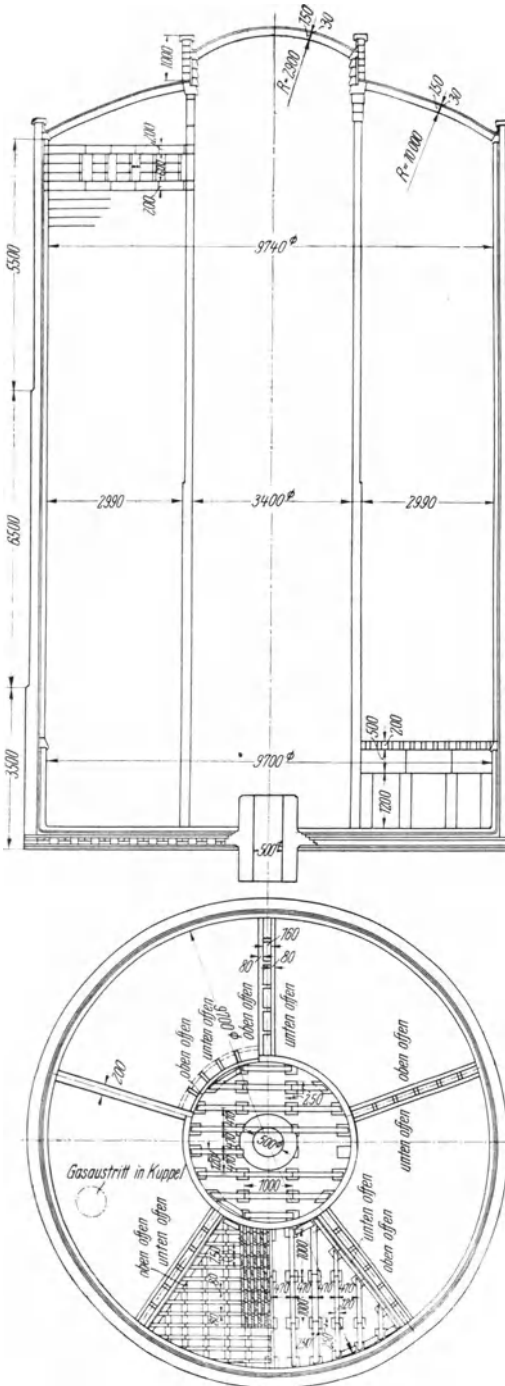


Fig. 106. Segmentturm (Projekt Steuler &amp; Co.).

ist es bei großen Türmen üblich geworden, die Füllkörper nur in die unteren Turmteile (einige Meter hoch) regelrecht einzusetzen und den Rest der Ringe — Außendurchmesser 120 oder 100 mm bei gleicher Höhe, glatt oder längsgerieft — lose aufzuschütten, um eine besonders intensive Absorption zu erzwingen. Bei Platzmangel ersetzt man die ganze Batterie durch einen Großturm, dessen (6) Einzelteile entweder ineinander (Ringturm) oder als Segmente um einen Mittelraum angeordnet werden (Segmentturm). Bei einem von *Steuler & Co.* geplanten Aggregat letzterer Art werden die Gase am Boden des in üblicher Weise gefüllten Mittelteils (Fig. 106) eingeleitet, steigen in ihm nach oben und gelangen dann durch einen in die Trennwand eingebauten Gaskanal in das erste Turmsegment. In den Trennwänden der Turmsegmente befinden sich gleichfalls Gaskanäle, so daß die Gase in sämtlichen Turmteilen von unten nach oben, d. h. entgegengesetzt zur Berieselungsflüssigkeit, strömen. Bei einigen Projekten sind diese Gaskanäle in Wegfall gekommen. Die verschiedenen Turmteile arbeiten dann abwechselnd nach dem Gleich- und Gegenstromprinzip, alle Außenleitungen fehlen und Gasverluste sind ausgeschlossen. Als neue Turmfüllung hat die *Steuler & Co. G. m. b. H.* einen Spiralstein<sup>1</sup> herausgebracht (Fig. 107), der wahllos eingelegt wird und naturgemäß gut verteilt. Bei 31 mm Stärke und  $4 \times 223,64 = 894,6$  mm gesamt Stranglänge berechnet sich die Oberfläche eines derartigen Spiralsteines zu etwa 886,3 qcm, sein Inhalt zu 0,68 cdm und sein Gewicht zu 1,263 kg. Bei kreuzweiser Schichtung enthält 1 cbm Füllraum 450 Spiralsteine von 39,87 qm Oberfläche und 568,35 kg Gewicht. Das von den Spiralsteinen eingenommene Volumen beträgt 303,9 l;

<sup>1</sup> DRP. 425424, Belg. P. 330011, Luxemb. P. 14243, F. P. 606499.

der freibleibende Raum (siehe oben) macht also 69,6 Proz. aus. Zur Aufspeicherung der erheblichen Säuremengen der Großbetriebe dienen nicht mehr die Steinzeugbatterien von einst, die sehr viel Platz beanspruchten und lange Rohrleitungen erforderten, sondern Tanks, die aus säurefesten Steinen und Kitten mit einem Nutzinhalt bis zu 150 cbm aufgeführt werden.

*Uhde* hat gemeinsam mit der *Stellawerk AG.*, Bonn<sup>1</sup>, einen kombinierten Salpetersäure-Absorptionsturm mit segmentförmigem Querschnitt entwickelt (Fig. 108), dessen Schaltschema in Fig. 109 skizziert ist. Bei großem Oxydationsraum bzw. sehr geringer Gasgeschwindigkeit in den Kanälen ist die Nutzleistung dieser Türme im Verhältnis zu Einzeltürmen höher. Die aus dem doppelwandigen Kühlturm kommenden nitrosen Gase treten zunächst in die innere Sechseckkammer 1 ein und von da durch die hohle Zwischenwand in den Segmentteil 2 über. In der hohlen Wandung zwischen 2 und 3 sinken sie nach unten, steigen im Segment 3 wieder nach oben und gelangen in entsprechender Weise über 4, 5, 6 nach 7, von wo sie nach dem aus Eisenbeton errichteten, mit säurefesten Platten verkleideten „alkalischen“ Turm abgesaugt werden. Ein derartiger großer Segmentturm, wie er für die *Gaveg* und die *Ruhrchemie* erbaut wurde, hat bei 24 m Höhe etwa 18 m Durchmesser. Er ist aus säurefesten Steinen des *Stellawerks* aufgeführt und wird durch Vertikalschienen sowie Ringanker gehalten. Das Fundament besteht aus Eisenbeton, und zwar hat man, da Bergschäden zu befürchten waren, eine Fundamentplatte vorgesehen, welche das Gewicht des Turmes gleichmäßig verteilt; mehrfache Plattenlagen und Isolierschichten schützen das Fundament gegen etwaigen Säureangriff. Der gesamte Turm steht auf einer rostähnlichen Unterlage, damit Undichtigkeiten leicht erkannt werden können. Alle Kammern sind mit geriffelten Füllringen (120 × 120 mm) bis auf die oberen Schichten regel-

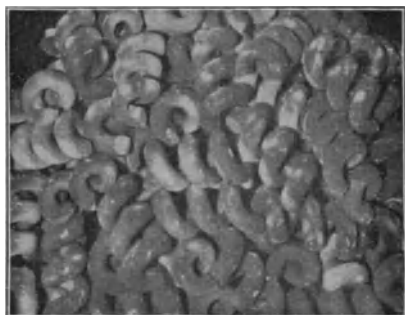


Fig. 107. Spiralstein (*Steuler & Co.*).

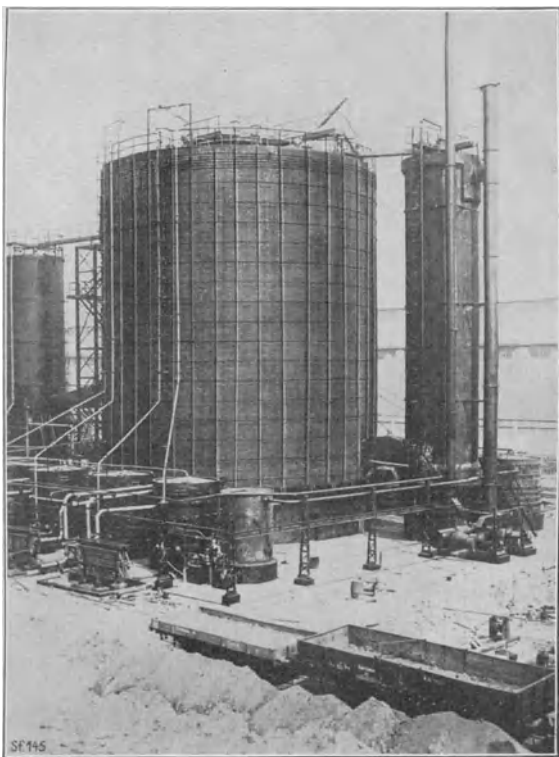


Fig. 108. Segmentturm nach *Uhde* (*Stellawerk AG.*).

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

mäßig ausgesetzt. Die Säureleitungen bestehen aus V2A-Stahl, den Säurekreislauf besorgen Zentrifugalpumpen. Die Zwischengefäße bestehen gänzlich aus säurefesten Steinen; die zwei ebenso gebauten Lagerbehälter für Salpetersäure haben ein Fassungsvermögen von je 150 t. Von Interesse sind folgende Angaben aus einem Prospektblatt (V. 575) der *Stellawerke*: „Die Absorptionsanlagen, System *Uhde*, stellen die größten bisher errichteten Absorptionstürme dar. Die Leistung in 24 Stunden beträgt ungefähr 35 t Stickstoff, entsprechend etwa 315 t Salpetersäure von 50 Proz. Für die gesamte Anlage — Kühlturm, Absorptionsturm, alkalischer Turm, 10 Zwischengefäße und 2 Lagerbehälter von je 150 t umfassend — fanden 6800 t säurebeständige Steine, 2700 t Füllkörper und 1000 t Spezialkitt Verwendung. Die Montage dauerte 28 Wochen.“

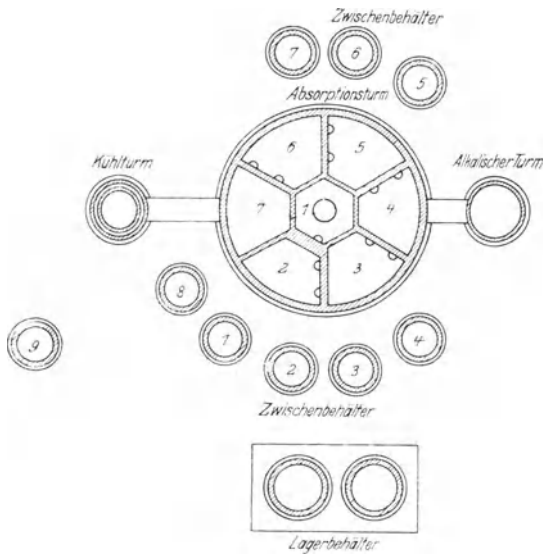


Fig. 109. Salpetersäure-Absorptionsanlage nach *Uhde* (*Stellawerk AG.*).

Absorptionskammern und der hohlen Zwischenwände aus, welche der Abwärtsführung der Gase dienen. Diese treten unten in den innersten Turm ein; sie werden dann von oben durch die hohle Wand abgesaugt, um im nächsten Turmring im Gegenstrom zur Rieselsäure emporzusteigen. Die schwächste Säure befindet sich im äußeren Ring, die stärkste dagegen innen. Infolge der außerordentlich geräumigen Hohlkanäle und der guten Gasverteilung beträgt die Leistungssteigerung von Ringtürmen, verglichen mit Einzeltürmen von gleich großem Absorptionsraum, 28 Proz. Gaskanäle außerhalb des Turmes, die zu Verlusten Veranlassung geben könnten, fallen weg. Die Säureleitungen sind aus V2A-Stahl, der Säureumlauf wird durch Pumpen bewirkt. Der Turm selbst ist begehbar und leicht zu überwachen (Standrohre für die Säure, Unterdruck jedes Ringteils). Die Berieselung kann durch Versetzen der leicht zugänglichen Überlaufstutzen reguliert werden. Das gesamte Mauerwerk ist außen mit einem Anstrich versehen, um ein Aufweichen des Kittes durch Regen zu verhindern. Die Fig. 110 stellt einen Ringturm im Vergleich zu einer Turmbatterie gleicher Leistung in Serienschaltung dar (1 = Säurebehälter, 2 = Berieselungspumpen, 3 = Kühler, 4 = Sammelgefäß für alkalische Berieselung, 5 = Säurebehälter, 6 = Gasleitung, 7 = Gaskühlturm, 8 = Säureleitung, 9 = Absorptionsringturm, 10 = Sammelgefäß für die alkalische Berieselung des letzten Ringturnteils).

Die *Stellawerk AG.* hat im Auftrage der *Montecatini* vor einigen Jahren Eisentürme für  $\text{HNO}_3$ -Absorption säurefest ausgekleidet. Wie vorausszusehen, zeigten sich nach un-

Die *Stellawerk AG.* und die *Chem. Werke „Lothringen“ G. m. b. H.* haben schon 1926 ein kombiniertes Aggregat zur  $\text{HNO}_3$ -Absorption gebaut, um die ersten 3 Türme einer Batterie zu ersetzen. Die *Stellawerke* erhoben zunächst gegen das von den *Chem. Werken Lothringen (Rottmann, Brohmeyer)* angemeldete Patent — es war das spätere *DRP. 414189* vom 11. Juli 1924 — Einspruch, weil sie schon früher ineinandergeschachtelte Türme gebaut hatten, zogen diesen jedoch zurück, nachdem eine Vereinbarung zustande gekommen war, welche der *Stellawerk AG.* das alleinige Ausführungsrecht für solche Ringtürme sicherte. An ihrer Durchbildung hat *Rottmann* wesentlichen Anteil. Der Turm (Längsbandagen aus Schienen, Ringanker aus Rundstahl) zeichnet sich durch ringförmige Anordnung der einzelnen



gefähr 3jähriger Benutzung Korrosionen durch Säuregase und undichte Rohrleitungen. Der Ersatz der Eisenmäntel durch Eisenbeton (gefüllt mit Stella-Platten) hat sich ebenso bewährt wie die Auskleidung der Eisenbeton-Lagerbehälter durch mehrfache Plattenlagen. Es mag bei dieser Gelegenheit gestattet sein, mißverständlichen Auffassungen über die Bedeutung von Schichten aus Spezialasphalt bei der Auskleidung von Behältern mit säurefesten Platten entgegenzutreten. In seinen Beiträgen zu dieser Frage hat Kögel<sup>1</sup> die einschlägigen Verhältnisse klar beleuchtet und gezeigt, daß sich die Begriffe „säurefest“ und „flüssigkeitsdicht“ durchaus nicht decken. Völlig dichte eiserne Lagerkessel od. dgl. halten auch nach der Auskleidung ohne Asphaltierung<sup>2</sup> dicht. An sich genügt die Flüssigkeitsdichtigkeit der Plattenlagen überhaupt den meisten Anforder-

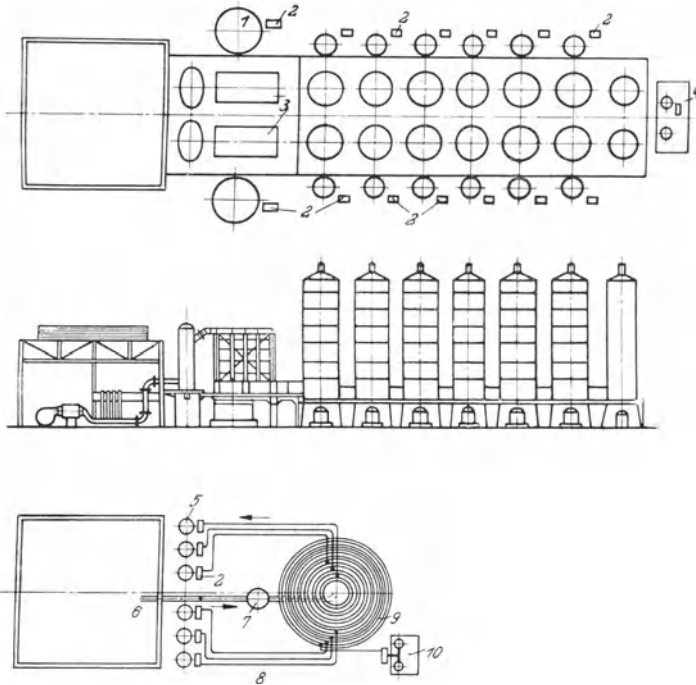


Fig. 110. Ringturm nach DRP. 414 189 im Vergleich zu einer Batterie in Serienschaltung.

rungen, aber trotzdem empfiehlt es sich, Türme, Behälter usw., die aus naturgemäß porösem säurebeständigem Mauerwerk oder Eisenbeton bestehen, durch eine Asphalt-schicht zu dichten, ehe man sie mit Platten auskleidet. Es ist den *Stellawerken* nicht allein gelungen, einen säurefesten Beton, sondern mittels ihres Konstantverfahrens auch einen Kunstgranit herzustellen. Diese Konstantsteine haben sich gut in die Praxis eingeführt und sind außerordentlich formgerecht (Maßtoleranz  $\pm 0,75$  Proz.). Einige Kennziffern über 2 Sorten säurefesten Konstantmaterials sind hierunter zusammengestellt:

Stellacid 15; Durchschnittsanalyse 71,25 Proz.  $\text{SiO}_2$  — 24,10 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,55 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,20 Proz.  $\text{CaO}$  — 0,40 Proz.  $\text{MgO}$  — Rest Alkalien.

Spez. Gew. 2,41 — Raumgewicht 2,12 — Gesamter Porenraum 12 Proz. — Wasseraufnahme 2 bis 3 Proz. — Segerkegel 27 [1610°] — Druckfestigkeit in

<sup>1</sup> Chem.-techn. Rdsch. 1931, Nr. 6; Chem. Fabrik 1931, S. 285—287.

<sup>2</sup> Die Ausführung verlangt große Erfahrung; Spezialasphalte sind gewöhnlichen Sorten ohne Zuschlagstoffe vorzuziehen.

kaltem Zustand 900 bis 1000 (1100) kg/qcm — Verlust bei Säurebeständigkeitsprüfung 0,5 bis 1,3 Proz. — Reversible lineare Wärmeausdehnung  $\sim 0,435$  Proz. bei  $1000^\circ$ .

Stellacid X; Durchschnittsanalyse 70,15 Proz.  $\text{SiO}_2$  — 26,01 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 2,05 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,18 Proz.  $\text{CaO}$  — 0,42 Proz.  $\text{MgO}$  — Rest Alkalien.

Spez. Gew. 2,48 — Raumgewicht 2,08 — Gesamter Porenraum 16 Proz. — Wasseraufnahme 2,5 bis 4 Proz. — *Seigerkegel* 29/30 [ $1650/1670^\circ$ ] — Druckfestigkeit im kalten Zustand 850 bis 900 kg/qcm — Verlust bei Säurebeständigkeitsprüfung 1 bis 1,8 Proz. — Reversible lineare Wärmeausdehnung  $\sim 0,55$  Proz. bei  $1000^\circ$  — Erweichungsbeginn bei 2 kg/qcm Belastung  $1240^\circ$ , Absinken  $1400^\circ$ .

Eine Neukonstruktion für den Rostaufbau von Säuretürmen gibt die *Thonwerk Biebrich AG.* im DRP. 503 129 (Fig. 111) an. Ihre Hauptvorzüge<sup>1</sup> sind, daß in den heißgehenden Turmteilen größere Rostplatten, die empfindlicher sind als kleinere, nicht Verwendung finden; Gewölbeschub kommt nicht mehr vor, die Gefahr des Einstürzens der auf dem Rost liegenden Füllung ist praktisch beseitigt und die Gasflüssigkeits-Verteilung verbessert. Im Tonindustriellaboratorium erfolgt die Prüfung auf Säurebeständigkeit allgemein in der Weise, daß man 100 g gekörntes (0,6 bis 1 mm), abgesiebtes, staubfreies, vorgewaschenes, bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Material in einer Schale mit 200 cm einer Mischung aus 25 Tl. Schwefelsäure (1,84), 10 Tl. Salpetersäure (1,40) und 65 Tl. Wasser bis zum Auftreten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen kocht, nach dem Erkalten unter Umrühren mit Wasser (+ 10 cm Salpetersäure 1,4) verdünnt, nochmals aufkocht, abgießt, sorgfältigst auswäscht, trocknet und zurückwägt. Das Material „58 S181/26 S3g“ des *Thonwerks Biebrich* zeigte nach vorliegenden Attesten bei einer solchen Prüfung einen Gewichtsverlust von nur 0,4 Proz. Infolge ihrer hohen Tonerdegehalte sind die Biebricher Schamottesteine „Nasovia“ (über 44 Proz. Tonerde im handelsüblichen Sinn; *Seigerkegel* 35 =  $1770^\circ$ ) und „IVA“ (etwa 65 Proz.

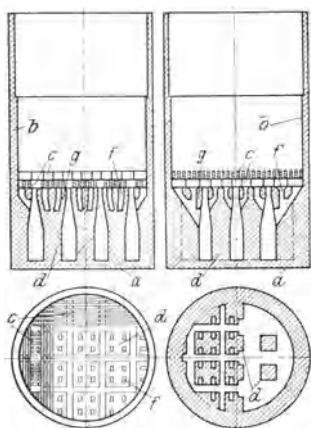


Fig. 111. Rostaufbau für Säuretürme DRP. 503 129 (*Thonwerk Biebrich AG.*).

bzw. S.K. 38 =  $1850^\circ$ ) ganz besonders feuerfest.

Für alle Arbeiten im Säurebau haben sich die Säurekitte „Höchst“ (*IG*, DRP. 460814) hervorragend bewährt<sup>2</sup>. Von sonstigen Massen seien Stellakitt, Baryllkitt, Securit, Kerolith, Kerasolith usw. genannt. Die Kitte, Erzeugnisse und säurefesten Auskleidungen der Firma *Friedr. Rössler* in Bensheim a. B. konnten sich unter den verschiedensten Betriebsverhältnissen seit langem als durchaus geeignet erweisen. Die Prodorit-Kitte (Lacke) der *Chem. Fabr. Buckau*, Mannheim-Rheinau sind u. a. gegen Salpetersäure bis 50 Proz., Salmiak, Nitrate, Ammoniakwasser jeder Konzentration usw. beständig.

Die Ammoniakverbrennungsanlagen der *Chemical Construction Corporation* sind bereits im Abschnitt III 6c geschildert worden, so daß es zur Ergänzung genügen mag, die interessante, aus dem Jahre 1923 stammende Anordnung einer 6teiligen Turmbatterie dieser Firma<sup>3</sup> zu zeigen (Fig. 112:  $1,83 \times 1,83$  m im Querschnitt und 9,14 m in der Höhe messende Einzeltürme, Trennwände 203 und Außenmauern 356 mm dick). Die selbst hinter dem Heizkörper und Wärmeaustauscher (Fig. 100) noch zu heißen nitrosen Gase durchstreichen zunächst Gaskühler ehe sie in die Oxydationskammern eintreten, die wie erstere aus Chromisenlegierungen oder säurefestem Mauerwerk bestehen. Die gleichen Baustoffe und Granit kommen für Errichtung der Absorptions-

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> *Pérez*, *Quim. e Ind.* 8, 121; *Thiel*, *Chem. Fabrik* 1931, S. 317.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

türme in Frage. Türme aus säurefesten Metallen, wie sie seit 1925 gebaut werden, empfehlen sich bei der gewöhnlichen Arbeitsweise nur, wenn ihre Erbauer in nächster Nähe der Salpetersäurefabrik beheimatet sind, denn der Eisenbahntransport der Türme<sup>1</sup> ist teuer und birgt viele Gefahren in sich. Metalltürme, die für Druckabsorption (s. unten) stets gewählt werden müssen, bieten allerdings den Vorteil, daß man sie bei heißem Wetter außen mit Wasser berieseln kann. Die *Chemical Constr. Corporation* stellt die gemauerten Türme gewöhnlich in ein „Schiff“ aus säurefestem Metall, um das Fundament unbedingt zu schützen, und benutzt zum Bau aus hochsäurebeständigen Tonen gebrannte Spezialsteine, „Acipruf“-Zement sowie „Chemico“-Spiralringe („Whirlwind“ Spiral). Einige Kennziffern über die letzteren sind hierunter zusammengestellt:

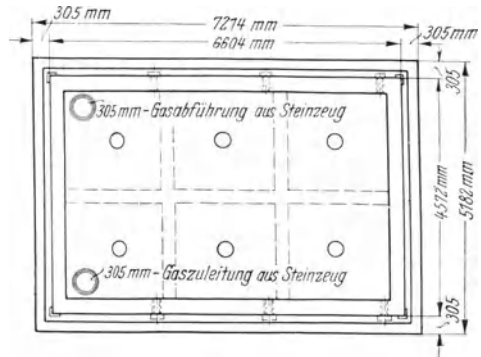


Fig. 112. Sechsteiliger Absorptionsturm der *Chemical Construction Corporation*.

Bezeichnung	Washfläche je cbm	Freibleibender Raum	Zahl der Körper je cbm	Gewicht je cbm
152 mm <i>Chemico</i> -Spiralringe	88,62 qm	60 Proz.	304	1042 kg
76 „ „ „	174 „	50 „	2261	1042 „

Bezogen auf gleiche Absorptionsräume und -leistungen stellen sich gemauerte Türme sehr viel billiger als metallene. Die Verwendung des an sich vortrefflich geeigneten Granits kommt in USA nur unter örtlich günstigen Verhältnissen in Betracht. Die Lebensdauer der aus säurefesten Steinen oder Granit aufgeführten Türme übersteigt 20 Jahre. Hinsichtlich der Kühler und Rohrleitungen ist nichts Besonderes zu bemerken. Es hängt von den Arbeitsbedingungen ab, ob man den Säureumlauf durch Pumpen oder Druckfässer bewirkt.

*Pauling*<sup>2</sup> (DRP. 345668, 359567) absorbiert in kleineren Räumen, die er mit sehr feinstückigem Material füllt und mit der Reaktionsflüssigkeit nicht berieselt, sondern in neuartiger Weise häufig durchspült. Durch diese Arbeitsweise läßt sich eine Vermehrung der Absorptionsstufen und ein sehr gutes Ausbringen erreichen.

Das *Jenaer Glaswerk Schott & Gen.*, Jena, hatte auf der Achema VI, Frankfurt a. M. 1930, einen Dioxsil-Turm (Quarzgut) ausgestellt, der aus 1,8 × 0,8 m großen, 15 mm starken Platten bestand<sup>3</sup>. Die Platten waren mit ihren glatten Rändern aneinandergesetzt (Dichtung durch Säurekitt) und wurden durch eine Eisenkonstruktion (Schellen in Längs- und Breitrichtung) gehalten. In ihrer Formgebung paßten sie sich dem Turmdurchmesser an. Betriebsergebnisse über den 12 m hohen und 4,5 m weiten Großturm, dessen Bau im Juli 1930 in Vorbereitung war, sind bisher nicht bekannt geworden.

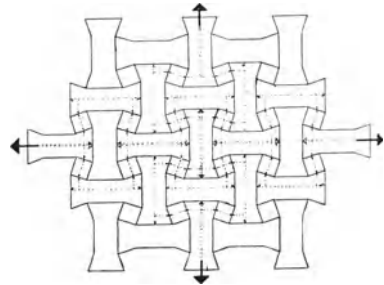


Fig. 113. Zeta-Bauweise [System *Wintershall AG.*; *Zetagesellschaft m. b. H.*] der *Keramchemie-Berggarten G. m. b. H.*

<sup>1</sup> Abbildung auf S. 26 der Broschüre „*Krupp* auf der Achema VI (Frankfurt a. M. 1930)“.

<sup>2</sup> Privatmitteilung.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen; vgl. auch *Frantz*, *Chem.-Ztg.* 1931, S. 808.

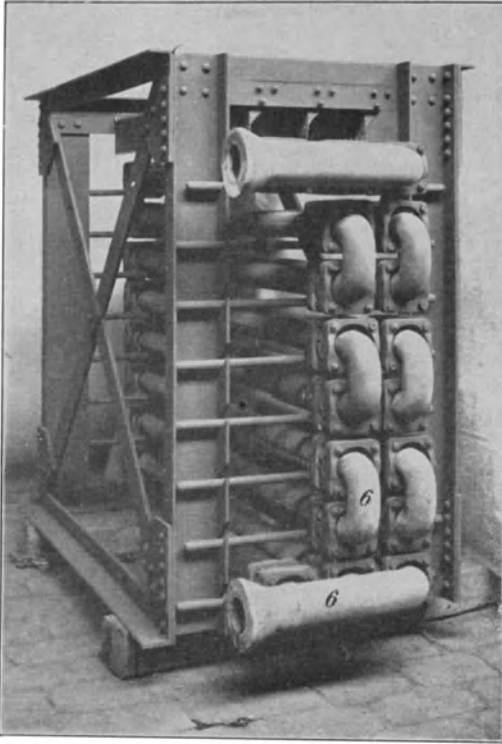


Fig. 114. Acidur-Rieselkühler der *Maschinenbau AG. Golzern-Grimma.*

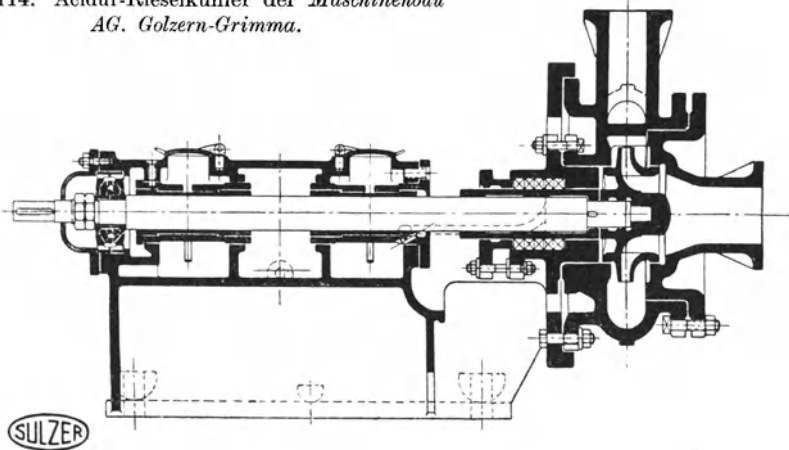


Fig. 115. Thermisilid-Kreiselpumpe von *Sulzer.*

leitet lediglich der Gedanke, durch die Wiedergabe einiger Apparaturen von der bunten Vielgestaltigkeit des technischen Betriebes einen Begriff zu geben, indem ich

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

Fig. 113 stellt im Schema die Zeta-Bauweise, System *Wintershall AG.*, der *Keramchemie-Berggarten G. m. b. H.*, Siershahn (Westerwald), dar, deren Grundgedanke darin liegt<sup>1</sup>, nicht nur die Druckbelastung, sondern auch die Zugspannungen ohne Eisenverankerungen oder Verstärkungen von den im Zeta-Verband liegenden säurefesten Steinen aufnehmen zu lassen. Die Zeta-Konstruktion eignet sich besonders für Bauten, deren Grundform der Zylinder oder die Kugel ist (Brüdenschornsteine, Absorptionstürme, freitragende Rohre, Kochkessel usw.). Als Isolierung dient sog. Kerasolith-Isolierhaut.

Es ist völlig unmöglich, auf das mannigfaltige und wichtige Gebiet der Nebenapparaturen bzw. der Baustoffe hier anders als an Hand wahllos aus der Fülle des vorliegenden Materials herausgerissener Beispiele eingehen zu können. Ich (*Waeser*) bin unter diesen Umständen sehr weit davon entfernt, über irgendeine der aufgezählten oder nicht aufgezählten Konstruktionen ein Werturteil fällen zu wollen. Mich

dabei einerseits an die 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 533ff., und andererseits an mein nach *Lunge* bearbeitetes „Handbuch<sup>1</sup> der Schwefelsäurefabrikation“ anknüpfe. Fig. 114 zeigt einen Salpetersäurekühler (Acidur - Riesekühler der *Maschinenbau AG. Golzern-Grimma*) mit Rohren (6) aus Ferrosiliciumguß, dessen Bauweise als typisch gelten kann. Die Hauptunterschiede der verschiedenen Modelle liegen in der Art des benutzten Metalls (Ferrosiliciumlegierungen, V2A usw.) und der Kühlung (Luftkühlung, Einbau in Wasserkästen, Berieselung durch Spritzwasser). In der nächsten Fig. 115 finden wir eine Kreiselpumpe<sup>2</sup> der *Gebr. Sulzer AG.*, Ludwigs-hafen a. Rh., aus *Kruppschem* Thermisilid. Fig. 116 betrifft: eine Patent-Säure-Kreiselpumpe Type VS der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*, Nürnberg, bei welcher das zwischen den Tragflanschen  $T_1$  und  $T_2$  eingebaute Druckgehäuse  $G$  mit dem Saugstutzen  $S$  z. B. aus

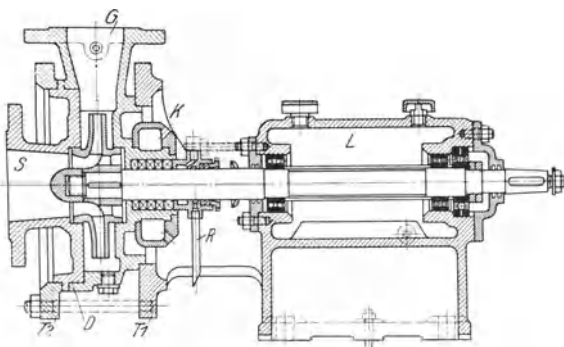


Fig. 116. V2A-Kreiselpumpe der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*.

Tragflanschen a. Rh., aus *Kruppschem* Thermisilid. Fig. 116 betrifft: eine Patent-Säure-Kreiselpumpe Type VS der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*, Nürnberg, bei welcher das zwischen den Tragflanschen  $T_1$  und  $T_2$  eingebaute Druckgehäuse  $G$  mit dem Saugstutzen  $S$  z. B. aus

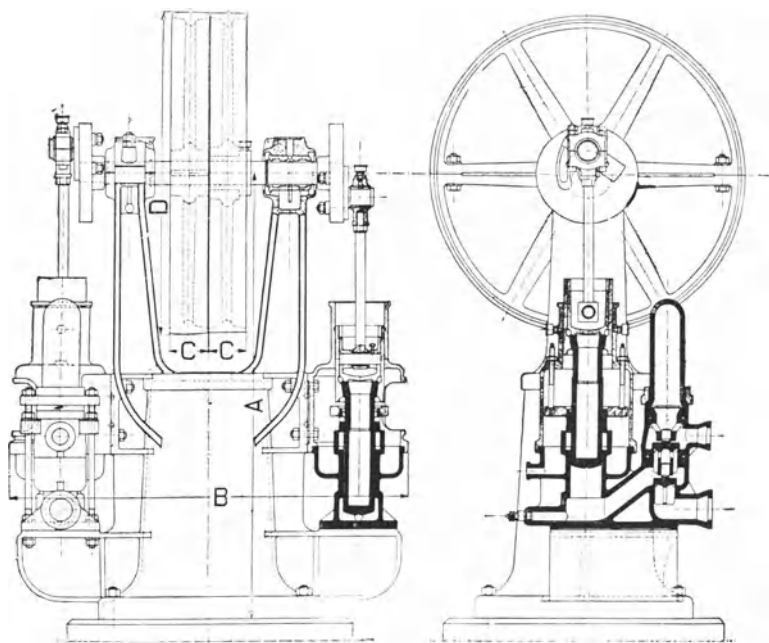


Fig. 117. Zweizylindrige Thermisilid-Plungerpumpe der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*.

<sup>1</sup> Braunschweig 1930, Bd. I, S. 419—498; Bd. II, S. 1056—1068, 1088—1099 usw.

<sup>2</sup> Über Säurepumpen im allgemeinen vgl. *Matagrín*, *Rev. Chim. Ind.* **40**, 107; vgl. ferner *Ind. Chemist chem. Manufacturer* **7**, 239; *Chem. Fabr.* 1932, S. 65 und die Abschnitte „Pulsometer“ (*Rabe*) bzw. „Pumpen“ (*Block, Volmer*) in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VIII (1931), S. 425ff. u. 549ff.

Kruppscher V2A-Legierung besteht ( $D$  = Dichtungsfläche,  $K$  = Kugellager,  $L$  = Lagerbock,  $R$  = Abfluß für etwaige durch die Stopfbüchsenpackung austretende Säure), und Fig. 117 eine zweizylindrige Thermisilid-Plungerpumpe der gleichen Firma (Maßzahlen  $A_1 = 1425$  bis  $1865$  mm,  $B = 1000$  bis  $1700$  mm,  $C = 120$  bis  $175$  mm,  $D = 1000$  bis  $1200$  mm). Statt V2A (und V4A) verwendet die Amag-Hilpert-Pegnitzhütte neuerdings auch eine billigere hochchromhaltige Gußlegierung Nirosta (Krupp) von ebenso großer Beständigkeit gegenüber Salpetersäure, Mischsäure usw. (Marken: Nirosta-Guß I, Nirosta-Guß II, Nirosta-Guß Sonderqualität).

Wir nennen von bewährten Pumpen weiter die Typen Kestner — Forster — Gaillard — Duriron Comp. — Mawald — Eicheler — Wesslinger Gußwerk (Rheinguß) — Schütze & Co. — Weise Söhne — Römheld — Kühnle, Kopp & Kausch AG. — Klein, Schanzlin & Becker AG. — Wegelin & Hübner AG. — Bochumer Maschinenfabrik Schneider & Brune — Ehrhardt & Schmer — Ferraris — Mammut usw. Die Zentrifugalpumpen VS (Umlaufzahlen  $n = 960, 1200, 1300, 1450, 1730, 2400, 2600, 2850$ ) fördern normalerweise 30 (60) bis 3000 l je Min. (in Sonderausführungen auch 3600 und 4200 l/Min.). Für Drehstrom mit 50 Perioden und  $n = 1450$  gelten z. B. folgende Leistungszahlen (spez. Gew. der Förderflüssigkeit = 1):

Leistung l/Min.	Förderhöhen m	Antriebsleistung PS
60	8,2	0,32
120	8	0,4
240	24	3,0
480	24,8	5,0
1200	24,1	10,7
2400	42,8	34,5
4200	32,2	43,0

Eine zweizylindrige Thermisilid-Plungerpumpe nach Fig. 117 bewältigt bei 40 m zulässiger manometrischer Förderhöhe und Kolbendurchmessern von 130 mm 175 bis 200 l Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1 in der Minute und verbraucht dazu 2,7 bis 3 PS. Für Flüssigkeiten mit einem spez. Gewicht von über 1 müssen Kraftbedarf und manometrische Förderhöhe mit dieser Zahl multi-

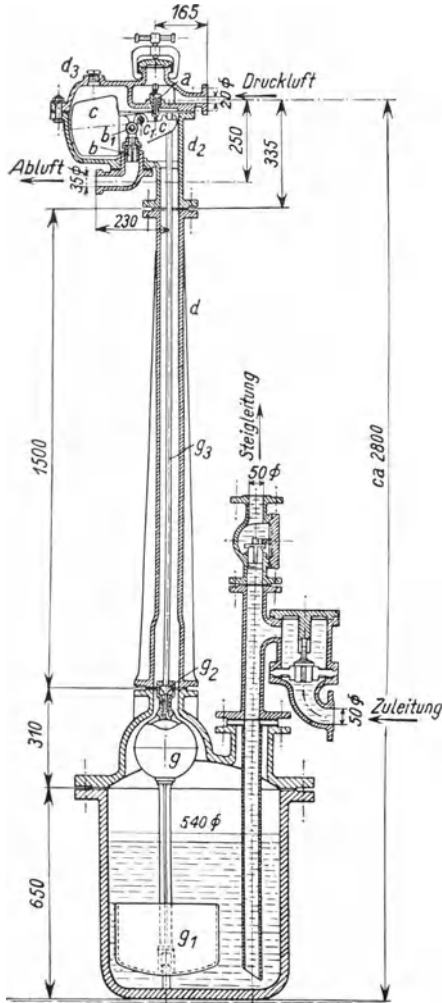


Fig. 118. Automatisches Druckfaß der Paul Schütze & Co. A.G.

pliziert werden. Die manometrische Förderhöhe ergibt sich als Summe aus geometrischer Förderhöhe (= Abstand zwischen Unter- und Oberwasserspiegel in m) und Reibungsverlust in der Rohrleitung (ausgedrückt in m).

Plungerpumpen<sup>1</sup> empfehlen sich in erster Linie dann, wenn Fördermengen bis zu

<sup>1</sup> Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 485 bis 486, 482.

12 cbm/Min. auf manometrische Höhen von 50 m und darüber zu drücken sind. Ihre größere Unempfindlichkeit gegen Belastungsschwankungen und trübe Flüssigkeiten macht sie für viele Betriebsverhältnisse noch geeignet, unter denen Zentrifugalpumpen versagen. Zentrifugalpumpen kommen am vorteilhaftesten für annähernd konstante, große Fördermengen bei nicht zu erheblichen Höhen (z. B. unter etwa 20 m manometrisch) in Betracht. Bedeutet  $Q$  die Fördermenge in cbm/Stunde und  $h$  die manometrische Höhe in m, dann soll der Quotient  $\frac{Q}{\sqrt{h}}$

bei einstufigen Zentrifugalpumpen die Zahl 2 nicht unterschreiten. Ob Pumpen der Druckluftförderung in Montejus, Pulsometern, Druckfässern, „acid eggs“ usw. überlegen sind oder umgekehrt, hängt von den allgemeinen Betriebsverhältnissen des betreffenden Werkes ab. Für geringe Mengen und Höhen bzw. für ganz kleine Volumina und beträchtliche  $m$ -Zahlen dürften automatische Montejus gemeinhin am wirtschaftlichsten sein. Auf die verschiedenen Formen der letzteren<sup>1</sup> bin ich (*Waeser*)<sup>2</sup> in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ im einzelnen eingegangen. In den meisten Fällen ist genau so viel Druckluft notwendig wie Flüssigkeit verdrängt wird, d. h. das Drücken von  $Q$  cbm Flüssigkeit auf  $h$  m erfordert  $Q$  cbm Preßluft vom Drucke  $p$ , welcher der Flüssigkeitssäule  $h$  die Waage zu halten und alle Reibungswiderstände zu überwinden hat<sup>3</sup>. Der Nutzeffekt beträgt für Druckfässer höchstens 5 Proz., für Säurepulsometer 10 Proz., für Säure-Zentrifugalpumpen (einstufig,  $n = 2800/\text{Min.}$ , 35 m) neuzeitlicher Konstruktion bei Leistungen bis zu 250 Minutenlitern etwa 30 bis 40 Proz., von 250 bis 600 Minutenlitern 50 bis 60 Proz. bzw. bei größeren Fördermengen 70 Proz., für gute Kolbenpumpen mit 1 Zylinder endlich 66 Proz. und für solche mit 2 Zylindern ungefähr 75 Proz.

Als Beispiele von Absperrorganen<sup>4</sup>, Hähnen, Ventilen od. dgl. zeigen wir in Fig. 119 einen Durchgangshahn der *Wesslinger Gußwerk-Rheinguß G. m. b. H.* aus Wegucit (Eisen mit 3 Proz. Si und 20 Proz. Cr;  $a = 25$  bis 100,  $b = 10$  bis 15,  $b_1 = 150$  bis 300,  $c = 25$  bis 53,  $D = 65$  bis 170,  $D_1 = 48$  bis 135,  $K = 125$  bis 260,  $l = 24$  bis 60 und  $m = 22$  bis 35 mm) und in Fig. 120 ein Patent-Freifluß-Eckventil der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte* z. B. aus *Kruppscher V2A-Legierung*. Beträgt der Druckverlust bzw. die Drosselung in Absperrventilen mit Horizontalsitz 3,2 bis 4 m W.-S., in Schrägsitzventilen allgemeiner Bauart 1,8 bis 2,6 m W.-S. und in solchen von Spezialbauart 1,35 m W.-S., dann ergeben sich für die Freiflußventile von 50, 100 und 150 mm Durchmesser Druckabfallszahlen von nur 0,8 bzw. 0,6 bzw. 0,35 m W.-S. Bekannt sind auch die *Eicheler*-Konstruktionen.

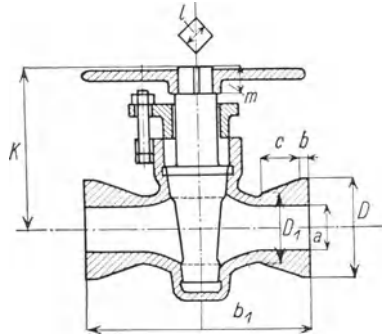


Fig. 119. Durchgangshahn (*Wesslinger Gußwerk-Rheinguß G. m. b. H.*).

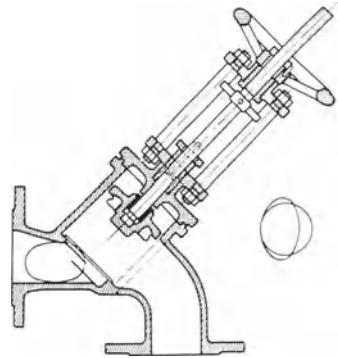


Fig. 120. Freifluß-Eckventil der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*.

<sup>1</sup> Typen: *Kestner, Gießerei u. Maschinenfabr. Oggersheim Paul Schütze & Co. AG.* (Fig. 118), *Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke AG., Rabe* usw.

<sup>2</sup> Bd. I, S. 482—485; Bd. II, S. 1064—1068; vgl. *Ullmann*, 2. Aufl., Bd. 9, S. 106 ff.

<sup>3</sup> *Chemie-Hütte*, 2. Aufl. (1927), S. 472.

<sup>4</sup> *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. II, S. 1060 ff.

Auch den Säureverteilern und -zerstäubern habe ich<sup>1</sup> (*Waeser*) in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ eingehendere Darlegungen gewidmet. In Fig. 121 ist ein ohne bewegte Teile arbeitender Verteiler in der Konstruktionsform von *S. Barth*, Düsseldorf, gezeigt, der aus zwei flachen runden Schüsseln mit zahlreichen Zellen besteht, denen einerseits die Säure durch Überläufe zufließt, während sie andererseits durch Rohrstränge nach napfförmigen Glocken abgeführt wird. In jeder von diesen steckt ein kurzer Rohrstützen mit Kappe als Gasverschluß. Die *Amag-Turbo-Zerstäuber*<sup>2</sup> der *Amag-Hilpert-Pegnitzhütte*, die aus Thermisilid, V2A usw. gebaut

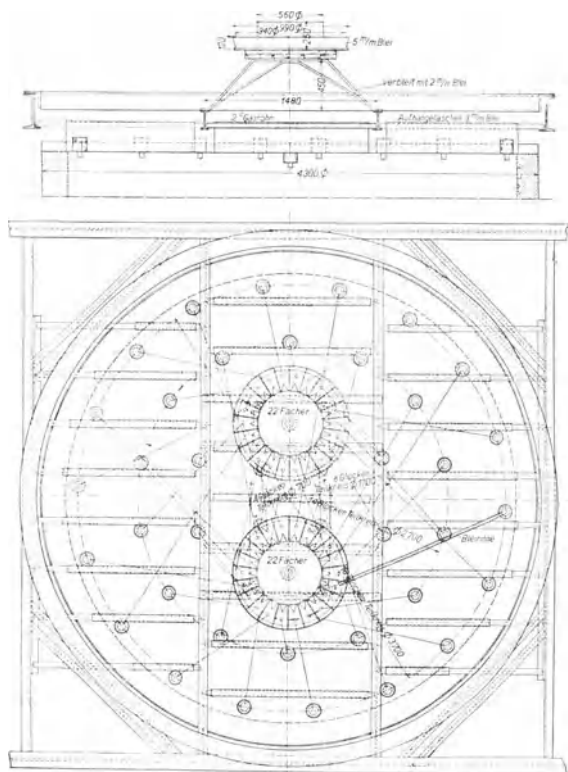


Fig. 121. Säureverteiler, Konstruktionsform *Barth*.

werden, versprühen die Rieselflüssigkeit je nach Umlaufzahl über eine Kreisfläche von 6 bis 12 m Durchmesser. Ein solcher Zerstäuber leistet, wenn der Anschlußstutzen 40 mm l. W. hat, beispielsweise 150 bis 200 l/Min. Der Druck in der Zulaufleitung soll mindestens 0,5 m Flüssigkeitssäule entsprechen; zum Antrieb des Rotors dient ein völlig gekapselter 5 PS-Drehstrommotor (Umlaufzahl 2850 bis 1800). Die *Gaillardschen* Turbozerstäuber sind weltbekannt.

Hinsichtlich der Besprechung der interessanten und wichtigen Baustofffragen möchte ich (*Waeser*) mich im wesentlichen damit begnügen, auf die Monographie von *Fürth*, Die Werkstoffe für den Bau chemischer Apparate (Leipzig 1928), auf die betreffenden Abschnitte in meinem „Handbuch<sup>3</sup> der Schwefelsäurefabrikation“, auf meine Zusammenstellungen „Nichtmetallische Baustoffe<sup>4</sup> der Säureindustrie“ bzw. „Die Verwendung von Aluminium, Stahl, VA-Metallen<sup>5</sup> und Eisen-Silicium-Legierungen

<sup>1</sup> Bd. II, S. 929, 1023ff., 1057ff., 1097ff., 1348; vgl. *Ullmann*, 2. Aufl., Bd. 9, S. 111 ff.

<sup>2</sup> Mitteilungen auf Prospektblatt 4188 der genannten Firma.

<sup>3</sup> A. a. O. Bd. I. S. 419—481.

<sup>4</sup> „Korrosion“ (Chem. Apparatur) 1928, Heft 8, S. 29, bis 1929, Heft 7, S. 33—34; vgl. ferner *Claus*, Metallbörse 1932, S. 97, 129.

<sup>5</sup> Chem. Fabrik 1928, S. 529, 544.



	Quarzglas	Glas	Porzellan	Steingut
Druckfestigkeit kg/qcm	19800	6000 bis 12600	etwa 5000	8210
Zugfestigkeit . . . „	über 700	über 350	160 bis 360	528
Biegefestigkeit . . . „	700	—	855	953
Elastizitätsmodul kg/qmm	7200	4700 bis 8000	etwa 8000	4175
Torsionsfestigkeit kg/qcm	300	etwa 900	„ 500	323
Linearer Ausdehnungs- koeffizient (0 bis 1000 °C)	$0,55 \cdot 10^{-6}$	$3,66$ bis $11,2 \cdot 10^{-6}$	$3$ bis $4 \cdot 10^{-6}$	$0,15$ bis $3,5 \cdot 10^{-6}$
Spez. Wärme (17 bis 100 °C)	0,18	0,018 bis 0,232	0,2	0,199
Wärmeleitfähigkeit (kcal · m <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup> )	0,72	0,39 bis 1,0	0,9	3,95

Als hochsäurebeständig sei ferner das Material „Silex“ der *Sächs. Tonwarenfabrik für Chem. Ind.* genannt. Aluminium verschiedener Formen findet vielfach Verwendung. Nach Versuchsergebnissen, welche die *Aluminium-Beratungsstelle*, Berlin W 8, bekanntgibt<sup>1</sup>, wird Aluminiumblech von Ammoniakwasser (1- bis 10proz.) angegriffen; weichgeglühte Bleche (99,16 Proz. Al) verhalten sich günstiger als hartgewalzte; konzentrierte Ammoniaklösungen wirken nur wenig ein. Technische Ammoniumnitratlösungen korrodieren sehr wenig (Gewichtsverlust nach 17 Tagen, 70 bis 80°, 4,64 bis 4,66 g/qm). Während gesättigte Ammoniumsulfatlösungen mit 5 bis 8 Proz. freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Hitze rasch zerstören, ist die Einwirkung reiner Lösungen nur gering. Ammoniumcarbonatlösungen verursachen nur geringe Gewichtsverluste. In Ammoniumchloridlaugen zeigt sich bei wechselnder Angriffstärke Lochfraß. Jodidhaltige Natronsalpeterlösungen rufen auf Reinaluminiumblechen deutlich Beeinträchtigungen hervor, entsprechende Lösungen von KI-haltigem KNO<sub>3</sub> sind dagegen unschädlich. Abfallsalpeter- und Mischsäuren greifen langsam an. Salpetersäure selbst verhält sich wie folgt (nach dem Muster der *Metallgesellschaft AG.* auf Millimeter und 100 Tage umgerechnet):

Gehaltsbezeichnung	Versuchstemperatur °C	Versuchsdauer	Verlust in mm/100 Tage	Bemerkungen
1 Proz.	20	384 Stunden	0,035	} Maximalwerte
70 „	20	384 „	0,46	
konz. D <sub>i</sub> <sup>15</sup> = 1,4	20	384 „	0,35	
1 Proz.	60 bis 70	192 „	0,19	} Maximalwerte
60 „	60 „ 70	192 „	5,1	
konz. D <sub>i</sub> <sup>15</sup> = 1,4	60 „ 70	192 „	3,7	

Für Salpetersäure aus Salpeter, die Jod bzw. Chlor enthält, ist Aluminium nicht brauchbar. Aluminiumkesselwagen<sup>2</sup> (Salpetersäureschleppkähne mit Aluminiumbehältern, Tankautomobile) haben sich zum Transport von konzentrierter, synthetischer Salpetersäure gut eingeführt, da sie bei z. B. 30 t Gesamtgewicht eine um 1,35 t größere Nutzlast zu befördern gestatten. Interessant ist das Verhalten<sup>3</sup> von weichem Reinaluminium (99,5 Proz. Al) ohne Schutzschicht<sup>4</sup>, von oxydisoliertem Reinaluminium (*Vereinigte Aluminium-Werke AG.*) sowie von oxydisoliertem und paraffiniertem Reinaluminium (*Ver. Alum.-Werke AG.*) gegenüber 10proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösungen (60 bis 70°; 5 Tage). Das blanke Reinaluminium wird stark punktförmig angegriffen und büßt 26,8 g/qm Oberfläche ein, während die beiden anderen Sorten kleine Ge-

<sup>1</sup> Privatmitteilungen; vgl. auch Chem. Fabrik 1931, S. 458—459.

<sup>2</sup> *Waeser*, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 419 bis 422.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Chem.-Ztg. 1931, S. 579—580.

wichtszunahmen<sup>1</sup> und nur an einigen Stellen, an denen vermutlich die Schutzschicht nicht völlig einwandfrei ist, lokalen Angriff zeigen. Der Farbton der oxydisoliereten paraffinierten Probe ändert sich nicht, derjenige der lediglich oxydisoliereten hellt sich auf. Einer Propagandaschrift<sup>2</sup> „Silumin in der Chemischen Industrie“ der *Metallgesellschaft AG.* entnehmen wir einige, genau wie oben auf mm/100 Tage umgerechnete Angaben über Silumin<sup>3</sup> (13 Proz. Si, 87 Proz. Al, Zn —, Cu —):

Lfd.Nr.	Angriffsmittel	Versuchstemp. ° C	Versuchsdauer in h	Angriffsstärke mm in 100 Tagen	Bemerkungen	Quellenangabe
1	Ammoniaklösung 0,9l	Zimmertemp.	100	0,072	Walzprobe	<i>Karl Schmidt G.m.b.H.</i> Neckarsulm
2	Ammonchloridlösung, 10proz.	„	100	0,013	„	„
3	Mischsäure aus 10 Proz. Salpeter- und 90 Proz. Schwefelsäure	„	950	0,014	Gußprobe	<i>Metallgesellschaft,</i> Frankfurt a. M.
4	Salpetersäure 5proz.	„	800	1,6	„	„
5	„ 25 „	„	800	0,89	„	„
6	„ 25 „	40	50	10	„	„
7	„ 25 „	60	50	20	„	„
8	„ 30 „	Zimmertemp.	100	1,7	Walzprobe	<i>Karl Schmidt G.m.b.H.</i>
9	„ 35 „	90	20	100	Gußprobe	<i>Metallgesellschaft</i>
10	„ 68 „	90	25	35	„	„
11	„ 50 „	Zimmertemp.	45	0,3	Walzprobe	<i>Ver. Alum.-Werke</i>
12	„ konz. (1,4)	„	1170	0,38	Gußprobe	<i>Metallgesellschaft</i>

Die Silumin-Gießtemperatur beträgt 730 bis 770°. Zur Versuchs-Nr. 11 (*Ver. Alum.-Werke AG.*) ist zu bemerken, daß das Silumin von bewegter Säure weniger angegriffen wird als von ruhender<sup>4</sup>. Aluminiumbronzen sind gegen NH<sub>3</sub> beständig.

Die VA-Stähle der *Friedr. Krupp AG.*<sup>5</sup> enthalten 18 bis 25 Proz. Cr und 8 bis 9 Proz. Ni; der maßgebende Gefügebestandteil ist Austenit. Der wichtigste Vertreter der Gruppe trägt die Bezeichnung V2A (unmagnetisch; härtbar durch Kaltbearbeitung; autogen und elektrisch zu schweißen; Weichlötung; Hartlötung schwieriger). V2A wird in den Marken V2A-Extra, V2A-N, V2A-H und V2A-S gehandelt:

V A-Stangen, 20° C	V 2 A-Extra	V 2 A-N	V 2 A-H	V 2 A-S
Streckgrenze . . . . . kg/qmm	20	20	30	35
Festigkeit . . . . .	60	60	65	75
Dehnung (auf 5 · d) . . . . . Proz.	60	60	40	35
„ (auf 10 · d) . . . . . „	50	50	30	25

Die hochchromhaltigen Gußlegierungen Nirosta (Enduro Nirosta) sind gegen Salpetersäure, Mischsäure usw. ebenso beständig wie V2A oder V4A. Die *Kruppschen* nach System *Walter* erzielten Ferrosiliciumgüsse enthalten je nach Sorte — Thermsilid und

<sup>1</sup> Durch Korrosionsprodukte, die sich vor der Wägung nicht restlos entfernen ließen; über derartiges Eloxal vgl. weiter Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 29, 217; Chem. Fabr. 1931, S. 493ff.; Angew. Chem. 1932, 150; *Siebeneicher*, Chem.-Ztg. 1932, S. 149.

<sup>2</sup> Achema 1930; von *Eichhorn*, Mitteilungshefte der *Metallgesellschaft*, 1930, Heft 3, S. 17—21.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Vgl. allgemein die interessante Veröffentlichung von *Abel*, Z. angew. Chem. 43, 734.

<sup>5</sup> *Krupp* auf der Achema VI/Frankfurt a. M. 1930; vgl. Chem. Fabr. 1932, S. 99.

Thermisilid Extra — zwischen 15 und 18 Proz. Si, etwa 0,6 Proz. C und 0,2 bis 2,5 Proz. Mn. Die physikalischen Eigenschaften sind, verglichen mit Gußeisen, folgende:

	Thermisilid	Gußeisen
Schmelzpunkt . . . . .	etwa 1220° C	etwa 1150° C
Spez. Gewicht . . . . .	6,9	7,2
Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	1,05	1,3 bis 2
Wärmeleitfähigkeit (Gußeisen = 1) . . . . .	0,5	1
Biegezugfestigkeit . . . . .	21	40 bis 50
Durchbiegung . . . . .	1	2 „ 2,4
Brinellhärte . . . . .	290 bis 350	150 bis 250

Die *Kruppschen* Laboratorien haben u. a. nachstehende Säurefestigkeiten ermittelt (s. Tabelle S. 400).

Monel-Metall<sup>1</sup> (*The International Nickel Co.*, New York) enthält durchschnittlich 67 Proz. Ni, 28 Proz. Cu und 5 Proz. Fe + Mn + C + Si [Schmelzpt. 1360° C, Gießtemperatur 1500° C, spez. Gewicht 8,87]. Seine Verwendung empfiehlt sich nicht, wenn es mit gesättigten Ammonitratlösungen oder Salpetersäure in Berührung kommt, dagegen können Pumpenlaufräder bzw. -wellen für Ammoniak und Schwefelsäure aus Monel-Guß bestehen. Die Ammonsulfatindustrie kann sich des Monel-Metalls zur Anfertigung von Rohrleitungen, Filtergeweben oder Zentrifugenkörben bedienen<sup>2</sup>. Nach F. P. 707632 der *IG* eignen sich Gefäße aus Monel-Metall, NCT-Stahl u. dgl. zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak.

Chrom-Eisen-Legierungen für die Säuretechnik<sup>3</sup> sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im internationalen Handel bekannt; wir nennen neben den VA-Stahlsorten und Enduro Nirosta noch die Marken Stainless Steel, Nirosta und Antirosticum-Phönix, Virgo, Avesta usw.; die Chromgehalte schwanken zwischen 7 und 30 Proz., die Nickelgehalte zwischen 0,2 und 25 Proz. Die Zahl der Ferrosiliciumgüsse<sup>4</sup> ist noch weit größer; außer den Thermisiliden finden wir z. B. Neutralsisen, Acidur, Agdiron, Esilit, Antacide, Wegucit, Siliciumguß, Kieselguß, Flintcast, Si-Guß, Duracid, Elektrosilit, Métillure bzw. Superneutral français (Frankreich), Elianite (Italien), Duriron bzw. Corrosiron (USA) sowie Tantiron, Ironac bzw. Narki (England). Gemische von Schwefel- und Salpetersäure kann man in Eisengefäßen<sup>5</sup> aufbewahren, so lange der HNO<sub>3</sub>-Gehalt 80 Proz. nicht übersteigt (*Lunge*). Das Passivwerden des Eisens in hochkonzentrierter Salpetersäure wird nach *K. A. Hofmann* wahrscheinlich dadurch bewirkt, daß die Metalloberfläche Sauerstoff löst oder adsorbiert; bei Wasserzusatz reagieren die in der Salpetersäure enthaltenen niederen Stickstoffoxyde mit der schützenden Gashaut, und der Angriff der Säure beginnt. Über ein Meldrum-Metall wird in *Chem. Fabrik* 1931, S. 451, über die Konel-Legierung ebenda 1931, S. 467, und über Nicorros ebenda 1931, S. 499, berichtet. Bemerkenswert ist ein Beitrag von *Hütter* über verchromte Schrauben im Säurebau, *Chem. Fabrik* 1932, S. 59.

Von *C. Toniolo* rühren eine Reihe von interessanten Veröffentlichungen<sup>6</sup> her, die vorschlagen, die Absorption der vorgekühlten nitrosen Gase durch

<sup>1</sup> Broschüren der *Monel-Metall G. m. b. H.*, Frankfurt a. M.; *Müller*, *Chem. Fabrik* 1931, S. 310; *Melliands* Textilber. 1931, S. 73; *Apparatebau* 1932, S. 29; *Techn. Zbl.* 1932, S. 128; Veröffentlichungen der *Nickel-Informationsbüro G. m. b. H.*, Frankfurt a. M.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen.

<sup>3</sup> Vgl. *Schw. P.* 141302; *Chem. Fabrik* 1931, S. 418; *Chem. Zbl.* 1931 II, S. 2693; *Chem. Apparatur* 1932, *Korrosion u. Metallsch.*, vom 25. Febr. 1932, S. 8; *Nickel-Berichte* 1932, Nr. 3, S. 45—46; *Metallbörse* 1932, S. 258.

<sup>4</sup> *Bamag-Mequin AG.*, F. P. 713198, 713240.

<sup>5</sup> *Cumming*, *J. Soc. chem. Ind.* 38, T 31; *Chem. Fabr.* 1932, S. 38—39.

<sup>6</sup> *Chem. metallurg. Engin.* 34, 92; *Chim. et Ind.* 1927, Nr. 4; *G. Chim. ind. appl.* 9, 9; *Estratto dagli Atti del II. Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata*, Palermo 1926, S. 681—707.

Reagens	Temperatur °C	V 2 A	Thermisilität	Thermisilität E
Salpetersäure, 1 : 10 verdünnt [1,04]	20°	vollkommen beständig	vollkommen beständig	vollkommen beständig
„ 1 : 10 „ [1,04]	kochend	„	genügend	„
„ 1 : 1 „ [1,23]	20°	„	vollkommen	„
„ 1 : 1 „ [1,23]	kochend	„	genügend	genügend
„ konzentriert [1,4]	20°	„	vollkommen	vollkommen
„ [1,4]	kochend	genügend	„	„
„ rauchend [1,52]	20°	vollkommen	„	„
„ [1,52]	kochend	wenig	„	„
„ 20°	20°	—	ziemlich	genügend
Königswasser . . . . .		genügend beständig	—	—
Mischsäure aus 30 Proz. Schwefelsäure, 5 Proz. Salpetersäure, 65 Proz. Wasser . . . . .	95°	„	—	—
Mischsäure aus 58 Proz. Schwefelsäure, 40 Proz. Salpetersäure, 2 Proz. Wasser . . . . .	110°	wenig	—	—
Mischung aus 15 g Salpetersäure und 180 g NaNO <sub>3</sub> auf 1 l Wasser . . . . .	60°	vollkommen	—	—
Salmiakgeist [0,91] . . . . .	20°	„	vollkommen beständig	vollkommen beständig
„ [0,91] . . . . .	kochend	„	genügend	genügend
Ammoniumchlorid <sup>1</sup> , 10proz. Lösung . . . . .	„	„	„	„
„ 25 „ „ . . . . .	„	„	„	„
„ 50 „ „ . . . . .	„	genügend	„	„
Ammoniumnitrat, Lösung bei 100° gesättigt . . . . .	„	vollkommen	„	„
Ammoniumsulfat, kalt gesättigte Lösung . . . . .	„	„	„	„
Kaliumnitrat, wässrige 50proz. Lösung . . . . .	„	„	„	„
„ Schmelzfluß . . . . .	550°	„	—	—

<sup>1</sup> Besonders geeignet V 6 A.

Wasser bei etwa  $\pm 0^\circ$  erfolgen zu lassen, um stärkere Säure zu erzielen und an Turmraum zu sparen. Er zeigt die Wirksamkeit seines zuerst in Bussi (Italien) verwirklichten Prozesses an Hand eines Diagramms, das er aus Daten von *Hackspill* (L'Azote) und *Pascal* (Synthèses et Catalyses Ind.) berechnet hat (Fig. 122). Die Kurven bedeuten:

- I*: Absorptionstürme von 4 m Durchm. in Angoulême, ohne vorgeschaltete Oxydationstürme und ohne Kühlung.  
*II*: Absorptionstürme von 6 m Durchm. in Höchst, ohne vorgeschaltete Oxydationstürme, mit mäßiger Kühlung.  
*III*: Wahrscheinlicher Verlauf der Absorption Oppau in 6-m-Türmen mit Voroxydation und mäßiger Kühlung.  
*IV*: Absorptionstürme von 1,5 m Durchm. in Bussi, mit Voroxydation und sehr starker Kühlung.

Für den Vergleich ist die Kapazität der Anlagen einheitlich zu 10 t  $\text{NH}_3$  (100 Proz.) je Tag angenommen worden. Angoulême arbeitet danach mit 1200 cbm Turmraum und absorbiert 95 bis 96 Proz. der Stickoxyde mit Wasser; Bussi braucht 200 cbm Raum, um 97 bis 98 Proz. aufzufangen; Höchst löst 75 Proz. bzw. Oppau 80 Proz. der Stickoxyde durch Wasser, der Rest geht in alkalische Türme. Auf die Wasserabsorption entfallen also

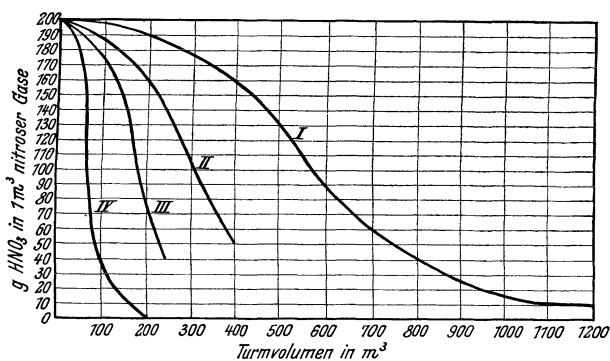


Fig. 122. Turmabsorption von Stickoxyden ohne und mit Kühlung (*Toniolo*).

- (*I*) in Angoulême . . . . . 750 cbm  
 (*II*) „ Höchst . . . . . 400 „  
 (*III*) „ Oppau . . . . . 240 „  
 (*IV*) „ Bussi . . . . . 100 „

Bezeichnet man mit  $x$  die Gasgeschwindigkeit in den Türmen ohne, bzw. mit  $y$  diejenige mit Füllung, und bedeutet  $z$  die Berührungszeit zwischen Gas und Absorptionswasser in den Türmen, dann ist

Anlagen	Absorptionsgrad	$x$	$y$	$z$
( <i>I</i> ) Angoulême . . .	95 bis 96 Proz.	42,0 cm/Sek.	7 cm/Sek.	26 Min.
( <i>II/III</i> ) Deutschland . .	80 „ 75 „	25,0 „ „	35 „ „	6,5 „
( <i>IV</i> ) Bussi . . . . .	80 „ 75 „	—	—	2,5 „
( <i>IV</i> ) Bussi . . . . .	97 „ 98 „	23,7 „ „	34 „ „	5,0 „

Die Umrechnung der Tagesproduktion (Wasserabsorption), ausgedrückt als kg  $\text{NH}_3$ , auf ( $a$ ) den cbm Gesamtkapazität, ( $b$ ) den cbm und ( $c$ ) den qm Füllmaterial, ergibt

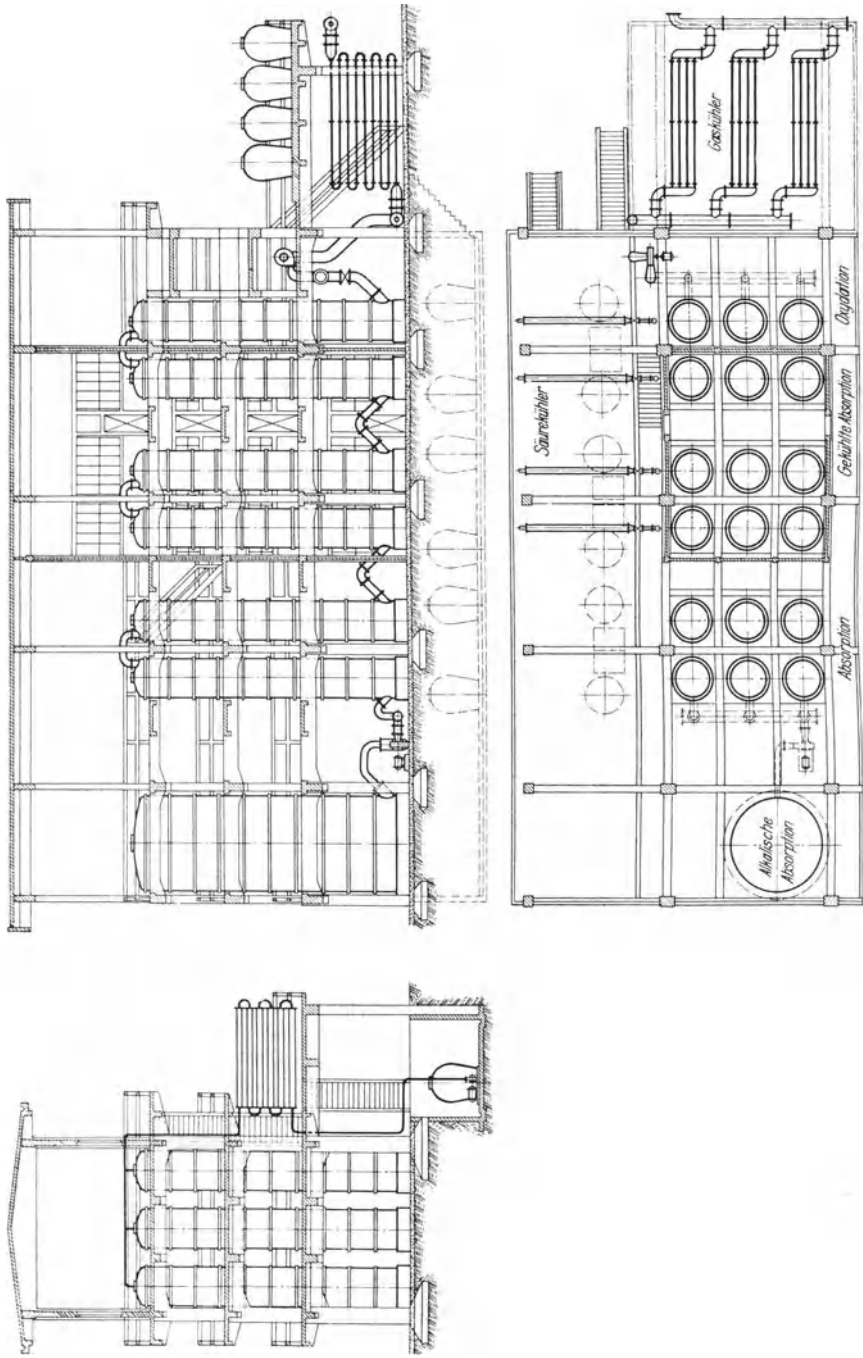


Fig. 123. Salpetersäureabsorptionsanlage, System Nitrum-Toniolo.

(I) Angoulême, 95/96 Proz. . . .	(a) = 8,3	(b) = 22	(c) = 0,5
(II/III) Deutschland, 80/75 Proz. . . .	(a) = 45,0	—	—
(IV) Bussi, 80/75 Proz. . . . .	(a) = 75,0	—	—
(IV) Bussi, 97/98 Proz. . . . .	(a) = 50,0	(b) = 90	(c) = 0,5

Das Verfahren<sup>1</sup>, dessen Schema in Fig. 123 gezeigt ist, bildet u. a. den Gegenstand der Ital. P. 164827, 247062, 255537, der E. P. 121635, 267721, der F. P. 498011, 613663, der Belg. P. 340493 und des A. P. 1623606 (*Toniolo* — „*Azogeno*“, *Soc. Anon.* usw., Vado Ligure bzw. Bussi — *Nitrum AG.*, Zürich). Es ist in Einheiten bis zu 20 Tagestonnen in Rhina, Bussi, Ougrée, Flix, La Felguera, La Madeleine (Fig. 18) und Chauny in Betrieb. Das etwa 9 Proz. NO enthaltende, 450° heiße Abgas der Ammoniakverbrennungselemente hat nach dem Verlassen der Abhitzedampfkessel noch etwa 200° C. Man kühlt es in Ferrosiliciumkühlern auf ungefähr 30° herunter. Der Wasserdampf schlägt sich in Form einer etwa 10proz. Salpetersäure nieder, die abgeleitet wird. Ein Teil der Gase (etwa 20 Proz.) wird bereits im Kühler zu NO<sub>2</sub> oxydiert, von dem 80 Proz. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilden. Die Turmbatterie, die je nach ihrer Größe aus Steinzeug, Lava, V2A-Stahl oder Granit besteht, ist stets so dimensioniert, daß 98 Proz. der hinter dem Verbrennungselement vorhandenen Stickoxyde in Salpetersäure von 37° Bé (1,345 = 54,9 Proz. HNO<sub>3</sub>) übergeführt werden. Die Restgase können erforderlichenfalls bis auf etwa 0,04 Proz. alkalisch absorbiert werden. Der erste Turm bzw. die erste Parallelturmreihe dient der Oxydation (Berieselung mit Salpetersäure von ungefähr 35° Bé = 1,32; t = 30°; V2A-Säurekühler). An ihn schließen sich 5 Absorptionstürme bzw. -turmreihen an. Die Berieselungssäure der ersten 3 Türme bzw. Querreihen wird durch Sole in Spezialekühlern auf etwa 0° gehalten. Die zum Herunterkühlen der Sole erforderliche Kälte entstammt zu 75 Proz. einer Kältemaschine, der Rest von 25 Proz. wird von der Verdampfung des zur Oxydation bestimmten Ammoniaks geliefert. Benutzt man den Dampf der Abhitzekessel zum Betrieb einer Absorptionskältemaschine, dann kommt man in der Kühlmaschine mit einer um mindestens 30 Proz. kleineren Leistung aus. Der Kraftbedarf für 100 kg N/h beläuft sich einschließlich des Energieverbrauchs für Exhaustoren, Säure- bzw. Solepumpen und Kühlmaschinen auf etwa 50 kW, ist also ziemlich hoch. Die intensive Kühlung beschleunigt die Absorption und setzt das Turmvolumen unter entsprechender Senkung der Bau- bzw. allgemeinen Kosten um 1/3 herab. Die gewonnene Säure ist konzentrierter als bei gewöhnlichen Systemen; das Verfahren ist daher besonders geeignet, niedrigprozentige oder schwankende nitrose Gase zu verarbeiten. Durch Einbau der künstlichen Kühlung, welche überdies die Apparatur unabhängig von der Außentemperatur macht, kann die Leistungsfähigkeit auch vorhandener Anlagen erheblich gesteigert werden.

In der großen Oxydationsanlage der *Davison Chemical Co.*, Curtis Bay (USA), kühlt man die Gase usw. durch Verdampfen von flüssigem Ammoniak<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> Chem. metallurg. Engin. **36**, 614; *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung, Bd. II (1931), S. 507.

Entgegen vielfach geäußerten Ansichten muß betont werden, daß der Gedanke, Gas-Flüssigkeits-Reaktionen bzw. -Absorptionen unter Verstäubung oder Verspritzung<sup>1</sup> vor sich gehen zu lassen (s. oben) und nitrose Gase in

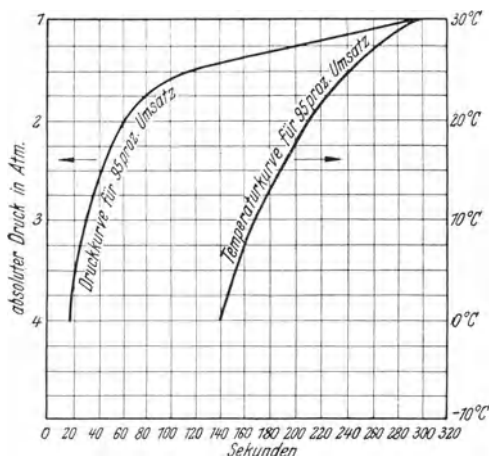


Fig. 124. Einfluß von Druck und Temperatur auf die NO-Oxydation (Fauser).

Apparaturen aus säurefesten Metallen<sup>2</sup> bzw. unter Druck zu absorbieren<sup>3</sup>, im Prinzip durchaus nicht allerletzten Datums ist. Häusser hat in seiner Veröffentlichung in Stahl u. Eisen 1921, Nr. 29, die Vorteile der Druckabsorption in V 2 A - Gefäßen unter Zugrundelegung der von Bodenstein ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für das (NO  $\rightleftharpoons$  NO<sub>2</sub>)-Gleichgewicht rechnerisch klargelegt. Am bekanntesten sind jedoch die Untersuchungen, die Fauser<sup>4</sup> in den letzten Jahren angestellt hat. Das Kurvenbild Fig. 124 beweist, wie stark die Geschwindigkeit der Oxydation von (10proz.) NO zu NO<sub>2</sub> sowohl von der Temperatur als auch vom Druck beeinflusst wird. Das Diagramm Fig. 125 belegt die bereits oben erwähnte Tatsache, daß der Umsatz bei der katalytischen Ammoniakoxydation unter gewöhnlichem Druck in den üblichen Elementen günstiger ist als unter höherem. Fauser<sup>5</sup> hat anfangs angestrebt, nicht die nitrosen Abgase, sondern auch das Ammoniak-Luft-Gemisch zu komprimieren<sup>6</sup>. Abgesehen einmal von dem dann schlechteren Verbrennungsaus-

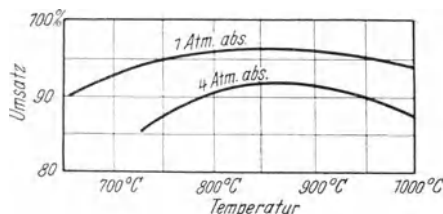


Fig. 125. Ammoniakoxydation unter verschiedenen Drucken (Fauser).

beute, hätte der Kompressor jedoch in diesem Fall bedeutend größere Gasvolumina zu verarbeiten [1 t HNO<sub>3</sub>, 100 Proz., Umsatz 92 Proz.]:

<sup>1</sup> Vgl. z. B. DRP. 199 561, 229 780, 233 967, 233 982, 237 562, 253 156, 341 341, 347 754; A. P. 1 029 528; F. P. 388 281, 412 788; E. P. 9233/1908, 10 465/1909, 29 391/1910, 27 654 von 1912; Schwz. P. 90 084; 1. Aufl. vorl. Werkes (1922), S. 532.

<sup>2</sup> DRP. 207 154 (1906).

<sup>3</sup> DRP. 225 706 (1908), 340 360; Briner u. Durand, C. R. Acad. Sci., Paris **155**, 1495 [1912]; Bodenstein, Z. Elektrochem. 1918, S. 183; Häusser, Stahl u. Eisen 1921, Nr. 29.

<sup>4</sup> G. Chim. ind. appl. **10**, 183; Chem. metallurg. Engin. **35**, 474 (1928); **37**, 604; Amer. Fertilizer **68**, Nr. 12, S. 31; Chim. et Ind. **20**, 414; **25**, 556; Privatmitteilungen.

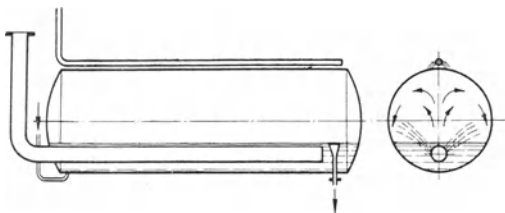
<sup>5</sup> Abschnitt III 6c.

<sup>6</sup> Vgl. die bereits erwähnte Veröffentlichung von Taylor, Chilton und Handforth in Ind. Engin. Chem. 1931, S. 860 sowie Waeser, Chem. Fabr. 1932, S. 209 ff.



	Gaszusammensetzung vor dem Element	Gaszusammensetzung hinter dem Element	Gaszusammensetzung nach dem Herunterkühlen auf 25°
NH <sub>3</sub> Proz. . . .	11	—	—
O <sub>2</sub> „ . . .	22	9,4	4,2
N <sub>2</sub> „ . . .	65	63,0	80,3
H <sub>2</sub> O „ . . .	2	17,8	4,0
NO „ . . .	—	9,8	3,0
NO <sub>2</sub> „ . . .	—	—	7,6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> „ . . .	—	—	0,9
Gesamtvolumen in cbm . . .	3880	4013	3155

Die Druckabsorption selbst bewirkt *Fausser* in horizontal liegenden Gefäßen (Fig. 126) aus säurefestem Stahl mit Außenkühlung, deren Gesamttrauminhalt schon deshalb um wenigstens 30 Proz. unter dem der gewöhnlichen Türme liegt, weil jede Füllung wegfällt<sup>1</sup>. Ist  $a$  der Durchschnittsgehalt an NO beim Eintritt in den Druckabsorber und  $p$  der Arbeitsdruck, dann errechnet *Fausser* den Absorptionsraum bei 95proz. Oxydation zu

Fig. 126. *Fauserscher* Druckabsorber.

$$V = \frac{1}{p^3 (0,5a + 0,02)^2} \left[ \frac{(0,5a + 0,02) 0,95}{0,05a} + \ln \frac{0,05(1,5a + 0,02)}{0,05a + 0,02} \right].$$

Bezeichnet weiter  $\alpha$  den Anteil NO<sub>2</sub>, der, verglichen mit der theoretischen Menge, von der Säure absorbiert wird, und  $x$  das zu NO<sub>2</sub> oxydierte NO, dann ist der Absorptionskoeffizient  $\beta$  gleich

$$\alpha \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{a}{x}$$

oder für Salpetersäure von 36° Bé (= 1,3325), 3 ata Druck und 25° gleich 0,21. Wenn man 95proz. Absorptionsausbeute erreichen will, folgt die Zahl  $n$  der notwendigen Druckabsorber aus der Gleichung

$$1 - (1 - \beta)^n = 0,95$$

zu  $n = 12$ .

Die Fig. 127 stellt die Gesamtanordnung dar ( $A, B$  = Filter,  $C$  = Mischkammer,  $D$  = Verbrennungselement,  $E$  = Abhitzeessel,  $F$  = Wärmeaustauscher,  $G$  = Kühler,  $H$  = Säurekondensator mit Säurepumpe  $M, J$  = Turbo-Kompressor,  $N$  = Oxydationsturm,  $R$  = Druckabsorptionszylinder,  $Q$  = Frischwasserpumpe,  $L$  = Turbine zur Ausnutzung des Druckes der Restgase). Selbst ohne alkalische Nachabsorption kann der Stickoxydverlust<sup>2</sup> bis 0,8 Proz. erniedrigt werden. *Fausser* nennt als Hauptvorteile seines einfach zu be-

<sup>1</sup> *Fausser* hat auf der Internationalen Stickstoffkonferenz 1928 betont, daß der Gesamtbedarf an Raum bei 5 at nur  $\frac{1}{20}$  desjenigen bei gewöhnlichem Druck beträgt.

<sup>2</sup> (*Waeser*): Die Filtration (s. oben) der Endgase durch keramische (Porolith-) Filter ist wertvoll.

dienenden Systems den Fortfall der Säureumlaufpumpen bzw. -kühler und die direkte Erzielung einer 40/42° Bé starken Säure (1,3833 bis 1,41; 61,9 bis 67,5 Proz.  $\text{HNO}_3$ ), deren Konzentrierung auf 48° Bé (1,5 = 94 Proz.  $\text{HNO}_3$ ) nur halb soviel Schwefelsäure erfordere als die der 36°-Bé-Säure (1,3325 = 52,8 Proz.  $\text{HNO}_3$ ).

Für den Energieverbrauch in kWh beim Druck  $p$  gibt *Fausser* unter Berücksichtigung des bei der Entspannung wiedergewonnenen Anteils folgende Formel

$$L = 467 \left( p^{0,285} - 1,423 + \frac{0,442}{p^{0,285}} \right),$$

aus der sich für  $p = 1,5$  ata je t  $\text{HNO}_3$  von 100 Proz. 45 kWh ergeben. *Fausser* bemerkt zu dieser Ziffer: „Dans les installations d'absorption à pression

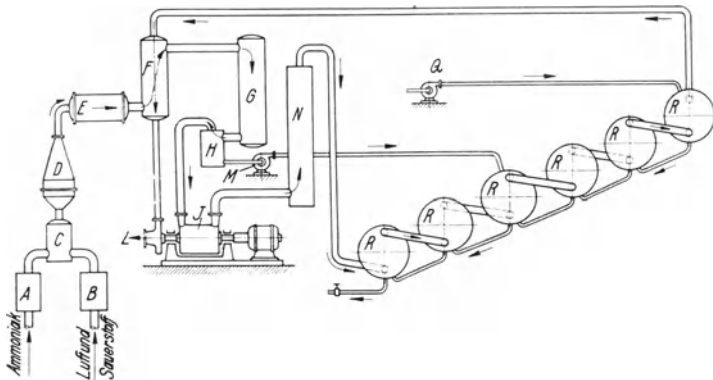


Fig. 127. Gesamtanordnung der Druckabsorption nach *Fausser*.

ordinaire la consommation d'énergie pour actionner les ventilateurs et les pompes d'arrosage n'est pas loin de ce chiffre, de sorte que les avantages decisifs sur la simplification du procédé sont acquis presque pour rien“, und gibt im Anschluß daran folgende Tabelle:

Druck in at	kWh je t $\text{HNO}_3$ , 100 Proz.
2,0	74,7
2,5	100,0
3,0	126,0
3,5	141,0
4,0	166,0

Mir (*Waeser*) sind Energieverbrauchsziffern von gewöhnlichen Systemen der Großbetriebe bekannt, die recht merklich unter dem Wert 45 kWh/1 t  $\text{HNO}_3$  bleiben. Aber selbst, wenn diese Zahl auch für erstere gelten würde, zeigt sich sofort, daß der Nachteil der *Fauserschen* Druckabsorption in dem relativ hohen Kraftaufwand liegt. In der Praxis arbeitet man nicht mit 0,5 atü, sondern mit 2 ata (z. B. in Crotone) oder sogar mit 3 ata (z. B. Novara). Man hat also mit 74,4 bis 126 kWh je 1 t  $\text{HNO}_3$  von 100 Proz., d. h. mit

einer immerhin erheblichen Differenz zuungunsten des Druckverfahrens zu rechnen.

Abgesehen vom Rohstoff und den vor dem Turbokompressor liegenden Teilen der Apparatur sind die wesentlichsten Kosten, welche die aus Ammoniak nach dem Prinzip der Druckabsorption gewonnene Salpetersäure laufend belasten, die Amortisationen für (1) den Turbokompressor sowie (2) die Absorptionsbatterie und (3) der Kraftpreis. Rechnet man zu (1) mit 20 Proz. Abschreibung, dann hat nach *Fausser* jede t Säure (100 Proz.) für den Druck  $p$

$$1,5(p^{0,285} - 1)$$

an Unkosten zu tragen; zu (2) ergibt sich ebenso

$$\frac{6,2}{p^{\frac{1}{2}}}$$

und endlich zu (3) für  $\alpha$  als Preis von 1 kWh.

$$467 \alpha \left( p^{0,285} - 1,423 + \frac{0,442}{p^{0,285}} \right).$$

*Fausser* hat die sich aus (1 + 2 + 3) ergebende Summe für die verschiedensten Drucke und Kraftpreise berechnet und die gefundenen Zahlen graphisch aufgetragen (Fig. 128). Das Diagramm bezieht sich auf \$ und Dollarcent; die Werte auf der Ordinatenachse umfassen die Amortisationen für den Turbokompressor, die eigentliche Absorptionsbatterie und die Ausgaben für die Kraft je t HNO<sub>3</sub> von 100 Proz. —

Von den *Fausser*schen Druckabsorptionsanlagen hat beispielsweise der Betrieb in Novara (Italien) eine Tageskapazität von 20 t, der in Crotone (Italien) eine solche von 150 t und der in Marienberg (Tschechoslowakei) eine solche von 60 t Salpetersäure. — Auf das E. P. 290679, das Schwz. P. 134611, das Ung. P. 101531 von *Fausser-Montecatini* und die allgemeinen Berichte in Metallbörse 18, 2305ff., sowie im J. chem. Ind. (russ.) 6, 8, sei verwiesen.

Ich (*Waeser*) habe in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ (Bd. II, S. 886—892) den Versuch gemacht, mathematische Konstanten für die Bleikammerdimensionierung zu finden, und bin zur Erkenntnis gelangt, daß sich die Kugelkammer am vorteilhaftesten stellt, weil das Verhältnis des Volumeninhalts zur wärmeabstrahlenden Oberfläche den Reaktionsverlauf stark begünstigt. Auch im vorliegenden Fall gilt Ähnliches, wenn wir Apparaturen von oblonger Form mit solchen von Kugelgestalt vergleichen. Unterschreitet das Verhältnis zwischen Zylinderradius und Zylinderlänge den

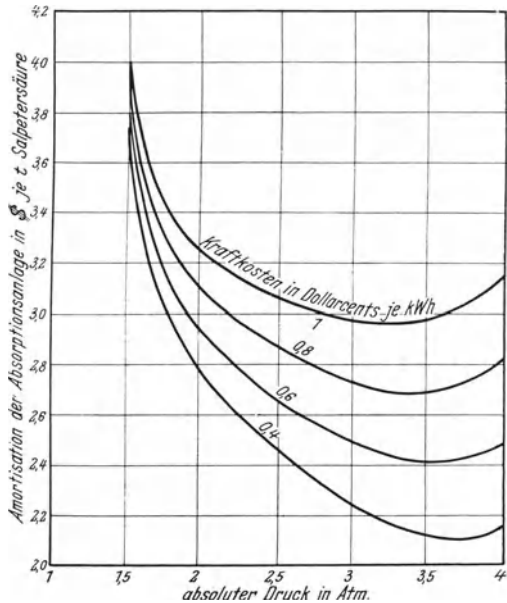


Fig. 128. Unkosten der Druckabsorption nach *Fausser*.

Wert 1 : 2, dann ist jedoch ein solcher Behälter der Kugel mathematisch noch überlegen, und in der Tat zeigt sich, daß das auf die Raumeinheit bezogene Säureausbringen — sei es mit oder ohne Druck bzw. Flüssigkeitsdurchpeitschung — in einem zylindrischen Gefäß mit dem Durchmesser 2 und der Länge 0,5 dasjenige in einem der gebräuchlichen langgestreckten Zylinderkessel übertrifft, wobei zugleich für die Gesamtanlage an Baustoffen gespart wird.

Rötger<sup>1</sup> erwähnt, daß man auch auf dem *Leunawerk* der *IG* vor einiger Zeit eine Druckabsorptionsapparatur in Betrieb genommen habe. Die *Bamag-Mequin AG.*<sup>2</sup> unterstreicht die Vorteile, die sich durch Raumersparnis und Fortfall der Säureberieselungspumpen ergeben. Sie erzeugt den Absorptionsdruck mit einem Kreiselkompressor ohne gleitende Teile, gibt als Stärke der Endsäure nur 36° Bé (1,3325 = 52,8 Proz. HNO<sub>3</sub>) an und hält eine alkalische Schlußberieselung nicht für notwendig. Von dem weiteren Verfahren der *Bamag*, Ammoniak mittels Sauerstoffs katalytisch zu oxydieren und die nitrosen Abgase nach Vorkondensation durch Druckbehandlung mit reinem Sauerstoff in 97 Proz. HNO<sub>3</sub> überzuführen, haben wir schon im Abschnitt III 6c gehört. Die *Chemical Construction Co.*<sup>3</sup>, deren Ansichten über die Druckmethode wir bereits im Abschnitt III 6c näher gewürdigt haben, gewinnt im „atmospheric system“ Säure mit 45 bis 55 Proz. HNO<sub>3</sub> und im „pressure system“ bei 3,5 bis 7 ata solche mit 50 bis 60 Proz. HNO<sub>3</sub>. Druckabsorptionsapparaturen und dgl. bilden ferner den Gegenstand des DRP. 340360 bzw. des F. P. 555220 der *Norsk Hydro* und der E. P. 337847, 338566, 339194, der F. P. 681137, 689589, 696847, 712385, 712960 sowie der DRP. 540587, 540755, 551166 von *Caro, Frank* und Mitarbeitern (s. unten). *Taylor*<sup>4</sup>, *Chilton* und *Handforth (Du Pont)*, Abschnitt III 6c) sprechen sich günstig über die Drucksysteme aus. 25 cbm Turmraum leisten bei 7 atü 20 bis 25 t HNO<sub>3</sub> (100 Proz.; Konzentr. 60 bis 64 Proz.).

Die Eigenschaften der Stickoxyde luden von vornherein dazu ein, sie in Form von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Schmp. — 10,5°; Sdp. 21,2°) durch Tiefkühlung aus den nitrosen Gasen abzuscheiden<sup>5</sup>. *Maugé* berichtet<sup>6</sup> über ein in La Roche de Rame durchgeführtes Verfahren von *Guye* bzw. *Gros & Bouchardy* (A. P. 1407530; DRP. 396019) mit flüssiger Luft als Kühlmittel. Von den ungünstigen Erfahrungen, die man in Zschornowitz und Bodio mit der Tiefkühlung durch Kohlenwasserstoffe machte, war bereits oben und im Abschnitt III 6b die Rede. Trotz verschiedener Verbesserungen (*Norsk Hydro*, DRP. 325636, 336944; *IG [Griessbach, Schliephake]* DRP. 449606) und trotz der einfachen

<sup>1</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 507.

<sup>2</sup> Katalog „Stickstoff-Verarbeitungs-Anlagen“ (1930), S. 17.

<sup>3</sup> Vgl. auch oben über *Chemico*-Absorptionstürme (Fig. 112).

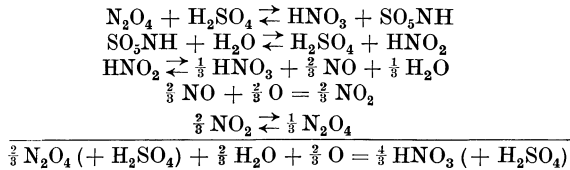
<sup>4</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 860ff.; vgl. oben, wo auch der Zusammenhang mit der *Lurgi* erwähnt ist.

<sup>5</sup> *Linde*-Gesellschaft, DRP. 340864; *Rossi* u. *Toniolo*, DRP. 364520/21; *Caro-Frank*, E. P. 339194, F. P. 689589.

<sup>6</sup> Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929, S. 450—452.

Herstellung konzentriertester Salpetersäure aus den reinen Stickoxyden haben sich derartige Verfahren nicht allgemein durchsetzen können.

In meinem (*Waeser*) „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“<sup>1</sup> bin ich namentlich in dem Kapitel über die Theorie des Bleikammerprozesses und im Bd. I, S. 581—607, ausführlich auf die Reaktionen zwischen Stickoxyden und Schwefelsäure eingegangen. An dieser Stelle interessiert folgender Reaktionsverlauf:



Die Schwefelsäure<sup>2</sup> ist Kondensationsmedium. Sie bildet in der Kälte leicht Nitrosylschwefelsäure, die als intermediäres Produkt auftritt. Bei richtig eingestelltem Mischungsverhältnis  $[\text{NO} : \text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,5 : 0,5]$  ändert sich die Konzentration der Schwefelsäure nicht. Wir können sie, weil sie infolge der Zwischenbildung von Nitrose die Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub> und damit den Vorgang der Kondensation zu starker Salpetersäure außerordentlich beschleunigt, als einen flüssigen Katalysator ansprechen. Aus diesen Überlegungen heraus schrieb ich<sup>3</sup> (*Waeser*) im Frühjahr 1930: „Die aus den neuesten Arbeiten über die Theorie der Bildung von Schwefelsäure mit Hilfe von Stickoxyden gezogenen Schlußfolgerungen zwingen förmlich dazu, die Kondensation der Stickoxyde auch im technischen Betriebe in den Vordergrund treten zu lassen und die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fabrikation gewissermaßen als einen Nebenbetrieb in den Gang der Verarbeitung der nitrosen Gase der Stickstoffindustrie einzuschieben.“ Wir erwähnen E. P. 301 232, 337 406, F. P. 647 744 (mit Zusatz 38012) der IG<sup>4</sup> über die gemeinsame Verbrennung von NH<sub>3</sub> neben SO<sub>2</sub> an Platin<sup>5</sup> bzw. die Kondensation der nitrosen SO<sub>3</sub>-Gase zu HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen. Wir verweisen ferner auf die DRP. 318091, E. P. 156 799, Schwz. P. 88 554, Oe. P. 82 759 der *Norsk Hydro* und auf das A. P. 1434 674 von *Blowski* über Anreicherung von Stickoxyden unter Zwischenbildung von Nitrosylschwefelsäure<sup>6</sup>, auf die A. P. 1 756 532, 1 772 302, F. P. 636 637 von *Battegay* (*Calco Chemical Co.*), welche die Oxydation der aus NO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildeten Nitrose durch Sauerstoff oder Sauerstoffgemische betreffen, und auf das DRP. 530 369 von *Frischer*, in dem gezeigt ist, daß Nitrosylschwefelsäure bzw. eine Nitrylsäure der Salpetersäure, welcher er die stereochemisch unwahrscheinliche Formel N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(ONO)(OH) zuerkennt, die NO-Oxydation stark beschleunigt. Es gelingt ihm in der Praxis bei atmo-

<sup>1</sup> Braunschweig 1930, Bd. I, S. 1158—1225.

<sup>2</sup> Die Dichte soll 1,65 (= 56,9° Bé = 72,96 Proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) übersteigen.

<sup>3</sup> Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, S. 1225.

<sup>4</sup> Vgl. auch IG (*Jänecke, Klippel*), DRP. 512 639, und IG (*Jänecke*), DRP. 514 509.

<sup>5</sup> Vgl. Abschnitt III 6c.

<sup>6</sup> Ukrain. chem. J. 6, Wiss. Teil, S. 121—134.

sphärischem Druck 60 bis 62proz. Salpetersäure zu erzielen, wobei der Absorptionsraum nur 12 bis 15 cbm je t  $\text{HNO}_3$  (100proz.) beträgt. Weitere Patente sind:

- Soc. l'Azote Française (Guye, Schmidt)*, DRP. 340998, 342412, 381812; E. P. 149304, 152031, 166095; F. P. 521731, 523353 (Zusatz 23245), 525572; A. P. 1433004, 1443220; Schwz. P. 84906, 86562, 90044.
- Norsk Hydro* (z. T. mit *Johnson*), DRP. 329179, 336011, 372245, 400241, 424727; E. P. 156797, 163026, 168651, 170840, 234078; F. P. 534998, 542174, 597490; Schwz. P. 87963, 88552, 88554, 89047, 90087, 101394; A. P. 1600547.
- Norske A. B. for elektrokemisk Ind.*, DRP. 346763; E. P. 151259, (172944); F. P. 521029; Schwz. P. 91153.
- Frischer* (z. T. mit *Drees*), DRP. 323474, 479826, 508063, 530369, 532209; Oe. P. 90360; E. P. 339032; F. P. 703287.
- Caro*<sup>1</sup>, DRP. 424728; *Caro-Frank* (*Siebert, Wendlandt, Fischer*), F. P. 686137, 689589, 712385, 712960; E. P. 339194; DRP. 540587, 540755, 551166.
- Eicheler*, DRP. 411637, 429779.
- Lodge-Cottrell Ltd. (Metallgesellschaft)*, E. P. 345591.
- IG* (*Wild, Beck, Diekmann* usw.), DRP. 460522, 483146, 518386, 526764, 543980; F. P. 636961, 655578, 671159; E. P. 284839, 320125, 321425, 321728; A. P. 1741906.
- Soc. Anon. Appar. et Evapor. Kestner*, F. P. 687763, E. P. 359313.
- Lonzawerke* (z. T. mit *Lüscher*), DRP. 473601; E. P. 281412; Schwz. P. 118714, 146846, 148477; F. P. 716839.
- ICI* (*Smith*), E. P. 311553.
- Du Pont* (z. T. mit *Taylor* usw.; s. o.), A. P. 1840063; F. P. 674556; Aust. P. 20036/1929; DRP. 522167.
- Golowanow, Papkow*, Russ. P. 7011.
- Verschiedene Patentnehmer*, DRP. 325637, 328338, 340864, 346187, 348904, 349740, 377198; E. P. 142477, 149667, 150836, 153047, 329427, 362908; F. P. 520963, 521581, 672145; Oe. P. 87018, 90465; A. P. 1355357, 1429177, 1429242, 1765254; N. P. 42212.

Neue Verwendungsgebiete der Salpetersäure außerhalb des Bereichs der Düngemittelindustrie behandeln u. a. nachstehende Patente und Veröffentlichungen:

- a) Metallsalze, Metallnitrate (Z. Elektrochem. **34**, 740).
- Metallwerke AG. für Metallveredelung*, DRP. 363950, 365892; Oe. P. 94615, 95700.
- Pauling*, E. P. 188868; A. P. 1446578.
- Dr. Alex. Wacker-Gesellsch.*, DRP. 336668, 375714.
- Dalozé*, F. P. 611699.
- Lawarrée*, F. P. 675649; Belg. P. 351876.
- Chem. Fabr. Worms*, Schwz. P. 86557, 88322; E. P. 156213; Holl. P. 6234.
- IG (Henglein)*, A. P. 1783647, 1798533; E. P. 306998.
- Schpitalski*, Russ. P. 17210.
- b) Sonstiges (Faserst. u. Spinnpfl. **5**, 64; Z. anorg. allg. Chem. **141**, 231; Z. Elektrochem. **32**, 150; Z. angew. Chem. **39**, 1457; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 845; Chem. metallurg. Engin. **34**, 96; J. chem. Soc., Lond. 1927, S. 962; J. Amer. chem. Soc. **49**, 2536).
- DRP. 379295, 379300, 405924, 409947/48, 410296/97, 420593, 420645, 420648, 441213, 503201, 515414; Kan. P. 233734; Oe. P. 85842, 89263, 117836; A. P. 1509575, 1520885; F. P. 587199, 612227, 635420; E. P. 255522, 297114.

<sup>1</sup> Vgl. oben und die bereits im Abschnitt III 6c zitierten Patente.

c) Allgemein vgl. Rev. chim. ind. **39**, 258 und *Breindl*, Umbau einer Salpetersäurefabrik, Chem. Fabrik 1932, S. 89ff.

### e) Konzentrierte Salpetersäure.

Eine scharfe Definition dieses Begriffes fehlt. Ich (*Waeser*) halte es für angebracht, die stärkste Turmsäure, die man im allgemeinen bei Verbrennung von Ammoniak-Luft-Gemischen ohne besondere Maßnahmen durch Kondensation bei atmosphärischem Druck erzielen kann [55 Proz.  $\text{HNO}_3$ ,  $D_4^{15} =$  etwa 1,345 oder  $37^\circ \text{Bé}$ ], als Grenzpunkt zu wählen. Konzentrierte Säuren sind also solche, die aus ersteren durch Abdestillieren von Wasser entstehen (= 68 bis 68,9 Proz.  $\text{HNO}_3$ ), oder die bei der üblichen Druckabsorption, bei Sauerstoffverwendung u. dgl. günstigenfalls erhalten werden können ( $41,68^\circ \text{Bé} = 1,406 = 66,6$  Proz.  $\text{HNO}_3$ ). Hochkonzentrierte Säuren mit Grädigkeiten über  $42,4^\circ \text{Bé}$  ( $1,416 = 68,9$  Proz.  $\text{HNO}_3$ ) sind mit Hilfe besonderer Methoden der Wasserentziehung (Vorkondensation der nitrosen Gase, Verwendung wasserbindender Mittel) zu gewinnen.

Wir haben bereits im Abschnitt III 6d eine Reihe von Methoden kennengelernt, die darauf hinauslaufen, konzentrierte Salpetersäure durch Verbrennung von Ammoniak mit Sauerstoff oder Druckabsorption herzustellen, und haben auch gezeigt, daß es möglich ist, Stickoxyde durch konzentrierte Salpetersäure oder durch Druckbehandlung mit Sauerstoff und Wasser direkt in hochkonzentrierte Säure überzuführen<sup>1</sup>. Unter Hinweis auf das a. a. O. beschriebene *Bamag*-Verfahren greifen wir als Beispiele weiter DRP. 340360 der *Norsk Hydro* und DRP. 483146 der *IG (Beck, Diekmann)* heraus. Nach ersterem läßt sich  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit Wasser und Sauerstoff im Autoklav bei etwa  $70^\circ \text{C}$  und 20 at glatt in 97proz. Salpetersäure umsetzen; nach letzterem leitet man  $\text{N}_2\text{O}_4$  in starke  $\text{HNO}_3$ , behandelt mit Sauerstoff und Wasser und trennt durch fraktionierte Destillation in einem Arbeitsgang.

In vielen Fällen ist es jedoch bequemer oder angebracht, die Turmsalpetersäure für sich zu konzentrieren. Durch einfaches Verdampfen kommt man nur unvollkommen zum Ziel<sup>2</sup>.

Die Verbindung<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  schmilzt bei  $-41,3^\circ$  und siedet unter Normaldruck bei  $+86^\circ$  ( $24 \text{ mm} = +21,5^\circ$ ). Unter teilweisem Zerfall in  $\text{H}_2\text{O}$  und Stickoxyde geht bei dieser Temperatur eine 98- bis 99proz. Säure über, bis  $120,5/126^\circ$  erreicht sind. Das Destillat ist dann für einen und denselben Druck von nahezu konstanter Zusammensetzung. Den gleichen Punkt erreicht man auch durch Destillation der verdünnten Salpetersäure, aus der so lange Wasser entweicht, bis der Rückstand annähernd 68 bis 68,9 Proz.  $\text{HNO}_3$  (1,41 bis 1,42) enthält. Die spezifische Wärme der Salpetersäure bei  $18^\circ$  ist 0,445, die Verdampfungswärme bei Siedetemperatur 115 cal. Beim Lösen von 1 g-Mol  $\text{HNO}_3$  in verschiedenen Mengen Wasser werden frei

<sup>1</sup> Vgl. z. B. das Verfahren *Bamag* sowie ferner: DRP. 225706 (*von Vietinghoff-Scheel*), 336011, 340360, 372245 (*Norsk Hydro*); DRP. 396019 (*Guye*); DRP. 483146; F. P. 655578, 671159; E. P. 320125, 321425, 321728 (*IG*) E. P. 362908 (*Collett*); F. P. 716839, Schwz. P. 148477 usw. (*Lonzawerke*); DRP. 530369 (*Frischer*).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. DRP. 211919, 335762, 418428; F. P. 535433, 644174; E. P. 281642.

<sup>3</sup> *Cottrell*, Nitric Acid and Nitrates, London 1923, S. 321—358; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 393ff.

Wassermenge	kcal	Wassermenge	kcal
1 g-Mol	+ 3,29	10 g-Mol	+ 7,32
3 „ „	+ 5,7	100 „ „	+ 7,44
5 „ „	+ 6,67	320 „ „	+ 7,49

Den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Dichte zeigt die bekannte Tabelle von *Lunge*:

Dichte	Siedepunkt	Dichte	Siedepunkt	Dichte	Siedepunkt
1,15	104	1,35	117	1,48	115
1,20	108	1,40	119	1,50	99
1,30	113	1,42	123	1,52	86

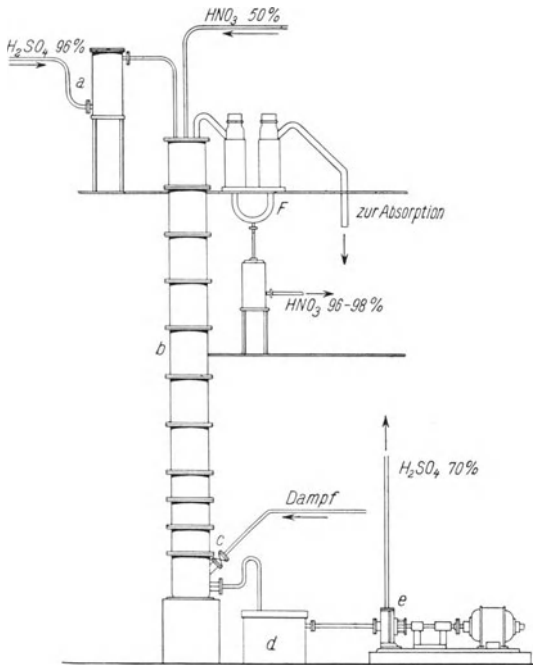


Fig. 129. Salpetersäurekonzentrierung nach *Pauling*.

Der Dissoziationsgrad gemäß der Gleichung  $2 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  beträgt

Temperatur	Prozent
86°	9,5
160°	29,0
220°	72,1
260°	100,0

Als Entwässerungsmittel sind neben konzentrierter Schwefelsäure auch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  (z. B. DRP. 222 680, 238 370, 292 543, 470 430),  $\text{MgSO}_4$  (z. B. Oe. P. 87 472), wasserfreie Nitrats (z. B. DRP. 189 865, 191 912) usw. vorgeschlagen worden, doch findet in der Praxis fast ausschließlich konzentrierte Schwefelsäure (oder höchstens Bisulfat) Verwendung. Es liegt in der Natur der Sache, daß sich die benutzten Verfahren eigentlich

nur in konstruktiven Einzelheiten und Ausführungsformen voneinander unterscheiden. Man arbeitet dabei entweder in Kesseln, die chargenweise mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch beschickt werden, oder besser in kontinuierlich mit solchem Säuregemisch berieselten und z. B. durch Dampf beheizten Kolonnen. Es mag darauf hingewiesen sein, daß man die Hochkonzentrierung und gleichzeitig die Anreicherung der Stickoxyde in den heißen Abgasen der Ammoniakverbrennung auch durch Einführung dieser letzteren an Stelle von Dampf in die z. B. mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemischen gespeisten Rieselkolonnen bewirken kann.



Die vielen Arbeiten theoretischen und allgemeinen Inhalts, die sich mit der Frage des Verhaltens von Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemischen bei der Destillation bzw. mit der Hochkonzentrierung von Salpetersäure befassen, greifen größtenteils in das nahverwandte Gebiet der Denitrierung von Misch- oder Abfallsäuren über. Wir nennen, außer den in der 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 514ff., bereits angezogenen, insbesondere noch die Veröffentlichungen von *Pascal*<sup>1</sup> mit *Garnier*, *Ero* bzw. *Labourasse*, über welche ersterer in seinen „Synthèses<sup>2</sup> et Catalyses Industrielles“ im Zusammenhang referiert, sowie von *Berl*<sup>3</sup> mit *Samtleben* bzw. *Leiser*, und verweisen weiter auf Rev. Chim. ind. **29**, 280; **30**, 215; **31**, 126; Z. angew. Chem. **34**, 168; J. Franklin Inst. **17**, 161; **193**, 89; Chem. metallurg. Engin. **26**, 443; **27**, 121; **29**, 917; **31**, 260; J. Soc. chem. Ind. **40**, T 162, 265; **41**, T 246; C. R. Acad. Sci., Paris **172**, 1573; **176**, 166; **187**, 291; Rev. gén. matières plast. **6**, 5. bis 11. Jan., u. S. 147; Chem.-Ztg. **44**, 805; Ind. Engin. Chem. **13**, 677; **18**, 4, 598, **21**, 142; **23**, 34; Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **17**, 17; **22**, 354; Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1102.

Anknüpfend an die Schilderungen im 10. Kapitel<sup>4</sup> meines („Handbuchs der Schwefelsäurefabrikation“ seien zunächst dem

Konzentrierungsverfahren von *Pauling*<sup>5</sup> (DRP. 257 809, 274 165, 299 774, 305 553, 357 593; E. P. 22320/1914; Oe. P. 84774, 86083) an Hand der Fig. 129 und 130 einige kurze Ausführungen gewidmet<sup>6</sup>. Das Verfahren beruht darauf, die aus *a* (Fig. 129) zufließende Schwefelsäure (96 Proz.) gemeinsam mit der z. B. 50proz. Salpetersäure durch einen Gegenstromapparat *b* zu

führen, in den von unten (*c*) Dampf eingeblasen wird. Die Salpetersäuredämpfe werden in *F* zu Säure von 96 bis 98 Proz. verdichtet. Die HNO<sub>3</sub>-freie

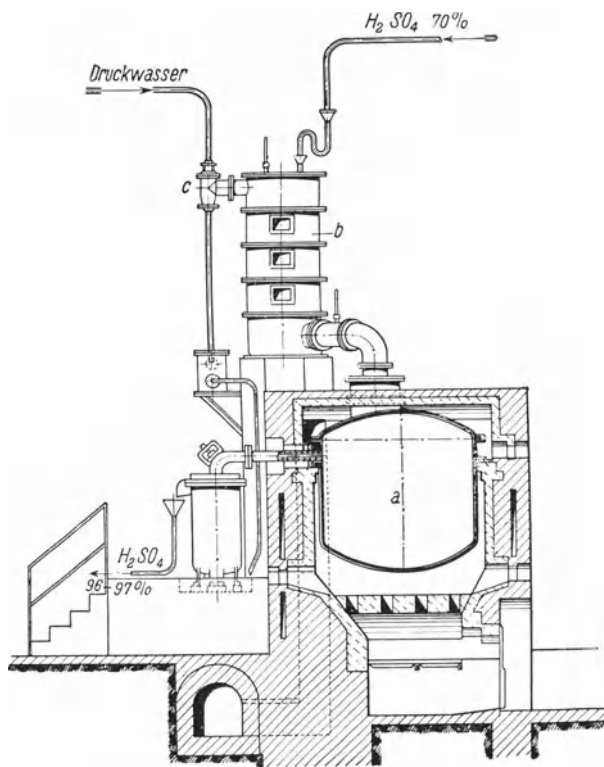


Fig. 130. Kessel für Schwefelsäurekonzentrierung nach *Pauling*.

<sup>1</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 35, 142, 309; **27**, 8, 814; **29**, 701; Ann. Chim. [9] **15**, 253; C. R. Acad. Sci., Paris **165**, 589.

<sup>2</sup> 1. Aufl., Paris 1925, S. 230—259 (2. Aufl., Paris 1930).

<sup>3</sup> Z. angew. Chem. **35**, 201.

<sup>4</sup> A. a. O. Bd. II, S. 1246—1396.

<sup>5</sup> Vgl. 1. Aufl. vorl. Werkes, S. 539—540.

<sup>6</sup> Privatmitteilungen.

Schwefelsäure (etwa 70 Proz.  $H_2SO_4$ ) läuft durch  $d$  bzw. Pumpe  $e$  ab. Sie wird im Konzentrierungskessel  $a$  (Fig. 130) mit Rektifikationssäule  $b$  und Strahlsauger  $c$  wieder auf die ursprüngliche Stärke gebracht. Durch die Waschung der Säuredämpfe mit der Dünnsäure läßt sich erreichen, daß die Abgase hinter dem Dephlegmator eigentlich nur aus Wasserdampf bestehen. Der Apparat hat dann lediglich die dem Wassergehalt der Säure entsprechende Verdampfarbeit zu leisten, sein Durchsatz ist also bei geringem Kohlenverbrauch ein relativ großer. Die Ausführung des Kessels in hochsäurebeständigen Legierungen gewährleistet gute Haltbarkeit (auch für 95/97 Proz.  $H_2SO_4$ ). Der Platzbedarf ist sehr klein. Die modernen *Pauling*-Anlagen benutzen Kolonnen ( $b$  in Fig. 129), deren Inneneinrichtung gegen früher so

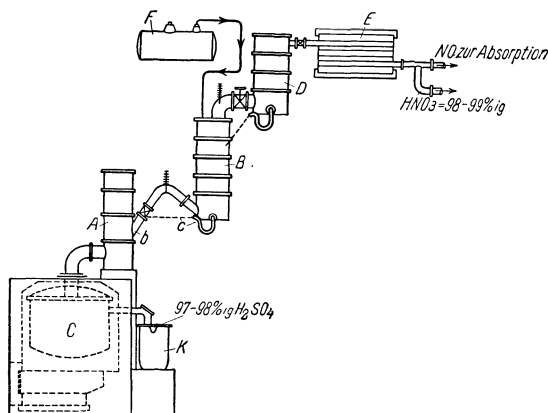


Fig. 131. Dreikolonnensystem (Salpetersäurekonzentrierung) von *Büsching*.

wesentlich verbessert ist, daß man bei gesteigerter Leistung mit geringerer Gesamthöhe auskommt. Die Nebenapparaturen gestatten, die Schwefelsäure weitgehend auszunutzen und den Verbrauch, der früher 1,6 bis 1,7 Tl. 94 Proz. Schwefelsäure auf 1 Tl. 50 Proz. Salpetersäure betrug, erheblich herabzusetzen. Alle Meß- und Reguliereinrichtungen sind heute so angeordnet, daß sie sich von einer Stelle aus bedienen lassen. Die Leistungsfähigkeit der Ge-

samtapparatur ist so stark gesteigert worden, daß sich ohne weiteres 20 t  $HNO_3$  bzw. 40 t  $H_2SO_4$  in 24 Stunden produzieren lassen.

Die Angaben, die sich in der *Bamag*-Druckschrift „Stickstoff-Verarbeitungs-Anlagen“ finden<sup>1</sup>, entsprechen im wesentlichen den obigen.

Die Fig. 131 läßt den Arbeitsvorgang eines Dreikolonnensystems von *Büsching*<sup>2</sup> (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 19, 81—83; E. P. 276472, 322977; DRP. 398320, 406453, 502174; F. P. 639641, 673105; Poln. P. 9525; A. P. 1755768) erkennen. Im Konzentrierungskessel  $C$  befindet sich dauernd hochkonzentrierte Schwefelsäure; sie wird teils kontinuierlich durch Kühler  $K$  abgezogen (mit 97 bis 98 Proz.  $H_2SO_4$ ), teils gelangen ihre Dämpfe in die Dephlegmatorkolonne  $A$ , welche der Hochkonzentrierung dient. Durch  $b$  strömen im wesentlichen Wasserdämpfe (ihr Überschuß entweicht) von  $A$  nach der Denitrierkolonne  $B$  (Berieselung aus dem Vorwärmer  $F$ ). Die dünne denitrierte Schwefelsäure läuft ( $c$ ) nach  $A$ , während die entweichenden  $HNO_3$ -

<sup>1</sup> A. a. O. (1930), S. 17/18.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen und *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. II, S. 1311/12, 1388.

Dämpfe in *D* mit konzentriertem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Abfluß nach *B*) nachgewaschen werden, so daß sich im Kühler *E* Salpetersäure von 98 bis 99 Proz. Rein- gehalt kondensiert. Der Rest nitroser Gase kehrt in die Absorptionstürme zurück. Im Vorwärmer *F* werden beim Denitrieren von Abfallsäure organische Verunreinigungen durch Erhitzen zerstört. Konzentriert man dünne Salpetersäure durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Dampfeinleiten, dann fließt am Kolonnenfuß eine etwa 70proz. Schwefelsäure ab; will man diese rückkonzentrieren, dann sind z. B. aus 14 t Säure 4 t Wasser zu verdampfen (= 10 t Konzentrat).

Das erprobte Konzentrierungsverfahren von *Frischer* (DRP. 303 271, 304 305, 307 613, 340 905, 343 146, 411 517, 479 668; F. P. 519 530, 644 691; Schwz. P. 87 383; Oe. P. 88 593; Poln. P. 97 55; vgl. auch DRP. 530 369) zeichnet sich durch die Art der Frischsäurezufuhr bzw. -verdampfung und ein charakteristisches Kolonnensystem aus. *Frischer* kombiniert neuerdings, wenn wir so wollen, Salpetersäureherstellung und -konzentrierung, indem er die alkalische Nachabsorption der nitrosen Gase bei ersterer durch Schwefelsäureberieselung ersetzt. *Strzoda*<sup>1</sup> (DRP. 272 158, 330 019, 366 158, 368 466; E. P. 26 732/1913) arbeitet nach dem Vorbild seiner Methode der Schwefelsäurekonzentrierung in Doppelkonzentrierungsrohren<sup>2</sup>. In Chem.-Ztg. 1927, S. 525—526, empfiehlt *Strzoda*, einer 10-Röhrenanlage ein 6-Rohrsystem vorzuschalten und die mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe in Röhrenkühlern zu verdichten (etwa 5 Proz. zerfallen in Stickoxyde, die in den Absorptionskreislauf zurückgehen). Zu dünne Salpetersäure wird zunächst in einem 4-Rohr-Aggregat auf 55 bis 58 Proz.  $\text{HNO}_3$  gebracht. Die Leistung eines solchen (4 + 6 + 10) = 20-Röhrensystems beträgt 3 t Salpetersäurehochkonzentrat in 24 Stunden. Eine Quarzkaskadenanlage des *Jenaer Glaswerks Schott & Gen.*, Jena, zum Rückkonzentrieren von Schwefelsäure usw. beschreibt *Frantz* in Chem.-Ztg. 1931, S. 808.

Die *Chemical Construction Corporation*<sup>3</sup> war von vornherein bestrebt, ein Konzentrierungsverfahren aufzufinden und durchzubilden, das nicht wie das Retortensystem einen Teil der Salpetersäure in verdünntem Zustand liefert bzw. intermittierend arbeitet, das ferner den Nachteil der Methode *Pauling* vermeidet, die Stärke der Schwefelsäure durch Dampfkonensat herabzusetzen<sup>4</sup>, und das endlich den Platzbedarf der Röhrenkonzentratoren mit Horizontalanordnung und Ofenbeheizung herabsetzt. In den *Chemico*-Einheiten wird aus diesen Gründen eine Reihe vertikal übereinanderliegender Rohre aus säurefestem Eisen mit Dampfmänteln zu einer sehr wirksamen Kaskade vereinigt. Die Dampfmäntel sind mit den Konzentrierungsrohren nicht fest verbunden, sondern können jederzeit ausgewechselt werden. Das gesamte Aggregat ist so mit Kontrollinstrumenten ausgerüstet, daß jedes Einzelrohr für sich beobachtet werden kann (Dampf, Säure

<sup>1</sup> *Krell-Strzoda*; *Krell*: DRP. 83 540, 108 532, 166 557, 176 944; A. P. 594 138; E. P. 4063/1906; F. P. 363 604; Z. angew. Chem. 1900, S. 184; 1906, S. 565; 1910, S. 1977; 1914, S. 455; 1918, S. 185.

<sup>2</sup> Vgl. *Mattenklodt*, Chem.-Ztg. 1920, S. 529 (683); 1921, S. 20.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen; ferner DRP. 525 559, E. P. 317 168, F. P. 656 108; *Hechenbleikner u. Oliver* (Chem. Constr. Co.), A. P. 1415 443; (*Hechenbleikner*) A. P. 1818 711.

<sup>4</sup> (*Waeser*): Vgl. meine bereits erwähnten Versuche, statt durch Dampf durch die heißen nitrosen Abgase der Ammoniakverbrennung zu konzentrieren.

usw.). Die Durchmischung der dünnen Salpetersäure (50proz.) mit der konzentrierten Schwefelsäure (90- bis 93proz.) wird im obersten Rohr bewirkt; die denitrierte Schwefelsäure fließt unten mit einem Gehalt von 72 bis 77 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1 Proz.  $\text{HNO}_3$  ab<sup>1</sup>. Die aus dem ersten Rohr entweichenden nitrosen Dämpfe strömen in einem Entwässerungsturm der frischen, konzentrierten Schwefelsäure entgegen und treten dann in einen Kondensator ein, der aus Rohren mit Wassermänteln besteht. Die mittleren Tageskapazitäten einer Einheit betragen 5 bis 10 t starker Salpetersäure; der erforderliche Dampfdruck ist höchstens 16 at (= 202 °C). Die gewonnene Salpetersäure hat durchschnittlich 95 bis 97 Proz. Stärke und enthält meist unter 0,1 Proz. niedere Stickoxyde (als  $\text{N}_2\text{O}_3$  berechnet); das Ausbringen an  $\text{HNO}_3$  erreicht 96 bis 99 Proz. Die ersten 3 Apparaturen dieses Systems arbeiten seit Februar 1929; ihre Ergebnisse haben die Erwartungen übertroffen. Die Rückkonzentrierung der 72/77proz. Schwefelsäure erfolgt in den seit 1928 entwickelten, gut bewährten *Chemico* Drum Type Sulphuric Acid Concentrators, Trommelkonzentratoren, wie ich (*Waeser*)<sup>2</sup> sie bereits in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ geschildert habe. Die Abgase werden in Elektrofiltern gereinigt; der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verlust bleibt unter 2 Proz. Zum Bau der Vorratsbehälter für konzentrierte Salpetersäure verwendet die *Chem. Constr. Co.* säurefeste Chrom-Eisen-Legierungen. Die Kontrollinstrumente der aus den Verbrennungselementen, der Kondensationsbatterie und der Konzentrierungsapparatur bestehenden Gesamtanlage werden in einer Zentrale vereinigt, so daß bei einer Tagesleistung von 20 t konzentrierter Salpetersäure ein Mann je Schicht (mit 1 Helfer in der Tagschicht) zur Bedienung genügt. Auf die *Chemico*-Apparaturen zur Denitrierung und zur Verarbeitung von nitrosen Gasen, die hinsichtlich ihrer Volumina und ihrer Stickoxydgehalte starken Schwankungen unterworfen sind, wird auf der Umschlagsseite von News Edition (Ind. Engin. Chem.), 10. Juni 1931, Nr. 11, hingewiesen.

Eine gute Beschreibung einer amerikanischen Gesamtanlage rührt von *Ch. L. Parsons* (Ind. Engin. Chem. 1927, S. 789—794) her.

Den u. a. in den DRP. 180052, 180587, 184958 und 231546 (E. P. 15432/1910) ausgesprochenen interessanten Anregungen, Salpetersäure elektrolytisch anzureichern, ist der praktische Erfolg versagt geblieben. Dagegen öffnen sich dem Vorschlag, durch Ausfrieren zu konzentrieren, bessere Aussichten, weil zahlreiche Fabriken im flüssigen Ammoniak ohnehin über einen ausgezeichneten Kälteträger verfügen. Anknüpfend an die Laboratoriumsuntersuchungen von *Küster*<sup>3</sup> und *Münch* (Schmelzpunkt von  $\text{HNO}_3$  — 41 °C) sowie von *Küster*<sup>4</sup> und *Kremann* habe ich (*Waeser*) bei solchen Versuchen in der Tat gewisse Erfolge erzielen können.

Konzentrierungs-<sup>5</sup> und verwandte Denitrierverfahren betreffen weiter folgende Patente:

<sup>1</sup> Wenn erforderlich, kann die Restmenge  $\text{HNO}_3$  durch Erhitzen aus der Schwefelsäure ausgetrieben werden.

<sup>2</sup> A. a. O. Bd. II, S. 1357—1358.

<sup>3</sup> Z. anorg. allg. Chem. 1905, S. 350.

<sup>4</sup> Z. anorg. allg. Chem. 1904, 1; s. auch *Cottrell*, The Man. of Nitric Acid etc., London 1923, S. 334/35.

<sup>5</sup> Vgl. auch *Waeser*, Chem.-Ztg. 1932, S. 275.

- IG* [bzw. frühere Einzelfirmen], DRP. 302411, 303391, 303892, 411103 (*Wild, Beck*), 495627, 499820, 507317 (*Beck, Weissbach*); Oe. P. 88343; E. P. 326977, 328156; F. P. 684430, 695098.
- Norsk Hydro (Jensen)*, DRP. 278867, 289745, 292385, 300897, 305915, 323961, 336811, 535629; A. P. 1395577; N. P. 36427; F. P. 644174.
- Uebel*, DRP. 210803, 306412, 307044; Oe. P. 88398.
- Nitrum AG. (Siebert)*, DRP. 373734; A. P. 1474647.
- Du Pont (Zeisberg, Lentz, Taylor, Richardson, Davis, Handforth, Kirst)*, A. P. 1546910, 1590043, 1640737, 1772123; E. P. 292951, 361161; Aust. P. 29424/30; s. o.
- ICI (Zeisberg)*, E. P. 316684, 361161.
- Nobels Explosives Co. (Williams, McDavid)*, DRP. 417999; F. P. 592458; E. P. 237937.
- Kaltenbach*, F. P. 594865 (Zusatz 30931).
- Caro und Frank (Wendlandt, Fischer)*, DRP. 477898 [DRP. 540587 usw.]; s. o.
- Southern Electro-Chemical Co. (McKee)*, A. P. 1740549.
- Hercules Powder Co. (Bennet)*, E. P. 333264; F. P. 669193.
- Montecatini*, DRP. 521985.
- App. et Evaporat. Kestner*, E. P. 29144/1931.
- Verschiedene Anmelder*: DRP. 297902/03, 298477, 299680/81, 300758, 303313, 304233, 307601, 323416, 332198, 341886/87, 349349, 360455, 407482; F. P. 518656, 654055 (Zusatz 36872), 685543, 686543 (Zusatz 39462); A. P. 1380392, 1406353, 1752086; E. P. 217546, 298894.

## f) Gesteuerungskosten.

Die gründlichsten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand verdanken wir *Parsons*<sup>1</sup> und *Killeffer*<sup>2</sup>, welche beide zeigen, daß die aus Ammoniak erzeugte synthetische Salpetersäure auch unter amerikanischen Verhältnissen der aus Chilesalpeter gewonnenen wirtschaftlich unbedingt überlegen ist. Unter der Voraussetzung, daß 95 proz. Salpetersäure das Endprodukt bildet, hat *Parsons* einige Kalkulationen mitgeteilt, die sich auf die durchschnittlichen Preisverhältnisse der USA im Mai/Juni 1927 beziehen. Die in \$ ausgedrückten Zahlen sind auf 1 Tagestonne (= 2000 lbs = 907,185 kg; 1 lb = 0,453 kg) HNO<sub>3</sub> von 100 Proz. umgerechnet und berücksichtigen sowohl die relativ höheren Kosten einer kleinen (5 t/Tag) als auch die geringeren einer größeren Anlage (15 t/Tag):

Baukosten je Tagestonne:

Ammoniakoxydation, Kühlung und Absorption . . . . .	\$ 19,00 bis 27,00
Konzentrierung . . . . .	8,00 „ 11,00
Insgesamt	\$ 27,00 bis 38,00

Betriebskosten je Tagestonne:

Ammoniak, 606 lbs zu je 6 cts <sup>3</sup> . . . . .	\$ 36,36 bis 36,36
Arbeitslöhne . . . . .	„ 4,80 „ 6,00
Kraft . . . . .	„ 0,85 „ 1,00
Dampf . . . . .	„ 2,25 „ 3,00
Wasser . . . . .	„ 0,45 „ 0,75
Reparaturen, Betriebsmaterialien . . . . .	„ 3,00 „ 3,50
Konzentrierungsverlust an Schwefelsäure . . . . .	„ 1,00 „ 1,50
Kapitaldienst 15 Proz. . . . .	„ 11,25 „ 16,00
Insgesamt	\$ 59,96 bis 68,11

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 789—794.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1927, S. 1153—1156.

<sup>3</sup> 1 USA-Dollar = 100 cts = 4,20 Rm.

Die nächste Tabelle (15 t  $\text{HNO}_3$ , 100proz., je Tag; 1 t = 2000 lbs = 907,185 kg) zeigt in instruktiver Weise, daß die Verbrennung der billigste und die Hochkonzentrierung der teuerste Teilvorgang ist:

Betriebskosten für 1 t (2000 lbs)  $\text{HNO}_3$  100proz.:

I. Bei Erzeugung aus Ammoniak

als NO-Gas . . . . .	\$ 3,00 + Kosten für 564 lbs $\text{NH}_3$ <sup>1</sup>
„ 50proz. $\text{HNO}_3$ . . . . .	„ 10,60 + „ „ 581 „ „
„ 95proz. $\text{HNO}_3$ . . . . .	„ 23,60 + „ „ 606 „ „

II. Bei Erzeugung aus Chilesalpeter

als 95proz. $\text{HNO}_3$ . . . . .	\$ 32,00 + Kosten für 2840 lbs $\text{NaNO}_3$ <sup>1</sup>
--------------------------------------	---

Der theoretische Äquivalentwert von 2000 lbs 100proz.  $\text{HNO}_3$  (= 444,4 lbs N) ist gleich 539,68 lbs  $\text{NH}_3$  (1 lb = 5,5 cts), d. h. auf je 444,4 lbs N bzw. auf 1 kg N entfallen folgende Umwandlungskosten:

bei Überführung in NO-Gas . . . . .	\$ 3,00 + 1,34 = \$ 4,34 [= 9,05 Rpfg./kg N]
„ „ „ 50proz. $\text{HNO}_3$ „ „ „	„ 10,60 + 2,27 = „ 12,87 [= 26,85 „ „ „]
„ „ „ 95proz. $\text{HNO}_3$ „ „ „	„ 23,60 + 3,65 = „ 27,25 [= 56,85 „ „ „]

Wir haben im Abschnitt III 3k gezeigt, daß die wirklichen Ammoniakgestehungskosten aus mancherlei Ursachen starken Schwankungen unterworfen sind. Wenn wir uns ein einigermaßen zutreffendes Bild von den Unkosten der Ammoniakverbrennung und Salpetersäureherstellung machen wollen, tun wir gut, die Ammoniakkosten zunächst unbeachtet zu lassen. Die hier folgenden Richtzahlen entsprechen unter den Vorbehalten, die im Abschnitt III 3k gemacht sind, ungefähr deutschen Durchschnittsverhältnissen; sie schließen Verzinsung und Abschreibungen in Höhe von 14,9 (15) Proz. p. a. sowie Generalia einschließlich Soziallasten und Steuern mit 25 Proz. der reinen Betriebskosten ein, enthalten dagegen keinerlei Gewinne sowie keine anteiligen Beträge für Tilgung von außerordentlichen Anleihen, besondere Fabrikaurüstung, umfangreiche Wohnkolonien, wissenschaftliche Forschung, Rückstellungen, Lagerhaltung, Vertriebskosten, Syndikatsabgaben, Propaganda, Verkaufsrabatte oder Frachten:

Unkosten der Überführung von 1 kg N, das als $\text{NH}_3$ -Gas vorliegt,	
in NO-Gas =	7,5 Rpfg. + 55 g $\text{NH}_3$ -Verlust
„ 50proz. Salpetersäure =	27,5 „ + 93 „ „ „
„ 95proz. Salpetersäure =	62,0 „ + 150 „ „ „

Stets unter Zugrundelegung eines Ammoniakpreises von 15 Rpfg. je kg er rechnen sich auf dieser Basis beispielsweise 32,08 Rm. für 1000 kg 50proz. Salpetersäure bzw. 135,57 Rm. für 1000 kg 95proz. Salpetersäure, wobei die oben unberücksichtigt gebliebenen Posten wiederum außer Betracht geblieben sind.

<sup>1</sup> Die Preisnotierungen New York Frühjahr 1932 lauten:

Ammonia anhydrous, cyl., wks. . . . .	lb \$ 0,15 <sup>1/2</sup>
50000 lbs tanks, wks. . . . .	„ „ 0,05625
Ammonia, aqua, 26°, tanks, wks. contained $\text{NH}_3$ . . . . .	„ „ 0,05 <sup>1/2</sup>
Sodium Nitrate, crude, 200 lbs bags, N. Y. . . . .	100 lbs \$ 1,76 <sup>1/2</sup>
Nitric Acid, 36°, c/l., clys., wks. . . . .	100 „ „ 5,00

## 7. Die Salze des Ammoniaks bzw. der Stickstoffsäuren und sonstige Stickstoffverbindungen<sup>1</sup>.

Wir haben es im ganzen mit einem derart ausgedehnten und stark bearbeiteten Gebiet zu tun, daß wir ihm viele hundert Druckseiten widmen müßten, wollten wir ihm annähernd vollständig gerecht werden. Wir begnügen uns statt dessen damit, einige Verfahren in größten Umrissen zu schildern, und verweisen im übrigen auf die tabellari-schen Auszüge aus der Patenlitteratur und dem sonstigen Schrifttum der letzten Jahre.

Hinsichtlich des Ammonsulfats — 1931/32: Typ I (grobkörnig) mit unge-fähr 21 Proz. N, Typ II (mittel- bis feinkörnig) mit ungefähr 20,8 Proz. N; 1932/33 einheitliche Ware gemäß Typ I — knüpfen wir an die Abschnitte II 2c (Fig. 5), II 2f, II 2g und III 1 (Fig. 26 bis 34) an, ohne daß uns der Raum erlaubte, hier näher auf seine Gewinnung aus Schwefelsäure und Ammoniakgas eingehen zu können. Wir verzeichnen unter Hinweis auf den *Lecocq*-Prozeß (Gas World 1932, S. 12; Metallbörse 1932, S. 691):

- I. Sättigerkonstruktionen usw. DRP. 316596, 328394, 335305, 339342, 345255, 353370, 420893, 441260, 453941, 513292, 525627, 525999, 527958, 529805; E. P. 145781, 157223, 166036, 173818, 175649, 239761, 268309, 281465, 307037, 310536, 338373, 356283, 356757, 361935; F. P. 518952, 591577, 593254, 596494, 608659, 610936, 646814, 663105, 698485, 699553, 700268, 707674; A. P. 1589809, 1654159, 1826561, 1835182; Holl. P. 7587; Schwz. P. 93260; Oe. P. 87050; Kan. P. 254465, 281670.
- II. Verwendung von Bisulfaten als Bindungsmittel; blausäurehaltige Gase; Abfallschwefelsäure. DRP. 299131, 345865, 351217, 354695, 376546, 389623, 393548; A. P. 1364822, 1366301/03, 1754358; E. P. 158282, 170613, 197315, 300402; Oe. P. 83168; Schwz. P. 82256, 91269, 93737; F. P. 519583, 530876, 550988, 552651.
- III. Neutralisieren, Reinigen und Trocknen von Ammonsulfat. A. P. 1360785, 1377493, 1412549, 1414441, 1467193, 1537815, 1608737; E. P. 152766, 154328, 156963, 163162, 174878, 176977, 177726, 178046, 179723, 181884, 183089, 187035, 188587, 194625, 196115, 197724, 199475, 203013, 205301, 209561, 224697, 231788, 235613, 255876, 256335, 259669; F. P. 543764, 564900, 571288, 637977, 638997, 639129, 696341; DRP. 353744, 374290, 455628, 525999; Aust. P. 9962.
- IV. Sonstige Veröffentlichungen<sup>2</sup>.
  - a) Der Sättigungsvorgang im allgemeinen: Gas Wld. **74**, 259; **77**, 35; Engineering **112**, 135; Gas- u. Wasserfach **65**, 17, 364; Ind. Engin. Chem. **19**, 768; Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1921, S. 42; Het Gas **42**, 287ff.; **43**, 227, 272ff.; Chim. et Ind. **9**, 26; Chem. metallurg. Engin. **29**, 717; Chem.-Ztg. **50**, 485; Sci. et Ind. **12**, Nr. 170, S. 42; Gas J. **178**, 291; **182**, 1014; **188**, 768; Ind. Chemist chem. Manufacturer **6**, 157, 189; Z. angew. Chem. 1931, S. 559; J. Roy. techn. College, Glasgow. **2**, 36 (Chem. Zbl. 1931 II, S. 290/91); auto-matische Kontrolle des Säuregehalts.
  - b) Das Verhalten HCN-haltiger Gase: Stahl u. Eisen **41**, 852; Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1923, S. 169.
  - c) Die Beschaffenheit des Ammonsulfats (Krystallkörnung, Fär-bung, Geruch usw.): Arch. Suikerind. Nederland. Indie 1920, S. 147;

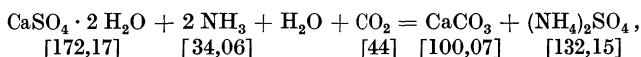
<sup>1</sup> Vgl. insbesondere die Abschnitte II 3, III 1, III 4, III 5 und III 6.

<sup>2</sup> Il solfato ammoniaco etc., Mailand 1927 (173 Seiten); *Bertelsmann* u. *Schuster* in *Ullmanns* Enzyklopädie, Bd. I (1928), S. 440ff.

- Chem. metallurg. Engin. **22**, 373; Wasser u. Gas **11**, 553; Gas J. **174**, 646; **181**, 33; Het Gas **50**, 348; Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 208/09, 371/84,
- d) Neutralisieren und Trocknen von Ammonsulfat: Gas Wld. **75**, 243, 283; **76**, Coking Section, 28, 35; Gas J. **155**, 721; **157**, 576; **165**, 433; **166**, 750; **168**, 166; Chem. Trade J. **70**, 259; **79**, 98; Chem. Age **6**, 97.
- c) Schmelzen von Ammonsulfat bzw. Ammonbisulfat: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 821; **55**, 874; Z. angew. Chem. **33**, 278; **34**, 542; Z. anorg. allg. Chem. **113**, 141; Ind. Engin. Chem. **13**, 303; J. Amer. chem. Soc. **42**, 2131; Ann. Chim. Appl. **13**, 221.

In den Abschnitten II 2g und III 1 haben wir zahlreiche Methoden der Gasentschwefelung kennengelernt, bei deren Durchführung Ammonsulfat als Endprodukt erhalten wird. Es mag hier genügen, nochmals auf die angezogenen Stellen zu verweisen.

Von der Durchführung der lange bekannten Reaktion<sup>1</sup>



die theoretisch auf 1000 kg Ammonsulfatstickstoff 6149 kg Gips (= 4862 kg Anhydrit), 1216 kg Ammoniak und 1570 kg CO<sub>2</sub> erfordert, ist bereits in der 1. Auflage vorliegenden Werkes, S. 374, 381/82, die Rede gewesen. Sie ist mit etwa +130 kcal exothermisch (*Hackspill*<sup>2</sup> und *Maugé*<sup>3</sup>: Umsetzungsbehälter mit Kühlschlangen). Das Verfahren wird in Oppau und Leuna in allergrößtem Umfang ausgeübt; als Maß diene eine von der Pressestelle der *IG* im Juni 1929<sup>4</sup> bekanntgegebene Information, laut welcher damals von der Gesamtstickstoffproduktion in Oppau (130000 Jahrestonnen) und Leuna (570000 Jahrestonnen) etwa 50 Proz. auf Ammonsulfat entfielen. Ich (*Waeser*) darf im übrigen auf meine verschiedenen Veröffentlichungen<sup>5</sup> Bezug nehmen, deren Quellen teilweise die in Z. Elektrochem. **24**, 361 und in Chem.-Ztg. 1920, S. 721, 1921, S. 557, erschienenen Berichte bilden. Als Rohstoff dient Gips von Neckarzimmern (bei Heidelberg) bzw. solcher von Niedersachswerfen (Südharz). Ich habe, ehe die *Leunawerke* der *IG* mit dem Großaufschluß an den Hängen des Südharzes begannen, eine Reihe von Gipsproben aus der dortigen Gegend untersucht und in ihnen meist um 98,5 bis 99 Proz. CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O gefunden [der Rest verteilt sich zu ungefähr gleichen Teilen auf anhaftende Feuchtigkeit, MgO und (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)]. Der im Berginnern in Massen auftretende Anhydrit ist eher noch reiner. Der Versand vom Förderort nach der Fabrik erfolgt in geschlossenen Zügen aus Selbstentladewagen, die zu Ausnahmetarifen befördert werden<sup>6</sup>. Die

<sup>1</sup> *Dumas*; Handbuch der angewandten Chemie 1846, S. 719; Chem.-Ztg. 1919, S. 661.

<sup>2</sup> L'Azote, Paris 1922, S. 140.

<sup>3</sup> Les Industries de l'Azote, Paris u. Lüttich 1929, S. 180.

<sup>4</sup> Dtsch. Bergwerksztg. v. 5. Juni 1929.

<sup>5</sup> „Stickstoffindustrie“, Dresden u. Leipzig 1924, S. 68—69; „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“, Braunschweig 1930, Bd. I, S. 158 ff.; Brennstoff-Chem. 1930, S. 396 ff.

<sup>6</sup> Chem. Ind. 1931, S. 706: An die Stelle des mit dem 22. Sept. 1931 ablaufenden Ausnahmetarifs 11k ist für den Verkehr zwischen Niedersachswerfen und Kötzschen (unweit der Leunawerke) der Ausnahmetarif 11c getreten.



Weiterverarbeitung hat neuerdings *Rötger*<sup>1</sup> geschildert. Der grob zerkleinerte Anhydrit oder Gips wird aus den Eisenbahnwaggons in Bunker entleert, aus denen Kugelmöhlen versorgt werden. Das feingemahlene Gut wird mittels Becherwerken in Behälter geschafft, in denen man es mit Waschlauge verrührt. Der Gipsbrei wird in hochstehende, geschlossene, zylindrische Rührgefäße gedrückt (Fig. 5). Man arbeitet meist in der Weise, daß man die Gipsmaische durch das Mittelrohr unter Kühlung mit Ammoniak sättigt und die Kohlensäure — sie entstammt der Druckwasserwäsche des katalytisch mit Wasserdampf umgesetzten Generatorgas-Wassergas-Gemisches — dann bei gleichbleibend 55 bis 60° durch Rohrstränge zuführt, die in der Nähe des Zylindermantels angeordnet sind. Nach *Hackspill* bestehen die Rührgefäße aus einem konischen Bodenteil von 1 m Höhe sowie dem zylindrischen Mantel, der 3 m Durchmesser hat und 1,5 m hoch ist. Die Abgase des Rührkessels werden in einen zweiten Kessel gleicher Art eingeleitet, dessen Temperatur man niedriger hält (nicht über 45°), um Ammoniakverluste zu verhüten. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Filtration der CaCO<sub>3</sub>-Schlämme erfolgt in Tauch-Saug-Filtern, welche aus Behältern bestehen, in die allseitig mit Filtertuch bespannte Saugkästen eintauchen. Die sich in gleichmäßiger Stärke ansetzenden CaCO<sub>3</sub>-Schichten werden mit relativ wenig Wasser ausgewaschen und durch Druckerhöhung im Innern der Filterkästen zum Ablösen gebracht. Der in Drehöfen getrocknete Schlamm kommt als Leunakalk in den Handel. Er enthält etwa 0,25 bis 0,85 Proz. H<sub>2</sub>O — 52,80 bis 53,6 Proz. CaO — 40,3 bis 41,6 Proz. CO<sub>2</sub> — 2,83 bis 4,52 Proz. SO<sub>3</sub> — 0,54 bis 0,59 Proz. MgO — 0,43 bis 0,47 Proz. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) — 0,07 bis 0,10 Proz. SiO<sub>2</sub> — 0,11 bis 0,12 Proz. Cl — 0,46 bis 0,49 Proz. N. Das klare Filtrat stellt eine fast gesättigte Ammonsulfatlösung mit beispielsweise 70 kg Ammoniumsulfat (= 41,2 Proz.) auf 100 kg Wasser dar. Die gesättigte Lösung enthält nach *Landolt-Börnstein*:

t °	Proz. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t °	Proz. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t °	Proz. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t °	Proz. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-19,1	38,4	+20	43,0	+50	45,8	+ 80	48,8
± 0,0	41,4	+30	43,8	+60	46,8	+ 90	49,8
+10,0	42,2	+40	44,8	+70	47,9	+100(108,9)	50,8(51,8)

Die Eindampfung erfolgt in Doppeleffektvakuumverdampfern; das im zweiten Körper abgeschiedene Salz wird in Zentrifugen mit selbsttätiger Entleerung abgeschleudert, in Drehrohröfen nachgetrocknet und in riesigen Silos gelagert (Fassungsvermögen in Leuna 250 000 t Ammonsulfat). Beim Verladen wird das Salz von Baggern auf Transportbänder geschaufelt, die es entweder direkt den Eisenbahnwaggons oder zunächst Absackmaschinen und automatischen Waagen zuführen. Die Stickstoffausbeute ist, wenn wir den N-Gehalt des

<sup>1</sup> In *Honcamips* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 460—463; vgl. DRP. 281174, 300724, 336767, 352978, 382004, Russ. P. 11018 der *BASF*, *IG* (*Kircher*, *Hecht*, *Winkler*); vgl. auch *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 954.

Abfallkalks mitberücksichtigen, nahezu quantitativ; bei Vernachlässigung des im  $\text{CaCO}_3$ -Schlamm steckenden Stickstoffs beläuft sie sich auf etwa 98,5 Proz.; die Gipsausbeute finde ich (*Waeser*) zu ungefähr 90 bis 91,5 Proz.

Eine weitere bewährte Ausführungsform des Gips-Ammonsulfat-Verfahrens rührt von der *Dorr Co*<sup>1</sup>, New York, her. Es handelt sich bei ihr vornehmlich darum, den bei der systematischen Verarbeitung von Calciumphosphaten auf Mischdünger als Semihydrat anfallenden Gipsschlamm mittels Ammoniak und Kohlensäure nach dem Prinzip des *Dorr*-Gegenstrom-Dekantationsverfahrens<sup>2</sup> in Ammonsulfat zu überführen<sup>3</sup>. Nach privaten Mitteilungen der *Dorr-Oliver-G. m. b. H.*, Berlin<sup>4</sup>, wird zu diesem Zweck zunächst Ammoncarbonatlösung aus Ammoniak und Kohlensäure<sup>5</sup> in Absorptionstürmen bzw. einem besonderen Waschapparat hergestellt, wobei als Absorptionsflüssigkeit die verdünnte Ammonsulfatlauge der Kalkschlammwäsche dient. Die Umsetzung in Ammonsulfat erfolgt ebenfalls kontinuierlich in der Weise, daß Ammoncarbonatlösung und Gipsschlämme in eine Serie von Rührwerken eingetragen werden. Die Trennung von  $\text{CaCO}_3$  und Ammonsulfatlösung geschieht auf zwei „Dorrco“-Filtern; auf dem 1. Filter wäscht man mit dem 2. Filtrat; der 1. Filterkuchen wird mit dem Washwasser des 2. Filters angemaischt, darauf auf dem 2. Filter filtriert und schließlich mit Wasser gewaschen. Die ablaufende 40proz. Ammonsulfatlauge wird in einem Vakuumverdampfer mit barometrischem Fallrohr und tiefliegendem Heizkörper so eingedampft, daß das Salz möglichst grobkörnig ausfällt. Zur Erreichung dieses Zieles wird der Krystallbrei, der sich in dem Konus, in den auch das Fallrohr einmündet, ansammelt, kontinuierlich abgepumpt („Dorrco“-Pumpe) und über einen *Dorr*-Klassierer geführt. Dieser liefert als Rechenprodukt ein Grobsalz, dessen Korngröße zu etwa 95 Proz. oberhalb 60 Maschen pro lfd. Zoll liegt; es fällt direkt in die Zentrifuge, während das feine Mehl in den Konus zurückfließt, so daß dort die Krystalle weiterwachsen können. Das abgeschleuderte Salz wird in einer Drehtrommel nachgetrocknet. Den Kalkfilterkuchen verarbeitet man meist auf Kalksalpeter (s. unten).

Die *Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI)* baut die Anhydritvorkommen von Billingham<sup>6</sup> ab, um neben Ammonsulfat Calciumcarbonat zu gewinnen, das als „Billingham Carbonate“ verkauft oder gebrannt oder auf Zement, Kalksalpeter oder „Nitro-Chalk“ verarbeitet wird. *Pollitt*<sup>7</sup> betont, daß das Gipsverfahren die billigste Methode zur Überführung von Ammoniak in ein festes Düngesalz sei, wenn man sich auf ergiebige und günstig liegende Vor-

<sup>1</sup> News Edit. von Ind. Engin. Chem. 1931, Nr. 11, S. 176: Seit 1. Juni 1931 mit der *Oliver United Filters* zur *Dorr-Oliver Corp.* verschmolzen (*Dorr-Oliver-G. m. b. H.*, Berlin).

<sup>2</sup> *Wadsted*, Chem. Fabrik 1931, S. 270.

<sup>3</sup> Vgl. *Kunstdünger-Patent-Verwertungs AG.*, E. P. 310276.

<sup>4</sup> Vgl. weiter unten Ammonphosphat.

<sup>5</sup> Falls diese nicht als solche vorhanden ist, wird sie aus Rauchgas gewonnen.

<sup>6</sup> *Lord Melchett* in einer Broschüre (1927) „*Synthetic Fertilizers Billingham and Nitram Ltd.*“.

<sup>7</sup> Gesamtbericht 2. Weltkraftkonferenz (Berlin 1930), II, S. 145–164.

kommen stützen könne. Auch *Berr*<sup>1</sup> unterstreicht die Vorzüge dieser Methode, die in Frankreich vornehmlich seitens des Toulouser Werks benutzt wird. Seitdem man gelernt hat, sagt *Berr*, auch Verbrennungsgase mit im Mittel 12 Proz. CO<sub>2</sub> anzuwenden, ohne fühlbare Ammoniakverluste zu haben, und ohne die Abgase noch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waschen zu müssen, habe sich die Bedeutung des Gips-Ammonsulfat-Verfahrens noch erhöht, mit dessen Hilfe man im übrigen auch die Gipsschlämme des Phosphat-Schwefelsäure-Aufschlusses vorteilhaft verarbeiten könne. Da auf der Passivseite der Schwefelsäure verwendenden Prozesse die erheblichen Pyritpreise, auf ihrer Aktivseite dagegen die Einfachheit der Apparatur und die sehr kleinen Verarbeitungskosten stünden, seien im wesentlichen geographische Gesichtspunkte für die Auswahl der Verfahren ausschlaggebend. Auch *Pallemaerts*<sup>2</sup> bezeichnet das Verfahren als sehr vorteilhaft; er beleuchtet die Arbeitsbedingungen der *Union Chimique Belge (UCB)*, die in der Versuchsanlage Ostende Kohlendioxid aus Abgasen von Dampfkesselfeuerungen benutzt, da die Kokereigasverflüssigung entsprechende Mengen Abfallkohlendioxid nicht liefert.

Von Patenten dieses Gebietes seien hauptsächlich die DRP. 253553, 270532, 345256 bzw. F. P. 427065, 520958 der *Soc. Ind. de Prod. Chimiques*, die F. P. 650516 (Zusatz 35114, 35117), 654567, 667897, E. P. 262320, 292995, 307037, 309852, 327488, 356580, A. P. 1816123 der *Soc. Anon. des Fours à Coke Semet-Solvay et Piette* und der *Union Chim. Belge (Pallemaerts, Lebrun)*, E. P. 310635, DRP. 539076, F. P. 672796 der *ICI (Slade)* sowie F. P. 704294 der *Kunstdünger-Patentverwertungs-AG.* erwähnt; von verschiedenen anderen Anmeldern rühren ferner die DRP. 299621, 304344, 333117, 517967, die F. P. 563921, 697657, die E. P. 252572, 330226, Poln. P. 11028, Schwz. P. 114699, A. P. 1699393 und die Russ. P. 17211, 18734 her. *Baud*<sup>3</sup> hat vorgeschlagen, eine wässrige Gipsmehlaufschlammung mit Ammoniakwasser, Ton und CO<sub>2</sub> bei 0,75 atü und 70 bis 48° mit 96,6 Proz. Ausbeute in 27- bis 28proz. Ammonsulfatlösung und einen Kalk-Ton-Schlamm umzusetzen, der durch Brennen bei 1500° Zement mit dem hydraulischen Modul 2,1 liefert<sup>4</sup>. Die Experimentaluntersuchungen von *Neumann* (mit *Gellendien* und *Kotyga*) enthalten eine Reihe interessanter Daten. *Wolfkowitzsch*, *Kamsolkin* und *Sokolowski*<sup>5</sup> beschäftigten sich besonders mit der Verarbeitung von sog. Phosphogips, der beim Aufschluß von Phosphat mit Schwefelsäure hinterbleibt, und der naturgemäß recht reaktionswillig ist. Im allgemeinen vgl. *Przemysl Chem.* 4, 81, 106; 14, 150; *C. R. Acad. Sci., Paris* 175, 33; *Gas- u. Wasserfach* 67, 91; *Rev. Prod. Chim.* 29, 613; *Amer. Gas J.*

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1686.

<sup>2</sup> Ind. Engin. Chem. 1929, S. 29.

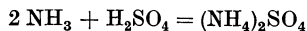
<sup>3</sup> C. R. Acad. Sci., Paris 1927, S. 1138.

<sup>4</sup> Vgl. *Lormand* in *News Edit.* von Ind. Engin. Chem. 1928, Nr. 7, S. 10, und F. P. 627737 der *Soc. Anon. de Matér. de Construct.*

<sup>5</sup> USSR Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 321, *Transact. Scient. Inst. Fertil.* Nr. 64, 5—60; *Wolfkowitzsch*, Gewinnung von Ammonsulfat aus Phosphogips (russ.), Moskau 1929.

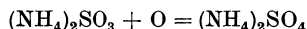
127, 77; J. chem. Ind. (russ.) 6, 1721; Brennstoff-Chem. 11, 396ff.; Z. angew. Chem. 1931, S. 356ff.

Gemäß Gleichung



werden theoretisch zur Bindung von 1 kg N 3,5 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 4,487 kg Schwefelsäure von 60° Bé (1,71 = 78 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder 3,661 kg Schwefelsäure von 66° Bé (1,84 = 95,6 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verbraucht. In der Praxis<sup>1</sup> rechnet man mit ungefähr 5 kg technischer Säure von 60° Bé (1,71), die heute frei Ammonsulfatfabrik für etwa 15 Rpf. zu haben sein dürften. Die Unkosten für Löhne, Strom usw. schwanken zwischen 3 und 5 Rpf. je kg N, d. h. für die Umwandlung von 1 kg Ammoniakstickstoff mittels 60er Schwefelsäure in 1 kg Ammonsulfatstickstoff sind im Mittel 18 bis 20 Rpf. an gesamten Betriebsausgaben (reine Bindungskosten = 8 bis 10 Rpf.) zu veranschlagen. Unter der Annahme, daß der Anhydrit frei Werk etwa 6 bis 6,50 Rm./t kostet und der Rückstandskalk einen Wert von 5 Rm./t repräsentiert, schätze ich (*Waeser*) die gesamten Betriebsausgaben für die Umwandlung von 1 kg Ammoniakstickstoff mittels Anhydrit in 1 kg Ammonsulfatstickstoff auf ungefähr 8 bis 10 Rpf. Setzen wir 25 Proz. der Betriebselbstkosten für Generalia einschließlich Soziallasten und Steuern bzw. 15 Proz. p. a. für Verzinsung und Abschreibungen ein, dann erhöhen sich die Unkosten bei Schwefelsäureverarbeitung auf etwa 23 bis 25 bzw. die für Gipsdurchsatz auf ungefähr 13 bis 15 Rpf. (reine Bindungskosten = 10 bis 12 Rpf.) je kg N im Ammonsulfat.

Jahrelang schenkte man der Frage der Oxydation von Ammoniumsulfid oder -bisulfid starke Beachtung. In meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“<sup>2</sup> habe ich (*Waeser*) einen Überblick über das Schrifttum gegeben, auf den verwiesen sei. Es ist noch nicht einmal notwendig, die Oxydation



unter Druck durchzuführen, wie es *Stutzer* (DRP. 255439), die *BASF* (DRP. 273315, 276490; E. P. 12845/1912) u. a. wollen, sondern es genügt, die warmen (70 bis 75°), konzentrierten Ammonsulfatlösungen mit Luft in Rieseltürmen zusammenzuführen, um einerseits Ammonsulfatlaugung und andererseits fast reinen Stickstoff als Abgas zu erzielen. Das letztere Verfahren bildet insbesondere den Inhalt zahlreicher Patente<sup>3</sup> der *Elektrizitäts-Werk Lonza AG. (Danneel)*. Es gelingt danach, die Konzentration der heißen Ammonsulfatlösungen bis auf etwa 500 g/Liter zu bringen und Stickstoff mit nur 0,4 bis 0,8 Gew.-Proz. Sauerstoff zu gewinnen. Der Prozeß wird dem Vernehmen nach gegenwärtig nicht ausgenutzt, weil die Sulfatproduktion wegen der schlechten Preise kein sonderliches Interesse bietet. Im DRP. 417214 empfiehlt *Danneel*, aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Ammonsulfat-Ammonchlorid-Gemische herzustellen (ebenso arbeitet *Wolkowitsch*, Russ. P. 18734/35). Die *Air Liquide (Claude)* behandelt nach DRP. 533599 Düngesalze, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , mit  $\text{SO}_2$ , um sie unter teilweiser Bildung von Ammonsulfid bzw. -sulfat trocknungsbeständiger zu machen.

Geht man von Ammonbisulfidlösungen aus, dann ist zu beachten, daß sich diese beim Erhitzen auf über 150° mit fast explosionsartiger Heftigkeit zu Schwefel, Schwefel-

<sup>1</sup> Vgl. *Battig*, Referat Metallbörse 1929, 231 (Intern. Kohle-Konferenz Pittsburgh 1928).

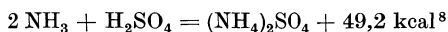
<sup>2</sup> A. a. O. (1930) S. 209ff.

<sup>3</sup> DRP. 302671, 316502, 369888, 381177, 392445, 398319; Schw. P. 105231, 107613.

säure und Ammonsulfat zersetzen<sup>1</sup>, so daß es besonderer Vorsichtsmaßregeln bedarf<sup>2</sup>, um die Reaktion störungsfrei zu beenden. Über die Druckoxydation von Ammoniumsulfid und -thiosulfat hat neuerdings namentlich *Glued*<sup>3</sup> gearbeitet. Von großem Interesse sind die Vorschläge von *Klempt*, *Brodkorb* und *Erlbach* betreffs Überführung von Ammonsulfat in Sulfat, Mischdünger usw.<sup>4</sup>.

Neben den Veröffentlichungen in Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstracts), Tokyo **2**, 9; **10**, Nr. 2, 10, 13; J. chem. Ind. (russ.) **6**, 1323; Bull. chem. Soc. Japan (**2**, 40) **2**, 74; J. prakt. Chem. [2] **123**, 351; Z. angew. Chem. **43**, 647, bzw. den Referaten Chem. Zbl. 1931 II, S. 1674, 2584, seien betreffs Sulfitoxydation od. dgl. die DRP. 416013, 510331, 519048, 527958, E. P. 215470, 342524, 346508, 356283, 356757, 360326/27, 360574, F. P. 630426, 707992, 712754, Schw. P. 144293, N. P. 30822 und A. P. 1769938 wenigstens zitiert. In gewisser Beziehung ist auch der Inhalt der DRP. 453686, 504640, 507396, 532293, 536719, 542495 (542764), F. P. 686986, 706084, E. P. 288977, 292669, 359989, 362585, Kan. P. 278558, A. P. 1740342 der *IG (Ackermann, Schubert, Hansen, Wietzel, Starke)* mit den vorstehend beschriebenen Methoden verwandt. Die *H. Koppers AG.* bzw. die *Friedr. Krupp AG.* benutzen Gefäße aus Chromnickelstahl, um die Umsetzung von Ammonbisulfit in Sulfat und S zu bewirken (E. P. 356739, Ung. P. 102051, Aust. P. 26533/30). Auf Abschnitt III I sei nochmals verwiesen. — Das F. P. 710756 von *Lièvre* und *Leclère* betrifft einen Mischdünger aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{MgSO}_4$  usw.

Den Nachteil der Sättigungsverfahren, feuchtes Salz zu liefern, suchen diejenigen Vorschläge zu beseitigen, die auf das Zusammenbringen von Ammoniakgas entweder mit zerstäubter Säure [z. B. *AG. für Anilinfabrikation*, DRP. 329359; *Gorgeot*, F. P. 663046 (Zusatz 35702)] oder mit  $\text{SO}_3$ -Dämpfen und  $\text{H}_2\text{O}$  (z. B. *Air Liquide*, Belg. P. 349429, F. P. 657893; *Robson*, E. P. 289950, 299934, DRP. 526258; *Wolfkowitzsch*, Russ. P. 17211) hinauslaufen<sup>5</sup>. Der bekannteste Prozeß dieser Art ist von *Fausser*<sup>6</sup> ausgearbeitet worden. Bei seiner Berechnung geht *Fausser*<sup>7</sup> von der Gleichung



aus, nach der auf 1 kg Ammonsulfat 374 kcal<sup>9</sup> entbunden und auf 0,257 kg  $\text{NH}_3$ , 1,137 kg Schwefelsäure von 52° Bé (1,563 = 65,5 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sp. 155°) verbraucht werden. Die Vorwärmung des Ammoniaks von 20 bis 155° erfordert 18,4, die der Schwefelsäure 83,5 kcal; die Verdampfung des Wassers beansprucht 239 kcal. Je kg Sulfat stehen also schließlich noch (374 — 340,9) = 33,1 kcal zur Verfügung, die genügen, um die Verluste durch Wärmeabstrahlung zu ersetzen. Die Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$ -Gas und Schwefelsäure findet in einer zylindrischen Kammer statt. Die Säure wird oben zentral durch einen Zerstäuber („Pulverisator“) zugeführt; das Ammoniak-

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 1880, S. 2325.

<sup>2</sup> *BASF*, DRP. 270379, 270574, 273306; *Harnist*, DRP. 388609, Schwz. P. 125004, E. P. 250990.

<sup>3</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik 1921, S. 18; Ber. dtsh. chem. Ges. 1922, S. 2425; *Ges. f. Kohlentechnik*: DRP. 342623.

<sup>4</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik, III, 5. Heft (1931), S. 484ff.

<sup>5</sup> Vgl. ferner *Dellys*, F. P. 669916; *Gorgeot*, F. P. 664960.

<sup>6</sup> *Montecatini*, E. P. 292129; (*Fausser*), E. P. 313446; DRP. 524962, 529603; *Ammon. Synthét. et Dériv. (Soc. anon.)*, F. P. 651094; Amer. Fertilizer **74**, Nr. 9, 24; Metallbörse 1931, S. 2043; Chem.-Ztg. 1932, S. 57, 87/88; Chem. Met. Engin. **38**, 456—457.

<sup>7</sup> Privatmitteilungen.

<sup>8</sup> *Roth* und *Zeuner*, Z. angew. Chem. 1931, S. 559—565, geben 65,44 kcal/Mol; *Terres-Patschke*, Gas- u. Wasserfach **74**, 761.

<sup>9</sup> Vgl. Abschnitt III I.

gas strömt in der Nähe des Bodens durch eine Reihe von Löchern ein, die gleichmäßig über die Mantelperipherie verteilt sind. Das Abgas der Kammer gelangt in ein mit *Raschig*-Ringern ausgesetztes Waschtürmchen, in welchem ihm die aus einem Vorratsbehälter kommende Säure entgegenrieselt, ehe sie in den Zerstäuber übertritt. Der restliche Wasserdampf entweicht von der Spitze des Türmchens ins Freie. Das sich am Boden der Reaktionskammern ansammelnde, trockne Sulfat wird von Kratzern durch einen Schleusenverschluß in eine Transportschnecke entleert, die es in ein Becherwerk befördert. Um jeden Verlust an  $\text{NH}_3$ -Gas auszuschließen, steht die Schnecke mit einem Ventilator in Verbindung, der den Gasrest in das Waschtürmchen drückt. Zur Betriebskontrolle genügt es, den Ammoniakgehalt in der Kammer zu beobachten (12 bis 15 Proz.  $\text{NH}_3$ ). *Fausser* hat zu diesem Zweck an der Leitung, durch welche das Abgas der Kammer dem Waschturm zugeführt wird, einen kleinen Schlangenkühler angebracht und mißt laufend die Dichte des Ammoniakcondensats. Den Hauptvorteil des Verfahrens sieht *Fausser* in der billigeren Einrichtung, der kleineren Amortisationsquote und dem Wegfall der Ejektoren, Zentrifugen usw. — Die *Montecatini*-Anlage Meran<sup>1</sup> ist augenscheinlich mit gewöhnlichen Sättigern ausgerüstet, dagegen arbeitet man in Coghinos (40 Tagestonnen Ammonsulfat), Tarnow<sup>2</sup> (80 Tagestonnen Ammonsulfat), Wry (100 Tagestonnen Ammonsulfat), Sluiskil (600 Tagestonnen Ammonsulfat), Willebroeck (40 Tagestonnen Ammonsulfat) und in Waldenburg<sup>3</sup> (200 Tagestonnen Ammonsulfat) nach dem neuen System. — *Fausser*<sup>4</sup> gewinnt auch Mischdünger (Sulfonitrat bzw. Sulfophosphat) durch Verspritzen.

Auf die Möglichkeit, auch die umgekehrten Reaktionen durchzuführen, d. h. Ammonsulfat z. B. pyrogen in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu spalten, sei lediglich hingewiesen (z. B. DRP. 295906, 298491, 301791, 304303, 310141, 315622, 316502, 336560, 337217, 340595, 381762, 517495; F. P. 502955 und Zusatz 22289; A. P. 1718420). Von den sonst empfohlenen Wegen mag folgender Auszug<sup>5</sup> ein Bild geben:

Umsetzung von	Patente usw.
Strontiumsulfat	DRP. 336767, 419717; F. P. 688451.
Magnesiumsulfat	DRP. 292218, 294857, 463720, 517496; F. P. 633830; Ind. Engin. Chem. <b>23</b> , 658.
Aluminiumsulfat/Alunit	DRP. 424701; A. P. 1637451, 1681921, 1711504; E. P. 162314, 331552; F. P. 608601; Japan. P. 79044
Natriumsulfat	DRP. 322601, 351217, 354695, 358201; Ung. P. 101900; Z. anorg. allg. Chem. <b>130</b> , 39; Chem. Journ., Serie B, Journ. angew. Chem. (russ.) <b>4</b> , 177; Ukrain. chem. J. <b>6</b> , Wiss.-Techn. Teil, S. 135, 137.
Alkalisulfat-Ammoniumsulfat-Doppelsalze	DRP. 453118, 478988, 492661, 497611, 503898, 514319; F. P. 610906, 699927.
Bleisulfat	E. P. 272053; F. P. 596813.
Metallsulfate allgemein	Oe. P. 82165.

<sup>1</sup> *Coppadoro*, G. Chim. ind. appl. 1926, S. 248.

<sup>2</sup> *Kajtal*, Industria Chim. 1930, S. 407—409.

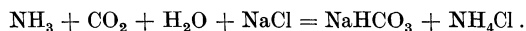
<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

<sup>4</sup> Referate Z. angew. Chem. 1931, S. 949/50; Chem. Ztg. 1932, S. 57.

<sup>5</sup> Vgl. *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. I (1930), S. 154ff.

Wir haben schließlich noch der z. T. bereits erwähnten Vorschläge zu gedenken, Ammoniak und  $\text{SO}_2$  gemeinsam katalytisch<sup>1</sup> oder in der Hochspannungsflamme<sup>2</sup> zu oxydieren.

Ammonchlorid, Salmiak, kann a) aus Ammoniak bzw. Ammonsalzen und Salzsäure, b) aus Chloriden durch doppelte Umsetzung im allgemeinen sowie c) nach dem Prinzip des Ammoniaksodaverfahrens im besonderen gewonnen werden. Unter den Verfahren zu a) finden sich interessante Vorschläge<sup>3</sup> [z. B. wird empfohlen, die Komponenten in Elektrofiltern zusammenzuführen], im großen kommt ihnen jedoch schon aus dem Grunde keine allgemeinere Bedeutung zu, weil die Salzsäure trotz ihres an sich niedrigen Preises bereits zu teuer ist<sup>4</sup>. Zu b) haben wir zwei prinzipiell verschiedene Wege zu unterscheiden. Der erste besteht darin, Brennstoffen<sup>5</sup> vor der Vergasung oder Verkokung Chloride zuzusetzen, um Salmiakdämpfe zu erzielen, während der zweite entweder von Chloriden, wie  $\text{KCl}$  bzw.  $\text{NaCl}$ , ausgeht, die sich mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. dgl. umsetzen lassen, oder Erdalkalichloride bzw.  $\text{MgCl}_2$  benutzt, die z. B. mit Ammoniak und  $\text{CO}_2$  zur Reaktion gebracht werden<sup>6</sup>. Auch diese Methoden, die teils apparativ umständlich bzw. in ihren Ergebnissen schwankend sind und teils in schlechten Ausbeuten zu unreinen Produkten führen, haben sich großindustriell bisher nicht verwirklichen lassen. Am vorteilhaftesten gestaltet sich die Anwendung des Ammoniaksodaverfahrens:



<sup>1</sup> *IG*, F. P. 647744, E. P. 301232, 337406 (Abschnitt III 6c); Fig. 77 im Abschnitt III 3i.

<sup>2</sup> Elektrostickstoffverfahren vgl. Abschnitte III 1—2; *Tern*, F. P. 650684; E. P. 338869 [DRP. 521843]; *Chem.-Ztg.* **53**, 833; *Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1797 ff., und Brennstoff-Chem. 1931, S. 293; DRP. 537763, 539571.

<sup>3</sup> DRP. 326619, 336560, 337217, 374764, 485953, 489570; E. P. 211096, 273093, 274263, 290045, 333098; A. P. 1511912, 1654125, 1725292, 1776698, 1831864 (1838587); Schwed. P. 56488; Dän. P. 33353; N. P. 39073, 39199; Kan. P. 239466; F. P. 544848, 635626/27, 682572; Russ. P. 15042.

<sup>4</sup> Bewährte Apparaturen solcher Art mit Auskleidungen aus Hartgummi, Schamotte usw. werden z. B. von der *Bamag-Mequin AG.* ausgeführt. Die Bindungskosten ähneln, abgesehen von den Säurepreisen, zwar in etwas denjenigen bei der Neutralisierung von Schwefelsäure durch Ammoniak, sind jedoch im ganzen höher.

<sup>5</sup> *Gas Wld., Coking Section*, **74**, 46; *J. Soc. chem. Ind.* **41**, T 30; **42**, T 26; *Riedel*, DRP. 297496, 298591, 298603/04, 298821, 300091, 301792, 303242, 303362, 304211/12, 304383, 305571/72, 363909, 368090; Oe. P. 81174/76, 81184, 81369, 83164, 84507/08, 88282, 88399, 88465; F. P. 520390/91, 539404 und E. P. 148779/80, 148782/83, 167769; ferner: DRP. 303992, 312426, 354694, 375310; A. P. 1367082, 1386278, 1386723; E. P. 159817, 161161, 169948; F. P. 526604, 529925; Schwz. P. 92401; N. P. 36485.

<sup>6</sup> DRP. 196260, 290747, 306334, 306354, 307112, 353371, 365995, 382042, 383433, 387284, 390394/95, 405922/23, 407341, 409264, 411055, 411952, 412413, 412922, 414795, 417409, 418109, 433351, 434983, 441224, 465926, 476254, 482916, 483877, 493565, 494504, 505777; Oe. P. 91167; E. P. 235552, 239257, 239558, 294654; F. P. 589191, 592512, 594694/96, 604870, 622684, 627299, 654373, 673321, 681375, 691285, 699400/01; Schwz. P. 119714, 135739; A. P. 1733272.

Die IG<sup>1</sup> arbeitet in Oppau<sup>2</sup> in der Weise, daß sie konzentrierte NaCl-Lösung in Rührwerkskesseln mit NH<sub>3</sub>-Gas sättigt (etwa 2 Stunden) und dann während mehrerer Stunden carbonisiert. Das sich abscheidende NaHCO<sub>3</sub> wird auf Drehfiltern abgesaugt, zentrifugiert und in üblicher Weise calciniert (aus der Soda wird NaNO<sub>3</sub> hergestellt). Die Salmiakmutterlaugen werden erwärmt und in Mehrkörperverdampfern eingengt. Die zunächst entweichenden NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-Reste gehen in den Prozeß zurück. Beim weiteren Eindampfen auf einen Gehalt von 35 bis 40 Proz. NH<sub>4</sub>Cl scheidet sich der größte Teil des nicht umgesetzten Chlornatriums aus und wird auf Saugnutschen abfiltriert. Das Filtrat kühlt man unter vermindertem Druck so weit ab, daß NH<sub>4</sub>Cl auskristallisiert. Der NaCl-Nutschenrückstand dient zum Ansetzen einer neuen Lösung. Die Tagesleistung von Oppau soll ungefähr 160 t betragen. Nur ein Teil des gewonnenen Rohsalmiaks wird als Dünger verkauft (mit etwa 24 Proz. N neben 3 Proz. NaCl; durch Spuren von Eisenverbindungen schwach gelblich); wesentliche Mengen werden zur Verwendung für technische Zwecke einem besonderen Reinigungsprozeß unterworfen und kommen in sehr hochprozentiger Form in den Handel<sup>3</sup>. Große Schwierigkeiten bereitete anfangs die jedem Techniker geläufige außerordentlich starke Korrosionswirkung, welche heiße Salmiaklösungen ausüben. Man stellt heute Umsetzungsgefäße und Verdampfer aus salmiakbeständigen Metallen her (DRP. 431 508: kohlenstoffarmer Chromnickelstahl mit 20 Proz. Cr + 6 Proz. Ni; DRP. 485 183: Kupfer oder seine Schwermetallegerungen). — Auf die Benutzung der pneumatischen Trockner der *Salge-Bühler* G. m. b. H. sei hingewiesen.

Es mag auf Grund von Mitteilungen der *Friedr. Krupp AG.* erwähnt sein, daß VA-Stahle gegen siedende 10- sowie 25proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösungen vollkommen bzw. gegen 50proz. oder gegen Salmiakbetriebslaugen genügend beständig sind, und daß auch Thermisilid bzw. Thermisilid E als gegenüber der Einwirkung von siedenden 10-, 25- und 50proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösungen genügend haltbar zu bezeichnen ist. Die kräftige Wirkung heißer Salmiaklösungen auf die meisten Metalle ist auf den Einfluß der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zurückzuführen. Die von *Laury*<sup>4</sup> veröffentlichte Tabelle der Salzsäurefestigkeit von 39 verschiedenen Legierungen, über die ich (*Waeser*) in Chem. Fabrik 1928, S. 17, referiert habe, ist daher von Interesse. Besondere Bedeutung scheint mir dem geschmiedeten Aterit (10 Proz. Ni, 2 Proz. Fe, 65 Proz. Cu, 23 Proz. Zn) und den gegossenen Titanium-Aluminium-Bronzen Nr. 1 (90 Proz. Cu, 10 Proz. Al) und Nr. 5 (1 Proz. Fe, 89 Proz. Cu, 10 Proz. Al) zuzukommen. Ich habe überdies gute Ergebnisse mit der Druckverdampfung unter Durchleiten eines Ammoniakgasstromes erzielen können.

Ein weiteres, interessantes Salmiakherstellungsverfahren ist seitens der *Gesellschaft für Kohlentechnik* ausgearbeitet worden<sup>5</sup>. Die *BASF (Rassow)*

<sup>1</sup> *BASF* bzw. *IG (Bosch, Mittasch, Dehnel, Kircher, Streicher, Griessbach, Rassow, Giesen, Goldberg, Eissner)*, DRP. 310 111/12, 352 978, 378 907, 391 217, 392 036, 396 942, 405 387, 406 201, 408 866, 431 508, 431 760, 440 918, 485 183; E. P. 144 659; Oe. P. 88 097; A. P. 1453 060.

<sup>2</sup> *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden u. Leipzig 1924, S. 69; *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (Berlin 1931), S. 466/67; *Bertelsmann* u. *Schuster* in *Ullmann's* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 429—435.

<sup>3</sup> Ich (*Waeser*) fand in zwei Handelsmustern 99,2 und 99,6 Proz. NH<sub>4</sub>Cl.

<sup>4</sup> Hydrochloric Acid and Sodium Sulfate, New York 1927, S. 20.

<sup>5</sup> Berichte der *Ges. f. Kohlentechnik*, Bd. I, Heft 1 (1921), S. 9, *Häusser*, Bindung von Kokereiammoniak nach dem Ammoniaksoda-prozeß; ebenda S. 16, *Glud, Keller*,



leitete gemäß ihrem 1928 gelöschten DRP. 406201 (1923) den Ammoniak-sodaprozeß in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$  so, daß sie nach dem Abfiltrieren des  $\text{NaHCO}_3$  einengte und abkühlte, um auf diese Weise ohne vorherige Abscheidung des  $\text{NaCl}$  Salmiak zu gewinnen. Die Methode der *Gesellschaft für Kohlentechnik* zeigt damit insofern einige Verwandtschaft, als sie sich auch eines Hilfssalzes bedient und das  $\text{NaCl}$  nicht vorher abscheidet. Das ihr eigene Charakteristikum ist jedoch darin zu erblicken, daß sie ganz allgemein leicht lösliche Salze mitbenutzt und von vornherein in salmiakgesättigter Lösung arbeitet, aus der dann  $\text{NH}_4\text{Cl}$  direkt ausfällt. Das Verfahren, das sich im Versuchsbetrieb auf *Zeche „Holland“* in Wattenscheid gut bewährt hat, beruht darauf, in eine gesättigte  $\text{NaClNH}_4\text{Cl}$ -Lauge  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  einzutragen, so daß sich schließlich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der an  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigten Lösung im Gleichgewicht befinden. In diese Lösung wird rohes Ammonbicarbonat<sup>1</sup> langsam bei 30 bis 40° eingerührt; es entsteht körniges  $\text{NaHCO}_3$ , das auf einem Drehfilter abfiltriert wird (etwa 30 Proz. Wasser; 0,2 Proz.  $\text{NaCl}$  in der Trockensubstanz). Das Filtrat wird unter Kühlung bei 28° mit feingemahlenem  $\text{NaCl}$  versetzt; nach etwa einstündigem Rühren kann der gebildete, grobkristallinische Salmiak abgeschleudert werden; er enthält neben 5 Proz. Feuchtigkeit nur 1 Proz.  $\text{NaHCO}_3$  und Spuren  $\text{NaCl}$ . Die Lauge kehrt in den Kreislauf zurück. Nach der 10. Umsetzung ändert sich die Zusammensetzung des  $\text{NaHCO}_3$ -Filtrats (13,1 Proz.  $\text{NaHCO}_3$ , 10 Proz.  $\text{NH}_3$  und 21 Proz.  $\text{Cl}$ ) kaum noch; mit 91 Proz.  $\text{NaHCO}_3$ - und 93 Proz. Salmiakausbeuten liefern dann 275 kg Chlornatrium rd. 346 kg Natriumbicarbonat und 238 kg Salmiak. *Glüud* und *Löpmann* haben eine Kostenberechnung für die Verarbeitung von 2 t Kokereiammoniak zu Salmiak und Soda veröffentlicht. Die zur Verwendung gelangende Kohlensäure entstammt zu 40 bis 50 Proz. der  $\text{NaHCO}_3$ -Calcination; der Rest steht aus dem Gaswasser zur Verfügung. Sie setzen die kWh mit 3 Rpf., 1 cbm Wasser mit 8 Rpf., einen Schichtlohn mit 9,50 Rm., die t Ätzkalk mit 15 Rm., die t Kohle mit 17,50 Rm., die t Dampf mit 3,50 Rm. sowie die t Kochsalz mit 22 Rm. ein und gelangen einschließlich reichlichem Kapitaldienst zu folgenden Unkosten:

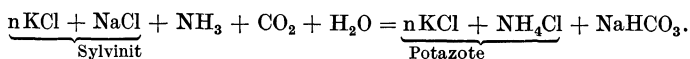
1. Herstellung von 200 cbm 1proz. Gaswasser = 2 t  $\text{NH}_3$  = Rm. 76,90
2. „ „ 10 cbm 20proz. Ammoniakwasser = 2 t  $\text{NH}_3$  = Rm. 409,46
3. „ „ 9,3 t Ammoniumbicarbonat (17,7 Proz. N) = Rm. 591,36 [1 kg N = Rm. 0,36]
4. „ „ rd. 6,3 t Soda und 6,3 t Salmiak = Rm. 1006,71.

Trennung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$ ; ebenda Heft 2 (1922), S. 77, *Häusser*, Über den zulässigen  $\text{NaCl}$ -Gehalt des Salmiaks; ebenda Bd. III, Heft 2, S. 101, *Glüud*, *Löpmann*, Bindung des Kokereiammoniaks mit Hilfe des Sodaverfahrens; ebenda S. 133, *Löpmann*, Literaturstellen betr. Eignung von Ammoniak als Düngemittel; ebenda S. 135, *Löpmann*, *Mouths*, Patente betr. Gewinnung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren; ebenda Bd. IV, S. 73, *Löpmann*, Durchführung des Sodaverfahrens in geschlossener Apparatur; ebenda S. 96, *Löpmann*, reines  $\text{NaHCO}_3$ . — *Ges. f. Kohlentechnik* (*Glüud*, *Keller*, *Löpmann*, *Ritter*, *Klempt*), DRP. 386874, 388396, 394578, 399901, 406674, 528240, 530028, 534211/12; E. P. 229640, 243677; A. P. 1710636; Kan. P. 252455; Schwed. P. 64830. — *Häusser*, Glükauf 57, 1200; *Glüud*, *Löpmann*, Z. angew. Chem. 43, 190.

<sup>1</sup> *Glüud*, Chem.-Ztg. 46, 693, 715; vgl. auch Ammoncarbonat.

Die vorstehenden Angaben gestatten, einen Schluß auf die Unkosten zu ziehen, die mit der Bindung von synthetischem Ammoniak nach diesem Prozeß verknüpft sind. Veranschlagen wir die Generalia einschließlich Soziallasten und Steuern zu 25 Proz. der reinen Betriebskosten, dann zeigt sich, daß die Bindung als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das kg  $\text{NH}_3$  nur um 4,6 Rpf. verteuert (= 5,6 Rpf. je kg N). Die Soda ist dabei mit 100 Rm./t bewertet worden. Das Ammoniak sodaverfahren ist mit einem Wort die billigste  $\text{NH}_3$ -Bindungsmethode, die wir kennen.

Nach den Vorschlägen von *L'Air Liquide, Claude*<sup>1</sup> und der *Soc. Chim. de la Grande Paroisse* (F. P. 524576, 572911 mit Zusatz 26665, 575279, 585570 mit Zusatz 28947, 687464; E. P. 160172, 210399, 217183, 224505, 230796; Schwz. P. 90307/08, 107860; Schwed. P. 54110, 59150; A. P. 1621311; DRP. 365011; Oe. P. 103894) ersetzt man das  $\text{NaCl}$ , von dem die bisher besprochenen Prozesse ausgehen, durch Sylvin bzw. Sylvinit und erzielt unter Verzicht auf die Trennung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vom  $\text{KCl}$  neben  $\text{NaHCO}_3$  einen als „Potazote“ bekannten Mischdünger:



In die Mutterlauge der vorhergehenden Operation, die in der Hauptsache  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaCl}$  enthält, wird  $\text{CO}_2$  (von der Calcinierung des  $\text{NaHCO}_3$ ) eingeführt; das gefällte  $\text{NaHCO}_3$  wird abgeschleudert. In die übrigbleibende klare Lösung leitet man zunächst  $\text{NH}_3$ -Gas und dann so viel  $\text{CO}_2$ , daß  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entsteht, versetzt nun mit gemahlenem Sylvinit und kühlt mit Hilfe der Verdampfungskälte von flüssigem Ammoniak herunter. Es scheidet sich dabei „Potazote“ (teilweise in Form eines Doppelsalzes) ab, das durch Zentrifugieren entfernt wird. Die geklärte Mutterlauge beginnt den Kreislauf von neuem. Die Trocknung des nichthygroskopischen „Potazote“ erfolgt in Drehtrommeln. Es enthält nach Angaben der Werbebroschüre „Die Verfahren *Georges Claude*“ durchschnittlich 12 Proz. Ammoniakstickstoff und 24 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$ , während z. B. in Preislisten des französischen Düngemittelhandels 14 Proz. N neben 20 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$  angegeben werden. Eine große Anlage dieser Art befindet sich in Waziers, eine kleinere in Montereau (*Soc. Chim. de la Grande Paroisse*).

*Kirchner* teilt in seinem Werk<sup>2</sup> „Die Sodafabrikation nach dem *Solvay*-Verfahren“ folgende Daten für eine Salmiaklauge des Ammoniak sodabetriebes mit (die sog. Titer sind ccm Normallösung, die für 20 ccm Probeflüssigkeit verbraucht werden):

Gewicht der Lauge bei 15° C in kg/cbm	1131	Gesamt- $\text{NH}_3$ (ccm n/20 ccm)	90,5	
Chlor (ccm n/20 ccm) . . . . .	89,9		Flüchtiges $\text{NH}_3$ ( do. )	21,7
$\text{SO}_4$ ( do. ) . . . . .	6,4		Laugenvolumen je t Soda	5,32
$\text{CO}_2$ ( do. ) . . . . .	32 bis 33			

Eine Zusammenstellung der neuesten Patente, welche die Verarbeitung derartiger Lösungen auf Salmiak usw. zum Gegenstand haben, findet sich in meinem (*Waeser*) Fortschrittsbändchen „Alkalien und Erdalkalien“<sup>3</sup>. Wir

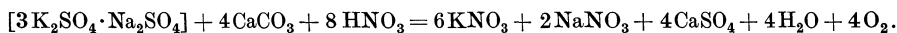
<sup>1</sup> C. R. Acad. Sci., Paris 168, 1001; 177, 782; *Matignon* in „Dix Ans d'Efforts Scientif. et Industr. 1914—1924“, S. 408—409.

<sup>2</sup> Leipzig 1930, S. 90.

<sup>3</sup> Dresden u. Leipzig 1931, S. 20—24.

zitieren<sup>1</sup> hier DRP. 303843, Oe. P. 93935 von *Bayer. Stickstoff-Werke AG.* und *N. Caro*; DRP. 335532 der *Deutsche Solvay-Werke AG.*; Schwz. P. 87965, 88756, F. P. 535981, E. P. 164001, DRP. 346244 der *Lonzarwerke AG.* (z. T. mit *Danneel*); F. P. 682548 der *Union Chim. Belge*; DRP. 531500, F. P. 715819 von *Bronn-Concordia*; DRP. 534027, 535356 von *Voituron*; E. P. 347729 der *Air Liquide (Soc. Belge de l'Azote: Holl. P. 25078)*; A. P. 1823097 der *Grasselli Chem. Co. (Grace)*; F. P. 706183, 718701, DRP. 530648, 543981, 545498 (vgl. Abschnitt III 5) von *Mentzel* und allgemein die DRP. 333748, 371702, 377586, 387942, 510093, F. P. 563006, 711366, E. P. 152041, 159895, 164335, A. P. 1359097, 1416772, 1423510, 1570299, 1806362.

Von erheblichem Interesse sind die Arbeiten der *Chemieverfahren-G. m. b. H.*, Berlin<sup>2</sup>. Gemäß F. P. 687905 (DRP. 522784) soll in die beim *Solvay-Prozeß* anfallende Mutterlauge z. B.  $\text{CaSO}_4$  bei 30 bis 40° eingerührt werden; es scheidet sich  $\text{CaCO}_3$  ab; das Filtrat gibt mit Rohsylvinit und  $\text{NH}_3$  (Kühlung) Glaserit,  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , und KCl neben einer  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-NaCl}$ -Lösung; aus Glaserit und KCl entsteht durch Behandlung mit Wasser festes  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , während die  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-NaCl}$ -Lösung zur Fabrikation von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dient. Das F. P. 699927 (696386) ist verwandten Inhalts. Aus KCl, NaCl und  $\text{NH}_3$  bildet sich hier in einer  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lauge Glaserit, der abfiltriert und mit  $\text{CaCO}_3$  sowie  $\text{HNO}_3$  zur Reaktion gebracht wird:



Die vom Glaserit getrennte Lösung wird abgekühlt (Teilausscheidung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), dann mit  $\text{CO}_2$  behandelt [=  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ] und schließlich mit dem  $\text{CaSO}_4$  des Glaseritaufschlusses in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCO}_3$  umgesetzt. Die  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ -Lauge wird für sich eingeengt. Die A. P. 1787497, 1806029, 1848756 von *Thorssell* ähneln den soeben besprochenen F. P. 687905 (DRP. 522784) bzw. 699927 (vgl. Kalisalpeter). Im A. P. 1794259 schlagen *Thorssell* und *Kristensson* vor, aus hydratisierten sylvinitischen Kalisalzen durch systematische Behandlung mit ammoniakalischer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lauge und Kohlensäure  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ , Ammoniummagnesiumcarbonat,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaHCO}_3$  herzustellen, während sie im A. P. 1794260 empfehlen, sylvinitische Rohsalze in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit Ammoncarbammat (s. unten) in Natrium- und Kaliumcarbammat überzuführen, die sich durch Erhitzen mit wenig Wasser in Ammoniak,  $\text{CO}_2$  und die entsprechenden Carbonate bzw. Bicarbonate umwandeln lassen. Gemäß E. P. 300629 bzw. F. P. 661537 (Zusatz 38198) der *Kali-Industrie AG. (Wintershall AG.)* mit *Thorssell* und *Kristensson* wird Ammoniumcarbammat in flüssigem Ammoniak mit KCl allein zu Kaliumcarbammat neben einer  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Lösung umgesetzt; das Kaliumcarbammat wird wie oben zur Gewinnung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  benutzt. F. P. 702966, E. P. 350343 und DRP. 525845, 540070 der *Chemieverfahren G. m. b. H.* be-

<sup>1</sup> Vgl. auch DRP. 517496, F. P. 715007 der *Kali-Chemie AG.* und DRP. 538537 des *Vereins f. chem. u. metall. Produktion.*

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1930, S. 1183; 1931, S. 615.

treffen die Herstellung von  $\text{NaNO}_3$  bzw. von Kaliumnatriumnitrat bzw. von  $\text{KNO}_3$  und Soda neben Salmiak.

Zahlreiche weitere Patente beziehen sich auf den Apparatuschutz bei der Salmiakgewinnung, die Erzielung von großen oder kugeligen Krystallen oder von sog. Hundezähnen<sup>1</sup> u. dgl.: DRP. 352505, 353636, 354078, 384644, 387285, 389511, 393480, 399731, 402097, 426389, 440704, 451284, 463184, 463792, 467184, 467788, 481696, 489126, 526530; E. P. 145085, 195947, 196585, 207142, 234933, 242975, 245768, 275991, 289159, 326642; F. P. 480232 (Zusatz 22198), 562701, 568517, 596293, 604870, 645365, 688676, 689040, 700455; A. P. 1403060, 1527027, 1566821/22; 1814822; Oe. P. 88544; Schwz. P. 102752/53; Belg. P. 351523; Russ. P. 16942. Einige sonstige Veröffentlichungen mögen folgen:

Allgemein, Eigenschaften usw., J. Amer. chem. Soc. **39**, 905; **42**, 2167, 2173; **43**, 84; J. physic. Chem. **20**, 495; J. chem. Soc., Lond. 1922, S. 379; 1929, S. 2059; Przemysl Chem. **5**, 257; C. R. Acad. Sci., Paris **174**, 870, 1014; **175**, 161, 268; Z. Elektrochem. **28**, 467; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 826; Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 808, 2466; C. R. Lab. Carlsberg **16**, Nr. 11, S. 1; Chem.-Ztg. **52**, 22; **54**, 62; Z. physik. Chem. **135**, 49; Abstr. Rep. Central Lab. South Manchuria Railw. Co. 1929, S. 37.

Beschreibung von Anlagen, Chem. Apparatur **9**, 59 (77, 1161); Chem.-Ztg. **51**, 489; Chem. Trade J. **87**, 477; Rev. Prod. Chim. **33**, 685.

Schmelzen und Sublimieren, Chem.-Ztg. **51**, 638, 759, 936.

Ammoniak sodaprozeß, Z. Elektrochem. **34**, 136; Przemysl Chem. **11**, 625; J. chim. Ukraine, Techn. Teil, **3**, 1—29; J. chem. Ind. (russ.) **6**, 1087, 1483, 1570; **7**, 246, 752.

Hinsichtlich seiner Düngewirksamkeit ähnelt das salzsaure Ammoniak mit etwa 24 Proz. N dem Ammonsulfat; es ist gleich ihm physiologisch sauer. Aus diesem Grunde empfiehlt sich auch die Mischung mit  $\text{CaCO}_3$  (Wapnamon<sup>2</sup> in Polen). Kalkammon<sup>3</sup> enthält ungefähr 70 Proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 30 Proz.  $\text{CaCO}_3$ <sup>4</sup>, das sind also etwa 17 Proz. N. Die Erzeugung von Düngesalmiak aus  $\text{NH}_3$  und Salzsäure ist, wie erwähnt, im allgemeinen unwirtschaftlich<sup>5</sup>, dagegen muß seine Fabrikation nach dem Ammoniak sodaverfahren als eine Methode der Ammoniakbindung bezeichnet werden, welche noch weit billiger arbeitet als das Gips-Ammonsulfat-Verfahren<sup>6</sup> (s. oben).

Das ballastfreie Ammonnitrat [Ammonsalpeter] mit rd. 35 Proz. N wäre ein an sich sehr gutes Stickstoffdüngemittel, da es sowohl  $\text{NH}_4^+$  als auch  $\text{NO}_3^-$  enthält; es hat jedoch explosive Eigenschaften und zerfließt an feuchter Luft. Die wichtigsten technischen Gewinnungsverfahren beruhen auf der Absättigung von wässriger Salpetersäure mit Ammoniakwasser oder mit Ammoniakgas. Die Methoden, die darauf hinauslaufen, Ammoniakgas oder Ammoniakwasser mit nitrosen Gasen zusammenzubringen oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

<sup>1</sup> Man läßt zu ihrer Herstellung verhältnismäßig dünne, salzsaure, pektinhaltige Lösungen langsam an Bleistreifen auskrystallisieren; Chem. Ztg. 1932, S. 9, 78, 97.

<sup>2</sup> Vgl. Chem. Ind. 1931, S. 521; s. auch *Selke*, Chem. Zbl. 1930 II, S. 3184.

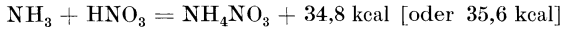
<sup>3</sup> Z. B. von *Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung*, Bochum.

<sup>4</sup> Vgl. dazu *Söderbaum*, Bied. Zbl. Agrik.-Chem. **50**, 173—176; *Duparc* u. *Molly*, Arch. Sci. phys. nat. Genève [5] **6**, Suppl., S. 77—80.

<sup>5</sup> *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1686.

<sup>6</sup> *Pollitt*, Gesamtbericht der 2. Weltkraftkonferenz II, S. 145—164.

durch doppelte Umsetzungen zu erzielen, treten erheblich an Bedeutung zurück. Eine Hauptschwierigkeit der an erster Stelle genannten, mit wässriger Salpetersäure arbeitenden Prozesse liegt darin, die stark exotherme Reaktion



so zu leiten, daß sich die Stickstoffverluste in wirtschaftlich zulässigen Grenzen halten. Ist Ammoniakwasser und verdünnte Salpetersäure zur Verfügung, dann ist es üblich<sup>1</sup>, diese aus hochstehenden Vorratsbehältern langsam und in kleinen Mengen in wassergekühlte Tongefäße einlaufen zu lassen<sup>2</sup>; die

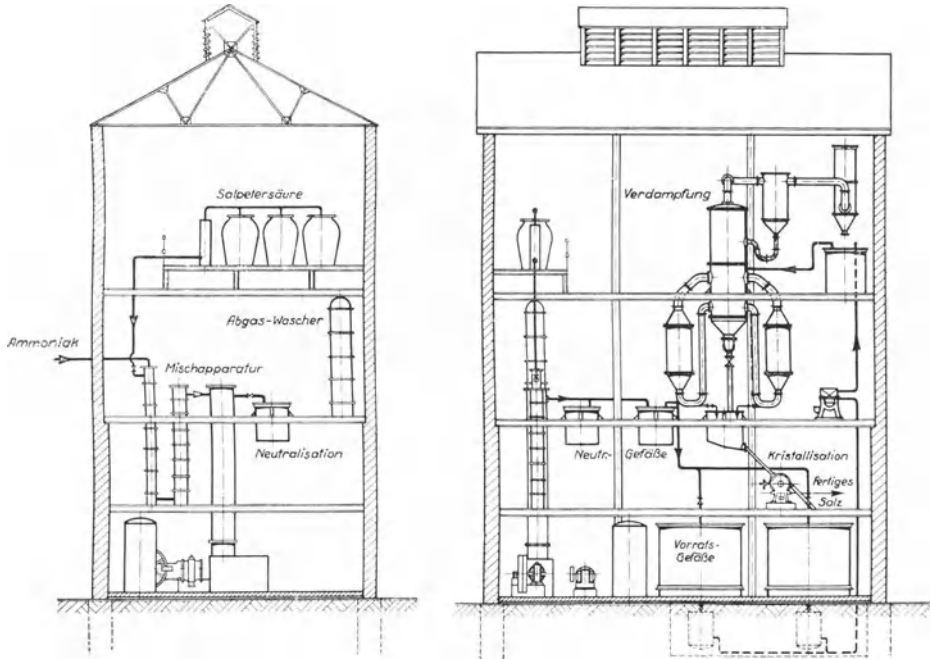


Fig. 132. Ammonitranlage (Bamag-Mequin AG.).

Mischung soll möglichst neutral und gegen Schluß schwach alkalisch sein. Die geklärte oder filtrierte Lauge wird eingedampft. Das in Oppau angewandte Verfahren der Absättigung von wässriger Salpetersäure durch Ammoniakgas ist mehrfach in der Literatur geschildert worden<sup>3</sup>. Eine von der Bamag-Mequin AG. konstruierte, kontinuierlich arbeitende Anlage ist in Fig. 132 dargestellt. Die Reaktionswärme<sup>4</sup> wird durch Herunterkühlen eines umlaufenden Laugestroms abgeführt. Die erzeugte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung

<sup>1</sup> Rötger in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 562; *Bertelsmann-Schuster* in *Ullmann's Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 436ff.

<sup>2</sup> Vgl. *Bühler*, Die Ammonsalpeterfabrik in Notodden, *Chem. Ind.* 1911, S. 210ff.

<sup>3</sup> Vgl. *Waeser*, *Stickstoffindustrie*, Dresden-Leipzig 1924, S. 70.

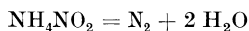
<sup>4</sup> *Mitteilungen der Bamag-Mequin AG.*

gelangt zunächst in Neutralisier- und dann in Vorratskessel, aus denen (u. U. nach Filtration) die Verdampfer<sup>1</sup> gespeist werden. Das bis auf einen geringen Wassergehalt eingedickte Gut gelangt auf wassergekühlte Walzen, von welchen es, nur noch wenige Prozente Feuchtigkeit enthaltend, kontinuierlich abgeschabt wird. Wenn eine weitergehende Trocknung<sup>1</sup> überhaupt notwendig ist, erfolgt sie mittels Heißluft (bis unter 1 Proz. H<sub>2</sub>O). Durch Einbau von Abgaswäschern kann der Verlust auf höchstens 1 Proz. des insgesamt verarbeiteten Stickstoffs beschränkt werden<sup>2</sup>.

*Fausers*<sup>3</sup> läßt sich von dem Bestreben leiten, die Reaktionswärme voll zum Konzentrieren auszunutzen. Man war bisher auf diesem Wege wenig erfolgreich, weil sich die Siedepunkte konzentrierter Ammonnitratlaugen und die von z. B. 70proz. Salpetersäure ziemlich weit voneinander entfernen. Letzterer liegt unter Normaldruck bei 122°, während er für 92- bis 93proz. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung 150° beträgt. Einem *Fausers*chen Kurvenbild entnehme ich (*Waeser*) folgende weitere Siedepunkte wässriger Ammonnitratlösungen:

Proz. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Siedepunkt etwa	Proz. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Siedepunkt etwa	Proz. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Siedepunkt etwa
10	101°	50	109,5°	80	128,5°
20	102,5°	60	113,5°	85	136°
30	104°	70	119,5°	90	147°
40	107,5°	74	122°	95 (96)	170 (180)°

*Fauser* mischt Ammoniak und Salpetersäure bei einem Druck von 4 atü; er erreicht 155 bis 160° und bleibt damit unterhalb der Dampftension der angewandten Salpetersäure von 36° Bé (120° = 0,25 atü; 140° = 1,84 atü; 160° = 4 atü). Die Anwesenheit niederer Stickoxyde in der Salpetersäure kann sich verderblich auswirken, da sie zum Entstehen von Nitrit Veranlassung zu geben vermag. *Fauser* ist der Ansicht, daß eine Reihe von Explosionsunglücken darin ihre Erklärung finden dürfte, daß sich der aus irgendeinem Grunde eingeleitete stürmische Zerfall nach



der Hauptmasse des Ammonnitrats mitgeteilt hat. Er sorgt aus diesem Grunde für die Vorreinigung der Säure, die er in den oberen Teil der quarzgefüllten Kolonne *A* (Fig. 133) einführt, während Warmwasser der Rektifikationssäule *C* durch die Schlange *B* läuft und ein Luftstrom eingeblasen wird. Die Abgase gelangen in die Absorptionstürme zurück. Die gereinigte Säure wird mittels Pumpe *D* über den Wärmeaustauscher *G* (Dampf von der Mutterlaugenverdampfung) in den Sättiger *H* aus säurefestem Metall gedrückt, in dem sie sich mit Ammoniak (Kompressor *E*) mischt; die Mengen-

<sup>1</sup> Über *Sauerbrey*-Verdampfer und -Trockner vgl. weiter unten (Fig. 144). In den Nickel-Berichten 1932, Nr. 2, S. 34, sind Teile einer derartigen Verdampferanlage (Gußeisen mit etwa 1,7 Proz. Ni) abgebildet; vgl. auch ebenda 1932, Nr. 3, S. 46.

<sup>2</sup> (*Waeser*): Die Filtration von salzhaltigem Brüden und salzhaltigem Staub durch keramische Massen, Porolith-Filter u. dgl. kann empfohlen werden.

<sup>3</sup> Chem. metallurg. Engin. **37**, 591; Chim. et Ind. **25**, Sonder-Nr. 3b, S. 536; Ind. Chim. **6**, 870; Privatmitteilungen.

regulierung geschieht automatisch, wobei für einen kleinen Ammoniaküberschuß gesorgt wird. Die Ableitung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lauge erfolgt durch *L* in den unter atmosphärischem Druck stehenden Rezipienten *M*. In diesem beginnt die Flüssigkeit sofort zu sieden; die Dämpfe strömen durch *P* nach Kolonne *C* mit Kühler *F*, und die konzentrierte Lösung fließt durch *N* ab. Zur Herstellung von 1 t Ammonnitrat je Stunde sind 212 kg  $\text{NH}_3$  (100 Proz.) und 1480 kg Salpetersäure von 36° Bé (1,3325) notwendig. Liegt das Ausgangsammoniak in flüssigem Zustand vor, dann ist zur Komprimierung auf 4 atü praktisch kein Kraftaufwand erforderlich. Muß man dagegen von  $\text{NH}_3$ -Gas ausgehen, dann sind 24,4 kWh aufzuwenden; das Gas erreicht dabei eine Endtemperatur von 197°, und der Wärmeaustauscher *G* kommt in Wegfall. Um 1480 kg Salpetersäure auf 4 atü zu komprimieren, genügen 0,155 kWh. Es resultieren schließlich 1692 kg einer Lauge mit 59 Proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Sp. 113°; spez. Wärme 0,62);

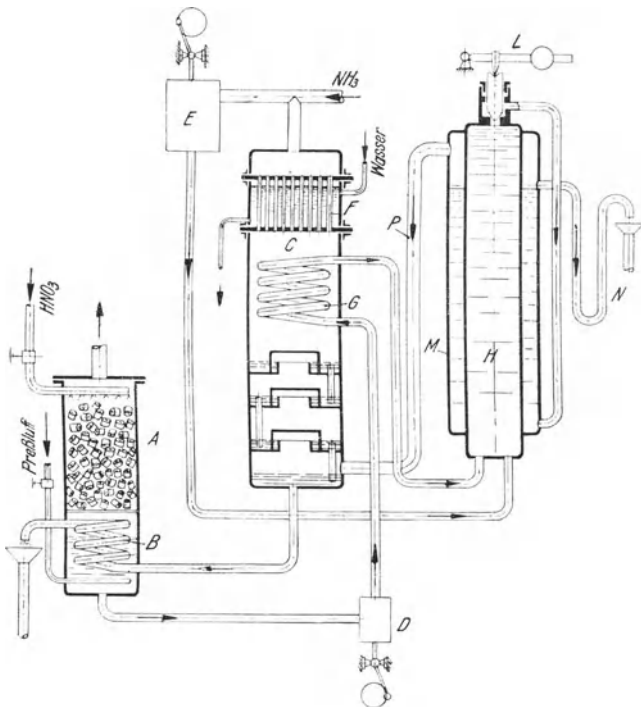


Fig. 133. Schema einer Ammonnitratanlage nach Fauser.

446000 kcal werden

frei und 420330 kcal alles in allem verbraucht, um eine Endlösung (Sp. 146°; spez. Wärme 0,44) mit rund 90 Proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu liefern. Würde man Säure von 38° Bé (1,357) benutzen, dann könnte man eine 98proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung erzielen, aber der Zerfall in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  würde sich dann immerhin bemerkbar machen<sup>1</sup>. Das gewonnene Nitrat kann wie üblich im Heißluftstrom getrocknet werden. Fauser rühmt dem Verfahren Dampfersparnis, Erniedrigung der Anlagekosten, Herabsetzung der Löhne auf  $\frac{1}{3}$  und Vermeidung von Ammoniakverlusten nach<sup>2</sup>.

Die *Norsk Hydro* beschreibt im DRP. 343928 Drehrohrkristallisatoren

<sup>1</sup> Nach Fauser sind bei 156° 1 Proz., bei 171,5° 2 Proz. und bei 180° 3 Proz. vom  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zerfallen.

<sup>2</sup> Mittlere Gesamtersparnis nach Fauser über 60 franz. Fr./t  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

(vgl. auch unten) für Ammonitratverarbeitung und im N. P. 46524 (*Halvorsen*) bei 100° gekörnte Kalkammonsalpetermischdünger.

Das von *Toniolo* und der „*Azogeno*“ *Soc. Anon. per la Fabbricazione dell' Ammoniaca Sintetica e Prodotti Derivati* ausgearbeitete Ammonitratverfahren<sup>1</sup> (Ital. P. 236927/29, 257968; E. P. 247227/29; F. P. 610525/26, 610334; A. P. 1661203, 1700914, 1721798; Belg. P. 331999, 332000/01; Schwz. P. 126578) ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Luft, Stickstoff od. dgl. verdünntes NH<sub>3</sub>-Gas in Absorptionstürmen oder Spritzkammern mit Salpetersäure zusammengeführt wird, die bereits NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enthält. Die Verdampfung der erzielten Lösung erfolgt z. B. unter Mischung mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Pulver oder NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Schmelze.

Die *Bayer. Stickstoff-Werke AG.* (DRP. 365023, 367692) spritzt die Ammonitratmelzlaugung mittels Preßgas durch Düsen in eine Kammer ein, aus welcher das fertige Salz dann nur kontinuierlich ausgeräumt werden braucht. Ein verwandtes Spritzverfahren beschreibt das A. P. 1613334 (*Hercules Powder Co., Symmes*). *Coppadoro* erwähnt in *G. Chim. ind. appl.* 1926, S. 248, daß die *Montecatini*-Anlage Meran aus 65proz. Ammonitratlösung durch Verdüsen 30 Tagestonnen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> von 94 Proz. Reingehalt erzeugt. — Über ein von *Collett* ausgearbeitetes Ammonitratverfahren sind zuverlässige Informationen nicht zu erhalten.

Von der *IG, der Norsk Hydro, den Lonzawerken, der Soc. Ann. Appareils et Evaporateurs Kestner, Uhde, Hobler, der Soc. des Phosph. Tunis.* usw. rühren weitere Patente her:

1. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aus NH<sub>3</sub> und Salpetersäure oder aus NH<sub>3</sub> und nitrosen Gasen mit nachträglicher Oxydation  
DRP. 302034, 326930, 342001, 325074, 539642; Schwz. P. 88555, 118962; Holl. P. 6410, 6649; Oe. P. 84590, 86693; E. P. 221514, 305121; A. P. 1541808, 1625807, 1811712; Kan. P. 248517; F. P. 623265, 705853, 707517, 715917, 716595; Poln. P. 6735, 10397; Russ. P. 14547, 20649.
2. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> durch doppelte Umsetzung  
DRP. 347369, 457365; A. P. 1464984; E. P. 217598, 329641; F. P. 478976, 714338.
3. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Rückgewinnung aus Sprengstoffen<sup>2</sup>  
E. P. 153123; DRP. 339031.
4. Gießbarmachen, Niederschlagen von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Nebeln, Verdampfen, Krystallisieren, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Kältemischungen, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Verwendung  
DRP. 303880, 304912, 305059, 307010, 309288, 325074, 343928, 423806, 430096, 475366, 496556; Oe. P. 84590; Holl. P. 6649; F. P. 563243, 707517; Schwz. P. 87652; E. P. 298623, 308726, 315232; N. P. 44691, 45862.

Von sonstigen Veröffentlichungen seien genannt:

1. Arbeiten mit vornehmlich allgemeinem Inhalt, Experimentaluntersuchungen

Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2096; Philos. Mag. [6] **41**, 1; J. Amer. chem. Soc. **43**, 1018, 1575, 1580; **44**, 570; **47**, 1043; J. Soc. chem. Ind. **41**, T 58; J. chem.

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

<sup>2</sup> *G. Chim. ind. appl.* **3**, 25, 415; *Ind. Engin. Chem.* 1931, S. 566.



Soc., Lond. **115**, 1387; **121**, 959; C. R. Acad. Sci., Paris **176**, 1313; **177**, 175; Chem. metallurg. Engin. **29**, 224; Z. anorg. allg. Chem. **127**, 137; **149**, 389; J. physic. Chem. **29**, 160; **30**, 721 ff.; Z. Pflanzenernähr. u. Düngung (A) **4**, 242; Trans. *Faraday* Soc. **20**, 55; Trans. Inst. Fertilizers (russ.) 1927, Nr. 46, S. 5.

2. Gleichgewichtsverhältnisse der Systeme  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{LiCl}$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  usw.

C. R. Acad. Sci., Paris **171**, 977; **172**, 60, 218, 345; **174**, 1466; Chim. et Ind. **7**, 1090; J. chem. Soc., Lond. **121**, 963, 2473; **123**, 841, 2128; **125**, 364, 1709; 1930, S. 2010; Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Serie A. **8**, 283; Z. anorg. allg. Chem. **160**, 171; **192**, 237.

3. Berichte technischen Inhalts

Chem. metallurg. Engin. **26**, 1069; **32**, 241; Chem.-Ztg. 1931, S. 431; Przemysl Chem. **15**, 61 ff.

In allen Fällen gültige Rentabilitätsberechnungen lassen sich aus mehrfach erörterten Gründen nicht geben. Ich (*Waeser*) schätze die Neutralisierungskosten, bezogen auf 1 kg  $\text{NH}_3$  in Form verkaufsfertigen Ammonitrats, ohne Amortisation und Verzinsung auf rd. 10 Rpf. und befinde mich mit dieser Richtzahl in Übereinstimmung mit einer Reihe mir bekannt gewordener Betriebskalkulationen. Rechnen wir, wie oben, mit 14,9 (15) Proz. p. a. für Verzinsung und Abschreibungen sowie mit 25 Proz. der reinen Betriebsausgaben für Generalia einschließlich Soziallasten und Steuern, so erhöht sich dieser Betrag um etwa 12,5 Rpf., d. h. er beträgt dann schätzungsweise 20 Rpf. je kg  $\text{NH}_3$  (Ausbeute 100 Proz.!). Setzen wir 1 kg  $\text{NH}_3$  zu 15 Rpf. ein, dann ergibt sich schließlich

a) 1 kg N . . . . .	= 18,2 Rpf.
Umwandlung in 50proz. $\text{HNO}_3$ . . . . .	= 27,5 „
$\text{NH}_3$ -Verlust . . . . .	= 1,4 „
b) 1 kg N . . . . .	= 18,2 „
Neutralisierungskosten . . . . .	= 24,2 „
$\text{NH}_3$ -Verlust . . . . .	= 1,4 „
<hr style="width: 100%;"/>	
2 kg N in Form von $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .	= 90,9 Rpf.
1 kg N also . . . . .	= 45,45 „

Die Gesamtkosten, die entstehen, wenn 1 kg N, das als  $\text{NH}_3$  vorliegt, in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  umgewandelt werden soll, belaufen sich demnach auf 27,3 Rpf. *Battig*<sup>1</sup> führt, während er die Kosten der Umwandlung von 1 kg Ammoniakstickstoff mittels Schwefelsäure in Ammonsulfat zu 23 bis 25 Rpf. angibt, 1928 aus, daß sich die Überführung in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  billiger stellen solle. Nähere Belege finden sich bei ihm nicht. *Pollitt*<sup>2</sup> unterstreicht besonders die N-Verluste, die bei der Herstellung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aus Ammoniak unvermeidlich sind.

Die Chem. Apparatur 1932, S. 29/30, druckt das Merkblatt über Herstellung von Ammonsalpeter und Ammonsulfatsalpeter sowie über die Lagerung von ammonsalpeterhaltigen Düngemitteln ab, das der Reichsarbeitsminister (IIIa 9865/31) am 15. Juni 1931 herausgegeben hat.

<sup>1</sup> Intern. Kohle-Konferenz Pittsburgh 1928; Referat Metallbörse 1929, S. 231.

<sup>2</sup> Gesamtbericht 2. Weltkraftkonferenz II, S. 145—164.

Das Schrifttum, das die Herstellung von Ammonnitratmischdüngern betrifft, ist bei weitem zu ausgedehnt, als daß wir es hier auf beschränktem Raum auch nur annähernd erschöpfend besprechen könnten<sup>1</sup>. Abgesehen von den  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Ammonphosphatmischdüngern, die später berücksichtigt werden sollen, finden wir unter den Zuschlägen, welche dazu bestimmt sind, dem Ammonnitrat Hygroscopicität sowie Explosionsgefährlichkeit zu nehmen und es lagerbeständig bzw. gut streubar zu machen, Ammonsulfat, Kalk, Gips, Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumsulfat, Kalksalpeter, Calciumdiphosphat, Rohphosphatmehl, Knochenmehl, Superphosphat, Sand usw.:

- a) Ammonsulfatsalpeter (*Leuna-Montan*), *Leunasalpeter*, *Montansalpeter*, Sulfonitrate d'Ammonique, *Ljunga-Salpeter* durch Mischen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw. durch Verschmelzen und Verspritzen, durch Absättigen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ -Gemischen mit  $\text{NH}_3$ , durch Einleiten nitroser Gase in saure Ammonsulfatlösungen usw., durch gemeinsame katalytische Oxydation von  $\text{NH}_3$  neben  $\text{SO}_2$  und Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$ .
- DRP. 355037, 372065, 375375, 514509, 542622; F. P. 517695, 524257, 609723, 640263, 677664, 690117, 697153, 698797, 703555, 703770/72, 711360; E. P. 170474, 328620, 342303, 348184, 18675/31, 31030/31, 362585; A. P. 1482479, 1801677; Schwed. P. 54379; Russ. P. 11194 — Chem.-Ztg. **44**, 876; **45**, 537, 715, **56**, 57, 87; Chem. Met. Engin. 1931, S. 456/57; Amer. Fertilizer **59**, Nr. 1, S. 25; Ber. Ges. f. Kohlentechnik **3**, 170. — Vgl. f.
- b) Kalkammonsalpeter, Nitrochalk, Nitammonkalk, Saletzrak<sup>2</sup>, Ammonium Nitrate-Limestone<sup>3</sup>, durch Mischen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit gemahlenem Kalkstein bzw. mit dem  $\text{CaCO}_3$ -Rückstand der Verarbeitung von Gips auf Ammonsulfat, durch Eintragen von  $\text{CaCO}_3$  in die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Schmelze, durch Pressen der Komponenten usw.
- DRP. 336876; F. P. 673093, 673134, 678452, 690757, 697279, 702692, 702820, 715946, 716526; E. P. 305760, 309299, 310594, 319893, 320708; Schwz. P. 142758; N. P. 46524 (s. o.).
- c) Gips-Ammonsalpeter, Sulfonitrate de chaux et d'ammoniaque (Ammonitre), F. P. 675850 (siehe f).
- d) Mischen, Umsetzen usw. mit  $\text{KCl}$  ( $\text{NaCl}$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  od. dgl., Kaliammonsalpeter<sup>4</sup>, Nitropotasse, Calnitre
- DRP. 309668, 310601, 310661, 350630, 353432, 354956, 362990, 372065, 375375, 381715, 404622, 405387, 474972; E. P. 145036/37, 151024, 282463, 299984, 328620; F. P. 640263, 677664, 702692; Schwz. P. 90715; Schwed. P. 54836; N. P. 45058; Holl. P. 21615; Oe. P. 87716; A. P. 1639585 — Z. angew. Chem. 1928, S. 902.
- e) Mischen usw. mit Calciumdiphosphat, Rohphosphatmehl, Thomaschlacke, Knochenmehl, Superphosphat, Harnstoff od. dgl.
- DRP. 351130, 380242; A. P. 1406455; E. P. 151024, 169323, 282463, 348640, 349566; F. P. 581507, 609723, 702816, 708334, 709529, 715860, 715892, 716023; Schwz. P. 90715; Schwed. P. 54836; Holl. P. 21615.

<sup>1</sup> Vgl. *Löpman*, Mischdünger-Patente, Ber. Ges. f. Kohlentechnik II, Heft 3, S. 174ff.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 440—441; Chem.-Ztg. 1931, S. 411.

<sup>3</sup> *Ross*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 20.

<sup>4</sup> Vgl. *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 954.

f) Mischen mit Kalksalpeter *und* Ammonsulfat od. dgl. (vgl. a und c; Kalksalpeter-Ammonnitrat-Mischdünger s. bei Kalksalpeter)

Ital. P. 217177, 219998, 253792, 258852, 260042, 262336; Belg. P. 344124; Oe. P. 117018; Tschech. P. 27090; F. P. 610525, 639648, 690727; E. P. 231018, 276350, 345658; Schwz. P. 124358, 132038; Span. P. 89232.

Nach den Patenten der *IG* kann man Ammonsulfatsalpeter<sup>1</sup> (Leunalsalpeter, Leuna-Montan mit ungefähr 26 Proz. N) entweder (DRP. 355037) in der Weise darstellen<sup>2</sup>, daß man Ammonnitrat mit 4 Proz. H<sub>2</sub>O und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 2 Proz. H<sub>2</sub>O direkt vermischt, oder (meist) daß man (DRP. 372065) festes Ammonsulfat in eine heiße, hochkonzentrierte Ammonnitratschmelze einrührt und das Gemisch aus einer Düse verspritzt. Ein geringer Überschuß von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sorgt dafür, daß neben dem stabilen Doppelsalz (2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>3</sup> kein freies NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> auftritt. Das Salz hat etwa 26 Proz. N, von dem ungefähr <sup>3</sup>/<sub>4</sub> in NH<sub>3</sub>-Form vorliegen. Durch Sprengen in einem mit Ammonsulfatsalpeter gefüllten Silo des Oppauer Werkes ereignete sich am 21. Sept. 1921 eine fürchterliche Explosion. Eine Reihe von Veröffentlichungen suchte die Ursachen zu ergründen<sup>4</sup>. Der Reichstag wählte einen besonderen Untersuchungsausschuß<sup>5</sup>, der in seinen Arbeiten von einem aus *Bodewig, Escalles, Fink, Gutbier, Kast, Roth, Stöpel, Waeser* und *Wöhler* bestehenden Sachverständigenkomitee unterstützt wurde. Der Ausschuß erklärte abschließend: „Bei dem Explosionsunglück in Oppau handelt es sich um eines jener Betriebsunglücke, deren Ursachen durch alle Anstrengungen der Untersuchung unter Zuhilfenahme der Wissenschaft und Technik nicht zuverlässig ergründet werden können.“ Die Fabrikation an sich ist völlig ungefährlich; sicherheits halber wurde jedoch jede Sprengarbeit in lagernden ammonnitrathaltigen Stoffen behördlich untersagt<sup>6</sup>. In einem im preußischen Ministerialblatt der Handels- und Gewerbe-Verwaltung Nr. 8 vom 26. April 1930 veröffentlichten Erlaß<sup>7</sup> ist ausdrücklich betont, daß ammonsalpeterhaltige Düngesalze und Gemenge von weniger als 40 Proz. und Kalkammonsalpeter von weniger als 60 Proz. keine explosiven Eigenschaften mehr besitzen und nicht geeignet sind, die Verbrennung anderer in Brand geratener Stoffe zu unterhalten oder

<sup>1</sup> Seit Juli 1919 in der Höchstpreislite.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 564—565; im F. P. 703555 wird Zusatz von Harnstoff, Magnesiumnitrat u. dgl. empfohlen.

<sup>3</sup> *Schreinemakers* u. *Hoenen*, Chem. Weekbl. **6** (1909), 51; *Jänecke, Eissner* u. *Brill*, Z. anorg. allg. Chem. **160** (1927), 171.

<sup>4</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1921, S. 937, 965, 1034, 1085, 1188; 1922, S. 429, 897; Z. angew. Chem. 1921, S. 489; 1924, S. 497; Chem. Ind. 1923, S. 221, 635; Metallbörse 1924, S. 107, 155; Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **17**, 15, 67; **18**, 117; **19**, 90, 106; Jahresbericht VII der Chem.-Techn. Reichsanstalt 1928, S. 155—160; Monit. Sci. [5] **11**, 225; Ind. chim. **8**, 390; Het Gas **42**, 12; Chem. metallurg. Engin. **26**, 535; **31**, 231; Ind. Engin. Chem. **17**, 819; Chem. Weekbl. **19**, 341.

<sup>5</sup> Chem.-Ztg. 1924, S. 133, 158; Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **20** u. **21**, Sonderbeilage.

<sup>6</sup> Vgl. auch *Waeser* in *Muspratt-Neumann*, Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige, Braunschweig 1927, S. 896.

<sup>7</sup> Chem. Ind. 1930, S. 500.

zu beschleunigen. Die Nitrophoskasorten üben, wie schon hier erwähnt sei, keinerlei Sprengwirkung aus. Nach den neuesten Untersuchungen der Chem.-techn. Reichsanstalt (8, 113: *Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt, Becker*) sind die Nitrophoskasorten und Leunasalpeter auch in geöltem Zustande nicht explosiv, während Kalkammonsalpeter durch Ölzusatz explosiver wird (vgl. Kalksalpeter). Das Merkblatt über Ammonnitrat und Ammoniumsulfatsalpeter des Reichsarbeitsministeriums (15. Juni 1931) ist schon oben nach Chem. Apparatur 1932, S. 29/30, zitiert worden.

Unter den neuesten Patenten der *IG* (DRP. 542622, E. P. 362585) interessiert besonders das letztere, demzufolge  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  im Volumenverhältnis 1 : 2 in eine gesättigte, wässrige Lösung von Ammonnitrat eingeleitet werden sollen. Das ausfallende Doppelsalz  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  kann direkt als Dünger dienen oder mit Heißluft oxydiert werden.

Die Chilesalpeter-Interessenten haben, wie nebenbei erwähnt sei, sowohl in der 75. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten im Preuß. Landwirtschaftsministerium, 26. Okt. 1928, als auch in ihrer Streitschrift „Wie gegen den Chilesalpeter agitiert wird“, Januar 1929, gegen die Bezeichnungen Leuna- oder Montan-Salpeter polemisiert.

Die *Ruhrchemie AG.* (F. P. 690117, 711360; E. P. 18675/1931, 31030/1931) arbeitet in der Weise, daß sie unter Ersparung besonderer Anlagen für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fabrikation Ammoniakgas, Salpetersäure (53 Proz. und stärker) und Schwefelsäure ( $60^\circ \text{Bé} = 1,71$ ) in einer Schmelze von Ammoniumsulfatsalpeter zusammenführt, das erzielte Produkt dauernd und gleichmäßig über Kühlwalzen laufen läßt und es dort in Blättchenform abschabt. Das  $\text{NH}_3$  der Brügendämpfe wird regeneriert. *Fausser*<sup>1</sup> verspritzt die Komponenten nach Art seines Ammonsulfatverfahrens. Die *Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke* (F. P. 703770/72) gewinnt Ammonsulfatsalpeter aus Ammonnitrat, Ammoniakwasser und Schwefelsäure. Von<sup>2</sup> *Gluud, Klempt* und *Brodkorb* rührt eine ausführliche Experimentalstudie her, in welcher die Bedingungen festgelegt werden, unter denen sich Ammonsulfatsalpeter bestimmter Zusammensetzung aus einer an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gesättigten Lösung abscheiden lassen, wenn man in letzterer  $\text{NH}_3$ -Gas, Salpetersäure (45 bis 50 Proz.) und 60er Schwefelsäure aufeinander einwirken läßt. Die Verfasser zeigen weiter, daß man die Schwefelsäure auch durch Gips zu ersetzen vermag, und geben schließlich eine Tabelle über die Ammoniakverluste folgender Düngermischungen:  $(2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3)$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3]$ ,  $[2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3]$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3]$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4]$  und  $[18,9 \text{ Proz. CaCO}_3 + 29,9 \text{ Proz. } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 50 \text{ Proz. NH}_4\text{NO}_3]$ . In den Berichten der *Ges. f. Kohlentechnik* III (1931), 5. Heft, S. 484ff., finden sich eingehende Mitteilungen von *Klempt* und *Brodkorb* über die Zersetzung von Ammonthiosulfatlösungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Mischsäure und  $\text{SO}_2$ . Es sollen auf diese Weise

<sup>1</sup> Referate Z. angew. Chem. 1931, S. 949—950; Chem. Ztg. 1932, S. 57, 87; Chem. Met. Engin. 1931, S. 456/57.

<sup>2</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, Heft 2, S. 170—196.

Mischdünger in Kombination mit der Gasentschwefelung (Abschnitt III 1) erzielt werden.

Bei der Gewinnung des Kalkammonsalpeters *IG* (mit ungefähr 20,5 Proz. N) bedient sich die *IG* mit besonderem Vorteil der  $\text{CaCO}_3$ -Schlämme des Gips-Ammonsulfat-Verfahrens (DRP. 336876). Da beim Mischen der Komponenten namentlich in der Wärme leicht Ammoniakverluste auftreten können, sind besondere Maßnahmen erforderlich. Es empfiehlt sich, nach ihrem E. P. 320 708  $\text{CaCO}_3$  in eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Schmelze einzutragen, nach gleichmäßiger Mischung zu verspritzen und das kleinkugelige Düngesalz in einer Trommel zu kühlen. Ölzusatz steigert die Explosivität (s. oben). Die *ICI* (*Slade, Smith, Collier, Heywood*, E. P. 305760, 309299, 319893) fabriziert den „Nitro-Chalk“ in ähnlicher Weise (2 Sorten: 15,5 Proz. N für Export, 10 Proz. N für Inlandsbedarf<sup>1</sup>) und schlägt im E. P. 310594 vor, Kalk in überschüssiger  $\text{HNO}_3$  zu lösen und dann  $\text{NH}_3$  einzuleiten. Die *Norsk Hydro* (*Halvorsen*) körnt gemäß N. P. 46 524 bei 100°. Die *Soc. Appar. et Évaporat. Kestner* (F. P. 702820) preßt Ammonnitrat und  $\text{CaCO}_3$  zusammen; *Collett* (F. P. 702692) vermischt Ammonnitratlösung mit  $\text{NaNO}_3$  und fügt dann u. U. kohlen sauren Kalk hinzu.

Die *Lonzauerke* (Schwz. P. 124358) gehen von ammon sulfathaltigen Kalkschlämmen,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$ , aus. Die unter f erwähnten zahlreichen Patente von *Soc. Anon. Azogeno, Toniolo* und *Tanzi* (F. P. 610525; Oe. P. 117018 usw.) laufen größtenteils darauf hinaus, Kalksalpeter mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  umzusetzen.

Gemäß DRP. 309668 und 310601 der *IG* werden  $\text{KCl-NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen eingedampft, um Kaliammonsalpeter *BASF* (mit ungefähr 16 Proz. N neben etwa 28 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$ ) zu erzielen, nach DRP. 350630 und 362990 genügt das Mischen der Komponenten (DRP. 354956: Verwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  statt  $\text{KCl}$ ). Besondere praktische Bedeutung<sup>2</sup> kommt jedoch den DRP. 372065, 375375 und 381715 zu, nach welchen z. B.  $\text{KCl}$  in die wasserhaltige Ammonnitrat-schmelze eingetragen und das Gemisch aus Düsen verspritzt wird. Zwischen 80 und 90 Proz. des Ausgangsgemisches setzen sich in Form von Mischkrystallen<sup>3</sup> zu  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  um; freies  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  liegt nicht mehr vor.

Unter den drei Ammonphosphaten spielt das Diammonphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  die größte Rolle. Das Monoammonphosphat ist zwar am beständigsten, aber auch am stickstoffärmsten; das Triammonphosphat kann nur unter Anwendung erheblicher Ammoniaküberschüsse erhalten werden und geht schon beim Stehen an der Luft in das Diammonphosphat über. Wir haben die Verfahren zur Fabrikation von Phosphor auf elektrischem oder thermischem — also trockenem — Wege und durch Naßaufschluß (vgl. Fig. 12) bereits im Abschnitt III 2 kurz gewürdigt, auf den wir hier ausdrücklich Bezug nehmen möchten. Prinzipiell beruhen die technisch ausgeübten Verfahren der Ammonphosphatherstellung auf Neutralisierung der „naß“ oder „trocken“ gewonnenen Phosphorsäure mit entsprechenden Mengen Ammoniak.

<sup>1</sup> Chem. Trade J. 1927, S. 669.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 575 ff.

<sup>3</sup> *Mittasch*, Z. angew. Chem. 1928, S. 902 ff.

1. Ammonphosphate im allgemeinen und Triammonphosphat (*IG — L'Azote Français — Armour Fertilizer Works — Victor Chem. Works — Soc. d'Etudes Scientif. et d'Entreprises Ind. — Collett — Ruhrchemie u. a. m.*):  
 DRP. 420173, 480198, 483983, 487848, 489652, 498983, 504347, 513267, 527549, 531705, (534027, 535356), 537853, 538549, 540077, 541565, 547697, 547796, 550048; F. P. 630226, 644694, 648231, 652427 (Zusatz 36761), 673053, 678520, 679072, 685060, 686653, 691332, 691896, 694113/15, 704451, 706769; E. P. 299796, 303455, 307230, 316136, 349066, 352725, 355111; A. P. 1194077, 1367846, 1514912, 1768075, 1790502/03, 1816051; N. P. 39076; Russ. P. 11176, 17281, 18737; Dän. P. 33605; Ung. P. 101446; Schwz. P. 145976.
2. Diammonphosphat (*IG — ICI — Amer. Cyanamid Co. — Lonzawerke — Federal Phosphorus Co. — Union Chim. Belge — Soc. des Phosphates Tunis. — Kunstdünger-Patent-Verwertungs-AG. — Du Pont u. a. m.*):  
 DRP. 433742, 440446, 525308, 531948; E. P. 222587, 256137, 284322, 293942, 315700, 316428, 336008, 345451, 352309, 352814; A. P. 1601233, 1609239, 1617098, 1638677, 1716415, 1834418; F. P. 670137 (Zusatz 37604), 678225, 690648, 691132, 702706, 709512, (709846), 713560, 717186, 720095; Schwz. P. 116162/63, 150609; Kan. P. 265190; Russ. P. 3464, 7516, 13247.
3. Monoammonphosphat (*Amer. Cyanamid Co. — Victor Chem. Works u. a. m.*):  
 DRP. 394910, 410098, 505179, 516970, 531273; E. P. 187251, 276297, 297009, 332278, 340120; F. P. 544862, 570266, 635919, 678766; A. P. 1103115, 1151633, 1367846, 1369763, 1599226, 1628792.
4. Allgemeine Arbeiten bzw. Laboratoriumsuntersuchungen zu 1 bis 3 und betr. Ammonphosphat-Mischdünger<sup>1</sup>:  
 J. Soc. chem. Ind. **41**, R 387; Engineering **114**, 536; Engin. Min. Press **122**, 167; Amer. Fertilizer **57**, 39; **74**, Nr. 10, S. 19; J. Amer. chem. Soc. **49**, 123; **52**, 3901; Metallbörse **19**, 1912; Ind. Engin. Chem. **21**, 1172; **22**, 1378, 1385; **23** (News Edition), Nr. 24, S. 362; Ukrain. chem. J. **4**, Techn. Teil, S. 101; J. chem. Ind. (russ.) **2**, 757; **5**, 61; **7**, 34, 86; **8**, Nr. 13, S. 15; Chim. et Ind. **10**, 216; **21**, 453; **22**, 860; Trans. Inst. Fertilizers (russ.) 1928, Nr. 51; Nr. 55, S. 121; Mineral. Rohstoffe u. Nichteisenmetalle (russ.) **4**, 200, 396; Z. physik. Chem. **127**, 71; Z. anorg. allg. Chem. **169**, 81; Chem. metallurg. Engin. **36**, 592; Chem. Markets **26**, 375; Przemysl Chem. **14**, 217; J. angew. Chem. (russ.) **3**, 351; Industria chim. **6**, 18; Chem. Fabrik 1931, S. 450; 1932, S. 23; Chem.-Ztg. 1932, S. 57.

Besonderem Interesse begegnet die von Rötger<sup>2</sup> herrührende Schilderung der Technik des Ammonphosphats, während der entsprechende Beitrag, den Bertelsmann und Schuster für die 2. Auflage von Ullmanns Enzyklopädie<sup>3</sup> geliefert haben, nahezu unverändert aus der 1. Auflage (1914, S. 403) übernommen ist und der jetzigen Bedeutung des Ammonphosphats nicht gerecht wird. Wertvoll ist die in New York (1927) erschienene Monographie von Waggaman [Easterwood], Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers. Ein guter Überblick über das Schrifttum findet sich bei Kausch<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Von hervorragender Bedeutung ist die Veröffentlichung von Mittasch, Über Misch- und Völdünger, Z. angew. Chem. 1928, S. 902ff.; vgl. ferner Ross, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 19; Klugh, Chem. Age 1932, S. 274; Ind. Engin. Chem. 1932, S. 371.

<sup>2</sup> Honcamps Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 577.

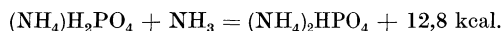
<sup>3</sup> A. a. O. Bd. I (1928), S. 439—440; vgl. auch Weitzel, an gleichem Ort Bd. IV (1929), S. 69, 75—77.

<sup>4</sup> Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate, Berlin 1929, S. 95ff.

Der aus Rohphosphat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Rührbehältern gewonnene, geklärte, im Gegenstrom gewaschene Gipsbrei wird auf Vakuumfiltern von den letzten Resten Phosphorsäurelösung getrennt und gelangt dann als Phosphogips z. B. in die Ammonsulfatfabrikation, während die klare Phosphorsäurelösung auf etwa  $40^\circ \text{ Bé}$  ( $= 1,382 =$  etwa 54 Proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder 39,3 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eingedickt wird. Leitet man in verbleiten Kesseln Ammoniakgas in diese Lösung ein, dann bildet sich unter starker Erwärmung zunächst Monoammonphosphat:



Ist man von etwa 75proz. Phosphorsäure ausgegangen, dann kristallisiert dieses Salz beim Abkühlen der pastenartig gewordenen Masse aus und kann abgeschleudert werden. Es enthält rein 61,72 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 14,8 Proz.  $\text{NH}_3$  (ohne Krystallwasser). Die aus 40er Phosphorsäure gewonnene Monoammonphosphatlösung geht bei weiterer Ammoniakzugabe (Kühlung) in das Diammonphosphat über, das in schwach beheizten Drehtrommeln nachgetrocknet wird und rein 53,8 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  neben 25,8 Proz.  $\text{NH}_3$  enthält (ohne Krystallwasser):



Konzentriertere  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nimmt unter beträchtlicher Erhitzung ohne weiteres nur so viel  $\text{NH}_3$  auf, daß sich ein Gemisch äquivalenter Teile  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bildet. Soll daraus Diammonphosphat hergestellt werden, dann ist eine entsprechende Menge konzentriertes Ammoniakwasser hinzuzufügen. Derartige „Naßverfahren“ werden von der *IG*, der *ICI*, von *Montecatini*, den *Etablissem. Kuhlmann*, der *Amer. Cyanamid Co.* u. a. im größten Maßstabe ausgeführt. Wie schon im Abschnitt III 2 erwähnt wurde, treten demgegenüber die „trocknen“ Methoden erheblich an Bedeutung zurück. Im Anschluß an diese ist es am vorteilhaftesten, Phosphorsäure<sup>1</sup> und Ammoniak in kaltgesättigten Diammonphosphatlösungen so zusammenzuführen, daß das Molekularverhältnis 1 : 1,5 bis 2 gewahrt bleibt. Die Sättigungswärme genügt, den größten Teil des mit der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingeführten Wassers (bei 80 bis  $100^\circ$ ) zu verdampfen, ohne daß  $\text{NH}_3$  verlorengelht oder  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  abgeschieden wird. Die erhaltene Lösung wird abgekühlt und mit Ammoniak gesättigt, bis auf 1 Mol Phosphorsäure 2 Mole  $\text{NH}_3$  vorliegen. Das ausfallende  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wird wie oben getrocknet. Das „Diammoniumphosphat *IG*“ hat ungefähr 21 Proz. N und 53,4 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure. Es kommt nach *Rötger*<sup>2</sup> wegen seines ungünstigen Nährstoffverhältnisses für Düngezwecke weniger in Frage. *Berr*<sup>3</sup> betont jedoch, daß es sich am besten bewährt hat, und daß seine Zusammensetzung den Bedürfnissen der französischen Böden im Mittel gut entspreche. Durch Mischung von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  mit Ammonsulfat im Verhältnis 2 : 3 erzielt die *IG* ihr „Leunaphos *IG*“ mit

<sup>1</sup> Nach DRP. 433742 der *IG* in Form von  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Dämpfen ( $=$  A. P. 1659198; E. P. 255766; F. P. 612506).

<sup>2</sup> A. a. O. S. 578.

<sup>3</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483ff.; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1741.

etwa 20 Proz. N und 20 Proz. Phosphorsäure (18,4 Proz. wasser- und 1,6 Proz. citratlöslich), das namentlich für kalireiche Böden bevorzugt Verwendung findet. Leunaphoska ist als Vorstufe der Nitrophoskafabrikation nur 1925/26 in bescheidenem Umfange hergestellt worden. Wegen der Möglichkeit der Kombination mit Pottasche- oder Kalisalpeterherstellung erscheint das E. P. 355111 der *IG* ganz besonders beachtenswert. In ihm wird vorgeschlagen, Kaliumphosphatlösung mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zu behandeln und das gebildete Triammonphosphat aus der Pottaschelösung auskrystallisieren zu lassen. Über Eindampfen und Krystallisieren von Ammonphosphatlösungen vgl. unten (Fig. 145).

Im „Ammo-Phos“ der *American Cyanamid Co.*<sup>1</sup> spielt das Monoammonphosphat die Hauptrolle. Nach *Rötger*<sup>2</sup> wird es dadurch gewonnen, daß man Phosphatgestein mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufschließt und die entstandene rohe Phosphorsäure in Ammoniakwasser einfließen läßt oder sie in Kolonnen mit wasserdampfhaltigem  $\text{NH}_3$ -Gas sättigt, oder daß man  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemische mit Ammoniak neutralisiert. „Ammo-Phos“ enthält<sup>3</sup> neben Aluminium- und Eisenphosphaten, Gips, Sand u. dgl. in Sorte I etwa 61 Proz. Monoammonphosphat, 11 Proz. Diammonphosphat, 4 Proz. Ammonsulfat sowie 2,5 Proz. Tricalciumphosphat und in Sorte II 30 Proz. Monoammonphosphat, 6 Proz. Diammonphosphat, 57 Proz. Ammonsulfat sowie 0,5 Proz. Tricalciumphosphat. — Betreffs Phosphazote vgl. Harnstoff. — *Klempt* und *Brodkorb* haben in den Berichten *Ges. f. Kohlentechnik* III (1931), Heft 5, S. 490ff., gezeigt, daß sich Ammonthiosulfatlösungen glatt mittels  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder Phosphorsäure-Salpetersäure-Gemischen zersetzen lassen.

Die Ammonphosphate bilden einen maßgebenden Bestandteil solcher Misch- und NPK-Volldünger, die durch Aufschluß von Rohphosphaten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure und durch sich anschließenden doppelten Umsatz bzw. durch Neutralisierung der gebildeten Phosphorsäure erhalten werden. Die Schemata auf S. 445 geben einen Überblick über einige der möglichen Wege.

Ferner kommen Dünger in Frage, die durch einfaches Mischen der Komponenten oder nach dem Spritzverfahren (*Fausser*<sup>4</sup>:  $\text{NH}_3$ -Gas, zerstäubte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder durch Eintragen z. B. in eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Schmelze oder aus Mischsäuren erzielt werden. Im DRP. 380242 und im E. P. 129974 wird empfohlen, Ammonnitrat mit gefällttem oder leicht aufschließbarem, gemahlenem Phosphat zu mischen. Die Stickstoffwerke in Chorow erzielen ihr „Nitrofos“ (15 Proz. N, 8 bis 9 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) direkt aus  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und gepulvertem Mineralphosphat<sup>5</sup>. Von Patenten seien zitiert:

<sup>1</sup> *Amer. Cyanamid Co., Washburn* usw., DRP. 394910; A. P. 1103115, 1151633, 1367846.

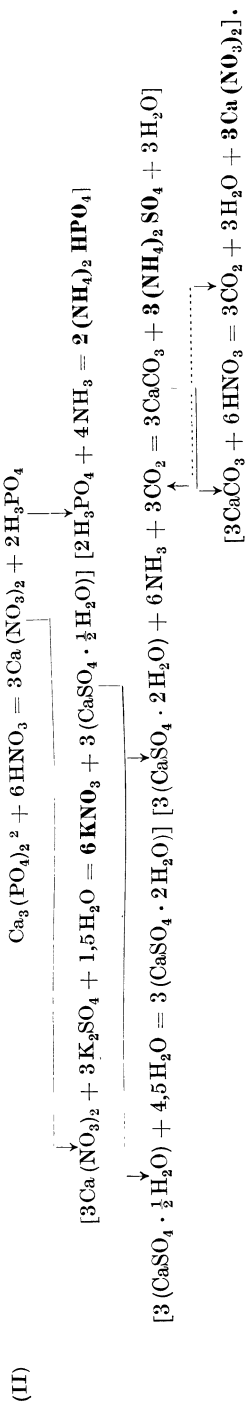
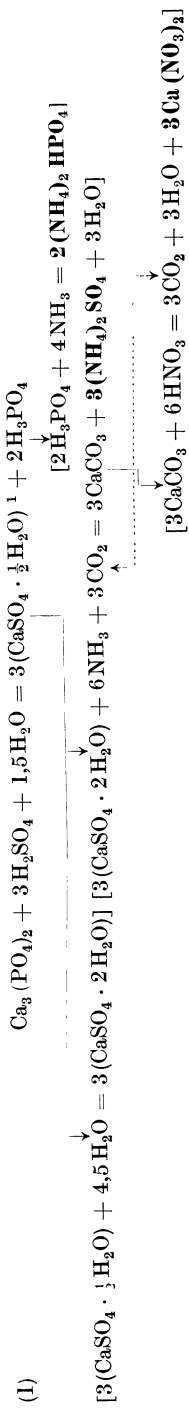
<sup>2</sup> A. a. O. S. 578—579.

<sup>3</sup> *Weitzel* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. IV (1929), S. 69, Fußnote 1.

<sup>4</sup> Referate in *Z. angew. Chem.* 1931, S. 949—950; *Chem. Ztg.* 1932, S. 57, 87; *Chem. Met. Engin.* 1931, S. 456.

<sup>5</sup> *Chem.-Ztg.* 54 (1930), 95.





1 Arbeiten von *Liljenroth*, der *Kunstdünger-Patent-Verwertungs-AG.*, von *Nordengren*, der *A. B. Kemiska Patenten* usw. zeigen, daß das sich unter gewissen Bedingungen krystallinisch ausscheidende Semihydrat des  $\text{CaSO}_4$  am glattesten zu filtrieren ist.  
 2 *Heinrich*, Z. angew. Chem. 1931, S. 504, verwendet statt Rohphosphat Thomasmehl; die *Rubchemie AG.* (E. P. 356668, 359919) und die *Gewerkschaft Constantin d. Gr.* (DRP. 543120) schlagen Hochfönschlacken vor.

- IG* und Mitarbeiter, DRP. 332115, 337154, 363272, 380242, 383192, 421331, 478387, 513267, 543291, 547697; E. P. 255766, 256137, 256972, 288447, 295477, 297546, 297960, 333985, 360147; F. P. 612506, 613003, 659006, 672811, 684721 (Zusatz 37743), 705313, 707576, 713123; A. P. 1659198, 1670504; Russ. P. 7516; Aust. P. 4011/26, 12915/28; Belg. P. 332021; Kan. P. 265190, 287191/92; N. P. 44874.
- Stockholms Superfosfat Fabr. A.-B.* und Mitarbeiter, E. P. 264867, 298196, 300903, 301387, 306103; Schwed. P. 64885, 65974; N. P. 44854.
- Soc. des Prod. Azotés*, F. P. 532480.
- Kali-Forschungs-Anstalt* und Mitarbeiter, F. P. 710932; zahlreiche weitere sind bei Alkalinitrat,  $\text{KNO}_3$  usw. erwähnt.
- Chemieverfahren G. m. b. H.*, E. P. 302148, 329939, 333797; F. P. 682028, 699015. *Armour Fertilizer Works* und Mitarbeiter, A. P. 1742448, 1760990; E. P. 332639; F. P. 674443.
- Norsk Hydro*, F. P. 450449; N. P. 44691, 46807; E. P. 129974.
- Urbain* bzw. *Soc. Anon. des Charbons Actifs E. Urbain*, F. P. 656525, 709225; Belg. P. 350311.
- Liljenroth* bzw. *Kunstdünger-Patent-Verwertungs-AG.*<sup>1</sup>, F. P. 621216, 631233 (Zusatz 33222), 631421, 633828, 633866, 663215, 672071, 672474 (Zusatz 39074) 698155, 700681, 709846; E. P. 82619, 282704, 283187, 283558, 283908, 290518, 301306, 301486, 301864, 309023, 310276, 343701; Schwz. P. 134628; DRP. 528013, 542588, 543530; Belg. P. 352212, 355235; allgemein vgl. auch Kalisalpeter.
- A. B. Kemiska Patenten (Nordengren* usw.), F. P. 672846—47; Aust. P. 20980/1929; Dän. P. 41198/99.
- Soc. d'Etudes Scient. et d'Entreprises Ind.* bzw. *Voituron*, F. P. 676524, 676747, 676759, 702965; DRP. (534027), 535356, 537190; E. P. 342931, 356624.
- L'Air Liquide/Claude/Soc. Chim. de la Grande Paroisse*, E. P. 305132; F. P. 679025; (*Urbain*) N. P. 47199; (*Soc. Belge de l'Azote*) E. P. 347729, Holl. P. 25078.
- Soc. des Phosphates Tunisiens etc.*, F. P. 664952.
- Uhde*, F. P. 663512 (Zusatz 36399), 680606; E. P. 299896 (332803).
- ICI* und Mitarbeiter, E. P. 347974, 349224, 351609, 352739, 355637.
- Odda Smelteverk, Johnson*, F. P. 682423 (Zusatz 39073), 702700/01, 704703, 706906, 710830; E. P. 353160, 357814, 359680, 361518; DRP. 549539/40 s. Kalksalpeter.
- Metallgesellschaft*, F. P. 708904, 717186.
- Thorsell* und *Kristensson*, A. P. 1810858.
- Dorr Co. (Harms)*, A. P. 1839478.
- Urbain*, F. P. 714227, 714272.
- Concordia AG., Bronn*, F. P. 710350; E. P. 352476.
- Verschiedene Patentnehmer*, DRP. 537853, 539641; F. P. 674644 (Zusatz 38823), 682518 (Zusatz 38381, 38853—56), 702816, 706511 (39310), 707133, 712015, 712589; Belg. P. 355672; Russ. P. 20102; Schwz. P. 144009, 145165/66, 146192; A. P. 1837283—85, 1837304—05, 1837307, 1837328—32.

Wir verzeichnen als bemerkenswert, daß mehrfach Magnesiumphosphate<sup>2</sup> mit in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden (z. B. *Kali-Forschungs-Anstalt*, F. P. 674644 mit Zusatz 38823, 702816; *Urbain*, F. P. 714227), und daß sich u. a. die *IG* (F. P. 707576, Verwendung von flüssigem Ammoniak), die *ICI* (E. P. 347974, 357461, 359020), *Wolfkowitzsch-Kamsolkin* (DRP. 545584) sowie die *Soc. Phosphates et Superphosphates de Tebbaka* mit *de Sagazan* (F. P. 706511 mit Zusatz 39310, 707133) bemühen, aus Superphosphat

<sup>1</sup> Vgl. auch *Wadsted*, Chem. Fabrik 1931, S. 270.

<sup>2</sup> Vgl. die unter Alkalinitrat usw. zitierten Patente von *Chemieverfahren-G. m. b. H.*, von *Thorsell-Kristensson* usw.

und Ammoniak zu brauchbaren Mischdüngern zu gelangen<sup>1</sup>. Ein derartiges Produkt (Superam mit 4,1 Proz. N und 11,95 Proz. wasserlöslicher Phosphorsäure) beschreibt auch *Matignon* in *Chim. et Ind.* 10 (1923), 216. *Gerlach* erwähnt in *Z. Pflanzenernähr. Düng.*, Abt. B, 10, 532ff., daß es gelungen sei, ein brauchbares Erzeugnis mit 7,15 Proz. Ammoniakstickstoff und 16,73 Proz. Gesamtphosphorsäure herzustellen. Nach *Krügel*, *Superphosphate* 4, 261, nimmt die Bedeutung derartiger „ammonisierter“ (ammoniated) Superphosphate in USA zu. Man hat früher nur die freie Phosphorsäure durch Ammoniak abgestumpft (= höchstens 2 Proz. N), nimmt heute jedoch das Wasserunlösliche von Phosphorsäure mit in Kauf (keine Abschwächung der Düngewirkung) und arbeitet mit 3 Proz. N. *Keenen* gibt in *Ind. Engin. Chem.* 1932, S. 44—49, einen erschöpfenden Überblick über die gesamte Frage, indem er die Bedeutung der Temperatur und der

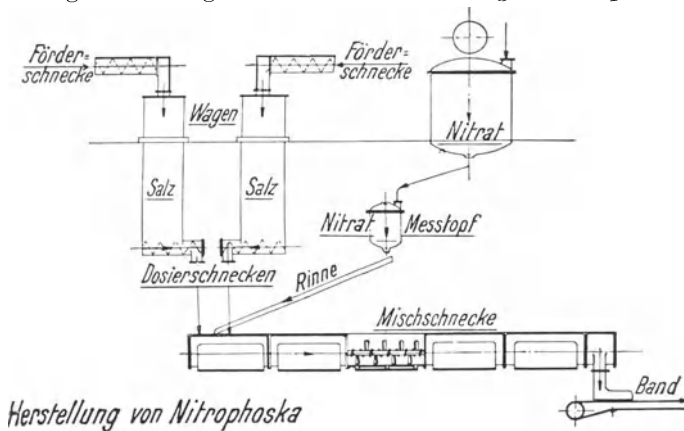


Fig. 134. Schema der Fabrikation von Nitrophoska IG.

Rolle des Gipses unterstreicht. *Benker & Millberg*, Asnières, empfehlen ihr Spezialverfahren zur „ammonification“ von Superphosphat. Im Anschluß an meine Veröffentlichung in *Metallbörse* 1931, S. 75ff., habe ich (*Waeser*) andere Wege untersucht, über die zu berichten noch nicht an der Zeit ist.

Die IG geht bei Herstellung von Nitrophoska<sup>2</sup> — Sorten IG I bis III (IV) mit mindestens (13) 15 bis 17,5 Proz. N, (18) 21,5 bis 26,5 Proz.  $K_2O$ , 11 bis (13) 16,5 Proz.  $P_2O_5$  — von einer Ammonitratschmelze aus, in die mittels Dosierschnecken hochprozentiges Kalisalz,  $KCl$  oder  $K_2SO_4$ , sowie Diammonphos eingetragen werden. Das breiige Gemisch läuft unter dauerndem Rühren Kühltrommeln zu, von wo die krümelig erstarrte Masse über Transportbänder in die Lagersilos gelangt (Fig. 134). Infolge des Fabrikationsprozesses hat nicht nur eine innige Durchmischung der Komponenten,

<sup>1</sup> Vgl. I. Aufl. ds. Werkes, S. 547 (*Gerlach*, DRP. 282915); *Berr*, *Bull. Soc. Encour. Ind. nat.* 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, *Metallbörse* 1930, S. 1742; *Amer. Fertilizer* 74, Nr. 10, S. 19; *Wichern* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung* usw., Bd. II (1931), S. 342.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. E. P. 256972, 280447; Kan. P. 287191; Jugoslaw. P. 4829, 5868; *Rötger*, a. a. O. S. 583; Abschnitt II 2i.



Fig. 135. Nitrophoska-Komponenten.

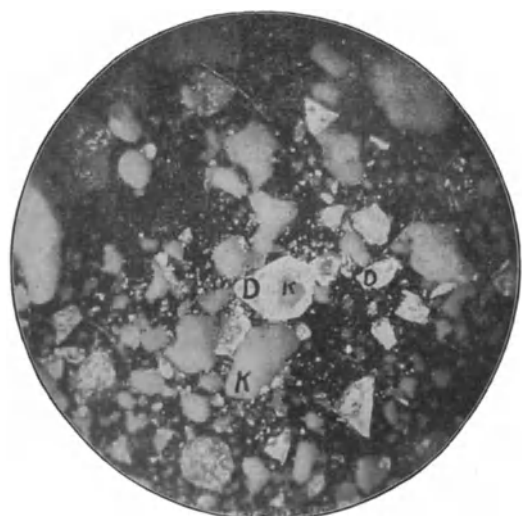


Fig. 136. Durch Doppelumsetzung entstandener Kalisalpeter.

sondern auch eine erhebliche Umsetzung stattgefunden.

Die äußerst wichtige Veröffentlichung von *Mittasch* in *Z. angew. Chem.* 1928, S. 902ff.<sup>1</sup>, verbreitet sich eingehender über die wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden der *IG*, hinsichtlich welcher man die mikroskopische Prüfung, die phasentheoretische Behandlung sowie die Lager- und Streufähigkeitsprobe zu unterscheiden hat. Die Fig. 135 ist ein Mikrophotogramm der Nitrophoska-Einzelbestandteile bei 20facher linearer Vergrößerung ( $D$  = Diammonphosphat,  $A$  = Ammonnitrat,  $K$  = Kaliumchlorid); Fig. 136 stellt den Kalisalpeter dar, wie er sich, durch doppelte Umsetzung entstanden, auch im Nitrophoska vorfindet.

Fig. 137 (Vergr. 38fach) zeigt Nitrophoska *IG I*, wobei einige Körnchen zerdrückt wurden, um das von Kaliammonsalpeter ( $K$ ) überkrustete Diammonphosphat ( $D$ ) sichtbar werden zu lassen. Auf die phasentheoretische Behandlung der Salzsysteme (*Jänecke*) kann hier nicht näher eingegangen werden. Es mag genügen, einige Dreiecksdiagramme über die Löslichkeiten von verschiedenen Nitrophoskabestandteilen, ausgedrückt in g Salz auf 100 g  $H_2O$ , für 4 Temperaturen wiederzugeben (Fig. 138). Der Lager- und Streufähigkeitsgrad wird zum großen Teil durch die hygroskopischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe bedingt. In Oppau nimmt man zunächst Dampfspannungskurven auf und bestimmt dann den Grad der Wasseranziehung gewichtsmäßig, indem man kleine Mengen unter genau festgelegten Temperatur- bzw. Feuchtigkeitsverhältnissen

lagern läßt und sie mit anderen bewährten Düngesalzen vergleicht. Schließlich folgen Lagerungs- und Streuversuche großen Stils<sup>2</sup>. Für die Wasseranziehung einer festen

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt II 2i und *Chem.-Ztg.* 1931, S. 954.

<sup>2</sup> Wissenschaftliche Literatur u. a.: *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 182; *Ind. Engin. Chem.* **14**, 913; **17**, 635; **21**, 661; ebenda, *Analyt. Edit.*, **3** (1931), Nr. 1, S. 34; *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 570; *Z. angew. Chem.* **36**, 429; **37**, 904; *Z. physikal. Chem.* **190**, 145; *Pharmac. Weekbl.* **62**, 276; *Proc. Roy. Soc., Lond.* **110**, 738; *Agr. Engin.* **11**, 149; *Intern. Union of Superphosphate Mfrs., Gen. Circ.* **42** (17. Febr. 1930); *Superphosphate* **3**, 157; *U. S. Dept. Agr., Techn. Bull.* **182** (1930).

Substanz ist der Unterschied zwischen dem jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Dampfspannung der gesättigten Lösung des betreffenden Stoffes maßgebend. Die Ermittlung der Dampfspannungen erfolgt nach statischen oder dynamischen Methoden. „Für die Beurteilung der Lagerfähigkeit kommt nun nicht nur die Geschwindigkeit, mit der ein Salz oder Salzgemisch aus der Atmosphäre Feuchtigkeit anzieht (hygroskopische Intensität) in Betracht, sondern auch die Menge Feuchtigkeit, die das Salz bis zum Verlust der Streufähigkeit aufnehmen kann (Wasserkapazität). Die Bestimmung dieser Kapazität bereitet insofern Schwierigkeiten, als der Punkt, bei welchem ein Salzgemisch seine Streufähigkeit verliert, nicht leicht eindeutig zu erfassen ist. Eine für praktische Zwecke in der Regel ausreichende und verhältnismäßig rasch zum Ziele führende Methode ist die Bestimmung in Hygrostaten, d. h. in Gefäßen, in denen beispielsweise mit Natronlauge oder Schwefelsäure bestimmter Konzentration eine genau

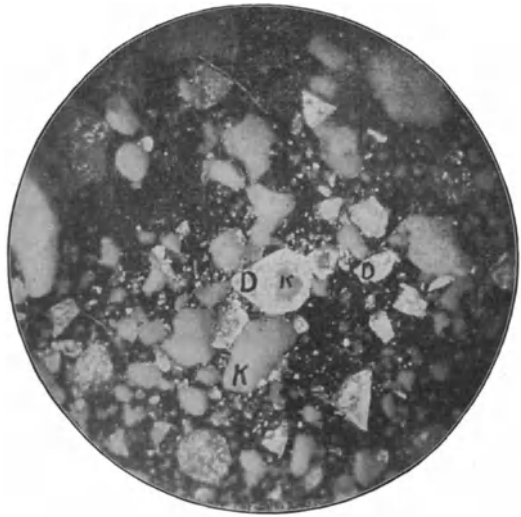


Fig. 137. Nitrophoska IG I.

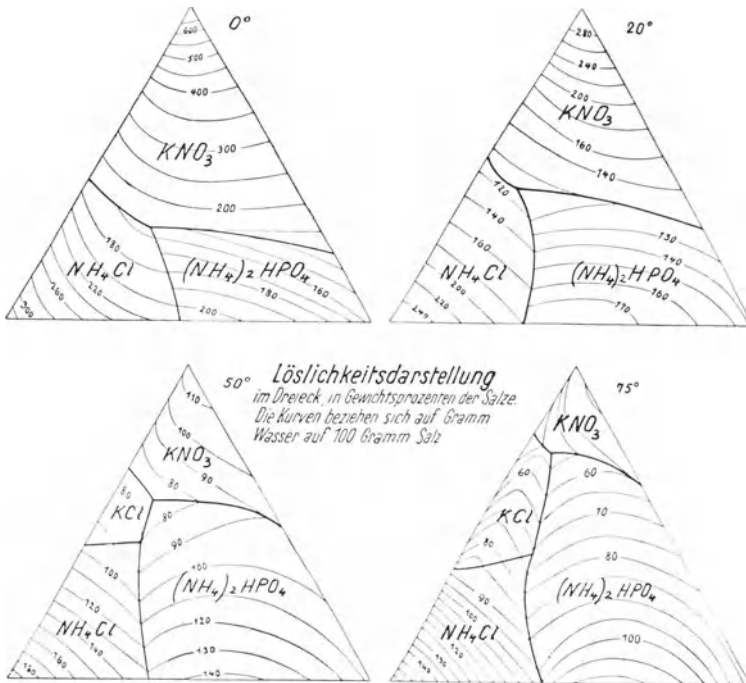


Fig. 138. Löslichkeit von Nitrophoskabestandteilen.

bestimmte Luftfeuchtigkeit eingestellt ist. Werden die in den Hygrostaten aufbewahrten Proben von Zeit zu Zeit gewogen, so ergeben sich Zahlen, die für die hygroskopische Intensität wie für die Wasserkapazität des Produktes charakteristisch sind (Fig. 139 für verschiedene Dünger bis zum Unbrauchbarwerden aufgenommen). Um nun weiter festzustellen, wie der Grad der Wasseraufnahme die Streufähigkeit des Salzes bestimmt, benutzt man einen für das Laboratorium konstruierten Streuapparat. Die Erhärtung der Düngemittel beim Lagern beruht insbesondere auf dem Schwanken von Lufttemperatur und -feuchtigkeit im Lagerraum, das wechselnde Wasseraufnahme und -abgabe hervorruft. Daneben ist der von den oberen Schichten ausgeübte Druck wichtig; auch Temperaturhöhe und spezifische Neigung mancher Dünger (z. B. Salpetersorten), durch Rekrystallisieren zu erhärten, spielen eine wichtige Rolle. Zur Prüfung preßt man aus den Düngemitteln

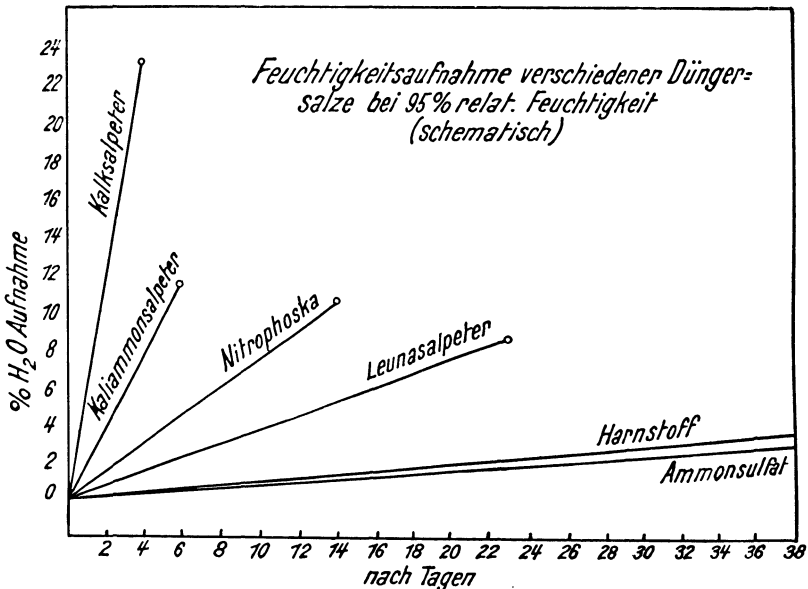


Fig. 139. Feuchtigkeitsaufnahme (Schema) durch verschiedene Düngesalze.

bei konstantem Druck Würfel, die man einige Zeit lagern läßt, um dann ihren Zertrümmungsdruck zu ermitteln:

Leunasalpeter (neuere Formen) . . . . .	54,7 kg/qcm	Nitrophoska IG II . . . . .	53,7 kg/qcm
Nitrophoska IG I . . . . .	50,5 „	„ IG III . . . . .	37,3 „
		Kaliammonsalpeter . . . . .	70,4 „

Alle diese Untersuchungen haben nur orientierenden Wert. Zur Feststellung von Hygroskopizität und Lagerfähigkeit im größeren Maßstabe dient ein Versuchsraum, in welchem die einzelnen Dünger (je 50 kg) auf Blechen liegen, während Luft von bestimmter Feuchtigkeit und Temperatur durch die darüberhängenden Trichter streicht (automatische Steuer- und Registriervorrichtungen). Durch von Zeit zu Zeit vorgenommene Wägung der Proben ergeben sich ähnliche Kurven wie bei den Hygrostaten. Den durch Jahreszeit und Wetter bedingten Schwankungen wird durch besondere Maßnahmen oder durch Lagerungsversuche unter natürlichen Verhältnissen Rechnung getragen. Die Erhärtung mißt man in der Weise, daß man einen Stempel von bestimmtem Querschnitt durch Auflegen von Gewichten in den Salzhaufen drückt. Je tiefer er bei bestimmtem Gewicht einsinkt, desto geringer ist die Erhärtungsfähigkeit. Die Streubarkeit wird in den üblichen Streumaschinen der Praxis nachgeprüft. Auch das geeignetste Verpackungsmaterial (ein-

fache Säcke, Doppelsäcke, kaschierte Säcke usw.) wird durch sorgfältige Versuche ermittelt. Ein besonderer „Tropenraum“ dient den Kontrollen unter tropischen Bedingungen. Die in Oppau gewonnenen Befunde werden mit denen aus Versuchslagern verglichen, die sich in Holland, Spanien, Nordamerika, Zentralamerika, Ostasien, Indien usw. befinden und der Aufsicht des Oppauer Werkes unterstehen. Alle nitrathaltigen Misch- und Volldünger werden schließlich noch auf Lagersicherheit (Brand- und Sprenggefahr<sup>1</sup>) geprüft, ehe sie der landwirtschaftlichen Abteilung zur Feststellung der Düngewirkung übergeben werden. Die Tabelle gibt einige Dampfdruckwerte (Bezugstemperatur +20°) verschiedener gesättigter Lösungen und vergleichsweise die relative Feuchtigkeit der Luft wieder:

Salz	Löslichkeit (g Salz in 100 g Lösung)	Dampfdruck der gesättigten Lösung (mm Q.-S.)	Relative Feuchtigkeit (Proz.)
Ammonsulfat . . . . .	43,0	14,22	81,0
Ammonchlorid . . . . .	27,1	18,10 (25°)	76,0 (25°)
Ammonnitrat . . . . .	63,9	11,74	66,9
Diammonphosphat . . . . .	40,8	14,60	83,2
Kaliumnitrat . . . . .	24,3	16,21	92,3
Natriumnitrat . . . . .	46,8	13,53	77,1
Calciumnitrat . . . . .	88,0	9,73	53,4
Harnstoff . . . . .	104,7	14,05	80,0

Die besten und einfachsten Methoden zur Verfolgung der in Salzgemischen stattfindenden Umsetzungen bestehen nach *Mittasch* darin, die Salzteilchen nach dem spez. Gewicht mittels besonderer Scheidelösungen unter Anwendung oberflächenaktiver Stoffe zu trennen oder die (negative) Lösungswärme des Salzes in Wasser zu ermitteln oder trockenes Ammoniakgas überzuleiten, das vom freien  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aufgenommen wird. Der letztere Weg erweist sich nach meinen (*Waeser*) Erfahrungen als besonders bequem und nützlich.

Im Anschluß an die bereits bei Besprechung der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Herstellung erwähnten F. P. 687905, 699927<sup>2</sup> der *Chemieverfahren-G. m. b. H.* sei auf die E. P. 302148, 329939, 333797 und die F. P. 682028, 699015 der gleichen Gesellschaft hingewiesen, welche Umsetzungen von Rohphosphaten mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Salpetersäure unter teilweiser Kombination mit dem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Sylvinit-Verfahren und Erzielung von Mischdüngern, Magnesiumphosphaten od. dgl. betreffen. In den Gipsschlamm können  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  übergehen, die sich jedoch leicht in ihre Komponenten spalten lassen. Auch das A. P. 1810858 von *Thorssell* und *Kristensson* will den Phosphataufschluß durch  $\text{HNO}_3$  unter Mitverwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bewirken.

Das von *Liljenroth* bzw. von der *Kunstdünger-Patent-Verwertungs AG.* herrührende Verfahren (Patente, s. oben) ist von der *Dorr-Gruppe* (jetzt *Dorr-Oliver*) apparativ<sup>3</sup> ausgestaltet worden. Es beruht in seiner ursprünglichen Ausführungsform auf dem Rohphosphataufschluß mittels Schwefelsäure, welcher mit der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HNO}_3$ -Behandlung kombiniert ist. Früher war es nur möglich, Floridaphosphate nach dem Naßverfahren<sup>4</sup> befriedigend

<sup>1</sup> Vgl. Ammonsulfatsalpeter weiter oben. Auch die geölten Nitrophoskasorten sind nicht explosiv.

<sup>2</sup> A. P. 1787497, 1794259/60, 1806029 von *Thorssell* u. *Kristensson*.

<sup>3</sup> Vgl. auch *Wadsted*, Chem. Fabrik 1931, S. 270.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt III 2 und Fig. 12.

zu verarbeiten, heute können auch alle afrikanischen Phosphate, wie z. B. Marokkophosphate oder sogar Gafsa- und Kaladjerdaphosphate, Verwendung finden<sup>1</sup>; die Schwefelsäure kann 50 bis 54° Bé (= 1,53 bis 1,6) haben oder konzentrierter sein.

Das Rohphosphat wird aus Vorratsbunkern über Dosiervorrichtungen kontinuierlich in säurefeste Naßrohmühlen (Gummiauskleidung, darüber säurefeste Plättchen, Mahlkörper sind Flintsteine) zwecks Feinvermahlung unter Zusatz von  $H_3PO_4$ -haltigen Gipswaschwässern eingebracht. Marokko- und Gaffaphosphate bedürfen dabei keiner Vorzerkleinerung; Florida Hardrock muß auf eine maximale Korngröße von einigen Millimetern vorgebrochen werden. Die Naßvermahlung selbst schont nicht nur die Mühle, sondern gestattet auch, den Kraftverbrauch um etwa 50 Proz. zu senken. Das von der Mühle kommende Schlammgemisch wird in 2 kleinen Anteigrührwerken mit dem Rest der Waschsäure und mit Schwefelsäure vermischt und dann in 3 hintereinandergeschalteten *Dorr*-Rührwerken systematisch durchgearbeitet. In diesen wird der auf dem Boden sich absetzende Schlamm von langsam rotierenden (einigen Umdrehungen/Minute) Krählern nach der Mitte geschafft, von wo er mittels Preßluft in der Hohlwelle emporgehoben und dann durch 2 Verteilerarme der Flüssigkeit von neuem zugeführt wird. Die Festteilen durchwandern diese also in vertikaler Richtung, während die Krählarms gleichzeitig in waagrechttem Sinne durchrühren. Das aus Phosphorsäure neben wenig freier  $H_2SO_4$  und einem geringen Rest von unaufgeschlossenem  $Ca_3(PO_4)_2$  bestehende Reaktionsgut gelangt aus dem 3. *Dorr*-Rührwerk in den ersten von 6 *Dorr*-Eindickern. In diesem wird die fertige Phosphorsäure kontinuierlich durch Dekantieren getrennt, während der Dickschlamm in den übrigen 5 Apparaten im Gegenstrom mit Wasser gewaschen wird (= Waschsäure). Die gewonnene Phosphorsäure enthält etwa 22,5 Gewichtsprozent  $P_2O_5$ ; das Mindestausbringen an  $P_2O_5$  beträgt 93 Proz. Zur Bedienung der größten Anlagen genügen 2 Mann je Schicht, der Kraftbedarf erreicht einschließlich Vermahlung 120 PS bei einem Durchsatz von 100 t Rohphosphat in 24 Stunden. Der Reparaturaufwand ist naturgemäß sehr niedrig. Die *Dorr*-Gesellschaft hat auch ein (kontinuierliches) Verfahren entwickelt, um je nach der Hochgrädigkeit des Rohphosphats und der Schwefelsäure direkt Phosphorsäure mit 32 bis 38 Proz.  $P_2O_5$  zu gewinnen. Die Naßvermahlung erfolgt jetzt in starker  $H_3PO_4$ . Die folgende Batterie von *Dorr*-Rührwerken hat den Zweck, das aus der Mühle ausgetragene, bereits teilweise aus Monocalciumphosphat bestehende Gut mit der 9 bis 10fachen Menge Fertigschlamm — Suspension von Calciumsulfatsemihydrat in starker Phosphorsäure — derart durchzuarbeiten, daß sich das Rohphosphat völlig in Monocalciumphosphat umsetzen kann. Dieses wird schließlich mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Waschlösung (25 Proz.  $P_2O_5$  enthaltend) zersetzt. Die Reaktionswärme reicht zur Deckung der Strahlungsverluste aus. Das neu zur Abscheidung gelangende Calciumsulfatsemihydrat vergrößert die Krystallkörnung des Altschlammes. Die Filtration auf einem *Dorrco*-Filter (Nachwaschung mit dem ersten Filtrat eines zweiten Filters, s. unten) bereitet keine Schwierigkeiten.  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  ist in der Lösung völlig stabil und bindet nicht ab, wenn es nicht längere Zeit in Ruhe bleibt. Der  $(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O)$ -Filterkuchen wird durch Anmischen in 2 *Dorr*-Rührwerken zu gut filtrierbarem Gipschlamm umkrystallisiert, der auf einem zweiten Filter abgetrennt und mit Wasser unter Zusatz von etwas  $H_2SO_4$  ausgewaschen (s. oben) wird. Die Betriebskosten sind zwar höher als oben, man erspart jedoch die Eindampfung und erzielt gleich gute Ausbeuten.

Durch direktes Einleiten von  $NH_3$ -Gas in die beim Aufschluß gewonnene Phosphorsäure wird zunächst eine Lösung von Monoammonphosphat neben einem Niederschlag von Dicalciumphosphat, Eisen- und Aluminiumphosphat erhalten. Das Filtrat kann unter atmosphärischem Druck oder bei geringerem Vakuum eingengt und dann mit Ammoniak in Diammonphosphat übergeführt werden. Das Salz hat nach dem Auskrystallisieren, Zentrifugieren und Trocknen etwa 20 Proz. Stickstoff und 50 Proz.  $P_2O_5$ . Beim Sättigen einer bis auf einen Gehalt von etwa 40 Proz.  $P_2O_5$  vorkonzentrierten Phosphorsäure entsteht ein dicker Diammonphosphatbrei, den man nach Zumischung

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.



von fertigem Salz ohne Zentrifugieren im Trommeltrockner entwässern kann. Das getrocknete Salz passiert einen Desintegrator und wird dann abgeseibt. Das gröbere Korn

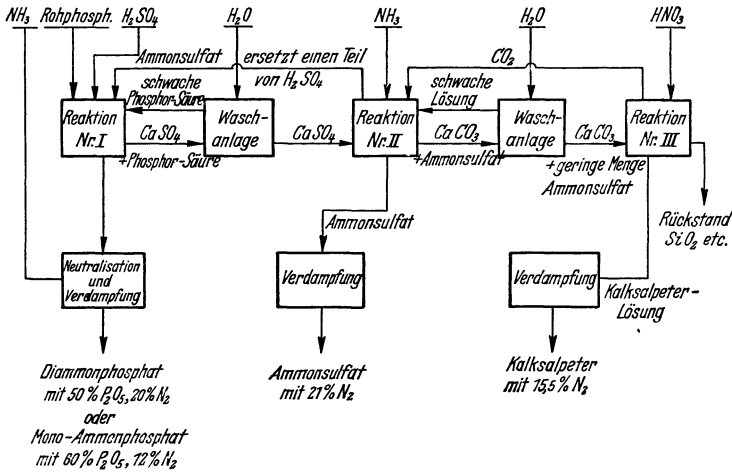


Fig. 140. Dorr-Liljenroth-Diammonphosphat-Ammonsulfat-Calciumnitrat-Verfahren (Schema).

enthält etwa 52 Proz. Gesamt- $P_2O_5$  und 21 Proz. Stickstoff. Die Verarbeitung von Phosphogips auf Ammonsulfat nach Dorr'schem Prinzip haben wir bereits oben<sup>1</sup> gewürdigt; von der Verwendung des  $CaCO_3$ -Schlammes zur Kalksalpeterfabrikation wird bei deren

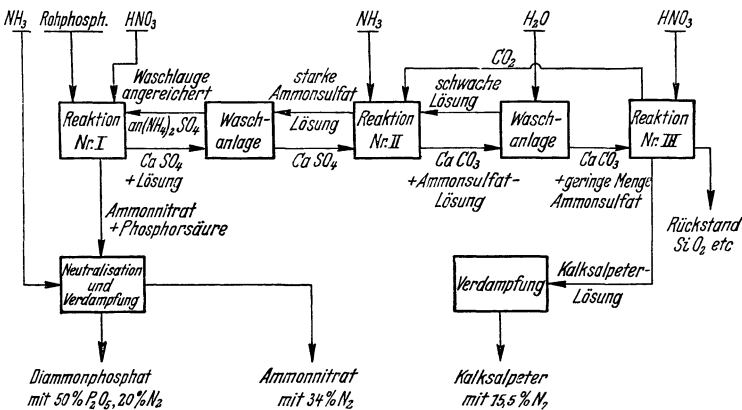


Fig. 141. Dorr-Liljenroth-Diammonphosphat-Ammonnitrat-Calciumnitrat-Verfahren (Schema).

Besprechung noch die Rede sein. Die Fig. 140 zeigt den Arbeitsgang des Dorr-Liljenroth-Diammonphosphat-Ammonsulfat-Calciumnitrat-Verfahrens im Schema.

Beim Ersatz der Schwefelsäure des Phosphataufschlusses durch Salpetersäure kann die  $Ca(NO_3)_2 \cdot H_3PO_4$ -Lösung z. B. mit Ammonsulfat gefällt werden (=  $CaSO_4$ ). Das Filtrat enthält  $NH_4NO_3$  und  $H_3PO_4$ . Durch Einleiten von  $NH_3$  bildet sich zunächst  $(NH_4)_2HPO_4$  und nach dem Einengen bei weiterer Ammoniakzufuhr Diammonphosphat,

<sup>1</sup> Vgl. Ammonsulfat.

das aus der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Mutterlauge durch Auskrystallisieren gewonnen werden kann. Die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung kann von den restlichen 2 Proz.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  durch Fällung mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (= Dicalciumphosphat) befreit und dann auf reines  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  verarbeitet werden (Fig. 141). Der  $\text{CaSO}_4$ -Niederschlag liefert mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  Ammonsulfat zurück. Es empfiehlt sich, Ammonsulfatlösung an Stelle von Waschwasser in die Gegenstromdekantation einzuführen, weil dadurch sehr hohe Konzentrationen erzielt werden. Verzichtet man auf die Trennung von Diammonphosphat und Ammonnitrat, dann erhält man durch Eindampfen Nitrophos<sup>1</sup> bzw. durch Beimischung von Chlorkalium einen NPK-Volldünger. Der Ersatz des Ammonsulfats durch Kaliumsulfat führt zu  $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen, aus denen bis zu 60 oder 70 Proz. des  $\text{KNO}_3$  durch Kühlung abgeschieden werden können. Es gelingt auf diese Weise,  $\text{KNO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Mischungen in wechselnden Verhältnissen zu erhalten (z. B. etwa 30 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$ , 15 Proz. Stickstoff, 15 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Fällt man die salpetersaure Rohphosphatlösung mit gemahlenem Kalkstein, dann resultiert ein Dicalciumphosphatniederschlag (trocken = 37 bis 39 Proz. citratlösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) neben  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

Aus schon wiederholt erörterten Gründen ist es unmöglich, eine Kalkulation zusammenzustellen, die allen Betriebsverhältnissen gerecht wird. Wir müssen uns daher auch hier mit einigen Richtzahlen begnügen. Betrachten wir den Fall des Aufschlusses von marokkanischem Rohphosphat (= 75 Proz. Tricalciumphosphat = 34,3 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit 50proz. Salpetersäure zu Nitrophos (= 20 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 28 Proz. N) und Kalksalpeter (= 15,4 Proz. N), so läßt sich für 100 kg in dieser Form ausgebrachten Stickstoffs mit einem Verbrauch von etwa 154 kg Rohphosphat, 523 kg Salpetersäure und 55 kg  $\text{NH}_3$ -Gas rechnen. Als Fällmittel der salpetersauren Rohphosphatlösung diene Ammonsulfat, das im Kreisprozeß aus dem abgeschiedenen Gips regeneriert wird, so daß auf 100 kg N nur 31,5 kg Gips (mit 95 Proz.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) neu zugeführt werden müssen. Die Produktion von 100 kg N verteilt sich auf 69,2 kg N in Form von Nitrophos und 30,8 kg N in Form von Kalksalpeter; die zu verdampfenden Wassermengen erreichen 281 + 239 kg. Die Bindungskosten betragen, bezogen auf 100 kg ausgebrachten Gesamtstickstoff, ungefähr

31,5 kg Gips à 0,65 Rpfgr. . . . .	= Rm. 0,21
27 kWh à 2 Rpfgr. . . . .	= „ 0,54
1 Lohnstunde (Rm. 1,15) . . . . .	= „ 1,15
Betriebsgehälter . . . . .	= „ 0,38
Schmieröl, Putzwolle, Wasser usw. . . . .	= „ 0,30
Reparaturmaterialien und Reserveteile . . . . .	= „ 1,15
Reparaturlöhne (0,28 Stunden à Rm. 1,37) . . . . .	= „ 0,39
0,9 t Dampf à Rm. 3,50 . . . . .	= „ 3,15
1,92 kg Verlust an $(\text{NO}_3)$ -Stickstoff [1 kg = Rm. 0,41] . . . . .	= „ 0,79
1,35 kg Verlust an $(\text{NH}_3)$ -Stickstoff [1 kg = Rm. 0,15] . . . . .	= „ 0,20
25 Proz. der vorstehenden Betriebselbstkosten zuzüglich der Rohstoffwerte <sup>2</sup> für Generalia, Soziallasten und Steuern . . . . .	= „ 9,54
15 Proz. p. a. für Verzinsung und Abschreibungen . . . . .	= „ 8,25
	<u>Rm. 26,05</u>
Wertsteigerung für die anteilige $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge <sup>3</sup> . . . . .	= „ 11,45
Reine Bindungskosten für 100 kg N in den Endprodukten =	Rm. 14,60.

<sup>1</sup> Mit z. B. 20 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 11 Proz. Nitrat- und 17 Proz. Ammoniakstickstoff.

<sup>2</sup> Für 1 t 50proz. Salpetersäure sind Rm. 32,08 Selbstkosten (s. oben), für 1 t Marokkophosphat frei Fabriksapparatur Rm. 38,— und für 1 t  $\text{NH}_3$  Rm. 150,— (s. oben) angenommen worden.

<sup>3</sup> 1 kg wasserlösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu Rm. 0,35 bewertet.

Je kg N betragen die reinen Bindungskosten (ohne die Kosten für Rohphosphat, Salpetersäure und Ammoniak) demnach rd. 14,6 Rpfg., d. h. sie liegen praktisch nur wenig höher als bei der Gipsverarbeitung auf Ammonsulfat, für die wir unter Annahme des Verkaufs der  $\text{CaCO}_3$ -Schlämme als Düngekalk ungefähr 10 bis 12 Rpfg. ermittelt hatten. — Nach einer Notiz in Chem.-Ztg. 1929, S. 796, rechnet das *Dorr-Liljenroth*-Verfahren mit 5,5 bis 11 Rpfg. Bindungskosten je kg N.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das aus Ammoniak und  $\text{CO}_2$  leicht herzustellende, ballastfreie Ammoncarbonat oder Ammonbicarbonat als Düngemittel einzuführen. Die Schwierigkeit, unbedingt lagerfeste Produkte zu erhalten, und der nicht voll befriedigende Ausgang zahlreicher praktischer Düngerversuche erwiesen sich jedoch bisher als starke Hemmnisse<sup>1</sup>. Die käuflichen Präparate älterer Herstellung<sup>2</sup> (Hirschhornsalz) entsprechen meist den Formen  $[\text{2}(\text{NH}_4)_2\text{HCO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)]$  oder  $[(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)]$ ; sie enthalten 28,81 Proz.  $\text{NH}_3$ , 55,96 Proz.  $\text{CO}_2$  sowie 15,25 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. 32,48 Proz.  $\text{NH}_3$ , 56,05 Proz.  $\text{CO}_2$  sowie 11,47 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  und bestehen aus Gemischen von Ammonbicarbonat mit Ammoncarbamat. In den letzten Jahren gewinnt man vornehmlich Ammonbicarbonat (17,7 Proz. N oder 21,5 Proz.  $\text{NH}_3$ ). *Gluid* schildert in den Berichten der *Gesellschaft für Kohlentechnik*<sup>3</sup> 1922, S. 127 ff.<sup>4</sup>, die *Still*-Anlage der *Zeche Holland* in Gelsenkirchen-Wattenscheid. Diese besteht aus einem einfachen, geschlossenen Kohlensäuresättiger mit Kühlmantel und Rührer, der bei richtiger Temperaturregulierung körnig-kristallinische Ware ohne Krustenbildung liefert. Zur Füllung (zur Hälfte) dient Ammoniakwasser mit etwa 20 Proz.  $\text{NH}_3$ ; nach etwa 10 bis 12 Stunden ist die Bicarbonatbildung — die Kohlensäure entstammte der Gaswasserabtrennung — beendet. Der Kesselinhalt wird abgezogen. Das feste  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  wird in einer Zentrifuge abgeschleudert, die Restlauge (=  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Ammoniaks) kehrt in den Betrieb zurück. Eine Wiedergabe der *Gluid*schen Kalkulationen hat keinen Zweck, da es sich um Papiermarkbeträge der Inflationszeit handelt. Bezogen auf eine Tageserzeugung von 2 t Kokereiammoniak gelangt man, wenn man die Unkosten der  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Herstellung gleich 1 setzt, zu folgenden Verhältniszahlen:

Unkosten der Bindung von 2 t $\text{NH}_3 = 1,647$ t N	als $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	= 1
	als $\text{NH}_4\text{Cl}$ (Am.-Soda-Verf.)	= 2,04
	als $\text{NH}_4\text{NO}_3$	= 2,33
	als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
	beim direkten Verfahren	= 1,68
	„ halbdirekten „	= 1,77
	„ indirekten „	= 2,04

Trotzdem, trotz an sich günstiger Düngungsergebnisse<sup>5</sup> und trotz Einführung einer wirksamen Nachreinigung<sup>6</sup>, hat sich das Ammonbicarbonatverfahren auch in der Kokerei nicht allgemein durchsetzen können (s. oben). Die Bindungskosten für synthetisches Ammoniak lassen sich auf Grund späterer Angaben von *Gluid* und *Löymann*<sup>7</sup> zu etwa 10,3 Rpfg. je kg  $\text{NH}_3$  bzw. 12,5 Rpfg. je kg N schätzen (15 Proz. p. a. für Verzinsung und Abschreibung, 1 kWh = 2 Rpfg., 1 t Dampf = Rm. 3,50, 1 kg  $\text{NH}_3$  = 15 Rpfg., 25 Proz. der reinen Betriebskosten einschließlich Ammoniakwert für Generalia, Soziallasten und Steuern). Es ist dabei angenommen worden, daß die Kohlensäure kostenlos zur Verfügung steht, daß für die Fabrikation von 1 t Ammonbicarbonat mit 17,7 Proz. N

<sup>1</sup> *Weitzel* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. IV (1929), S. 69.

<sup>2</sup> *Bertelsmann* u. *Schuster* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. I (1928), S. 427/29.

<sup>3</sup> Vgl. deren DRP. 474082, 502675.

<sup>4</sup> Vgl. ferner Chem.-Ztg. 46, 693, 715.

<sup>5</sup> *Gluid*, Ber. Ges. f. Kohlentechnik (1924), S. 320.

<sup>6</sup> *Gluid* u. *Riese*, Ges. f. Kohlentechnik II, S. 259.

<sup>7</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, S. 101 ff. u. bes. S. 126—127; vgl. auch Ammonchlorid.

rd. 5,16 Lohnstunden à Rm. 1,20, 54 kWh, 16 cbm Kühlwasser sowie 0,35 t Dampf zu veranschlagen sind, und daß die Betriebsverluste 2 Proz. ausmachen. Das Salz wird in diesem Falle ohne jede Nachreinigung direkt in reiner Form erhalten.

Die neuesten Arbeiten der IG beziehen sich vornehmlich auf Carbamate. Ammoniumcarbamat —  $\text{NH}_2 \cdot \text{COONH}_4$  — entsteht z. B. in glatter Reaktion bei guter Ausbeute aus  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und flüssigem  $\text{NH}_3$  (E. P. 336206; DRP. 537449; F. P. 703091; s. a. F. P. 713768). Durch Erhitzen mit gepulvertem CaO auf 60 bis  $80^\circ$  geht es z. B. in Calciumcarbamat über (E. P. 336749), das sich auch bildet, wenn  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in die methylalkoholische Lösung von  $\text{CaCl}_2$  eingeleitet werden (F. P. 686649). Das  $(\text{NH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$  gibt z. B. bei thermischer Behandlung in einer Ammoniakatmosphäre Calciumcyanamid<sup>1</sup>, während 1 Tl. Ammoniumcarbamat und 9 Tl. flüssiges Ammoniak bei etwa  $150^\circ$  (1 Stunde) Harnstoff liefern (F. P. 687188; E. P. 334564). Ein aus Kaliumcarbamat gewonnener Dünger ist im E. P. 329883 beschrieben.

Die Harnstofffabrikation wird weiter unten noch ausführlicher besprochen werden. Der Verwendung von Ammoniakwasser zum Herauswaschen von  $\text{CO}_2$  aus den Rohgasen der Ammoniaksynthese (Abschnitt III 2) war schon gedacht worden; auch von der Rolle des  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  bei der Salmiakherstellung nach dem Ammoniaksoverfahren und von der des  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bei der Verarbeitung von Gips auf Ammonsulfat ist bereits die Rede gewesen. Die interessanten E. P. 300629, F. P. 661537 und Zusatz 38198, die von der *Wintershall AG.*<sup>2</sup> (*Kali-Industrie AG.*), *Thorssell* und *Kristensson* angemeldet wurden, betreffen die doppelte Umsetzung von Ammoniumcarbamat mit Chlorkalium in flüssigem Ammoniak zu Ammonchlorid (s. oben) und Kaliumcarbamat; nach A. P. 1794259 von *Thorssell* und *Kristensson* werden sylvinitische Kalisalze in gleicher Weise behandelt. Das Kaliumcarbamat wird durch Erhitzen mit wenig Wasser in Ammoniak,  $\text{CO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  zerlegt (vgl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Alkalinitrate).

Die Herstellung (Verwendung) von Ammoncarbonat bzw. Ammoncarbamat bildet des weiteren den Gegenstand folgender Patente (*Kali-Chemie AG.*, *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.*, *IG, Bamaq-Mequin AG.* usw.):

DRP. (336612), 382042, 383433, 414796, 425335, 440324, 469840, 488757, 510711, 517758, 521543, 537610; F. P. 527733, 542287, 563101, 578333, 618474, 623908, 632664, 651899, 670364, 682702, 686649, 707513, 715290; E. P. 159411, 262408, 271852, 284574, 319441, 329737, 336206, 336749, 360613; Aust. P. 2819/1926; Russ. P. 6308, 7901, 23381; Kan. P. 271935.

Ammonbicarbonat und solches enthaltende Mischdünger (z. B. unter Zusatz von Superphosphat, Ammonsulfat usw.) betreffen:

IG [*BASF*], DRP. 301674, 310055—56, 332114, 333671, 336100, 351130, 442176, 485054; F. P. 597750; E. P. 244645; A. P. 1766705.

*Verschiedene Patentnehmer*, DRP. 289300, 313827, 362378, 404908, (425335), 528240; E. P. 306947, 307039, 361267 (*Mentzel*); F. P. 692266, 700426, 716601 (*Mentzel*).

Das *Stickstoff-Syndikat* verkauft Hirschhornsalz unter der Sonderbezeichnung „A-B-C-Trieb“. Aus der Fülle sonstiger Veröffentlichungen über die Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , über Carbamate, über die Umsetzungen von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  im Ammoniak-Soda-Prozeß, über Ammoncarbonatdoppelsalze und über die verschiedensten Verwendungszwecke für Ammoncarbonate seien wenigstens zitiert:

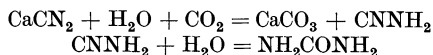
Mh. Chem. **37**, 425; J. Gasbeleuchtg. **63**, 705; Z. Elektrochem. **27**, 177, 324; **35**, 332, 716; **36**, 645; **38**, 9; Z. anorg. allg. Chem. **120**, 85; **121**, 110; **122**, 132; C. R. Acad. Sci., Paris **175**, 472; **176**, 581; **191**, 1339; J. Amer. chem. Soc. **47**, 1485; **48**, 87, 96; Z. Ver. Gas- u. Wasserfachm. Österr. **65**, 93; Gas- u. Wasserfach **68**, 651; Ann. Chim. [10] **5**, 37; J. chem. Ind. (russ.) **2**, 1065; **7**, 319; Ind. Engin. Chem. **19**, 205; **23**, 658; Ukrain. chem. J. (kleinruss.) **3**, Techn. Teil, 1, 39, 141; Z. angew. Chem. **42**, 279; **43**, 425; J. angew. Chem. (russ.) **3**, 165; J. chem. Soc., Lond. 1931, S. 410.

<sup>1</sup> Vgl. Abschnitt III 4 und F. P. 686935, 699079; E. P. 328743, 332584, 360621.

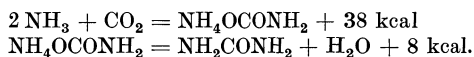
<sup>2</sup> Vgl. *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 62, 64.

Mitteilungen über die Düngewirksamkeit von Ammoniumcarbonaten finden sich u. a. in Mitt. Ver. Moorkult. **49**, 227ff.; Z. Pflanzenernähr. Düngung **2** (B), 98; Landw. Vers.-Stat. **100**, 37, und in J. Min. Agr., Lond. **28**, 398.

Die Gewinnung von Harnstoff<sup>1</sup> kann technisch entweder in der Weise erfolgen<sup>2</sup>, daß man aus Kalkstickstoff zunächst Cyanamid freimacht und an dieses Wasser anlagert:



oder dadurch, daß man  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  zu Ammoncarbamat vereinigt und aus diesem Wasser abspaltet:



Wir verweisen zunächst und unter Bezugnahme auf den Abschnitt III 4 auf folgende allgemeinere Veröffentlichungen<sup>3</sup> über den Reaktionsmechanismus, die Eigenschaften und die Fabrikationstechnik:

J. chem. Soc., Lond. **117**, 1078, 1356; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 73, 495, 603, 672; **40**, 65; C. R. Acad. Sci., Paris **170**, 462; **171**, 1003, 1747; **174**, 455; **175**, 279; Chim. et Ind. **7**, 1057; Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 307, 394; Ann. Chim. [9] **17**, 257; Ind. Engin. Chem. **14**, 611; **22**, 289, 1084; **23**, 1280; J. Amer. chem. Soc. **45**, 824; **47**, 2170; Gazz. chim. ital. **53**, 345; **57**, 802; **59**, 507; Rev. Prod. Chim. **26**, 613; **30**, 843; **34**, 650; Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **11**, 68; Helv. chim. Acta **8**, 301; Metallbörse **15**, 1716; Chem. metallurg. Engin. **32**, 791; Fermentforschg. **9**, 89; Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 217; Z. Elektrochem. **36**, 799; **37**, 805; Chem. News **141**, 104; Trans. Roy. Soc. Canada [3] **24**, Sect. III, 153ff.

Von den Düngewirkungen des Harnstoffes soll hier nicht die Rede sein. Es mag in dieser Beziehung genügen, kurz an die Ausführungen von *Bueb* und *Warmbold* im Enquete-Bericht „Die deutsche chemische Industrie“<sup>4</sup> anzuknüpfen. Die genannten Autoren betonen, daß die praktische Landwirtschaft den Harnstoff als Dünger abgelehnt hat, weil seine Wirkungsweise sehr verschieden ist. In Böden von hoher Kultur wirkt er sehr gut, in solchen von schlechter Kultur ist er dagegen weniger brauchbar; auf Wiesen erweist er sich als erfolgreich, während er für eine Reihe anderer Früchte keinen Fortschritt gegenüber den sonstigen Düngern bedeutet. In Anbetracht der erheblichen Investitionen bedeutete das zunächst einen großen Mißerfolg. Ein Ausgleich wurde dadurch geschaffen, daß sich der Harnstoff in außerdeutschen Gebieten — namentlich in USA und Neuseeland — weit besser durchsetzen konnte, und daß es gelang, harnstoffhaltige Misch- bzw. Voll-dünger für Sonderzwecke einzuführen. Bekannt sind in dieser Beziehung *Calurea IG* oder Harnstoffkalksalpeter (s. unten) mit ungefähr 34,3 Proz. N

<sup>1</sup> Vgl. die entsprechenden Abschnitte in *Ullmanns* Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. V (1930), und in *Blücher-Lange*, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 14. Aufl., Berlin u. Leipzig 1931; s. auch *Mittasch*, Chem.-Ztg. 1931, S. 954.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II, Berlin 1931, S. 557ff.

<sup>3</sup> *A. Cochet*, La fabrication et l'analyse des nouveaux engrais uréiques, Paris 1929.

<sup>4</sup> Berlin 1930, S. 162—163.

(etwa  $\frac{4}{5}$  als Amid- bzw.  $\frac{1}{5}$  als Nitratstickstoff neben Spuren von  $\text{NH}_3$ -Stickstoff) und 13,5 Proz. Kalk sowie Harnstoff-Kali-Phosphor *BASF*<sup>1</sup> mit etwa 28 Proz. N (Harnstoff-, Ammoniak- und Salpeterstickstoff), 14 Proz.  $\text{K}_2\text{O}$  (Kalisalpeter) und 14 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Diammonphosphat). Über die Explosivität von geöltem und ungeöltem Harnstoffkalksalpeter wird unter Kalksalpeter berichtet.

Nachdem auf die verschiedenen Reaktionen des Kalkstickstoffs im Abschnitt III 4 bereits eingegangen ist, mag es genügen, zu wiederholen, daß das gebräuchliche Verfahren der Harnstoffherstellung aus Kalkstickstoff, soweit es überhaupt noch in außerdeutschen Ländern in kleinem Umfang ausgeübt wird, in seiner ersten Phase durch Ausfällen von  $\text{CaCO}_3$  (bzw. einem anderen unlöslichen Ca-Salz) aus der wässrigen Kalkstickstoffmaische gekennzeichnet ist. Die Alkalität des Bades ist dabei so niedrig wie möglich zu halten, um die Bildung von Dicyandiamid zu verhüten. Das Filtrat enthält nur Cyanamid, das beim schwachen Ansäuern und Erwärmen (etwa  $50^\circ$ ) unter Wasseranlagerung, die noch durch Katalysatoren (Mangansuperoxyhydrate, Zinnsäure, Chromhydroxyd usw.) gefördert werden kann, glatt in Harnstoff übergeht<sup>2</sup>. In Kombination mit dem Rohphosphataufschluß gewinnt die *Soc. des Produits Azotés* in ähnlicher Weise Phosphazote<sup>3</sup> mit 11 Proz.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 11 Proz. N.

Technisch bedeutend wichtiger ist die Umwandlung von aus Ammoniak und  $\text{CO}_2$  gewonnenem Ammoncarbamat in Harnstoff<sup>4</sup> durch Erhitzen auf 140 bis  $150^\circ$  unter 100 bis 120 at Druck (*Basaroff*, J. prakt. Chem. 1 [1870], 283), wobei nach der Gleichung



über 40 Proz. Harnstoff gebildet werden. Auf Anregung von *Bosch*<sup>5</sup> hat sich die *BASF* bereits kurz vor dem Weltkriege für die fabrikatorische Herstellung von Harnstoff auf dieser Grundlage interessiert; die Verwirklichung der Synthese im laufenden Betrieb glückte jedoch erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten<sup>6</sup>, an der vornehmlich *Meiser* Anteil hat. Die Patente der *BASF* bzw. der *IG* (mit *Bosch*, *Meiser*, *Gaus*, *Eberhardt*, *Baader*, *Bub*, *Griessbach*, *Schmihing*, *Klemenc*, *Schoeller*, *v. Knilling*) kennzeichnen deutlich den Entwicklungsgang; wir nennen insbesondere: DRP. 294793, 301279, 332679/80, 350051, 372262, 390848, 422525, 434401, 448200, 455587, 511465, 530499, 537765 (*Klemenc*, *Schoeller*), 541228, 543108; E. P. 145060, 245687, 249041, 266378, 321566, 327026, 334564, 337394, 359962; A. P. 1429483, 1453069, 1659190, 1808465; F. P. 538804, 605006, 606290, 628378, 675439,

<sup>1</sup> Besonders für Blumen, Gemüse, alle Gartenfrüchte und Rasenflächen; auch Ha-Ka-Pho(s) abgekürzt.

<sup>2</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 557/58; vgl. insbesondere DRP. 254474, 256524, 267207, 299132, 301262/63, 302495, 304184, 343248, 354949, 426671; F. P. 586025.

<sup>3</sup> *Chim. et Ind.* 6, 430; *Waeser*, Stickstoffindustrie, Dresden-Leipzig 1924, S. 51; *Berr*, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1686.

<sup>4</sup> *Neumann* u. *Sonntag*, Z. Elektrochem. 1931, S. 805ff.

<sup>5</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 558ff.

<sup>6</sup> *Bosch*, Z. Elektrochem. 24 (1918), 368.

678472, 687188, 690090 (Zusatz 39252), 691069, 691245, 713768; Oe. P. 124520 (*Klemenc, Schoeller*). Als Ausgangsstoffe dienen bei der *IG* die  $\text{CO}_2$ -Gase, die bei der Stickstoff-Wasserstoff-Herstellung aus Wassergas-Generatorgas-Gemischen anfallen, und synthetisches  $\text{NH}_3$ . Die Ableitung der großen Mengen Reaktionswärme erwies sich als nicht einfach. An Stelle der zunächst benutzten trocknen Gase arbeitete man später mit feuchten Gasen. Die Harnstoffausbeute je Volumeneinheit der Ausgangsgase sinkt zwar unter diesen Verhältnissen, aber die Umsetzungsgeschwindigkeit steigt. Außerdem bildet sich ein Gemisch aus Carbamat und Carbonat, dessen Schmelzpunkt erheblich unter dem des reinen Carbamats liegt, so daß die kontinuierliche Arbeitsführung beträchtlich erleichtert wird. Das Reaktionsgemisch besteht aus 2 Tl.  $\text{NH}_3$  und 1 Tl.  $\text{CO}_2$ ; man komprimiert die Gase auf etwa 110 at und leitet sie über Verflüssiger und Schmelzkühler ohne weitere Energiezufuhr in hintereinandergeschaltete Autoklaven (150 bis 160°). Die Druckrohre und -apparate sind korrosionsbeständig ausgekleidet (z. B. mit Blei). Die drucktragende Außenwand trägt kleine Öffnungen, durch die die Gase bei etwaigen Undichtigkeiten des Bleifutters zischend aus den Innenräumen entweichen. Auf diese Weise und durch den Geruch verraten sich schadhafte Stellen frühzeitig und ehe sie größeren Umfang angenommen haben. Das etwa 35 Proz.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  enthaltende Reaktionsgemisch wird auf annähernd atmosphärischen Druck entspannt und in Destillationskolonnen bei etwa 70° von nicht umgesetztem, leicht flüchtigem Carbamat befreit. Dieses zerfällt dabei in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ , die beide über einen Kühler und einen Umwälzkompressor in den Kreislauf zurückkehren. Der Harnstoff verläßt die Kolonne in Form seiner wässrigen Lösung<sup>1</sup>, die zunächst eingengt und dann von Verunreinigungen (insbesondere Eisensalzen) durch Oxydation mit Luft, Sauerstoff oder Braunstein bei Gegenwart geringer Mengen  $\text{NH}_3$  in Rieseltürmen mit *Raschig*-Ring-Füllung gereinigt wird. Die weitere Konzentrierung geschieht in Einkörperapparaten; die Lösung wird aus Düsen in von Heißluft durchströmte Kästen eingespritzt. Die grobkörnigen (0,2 bis 3 mm), rein weißen Krystallaggregate werden in Trommeln nachgetrocknet. Der so gewonnene Harnstoff — Harnstoff *BASF* mit ungefähr 46 Proz. N — ist weit streufähiger als der in Form langer Nadeln aus Lösungen langsam auskrystallisierte.

Die zahlreichen weiteren Patente der *BASF* bzw. *IG* (mit *Wild, Eyer, Griessbach, Eissner, Ripke, Schwarz, Kreyssner, Mengdehl*: DRP. 295548, 299855, 308659, 332117, 339567, 388469, 423958, 431585, 431766, 452908, 487311, 503209, 530500, 530795, 539807; A. P. 1369383, 1429483, 1579989, 1699254; E. P. 236494, 246377, 249041, 255726, 292098, 300329, 338644; F. P. 597728, 605006, 672831, 688857, 706925) betreffen aus Superphosphat, Kalksalpeter<sup>2</sup>, Gips, Kalk od. dgl. und Harnstoff bestehende Düngemittel. Das DRP. 431585 schlägt die schwer löslichen Kondensationsprodukte von Harnstoff mit Formaldehyden (z. B. nach DRP. 97164 und sehr zahlreichen

<sup>1</sup> Auf 1 Mol  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  wird 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet.

<sup>2</sup> Ein Doppelsalz Harnstoff-Kalksalpeter hat z. B. die Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; *Howells*, J. chem. Soc. Lond. 1931, S. 3208.

weiteren Patenten, s. auch unten) als Bestandteil langsam wirkender Dünger vor. Nach Oe. P. 125 175 dient Thioharnstoff als Bodendesinfiziens. Im E. P. 354 307 beschreibt die *ICI (Hall)* Harnstoff-Phosphat-Gips-Schmelzen und ähnliche Gemische.

Interessante Veröffentlichungen rühren von *Krase, Gaddy* und *Clark* her<sup>1</sup>. Die Genannten bringen flüssiges Ammoniak und flüssiges Kohlendioxyd bei etwa 110 at und 168° zur Vereinigung (Umsatz 35 bis 40 Proz.). Hochsilicierte Chromnickelstahle sind für Zwecke der Harnstoffsynthese am korrosionsfestesten.

Aus der Patentliteratur seien des ferneren zitiert:

- A. Harnstoffgewinnung, DRP. 299 133, 449 051, 479 832, 523 116; A. P. 1 429 953, 1 558 185, 1 670 341, 1 730 208, 1 782 723; F. P. 532 641, 554 520, 599 404, 678 693; E. P. 177 056, 241 123, 314 443, 335 421; Can. P. 259 273; Schwz. P. 118 716; Russ. P. 9149, 21 184.
- B. Harnstoffmischdünger, DRP. 308 441, 396 215, 503 999, 530 052; F. P. 577 131; A. P. 1 440 056.
- C. Thioharnstoff, E. P. 164 326, 307 906; A. P. 1 724 580; DRP. 535 955, 543 555.
- D. Verwendung von Harnstoff<sup>1</sup> und Thioharnstoff<sup>3</sup> (auszugsweise), DRP. 347 359, 349 724, 352 191—92, 392 183, 409 847, 528 582, 531 560, 535 438, 535 852, 537 611, 540 071; E. P. 151 016, 157 416, 171 094, 181 014, (201 570), 201 855, 201 912; F. P. 533 198, 562 320, 568 985, 609 108—09, 627 303, 697 874; A. P. 1 355 834, 1 364 305—08, 1 364 858—59, 1 394 654, 1 406 719; Oe. P. 81 296; Schwz. P. 92 984, 104 339, 114 289, 114 705; Kan. P. 228 001, 254 674; Holl. P. 9542 — Z. Spiritusind. **44**, 387; Landw. Jb. **57**, 141; Landw. Ztg. **71**, 313, 325; Landw. Vers.-Stat. **99**, 359; Z. angew. Chem. **36**, 45; Biochem. Z. **133**, 137; **138**, 461; **160**, 333; Rev. Prod. Chim. **29**, 115; J. Soc. chem. Ind. **44**, 1137; Ind. Chemist chem. Manuf. **3**, 34.

Kalksalpeterdünger sind von der *Norsk Hydro*<sup>4</sup> schon 1905 in die Praxis eingeführt worden. *O. N. Will*<sup>5</sup> gibt im November 1905 folgende Schilderung der ersten Notoddener Anlage: „Die gewonnene verdünnte Salpetersäure wird mit Kalkstein neutralisiert. Die so erhaltene Calciumnitratlauge wird mit derjenigen vereinigt, welche aus den Kalktürmen (der Nachabsorption) stammt, und eingedampft. Man erzielt Calciumnitrat in geschmolzenem Zustande, welches in eiserne Trommeln abgelassen wird und in denselben erstarrt. Die geschilderte Anlage arbeitet befriedigend; ihre Produktion dürfte auf täglich über 1500 kg wasserfreie Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, oder eine entsprechende Menge irgendwelcher Nitrate, zur Zeit Calciumnitrat, veranschlagt werden können.“ Die Norgesalpeterproduktion (1904/05: 410 t) hat sich rasch entwickelt. Sie hat 1913<sup>6</sup> bereits 73 214 t und in den jeweils

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. **22** (1930), 289, 1084 (*Clark-Gaddy*); s. auch *Thompson, Krase* u. *Clark*, ebenda **22**, 735.

<sup>2</sup> Z. B. für CH<sub>2</sub>O-Kondensation, Kunstharze, Hefenähr- und Futtermittel, Kunstseide-fällbäder, Hyperol usw.

<sup>3</sup> Z. B. als Flotationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger, zur Bodenbehandlung usw.

<sup>4</sup> Vgl. Abschnitt III 6 b.

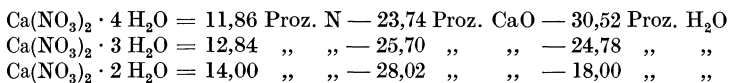
<sup>5</sup> Chem. Ind. 1905, S. 706.

<sup>6</sup> Jb. Landw. Internat.-Inst. Rom 1930, S. 571; *Sebelien* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 501; *Annuaire Lambert* und Abschnitt II 4.



mit dem 30. Juni endigenden Wirtschaftsjahren 1912/13, 1919/20, 1925/26, 1926/27, 1927/28 und 1928/29 rd. 77 500, 147 500, 180 000, 160 000, 173 000 bzw. 148 200 t betragen. In dieser letzteren Menge sind erstmalig 6500 t Calciumnitrat mit 15,5 Proz. N (neben 141 700 t Norgespeter mit 13 Proz. N) enthalten<sup>1</sup>. Die norwegischen Ausfuhrziffern<sup>2</sup> der Jahre 1929/31 — 1929: 207 548 t, 1930: 366 639 t, 1931: 291 703 t — widerspiegeln deutlich die seitherige Entwicklung (Produktion 1929/30 nach *Annuaire Lambert* [1931] rd. 274 000 t bzw. 1930 rd. 152 000 t).

Wasserfreies<sup>3</sup>  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  schmilzt bei 561°. Das Salz ist in den drei Hydratstufen



bekannt. Es zeichnet sich durch ungewöhnliche Löslichkeit aus. 100 ccm Lösung enthalten bei 0° 71 g und bei 20° 88 g Calciumnitrat. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung — bei 15° 7,16, bei 20° 9,73, bei 25° 12 und bei 30° 14,90 mm Q.-S. — ist sehr niedrig. Da das Salz bzw. seine wässrige Lösung so lange Wasserdampf aus der Umgebung aufnimmt, bis die Lösung den gleichen Dampfdruck hat, wie er in der Außenluft herrscht, wird seine große Hygroskopität erklärlich. In der Beseitigung der damit verknüpften Übelstände liegen eigentlich die Hauptschwierigkeiten der an sich einfachen Fabrikation.

Die *Norsk Hydro* hat bis in die letzte Zeit hinein so gearbeitet, wie es oben geschildert ist. Sie läßt die etwa 30proz. Turmsalpetersäure auf Kalkstein<sup>4</sup> wirken und engt die neutralisierte Lösung so weit ein, daß das zunächst auskrystallisierende Salz in seinem Krystallwasser schmilzt. Die Schmelzlösung (Sp. 145°) erstarrt auf Trommeln, von denen sie abgeschabt wird, um nach dem Absieben die übliche Handelsware darzustellen, die Teilchen unter 0,25 mm Körnung kaum enthält. Die Verpackung erfolgt nicht mehr in Holzfässern, sondern in imprägnierten 100-kg-Jutesäcken, die mit Kraftcellulose gefüttert sind. Aus den von *Aubert* gemachten Mitteilungen<sup>5</sup> ist zu ersehen, daß sich die *Norsk Hydro* ganz neuerdings auch des Spritzverfahrens bedient, um direkt gekörnte Ware (Durchm. 1,5 mm) zu erzielen. Die filtrierte (Graphitreste), konzentrierte Lösung wird zu diesem Zwecke in Kammern von etwa 24,5 m Höhe und 20 m Durchmesser eingedüst. Der Norgespeter ist nicht, wie sich oft in der Literatur findet, ein basisches Salz, sondern entspricht in seiner Zusammensetzung bei einem mittleren Stickstoffgehalt von etwa 13 Proz. annähernd der Formel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . *Platou*<sup>6</sup> hat folgende Gesamtanalyse veröffentlicht: 76,15 Proz.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

<sup>1</sup> Ausfuhr 122 500 t, Eigenverbrauch 25 000 t.

<sup>2</sup> Chem. Ind. 1931, S. 261—262.

<sup>3</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 510—515.

<sup>4</sup> Ohne Nutzbarmachung der  $\text{CO}_2$ .

<sup>5</sup> Vortrag Oslo 30. April 1929; zitiert nach Chem. metallurg. Engin. 1929, S. 481 ff.

<sup>6</sup> Chim. et Ind. 3, 310.

[= 13 Proz. N] — 0,05 Proz.  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  — 0,15 Proz.  $\text{CaO}$  — 0,30 Proz.  $\text{MgO}$  — 0,55 Proz.  $\text{CaCO}_3$  — 0,35 Proz.  $\text{MgCO}_3$  — 0,10 Proz.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,40 Proz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,50 Proz. unlösl.  $\text{SiO}_2$  — 21,45 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ , die mit der von *Busvold*<sup>1</sup> früher angegebenen übereinstimmt. Ein Gesamtüberblick über das Patentschrifttum findet sich in der 1. Auflage vorliegenden Werkes, S. 461 ff.; die neueren Patente der *Norsk Hydro* (*Halvorsen, Ravner*) betreffen in erster Linie das Körnen des Calciumnitrats und ferner Maßnahmen, um seine übergroße Hygroskopität herabzusetzen (N. P. 43347, 43535, 44289, 44668; DRP. 448256; E. P. 264480, 296121; Can. P. 275499, 277046).

*Sebelien*<sup>2</sup> charakterisiert kurz die wesentlichsten Vorschläge, die im Laufe der Jahre gemacht wurden, um die Eigenschaften der Calciumnitratdünger zu verbessern; er nennt den schlecht streubaren basischen Kalksalpeter mit überschüssigem  $\text{CaO}$  nach N. P. 13770, den kaum im Großhandel gewesenen, nitrihaltigen *Schloesing*-Salpeter von *Halvorsen* und *Schloesing*<sup>3</sup> nach N. P. 19145 bzw. 18875, der direkt aus Kalk und nitrosen Gasen erzielt werden soll (14 Proz. N, 8 bis 10 Proz. freien Kalk), sowie das *Collettsche* Sulfatnitrat nach N. P. 16206, das aus äquivalenten Mengen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  besteht, jedoch keinen Eingang in die Praxis fand.

Als Zusätze sind weiterhin Gips (E. P. 203551), Kalisalze, Kieselgur, Alkalicarbonat (E. P. 180180), Alkaliphosphate (DRP. 392952), Alkalisulfate (DRP. 203085, 397937) oder saure (F. P. 682518, Zusatz 38381) bzw. sonstige Phosphate (DRP. 539884 der *IG*) oft in solchen Mengen empfohlen worden, daß man besser von Mischdüngern<sup>4</sup> reden sollte. Von bleibendem und durchschlagendem Erfolg war keines dieser Mittel<sup>5</sup>. Man ist infolgedessen endgültig dazu übergegangen (s. oben), den Kalksalpeter in imprägnierten Säcken zu verpacken. Er zerfließt oder backt dann nicht und kann sogar in die Tropen verschickt werden. Nach F. P. 708560 nimmt Calciumnitrat gleich anderen Calciumsalzen bis zu 15 Proz. Ammoniak auf und bildet damit nichthygroskopische Produkte.

Die Arbeiten der *IG* (*Eyer, Griessbach, Blumrich, Osswald, Geisler*: u. a. DRP. 429478, 443568, 490079; E. P. 242990, 249370, 254939; A. P. 1564410, 1700116; F. P. 599487, 604116, 636331, 670745, 700605; N. P. 43019; Schwed. P. 62976; Schwz. P. 119726; Kan. P. 273331) bzw. ihrer Rechtsvorgängerinnen hat *Rötger*<sup>6</sup> im Zusammenhang geschildert. Es können ver-

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1914, S. 799.

<sup>2</sup> In *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre Bd. II (1931), S. 497 ff.

<sup>3</sup> S. ferner F. P. 373718, 609264, 649489, 663457 und Zusätze 31253, 31301, 32190; vgl. auch *Bassereau*, Referate Z. angew. Chem. 1931, S. 949, Chem.-Ztg. 1932, S. 57; nach J. Four electr. et Ind. electrochim. 40, 438, leitet man in La Roche de Rame (Abschnitt II 5) das Abgas der elektrischen Öfen mit 2 bis 3 Proz.  $\text{NO}$  bei 275° über gelöschten Kalk, um Kalksalpeter mit 13 bis 14 Proz. Nitrat-Stickstoff zu erzielen; vgl. auch F. P. 715348, 715357 der *Soc. l'Azote Française*.

<sup>4</sup> Betr. solcher vgl. A. P. 1497600, 1504986 (1509935) und oben Harnstoff-Kalksalpeter bzw. Calurea *IG*.

<sup>5</sup> *Rötger* in *Honcamp's* Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II (1931), S. 511.

<sup>6</sup> A. a. O. S. 510 ff.

schiedene Wege eingeschlagen werden, indem man nämlich entweder nitrose Gase auf festen Kalk zur Einwirkung bringt<sup>1</sup>, oder indem man diese Gase mit suspendiertem Kalk usw., reagieren läßt, oder indem man von fertiger Salpetersäure ausgeht. Die mit nitrosen Gasen und Kalkmilch od. dgl. arbeitenden Methoden haben manche Nachteile; es kommt leicht zu Verstopfungen, und es entsteht meist nitrithaltiges Nitrat von pflanzenphysiologisch ungünstiger Wirkung (DRP. 233967, 238369; Schwz. P. 80964). Die Großtechnik benutzt daher fast ausschließlich fertige Salpetersäure, in der sie kohlsauren Kalk auflöst. Die *IG* verwendet dabei die etwa 45proz. Säure der Ammoniakoxydation und hochprozentigen Kalkstein (bzw. den Kalkschlamm der Verarbeitung von Gips auf Ammonsulfat), den sie zunächst in etwa faustgroße Stücke zerschlägt und in Drehtrommeln durch Waschen mit Wasser von äußerlichen Verunreinigungen befreit. Dieser Stückkalk gelangt über Transportbänder und Bunker automatisch in die Lösekammern, die aus Sandsteintürmen bestehen, in welche mittels Düsen Salpetersäure von gewöhnlicher Temperatur eingespritzt wird. Die Abgase werden abgesaugt. Die ziemlich warm gewordene  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung läuft schwach sauer ab; sie wird in Rührbottichen mit Kalkmilch neutralisiert und dann heiß filtriert. Die wasserklare Lauge wird in Vakuumverdampfern so weit eingedickt, daß sie auf 1 Mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nur noch etwa 1 bis 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Die Schmelzlösung müßte an sich beim Abkühlen zu festem hydratischen Salz erstarren. Sie zeigt jedoch die unangenehme Eigenschaft, selbst bei starker Unterkühlung erst nach längerer Zeit fest zu werden (*Matter*, DRP. 114835; *Norsk Hydro*, DRP. 268828). „Es war daher ein besonderer Erfolg, als von der *IG* (*Eyer*) gefunden wurde, daß ein geringer Zusatz von Ammonnitrat oder von solchen Stoffen, die mit Kalksalpeter Ammonnitrat bilden können, z. B. Harnstoff, zu der Schmelze genügte, um die Krystallisationsverzögerung so gut wie vollständig aufzuheben und den Erstarrungspunkt um etwa  $50^\circ$  zu erhöhen (DRP. 429477, 431765; E. P. 349301).“ Der aus den Vakuumverdampfern abgezogene heiße Salzbrei wird in Rührkesseln mit etwa 5 Proz.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  versetzt und dann heiß in Spritztürmen aus Düsen zerstäubt. Die einzelnen Tröpfchen erstarren sofort und bilden ein körniges, unmittelbar streufähiges Produkt von rein weißer Farbe und etwa 4 mm Teilchendurchmesser. Mittels selbsttätiger Kratzer und Förderbänder wird es zunächst Kühltrommeln und dann den eigentümlich geformten Zellen des Speichers zugeführt. Dort wird der Kalksalpeter *IG*<sup>2</sup> automatisch in Spezialsäcke abgefüllt und verwogen. Er ist bei sachgemäßer Behandlung durchaus lagerbeständig, enthält im wesentlichen etwa 15,5 Proz. N, rd. 28 Proz. Kalk (= etwa 50 Proz.  $\text{CaCO}_3$ ), frisch ungefähr 12 bis 13 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ , kein Nitrit<sup>3</sup>, und ist seit 1924/25 auf dem Markt. Da das bei gewöhnlicher Temperatur beständige Tetrahydrat 30,52 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$  hat, ist der Spielraum groß genug, um den Kalksalpeter *IG* auch an feuchter Luft genügend lange trocken

<sup>1</sup> Vgl. oben *Schloesing*-Salpeter und die DRP. 210167, 212868 der *BASF*.

<sup>2</sup> Vgl. *Müller*, *Z. angew. Chem.* 1928, S. 297.

<sup>3</sup> Öl kann zu 1 bis 2 Proz. vorliegen, vgl. unten.

und streufähig zu erhalten. Die Produktion der *IG*<sup>1</sup> hat sich von 3915 t 1924/25 auf 105000 t 1925/26, 248000 t 1926/27 bzw. 407000 t 1927/28 erhöht. Das gleiche Erzeugnis — Kalksalpeter *IG* — wird auch von der *Norsk Hydro* (s. oben) produziert. In Frankreich ist es als nitrate de chaux ammoniacal (14,75 Proz. Salpeter- und 0,75 Proz. Ammoniakstickstoff) bekannt. Der von der *Soc. des Phosphates Tunisiens* in Soulom gewonnene, gekörnte und in imprägnierten Säcken gehandelte Kalksalpeter „Le Gaulois“ enthält 13 Proz. Salpeterstickstoff neben 26 Proz. Kalk.

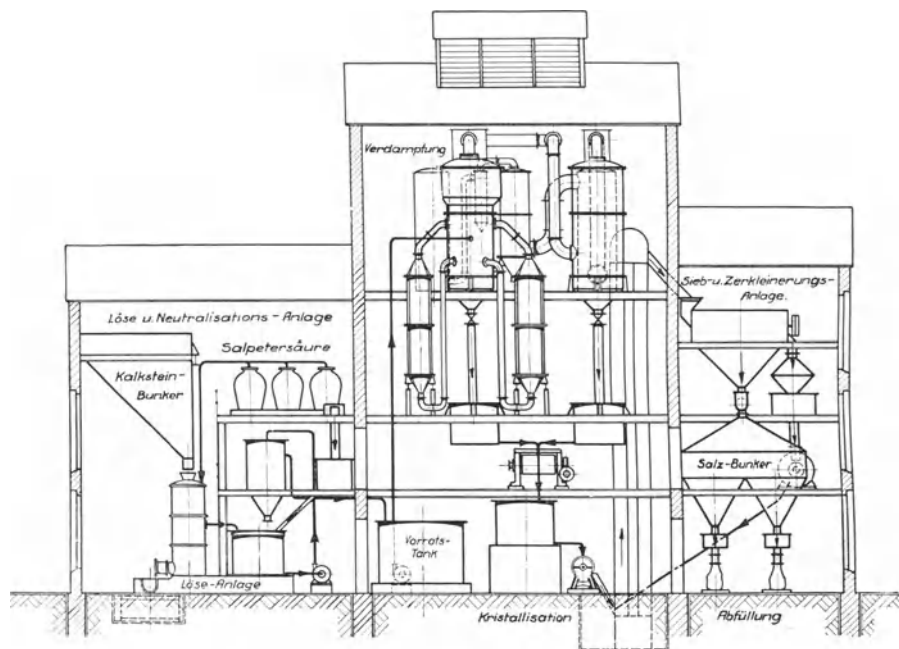


Fig. 142. Kalksalpeteranlage (*Bamaq-Mequin AG.*).

In Fig. 142 ist eine Kalksalpeteranlage der *Bamaq-Mequin AG.*<sup>2</sup> schematisch dargestellt. Voraussetzung<sup>3</sup> für Erzielung eines Düngesalzes mit rd. 13 Proz. N ist das Vorhandensein eines äußerst reinen Kalksteins (Eisen, Magnesium, Aluminium usw. nicht über 0,5 Proz.). Der Kalkstein wird in 36grädiger Salpetersäure ( $1,3325 = 52,77$  Proz.  $\text{HNO}_3$ ) gelöst; die neutralisierte und geklärte Lauge wird in Spezialvakuumverdampfern eingedickt. Für ihre Weiterverarbeitung ist zu beachten, daß rasche und gute Krystallisation (vgl. oben) lediglich innerhalb einer sehr beschränkten Temperaturzone und bei ganz bestimmter Krystallkernbildung eintritt. Diese wird auf besonderen Kühlwalzen eingeleitet, welche die Temperatur der Lauge zunächst

<sup>1</sup> *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. III (1929), S. 51.

<sup>2</sup> Vgl. DRP. 497806; F. P. 624847, 678213.

<sup>3</sup> Privatmitteilungen.

nur um einige Grade herabsetzen; die eigentliche Krystallisation erfolgt auf besonderen Erstarrungswalzen. Die mittels Schabern abgestreiften Salzplättchen werden gemahlen, durch Siebe auf die gewünschte Korngröße gebracht und automatisch in Spezialsäcke eingefüllt, die dann von der gleichen Apparatur selbsttätig zugenäht werden.

*Pollitt*<sup>1</sup> vergleicht Kalksalpeter mit Natriumnitrat und bemängelt den niedrigeren Stickstoffgehalt sowie die ungünstigen physikalischen Eigenschaften des ersteren. Die *ICI*<sup>2</sup> hat in der Tat, obwohl der Einwand des kleineren N-Inhalts für Erzeugnisse nach dem Muster des Kalksalpeters *IG* nicht mehr zutrifft, dieser Fabrikation bisher keine erhebliche Beachtung geschenkt. Ihr „nitro-chalk“ (aus  $\text{CaCO}_3$  und Ammonnitrat) ist bereits weiter oben erwähnt worden.

Schon 1928 hat *v. Harbou* die große Bedeutung des Kalksalpeters unterstrichen<sup>3</sup>. Auch *Berr*<sup>4</sup> bezeichnet (1930) die Calciumnitratdünger als sehr geschätzt, da sie Chilesalpeter ersetzen können. Der Weltverbrauch hat nach ihm 1925/26 rd. 200000 t, dagegen 1928/29 bereits 880000 t<sup>5</sup> betragen. *Matignon* nennt in *Chim. et Ind.* 1931, S. 799—802, 550000 t Kalksalpeter als deutsche Produktion 1929 (Ausfuhr 400000 t) bzw. 700000 Jahrestonnen (mit 15,5 Proz. N) als Leistung für 1930. Magnesium-Calcium-Nitrate sind weniger hygroskopisch als Kalksalpeter. Sie haben 14 bis 15 Proz. N und eignen sich gleich den Magnesiumnitratdüngern<sup>6</sup> für magnesiaarme Böden. Wichtig sind Doppelsalze des Kalksalpeters mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  usw.

Wir führen weiter nachstehende Patente und Arbeiten an:

*Aluminium-Industrie AG.*, E. P. 163330; Schwz. P. 88380; N. P. 36713, Oe. P. 90614; DRP. 346886; F. P. 535085.

*L'Azote Française*, Schwz. P. 90960, 99037; F. P. 543414, 667115, 715348, 148318. *Uhde*, E. P. 299896, 308717; F. P. 670777.

*Lonzawerk (Lüscher, Stirnemann)*, Schwz. P. 124358, 148380, 149087, 149431; F. P. 686728; A. P. 1776694; E. P. 28764/1931.

*Odda Smelteverk und Johnson*, F. P. 704667, 710830; s. Ammonphosphate.

*Appareils et Evaporateurs Kestner*, F. P. 623220, 636402, 658522, 701508—09 und Zusätze 33438, 36618, 38967; E. P. 279037, 289370, 292532, 329145; DRP. 514589, 528014; Ung. P. 97073; Schwz. P. 138307; Poln. P. 11506.

*Caro-Frank*, DRP. 539704.

*Verschiedene Anmelder*, DRP. 346887, 490015, 548812; E. P. 283232, 316605, 317961; A. P. 1427441, 1475492, 1771494; F. P. 674403, 682423 mit Zusatz 37771, 703833/34; Schwz. P. 134082; Belg. P. 350988.

<sup>1</sup> Gesamtbericht 2. Weltkraftkonferenz (Berlin), II, S. 145—164.

<sup>2</sup> *ICI (Smith)*: E. P. 314639, 325364.

<sup>3</sup> Protokoll der 74. Dünger-Sitzung beim Preuß. Landwirtsch.-Minist. [10. Febr. 1928], S. 23.

<sup>4</sup> Bull. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1741.

<sup>5</sup> 440000 t in Deutschland, 100000 t in Dänemark, 70000 t in Holland, 48000 t in Frankreich. Die bedeutendsten Hersteller sind Deutschland und Norwegen. Frankreich produzierte 1929/30 erst 60000 t (13 Proz. N), baut jedoch die Fabrikation weiter aus.

<sup>6</sup> Vgl. z. B. F. P. 536807, 658522/38967; DRP. 391361; Z. physik. Chem. **107**, 357.

Experimentaluntersuchungen und allgemeine Veröffentlichungen, Z. anorg. allg. Chem. **119**, 313, 325; Chem. Trade J. **76**, 10<sup>1</sup>; Chem. Age **14**, 29<sup>1</sup>; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 638; J. chem. Soc., Lond. **125**, 947; J. Amer. chem. Soc. **49**, 1958, 1963; **54**, 1335; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2509; Helv. chim. Acta **13**, 76; J. Indian chem. Soc. **7**, 881; J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **62**, 2055.

Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (561°) kann man Kalksalpeter in nitrose Gase und Kalk spalten (DRP. 312024, E. P. 147094, F. P. 519384, 543414, Schwz. P. 99037). — Im Jahresbericht der Chem.-Techn. Reichsanstalt 8, S. 108—113, verbreiten sich *Haid*, *Goetze*, *Selle*, *Koenen*, *Schmidt* und *Becker* über die Explosivität von Düngekalksalpeter, in dem sie 1 bis 2 Proz. Öl neben 13,2 Proz. Wasser finden, und von Harnstoffkalksalpeter mit 37 Proz. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> neben 60 Proz. Harnstoff. Reinem Calciumnitrat kommen Sprengstoffeigenschaften an sich nicht zu, es kann sich jedoch in Gegenwart brennbarer Substanzen unter Gas- bzw. Wärmeentbindung und in Abhängigkeit von seinem Wassergehalt mehr oder weniger rasch zersetzen. Technischer Kalksalpeter (13,2 Proz. H<sub>2</sub>O) zerfällt selbst beim Höchstölgehalt von 4 Proz. bei der Bleiblockprobe nur mangelhaft. Brisante Sprengstoffe bringen ihn nicht zur Detonation; bei direktem Erhitzen explodiert er nicht. Technischer Harnstoffkalksalpeter verhält sich ähnlich. *Matignon*<sup>2</sup> hat festgestellt, daß sich die üblichen Packmaterialien, wie Holz, Jute od. dgl., in Mischung bzw. Berührung mit Kalksalpeter erst bei 320 bis 350° entflammen. Ein Magazinbrand in Oslo bestätigte die Ungefährlichkeit des Kalksalpeters.

Die durchschnittlichen Selbstkosten der Kalksalpeterfabrikation lassen sich unter allen Vorbehalten, mit Benutzung des oben wiederholt angewandten Rechnungsschemas, und eines Kalksteinpreises von 5 Rm./t wie folgt schätzen:

Preis von 1 kg N in Form von Kalksalpeter . . . . .	etwa Rm. 0,73
Reine Bindungskosten <sup>3</sup> für 1 kg N, das als 50proz. Salpetersäure vorliegt . . . . .	„ „ 0,24
Reine Bindungskosten <sup>3</sup> für 1 kg N, das als NH <sub>3</sub> vorliegt . . . . .	„ „ 0,53

Wir haben am Beispiel des *Dorr-Liljenroth*-Verfahrens (s. oben) gezeigt, wie sich die Calciumnitratherstellung in den Gang der Mischdüngerfabrikation einfügen läßt. Ein anderer Weg führt zu sog. Nitrophosphaten. *Berr*<sup>4</sup> schreibt darüber etwa folgendes: „Man ist bestrebt, die Schwefelsäure gänzlich zu ersetzen. Aus einem 75proz. Rohphosphat gelingt es beispielsweise, durch (unvollständigen) Aufschluß mittels Salpetersäure ein Produkt zu erzielen, das 15 Proz. lösliches P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 7 Proz. Salpeterstickstoff hat (Nitrophosphat). Das Verfahren ist an sich nicht einfach und führt außerdem zu hygroskopischen, wenig lager- oder mischfähigen, niedrigprozentigen Erzeugnissen, deren Nährstoffverhältnis starr ist und wenig geändert werden kann.“ Ich (*Waeser*) bin sowohl in meinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“<sup>5</sup> als auch

<sup>1</sup> *Brunlersche* Tauchflamme vgl. auch Abschnitt III 6b.

<sup>2</sup> C. R. Acad. Sci., Paris **192**, 777; **193**, 329; Chim. et Ind. 1931, S. 799—802.

<sup>3</sup> Also ohne die Kosten des Stickstoffs und Kalksteins.

<sup>4</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **129**, Nr. 6, Juni 1930, S. 483—515; zitiert nach *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1853.

<sup>5</sup> Braunschweig 1930, Bd. III, S. 1847.

in meiner Arbeit „Zukunftsprobleme der Superphosphatindustrie“<sup>1</sup> genauer auf diese Methoden eingegangen und habe ihre kalkulatorischen Vorteile und technischen Schwierigkeiten beleuchtet. Wichtig sind u. a. nachstehende Patente und Arbeiten:

*Nydegger und Schellenberg*, Schwz. P. 87762, 88567, bzw. *Nitrum AG.*, E. P. 146097.  
*Lonzawerke (Lüscher, Ruosch)*, Schwz. P. 129011, 129891, 136933, 137748—49,  
 140433, 147805; F. P. 657288, 665539; E. P. 294117; DRP. 502435; Oe. P. 121238.

*Norsk Hydro*, Oe. P. 85735; Holl. P. 6614.

*AG. für Anilinfabrikation*<sup>2</sup> (*Ackermann, Neundlinger*), DRP. 355180.

*Verein für Chem. u. Metallurg. Produktion*, F. P. 546135.

„*Azogeno*“ *Soc. anon. per la Fabbr. dell'Ammoniaca Sintetica etc. und Toniolo*,  
 E. P. 247230.

*Johnson*, Ung. P. 101130.

*Morris*, Ind. Engin. Chem. **19**, 1143.

*Heinrich*, Z. angew. Chem. 1931, S. 504; Chem.-Ztg. 1931, S. 465.

*Metallgesellschaft*, F. P. 708904.

Die Industrie der Alkalinitrate knüpft einerseits an den Chilesalpeter und andererseits an den Bengalsalpeter an. Dieser letztere ist, als reiner Kalisalpeter in „Plantagen“ oder durch Konversion von  $\text{NaNO}_3$  mit Chlorkalium künstlich gewonnen, seit langem Gegenstand industrieller Betätigung. Allgemein gesprochen stehen heute folgende Darstellungsmethoden für Alkalinitrate im Vordergrund des Interesses:

1. Neutralisieren von kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien, fest oder gelöst, mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen.
2. Zersetzen von Alkalisulfaten oder Alkalichloriden mit Salpetersäure oder Stickoxyden.
3. Doppelte Umsetzung von Natrium- bzw. Kaliumsulfat oder -chlorid mit Ammonnitrat, Calcium- oder Magnesiumnitrat.
4. Verarbeiten von Rohsalzen und Gesteinen.

Zur Gruppe 1 gehören u. a. die gebräuchlichen Verfahren der alkalischen Nachwaschung der Gase bei der Salpetersäurefabrikation. Die Notwendigkeit, zunächst kohlen-saure Alkalien — Ätzalkalien kommen nur in Ausnahmefällen in Frage — herstellen zu müssen, verteuert den an sich einfachen Vorgang selbst dann beträchtlich, wenn es sich um Eigenerzeugnisse handelt. In letzterer Beziehung ist hauptsächlich die Kombination mit der Salmiakproduktion<sup>3</sup> aus  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  oder mit der Pottaschegewinnung nach dem Magnesiaverfahren<sup>4</sup> (*Engelsches Salz*), nach den Vorschlägen von *Thorsell*<sup>5</sup> und *Kristensson* bzw. nach dem E. P. 355111 der *IG*<sup>6</sup> oder mit dem

<sup>1</sup> Metallbörse 1931, S. 75ff. (besonders S. 76).

<sup>2</sup> = *IG Farbenindustrie AG*.

<sup>3</sup> S. oben.

<sup>4</sup> Vgl. *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden-Leipzig 1931, S. 51ff., 62—63; neue Patente: *Kali-Chemie AG.*, F. P. 699708, 715007, DRP. 523188, 523435, 524984; *Ver. f. chem. u. metall. Prod.*, DRP. 526388, 538357.

<sup>5</sup> Vgl. *Waeser*, a. a. O. S. 62, 64; s. auch oben Ammoncarbonat und E. P. 300629, F. P. 38198/661537 (*Wintershall AG.* usw.), A. P. 1794259 usw.

<sup>6</sup> Vgl. oben Ammonphosphate.

Alkalifluorid-, Ring“-Prozeß<sup>1</sup> erwähnenswert. Zu Gruppe 2 ist zu bemerken, daß sich Kaliumsulfat im allgemeinen zu teuer stellt, um noch mit Vorteil auf  $\text{KNO}_3$  verarbeitet werden zu können, daß die Nutzbarmachung der Chlor-, Nitrosylchlorid,  $\text{HCl}$  sowie Stickoxyde enthaltenden Abgase der Alkalichlorid-, Salpetersäure-Zersetzung auch apparativ auf gewisse Schwierigkeiten stößt, und daß die wirtschaftliche Unmöglichkeit, einigermaßen erhebliche Mengen Chlor oder  $\text{HCl}$  mit Vorteil verwerten zu können, der Ausbreitung dieser Prozesse entgegen steht. Nach zahlreichen Angaben der Patentliteratur läßt sich Nitrosylchlorid beispielsweise durch starkes Erhitzen spalten, mittels  $\text{SO}_2$ , kohlenstoffhaltigen Substanzen, Eisen II-Chlorid oder Kupfer reduzieren bzw. durch Überleiten über Oxyde, Hydroxyde, Carbonate oder Nitrate der Erdalkalien einschließlich des Magnesiums zerlegen. Meine (*Waeser*) eigenen Erfahrungen erstrecken sich namentlich auf die z. T. recht glatt verlaufenden Reaktionen des Nitrosylchlorids mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Schwefelwasserstoff. Die doppelten Umsetzungen ad 3 führen in manchen Fällen zu so schwer trennbaren Salzgemischen, daß die Herstellung reiner Einzelkomponenten zur Unmöglichkeit wird. Bei der Fällung von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit Alkalisulfaten (soweit ihre Verwendung wirtschaftlich ist) können Glauberit oder Syngenit entstehen, die Ausbeuteverluste bedingen. Im allgemeinen dürfte es am vorteilhaftesten sein, stets von hochprozentigen und technisch reinen Natron- bzw. Kalisalzen auszugehen. Die unter 4 genannten Verfahren kommen nur dann in Betracht, wenn Rohsalze (insbesondere Kalirohsalze) oder Gesteine (insbesondere Leucite) aus eigenem Abbau billig zur Verfügung stehen und sich glatt mittels Nitraten oder Salpetersäure zur Reaktion bringen lassen. Aber selbst in diesen Fällen bedarf es sorgfältigster Prüfung aller Gesichtspunkte, ehe mit Sicherheit beurteilt werden kann, ob nicht die Verwendung bereits veredelter Produkte vorzuziehen ist. Naturgemäß sprechen stets Art und Marktgängigkeit der anfallenden Nebenerzeugnisse — Ammonsalze, Magnesium- bzw. Aluminiumverbindungen, Kieselsäure, Salzsäure od. dgl. — entscheidend mit.

Einige neuere Patente betreffs Alkalinitrat<sup>2</sup> sind in annähernd chronologischer Reihenfolge hierunter zusammengestellt<sup>3</sup>:

*Reinau*, Alkalisalze mit  $\text{HNO}_3$  zersetzen, DRP. 299 001—07, 300 697, 301 703, 305 062, 305 171, 324 379; Oe. P. 82 650.

*Blumenberg*, Elektroreduktion der Nitrate zu  $\text{NH}_3$ , A. P. 1 388 448 (vgl. ferner Ann. Acad. Scient. Fennicae, Serie A, 24; Chem. Zbl. 1926 I, S. 1952/53; Z. Elektrochemie 35, 70); Umsetzung von Boraxlösung mit Calciumnitrat, E. P. 352 137—38.

*IG* (*Wild, Herrdegen, Beck, Mittasch, Griessbach, Jänecke, Jannek, Röhre, Goldberg, Schmidt, Lieseberg, Frowein, Rahlfs*, s. unten),

a) aus Nitriten bzw. aus Alkalien, nitrosen Gasen oder  $\text{HNO}_3$ , DRP. 374 226; E. P. 293 495, 306 998, 316 735, 323 080, 355 092; F. P. 669 791.

<sup>1</sup> Vgl. *Waeser*, a. a. O. S. 29, 39—42, 62; neue Patente: *Meyerhofer*, DRP. 521 430, 527 692, 531 205, 546 116; *Buchner*, A. P. 1 701 225, DRP. 542 614; *Ring-Ges.*, DRP. 545 474; *Siegel*, DRP. 541 680; *Kilnverfahren*: *Wagner*, Chem. Fabr. 5, 173.

<sup>2</sup> Natriumnitrat bzw. Kaliumnitrat speziell folgen weiter unten.

<sup>3</sup> Vgl. I. Aufl. vorl. Werkes.



- b) Alkalisalze — besonders Chloride — mit  $\text{HNO}_3$  oder nitrosen Gasen zersetzen, Aufarbeitung des frei werdenden Nitrosylchlorids, DRP. 372575, 390791, 391011, 392094, 393535, 395490, 399823, 480906, 495019, 531702, 538198, 542764; E. P. 283771/72, 303351, 310687, 326977, 328029; F. P. 637193, 669337, 670561, 684721; A. P. 1674077, 1699643/44.
- c) Doppelte Umsetzung von Alkalisalzen mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Erdalkalinitraten usw., DRP. 403844, 406202, 406294, 406412—13, 408116, 459187, 463124, 529539, 545607.

*Partington und Rideal*, Neutralisieren von Alkalien mit nitrosen Gasen unter Zwischenoxydation dieser letzteren, Schwz. P. 91858; Schwed. P. 53214; Oe. P. 94993.

*Reed*, Alkalinitratmischdünger, A. P. 1472675.

*Bensa*, Absorption von Stickoxyden durch feste Alkalien bei mindestens  $300^\circ$ , DRP. 388790.

*Stickstoffwerke G. m. b. H.*, Einwirkenlassen von konzentrierter Salpetersäure oder Stickoxyden auf Alkalichloride bei nicht erheblich über  $80^\circ$ , DRP. 385558.

*Bayer. Stickstoff-Werke AG.* (*Caro, Frank*; s. unten), Russ. P. 11969 entsprechenden Inhalts.

*Soc. Nat. d'Ind. Chim. en Belgique*, Umsetzen von Alkalinitrat mit (z. B.) BaS in  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre, E. P. 210434.

*Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt*, Zersetzen von Cyaniden mit Salpetersäure, DRP. 386396.

*Skappel*, Elektrolytische Nitratbildung, N. P. 39191.

*Norsk Hydro* (s. unten), Calciniere von Nitraten, F. P. 559576; Elektroreduktion von Nitratlösungen, DRP. 321771, Oe. P. 82200, A. P. 1408625; Alkalinitrate mit hydratisierter  $\text{SiO}_2$  erhitzen, N. P. 41452, DRP. 485640, F. P. 597942, A. P. 1718292.

*Ross und Mehring*, Stickoxyde auf Alkalichlorid einwirken lassen, A. P. 1604660.

*Meyerhofer* (s. unten), Alkalifluorid (aus Alkalisilicofluorid) mit Calciumnitrat reagieren lassen), E. P. 265880 (303760).

*Naef* (s. unten), Chloride, rauchende Salpetersäure und Katalysatoren ( $\text{MnO}_2$ ) bei  $50$  bis  $80^\circ$ , F. P. 638551.

*Kali-Industrie (Wintershall) AG., Thorsell, Kristensson* (s. unten), Alkalien und Salpetersäure in Türmen, E. P. 300632.

*Dominik*, Alkalichloridzersetzung durch  $\text{HNO}_3$ , Poln. P. 8587; DRP. 440334, 483875.

*Concordia Bergbau AG., Bronn, Fischer* (s. unten), Einwirkenlassen von nitrosen Dämpfen auf Alkalichloride in Kolonnen, F. P. 650030; Holl. P. 24023 (*Bronn*).

*Hofmann*<sup>1</sup>, Ammoniakoxydation von alkalischen Flächen, DRP. 469432.

*Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H. (Kaselitz, Uebler, Höfer, Pollatschek, Katz, Pohle*; s. unten), Chloridzersetzung mittels Salpetersäure und Aufarbeitung des Nitrosylchlorids, DRP. 484567, 518165, 538547, 539172, 540070, 542957, 545585; F. P. 676765 (Zusatz 39294); A. P. 1833680.

*Federal Phosphorus Co. (Booth, Logue)*, Entfernen von Boraxresten aus Alkalinitraten, A. P. 1610485.

*Jost* (s. unten), Alkaliphosphate mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder Alkalisulfate mit  $\text{HNO}_3$  umsetzen, E. P. 306046 bzw. F. P. 698404.

*Etablissem. Kuhlmann*, Alkalichloride mittels  $\text{HNO}_3$  usw. auf Mischdünger verarbeiten, F. P. 673842.

*Soc. d'Etudes pour la Fabric. et l'Emploi des Engrais Chim. (Jolibois, Chaudron)*, Alkalichloride mit Bleinitrat fällen, F. P. 691005 (vgl. Ind. Engin. Chem. 1931, News Edition, Nr. 24, S. 362) — (*Hackspill, Claude, Andrès, Rollet*), Mitbenutzung von Borsäure<sup>2</sup>, F. P. 711220.

<sup>1</sup> Vgl. Kalkstickstoff, Abschnitt III 4, und Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 204, 2574; **60**, 1190.

<sup>2</sup> Vgl. *Rollet* u. *Andrès*, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1065.

*Lawarrée*, Alkalinitratherstellung im allgemeinen, F. P. 711 363.

*Mentzel*, Alkalicyanid zu Nitrat oxydieren, DRP. 531 274; F. P. 690 680 (38 940); E. P. 347 426, 353 733; Abschnitt III 5.

*Wolff & Co.* und *Frowein*, Trennen von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ , DRP. 535 548.

*Gesellschaft für Kohlentechnik (Glued)*, Umsetzen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit Alkalibicarbonat, DRP. 536 992.

Allgemeine Arbeiten: C. R. Acad. Sci., Paris **176**, (300), 889; **192**, 48; **193**, 937; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1, 141, 269; Chem. metallurg. Engin. **31**, 961/62; J. chem. Soc., Lond. 1926, S. 199, 206; Z. anorg. allg. Chem. **162**, 161; Chim. et Ind. **18**, 24; Monit. Prod. Chim. **10**, Nr. 104, S. 3; Z. physik. Chem. **132**, 401, **433**; 1931, S. 679; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 204; **60**, 1190; J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **60**, 561; Caliche **10**, 153, 250, 396, 447; J. physic. Chem. **34**, 178; Gazz. chim. ital. **60**, 693; Trans. *Faraday Soc.* **27**, 451.

Natronsalpeter<sup>1</sup> (Kunstsalpeter) wird in den meisten Fabriken (die *Norsk Hydro* zersetzt auch  $\text{NaCl}$  mit  $\text{HNO}_3$ ) in den alkalisch berieselten Schlußtürmen der Salpetersäurebetriebe erzeugt. Gemäß der Gleichung



müßte eine Lösung entstehen, die Nitrat und Nitrit zu gleichen Teilen enthält. In Wirklichkeit bildet sich weit mehr Nitrit, weil die zuletzt sehr verdünnten nitrosen Gase in erster Linie zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  oxydiert werden, das mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein Nitrit liefert. Die *IG*<sup>2</sup> engt die filtrierte Nitrit-Nitrat-Lauge so weit ein, daß sich der Hauptteil des schwerer löslichen Nitrats abscheiden kann, und säuert dann die Mutterlauge mit  $\text{HNO}_3$  an. Die entweichenden Stickoxyde kehren in die Salpetersäuretürme zurück. Die nitritfreie, noch saure  $\text{NaNO}_3$ -Lösung wird nach dem Neutralisieren mit Soda in Vakuumverdampfern bis zur beginnenden Abscheidung von Krystallen verkocht, wobei die Brüden in Kondensatoren niedergeschlagen werden. Die konzentrierte  $\text{NaNO}_3$ -Lösung wird nun in Rührwerken ausgerührt und das Krystallgut in Zentrifugen trockengeschleudert. Während die anhaftende Lauge in den Prozeß zurückkehrt, werden die Salpeterkrystalle in schwach beheizten und von vorgewärmter Luft durchströmten Drehtrommeln getrocknet. Das fertige Salz gelangt über Förderbänder in das Lager. Der synthetische Natronsalpeter hat etwa 99 Proz.  $\text{NaNO}_3$  oder 16 Proz. N; er ist im Gegensatz zum Chilealpeter völlig frei von Perchlorat und von Jodverbindungen. Wenn auch die Meinungen über deren schädliche bzw. günstige Wirkungen bis heute noch geteilt sind, so muß doch namentlich auf die mustergültige, zusammenfassende Untersuchung von *Griessbach*<sup>3</sup> verwiesen werden. Dieser hat eindeutig und überzeugend gezeigt, daß die meisten Gesteine und Böden Jodverbindungen in Mengen enthalten, die den Jodbedarf unserer Kulturpflanzen im allgemeinen glatt zu decken vermögen.

Die *Bamag-Mequin AG*.<sup>4</sup> nimmt die Zersetzung der Nitrit-Nitrat-Lauge

<sup>1</sup> Vgl. *Siegel* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VIII (1931), S. 70ff.

<sup>2</sup> Nach *Rötger* in *Honcamp's Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Bd. II (1931), S. 509.

<sup>3</sup> Ergebnisse der Agrikultur-Chemie Bd. I (1929); *Gaus* u. *Griessbach*, Z. Pflanzenernähr. Düngung, Abt. A. **13**, (1929), 321; vgl. Abschnitt II 3.

<sup>4</sup> Privatmitteilung.

mit  $\text{HNO}_3$  in einem säurefesten, mit Füllkörpern ausgesetzten Rieselturm vor, in den von unten Dampf eingeleitet wird. — Die Trommelnach Trocknung des geschleuderten Salzes kann für viele Verwendungszwecke des Nitrats unterbleiben.

Von neueren Patenten, die sich auf Natriumnitrat beziehen, seien genannt:

*Christensen*, Behandeln von  $\text{NaCl}$  mit  $\text{HNO}_3$ , E. P. 215463.

*Hennes*,  $\text{NaNO}_3$ -Zuschlag bei Erzröstung, E. P. 210824.

*IG (Griessbach, Röhre, Eyer, Osswald, Jonas, Balz)*; s. oben und Kalisalpeter), Glaubertit mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bei über  $75^\circ$  umsetzen, DRP. 428137 —  $\text{NaCl}$  mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  umsetzen, DRP. 476254, 493565, 505777 — Natriumnitratsulfate, DRP. 467684, A. P. 1696197 — Katalytische Reinigung der aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  entweichenden  $\text{CO}_2$ , DRP. 479490.

*Frischer*, Stickoxyde und wasserhaltige Soda, DRP. 382984.

*Nybakker*, Erhöhung des Heizwerts fester Brennstoffe durch  $\text{NaNO}_3$ -Lösung, A. P. 1618465.

*Moser und Libinson*,  $\text{NaCl}$  mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  umsetzen, DRP. 476145; Russ. P. 9327.

*Jost* (s. oben), Schwefelnatrium mit Stickoxyden reagieren lassen, DRP. 479475.

*Naef* (s. oben),  $\text{NaCl}$  mit rauchender  $\text{HNO}_3$  und Katalysatoren zersetzen, Schwz. P. 133793.

*Constantin*,  $\text{NaCl}$  und Stickoxyde, F. P. 594544.

*White*, Elektrolyse von  $\text{NaNO}_3$ -Lösung, Oe. P. 82200.

*Wolff & Co. und Frowein* (vgl. oben und bei *Hampel* unter Kaliumnitrat),  $\text{NaNO}_3$  aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , DRP. 533107.

*Chemieverfahren G. m. b. H.* (s. unten, Ammonchlorid usw.),  $\text{NaNO}_3$  im Kreisprozeß unter Benutzung des Ammoniaksodaverfahrens, F. P. 702966; E. P. 350343 — Kalinatronsalpeter, DRP. 525845.

*Menzel*, DRP. 531274, F. P. 690680 (38940), E. P. 366420 usw.; s. o.

*Soc. d'Etudes Scient. et d'Entreprises Ind.*,  $\text{NaNO}_3$ /Ammonphosphat/Dünger, F. P. 702965, 711256.

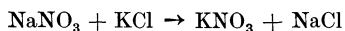
Abscheiden aus Lösungen, Trennen von  $\text{KNO}_3$ , Alkalisalzen u. dgl., A. P. 1356806; E. P. 153649; DRP. 365517, 467684, 535548 (s. o.).

Allgemeine Arbeiten: C. R. Acad. Sci., Paris **171**, 977; **172**, 345; **188**, 628, 788, 1047; Chem.-Ztg. **44**, 677; **45**, 8; **55**, 816; J. chem. Soc., Lond. **121**, 963; Zbl. Zuckerind. **32**, 755; J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **58**, 548; **59**, 289, 685; Z. anorg. allg. Chem. **159**, 78; **170**, 257; **177**, 71; **184**, 63, 77; **185**, 153, 267; **188**, 72; **189**, 241; **200**, 305; Chim. et Ind. **16**, Sonder-Nr. 13, II, 484; Z. angew. Chem. **41**, 297, 309; Caliche **10**, 5; **11**, 154, 195, 546, 567; **12**, 91; Ann. Chim. [10] **12**, 9; **13**, 525.

Während die weitaus größte Menge  $\text{NaNO}_3$ , die (außer Chilesalpeter) auf den Markt gelangt, aus dem Carbonat gewonnen wird, ist das sinngemäß gleiche beim Kalisalpeter nicht der Fall. Abgesehen vom natürlichen Bengalsalpeter, vom eigentlichen Konversionssalpeter (aus  $\text{KCl}$  und Chilesalpeter) und von Mischsalzen nach Art des Kaliammonsalpeters dürfte die synthetische Ware heute in erster Linie aus Kaliumchlorid (und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) durch Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  oder Salpetersäure hergestellt werden. Dabei bleibt zu beachten, daß das Kaliumnitrat als Dünger eine ungleich geringere Rolle spielt als Chilesalpeter oder Kalksalpeter, und daß es für die Stickstoffindustrie, als Weltganzes betrachtet, ohne Bedeutung ist. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei in dieser Beziehung nur auf die Abschnitte II 2g und i sowie auf einige Veröffentlichungen in Landw.

Vers.-Stat. 97, 195, Fertilizer 14, 290, Z. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 8, 591, Abt. A 10, 299, 17, 355, Metallbörse 20, (2021) 2077, und Fortschr. Landw. 5, 381, verwiesen. *Berr*<sup>1</sup> fordert, daß die Preise für die Stickstoff- bzw. Kalieinheit im Kalisalpetern diejenigen für Chilesalpetern bzw. Sylvinit keinesfalls überschreiten dürfen.

Die Fabrikation des Kalisalpetern durch Konversion von Natriumnitrat mit Chlorkalium geschieht meist in der Weise, daß man zunächst das nach der Gleichung



gebildete Chlornatrium durch Einengen in der Hitze zur Abscheidung bringt und dann stark kühlt. Das in der Wärme leicht, dagegen in der Kälte ziemlich schwer lösliche Kaliumnitrat fällt dabei aus; die Mutterlauge geht in den Betrieb zurück. Die erwähnten Eigenschaften des Kalisalpetern erleichtern auch seine Darstellung aus Chlorkalium und Ammon-, Calcium- oder Magnesiumnitrat bzw. Salpetersäure wesentlich. Beim intensiven Kühlen eines genügend konzentrierten KCl-HNO<sub>3</sub>-Gemisches krystallisiert beispielsweise KNO<sub>3</sub> aus der sauren Flüssigkeit in reichlichen Mengen aus. Die Schwierigkeiten, solche Umsetzungen quantitativ durchzuführen, sind jedoch derart groß, daß man im allgemeinen vorziehen wird, die restlichen Lösungen auf Mischdünger zu verarbeiten.

Von wesentlichen neueren Kalisalpeternpatenten seien folgende aufgezählt:

- Chem. Fabr. Rhenania* (DRP. 252278, 300642) und *Messerschmitt*, Aufschluß<sup>1</sup> von Feldspat, Leucit usw. mit HNO<sub>3</sub> oder NaNO<sub>3</sub>-Lösung, DRP. 300642—43, 347701; Oe. P. 83872; Schwz. P. 91881, 94450; F. P. 523351 und Zusatz 23549, 583196 — *Chem. Fabr. Rhenania (Brenek)*, F. P. 583196; A. P. 1745734 — *Messerschmitt*, F. P. 518368; Schwz. P. 94450 — *Schmidt* und *Messerschmitt*, F. P. 666750; Schwz. P. 142147.
- Brégéat*, KCl mit SiO<sub>2</sub> in Silicat überführen und daraus KNO<sub>3</sub> herstellen, F. P. 650474.
- IG (Griessbach, Giesen, Röhre, Goldberg, Schmitt, Frowein, Rahlfs, Balz; s. oben)*,  
 a) KCl oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit HNO<sub>3</sub> zersetzen, E. P. 303351, 303355; F. P. 666610.  
 b) Doppelte Umsetzung von Salzkomponenten, DRP. 306334, 307112, 310601, 406202, 438229, 514651, 519225, 529539, 545607; F. P. 650287, 666610, 668196, 670307, 681628, 700605; E. P. 315485, 328272, 329326, 331236.
- Hampel* (s. oben und Chem.-Ztg. 43, 617, 634; Kali 14, 46, 79, 257, 287, 319, 400), Kalirhosalze mit Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu reinem KNO<sub>3</sub> bzw. Düngesalzgemischen umsetzen, DRP. 321030, 335819, 337254, 345866, 365587, 366969, 374095—96, 380386, 381179; F. P. 536807; A. P. 1460898 — *Wolff & Co. (Hampel)*; DRP. 399464—66, 401202, 401479, 403996—97, 405457, 405579, 413299—300, 414597, 415171, 421988 — *Wolff & Co. (Frowein)*, Einfügung von PbCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> in den Arbeitsgang, DRP. 422987, 435155, 445668, 456852—53, 486346; Oe. P. 106983 — *Frowein* und *von Mühlendahl*, Z. angew. Chem. 39, 1488 — *Frowein*, Chem.-Ztg. 51, 341; Z. anorg. allg. Chem. 169, 336.
- Blanc* und *Jourdan*, Leucitaufschluß, E. P. 152026; Schwz. P. 156547; F. P. 525633; A. P. 1418356 — *Blanc*, E. P. 181677, 318067; F. P. 552653, 666006, 700750, 709882, 709914, 714840; DRP. 357833; A. P. 1443674, 1845224; Schwz. P. 100476; Dän. P. 31567 — *Jourdan*, Chim. et Ind. 16, 902; E. P. 309957, 339028; F. P. 693074 — Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata 1926, S. 1194, 1398 — Chem.-Ztg. 1931, S. 891 — Italien gewann 1931: 3000 t K<sub>2</sub>O aus Leucit.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 129 (1930), 483ff.; *Waeser*, Metallbörse 1930, S. 1741.

- Hene* und *van Haaren*, Kalkstickstoff mit  $K_2SO_4$  und  $HNO_3$  zur Reaktion bringen, DRP. 332002; vgl. auch DRP. 302535, 306315, 307011, 311596 und Oe. P. 82794 der gleichen Erfinder bzw. der *Staßfurter Chem. Fabr. vorm. Vorster & Grüneberg AG.*
- Bayer. Stickstoff-Werke AG.* (s. oben), Kalkstickstoff,  $K_2SO_4$  und  $HNO_3$ , DRP. 310661 — (*Schenke*), DRP. 403861, 410924.
- Calvert (Du Pont)*; s. unten), Aufarbeiten von  $KNO_3$ - $NaNO_3$ -Gemischen, A. P. 1356806.
- White*, Elektrolyse von  $KNO_3$ -Lösung, Oe. P. 82200.
- Norsk Hydro (Halvorsen, Ravner, Falck, Mejdell, Foss)*; s. oben), Leucitaufschluß mit  $HNO_3$ , N. P. 39013, 40027, 41581, 42724, 45861; F. P. 529570, 554191, 579815, 593619; E. P. 230045; Kan. P. 240472; A. P. 1531336, 1551824, 1667968.
- Nydegger*,  $NaNO_3(NaNO_2)$ -Konversion mit KCl, DRP. 345050; Schwz. P. 92110.
- Chem. Werke Lothringen* und *Pfirtmann*,  $K_2SO_4$  mit  $NH_4NO_3$  umsetzen, DRP. 353432.
- Schwarzenauer* (vgl. Kalksalpeter),  $KNO_3$  mittels Tauchflammen- $HNO_3$ , DRP. 321030, 372407.
- Freeth* und *Cocksedge*,  $KNO_3$ - $NaNO_3$ -Trennung, DRP. 365517.
- Plausons (Parent Co.) Ltd.*, Feldspat-Erdalkalinitrat-Schmelze, F. P. 553780.
- Meadows, Hauber, Charlton, Shreve (American Potash Corp.)*, Grünsandaufschluß, A. P. 1433290, 1452185/86; Chem. metallurg. Engin. **25**, 1056.
- Michael & Co.*,  $K_2SO_4$  mit  $NaNO_3$  umsetzen, DRP. 385557.
- de Haën AG.*, KCl mit  $Mg(NO_3)_2$  oder  $Ca(NO_3)_2$  reagieren lassen, DRP. 390394/95, 391361.
- Meyerhofer* (s. oben), Herstellung von  $KNO_3$  über Fluorid usw., E. P. 213599, 222838, 226491; F. P. 579039; Schwz. P. 121561, (DRP. 531205); *Buchner*, Aust. P. 20215/1929.
- Krais*, salpetersäurehaltige  $KNO_3$ -Lösung zum Aufschließen von Stroh, Schilf usw., DRP. 391713, 395191.
- Giordani* und *Pomilio*, Leucitaufschluß, DRP. 426832.
- Soc. Italiana Potassia*,  $HNO_3$ -Ton-Aufschluß, E. P. 246827; F. P. 602276; DRP. 536793.
- Preuß. Bergwerks- u. Hütten-AG.*, Kalirohsalze mit  $NaNO_3$  umsetzen, DRP. 491567; F. P. 616286.
- Berge* und *Spurrier*, aus Mineralien und Borsäure erzeugte Borate mit  $HNO_3$  zersetzen, A. P. 1642667.
- Spence & Sons Ltd.* und *Craig*, Leucit- $HNO_3$ -Aufschluß, E. P. 283087.
- Kali-Industrie (Wintershall) AG.*, *Thorssell* und *Kristensson* (s. oben), KCl mit 35 proz. Salpetersäure behandeln<sup>1</sup>; aus der kalten Mutterlauge wird nach Ausscheidung des  $KNO_3$  Stickoxyd durch  $FeCl_2$  oder Cu regeneriert, E. P. 287133; DRP. 517919 — *Thorssell*, Rohphosphataufschluß mit  $HNO_3$  und  $K_2SO_4$ , A. P. 1806029 — *Thorssell* und *Kristensson*, Kalisalpeter neben Dimagnesiumphosphat, A. P. 1821859 — *Thorssell*, Leucitaufschluß, Z. angew. Chem. **39**, 1593 — Vgl. *Thorssell*, A. P. 1787497, 1848756 bei Salmiak; *Thorssell, Kristensson*, A. P. 1794259, 1794260 ebenda; *Wintershall, Thorssell, Kristensson*, E. P. 300629 bei Ammoncarbonat.
- Montecatini*, Aufschluß von Feldspat oder Leucit mit  $HNO_3$ , F. P. 649503.
- Du Pont (Taylor, Williams)*; s. oben *Calvert*), saure KCl-Lösung mit  $NO_2$  behandeln und Nitrosylchlorid in Phosgen überführen, A. P. 1717951, 1746506.
- Moorhouse*,  $KNO_3$  als Bestandteil insektizider Mittel<sup>2</sup>, Aust. P. 12380/28.
- Kunstdünger-Patent-Verwertungs AG.* (vgl. *Dorr-Liljenroth*-Verfahren unter Ammonphosphat),  $K_2SO_4$  mit  $CaCO_3$  und  $HNO_3$  bzw. Rohphosphat und  $HNO_3$  umsetzen, F. P. 663113, 690013.
- Kali-Forschungsanstalt G. m. b. H. (Höfer, Kaselitz, Uebler, Arens, Pollatschek* usw.; s. oben), KCl mit  $HNO_3$ , Magnesiumnitrat, Aluminiumnitrat od. dgl. umsetzen,

<sup>1</sup> *Ross*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 20.

<sup>2</sup> Ähnliche Zwecke erfolgen: Ung. P. 87742 und A. P. 1819145.

- DRP. 505209, 510092, 526476, 528677, 533777, 536076/77, 538373; E. P. 327909, 329200, 332359, 351845, 362069; F. P. 674646, 675201, 676714, 693181, 706300, 708006, 717211; Phosphatmischdünger: DRP. 545585, F. P. 710932; E. P. 366737.
- Siemens & Halske AG.*, katalytische Oxydation von  $\text{KNO}_2$  zu  $\text{KNO}_3$ , F. P. 682446; Schwz. P. 146845.
- Soc. Chim. de la Grande Paroisse*,  $\text{KCl-NaNO}_3$ -Konversion, F. P. 679017 mit Zusatz 36710, 700021 — Kalisalpetermischdünger, F. P. 702291.
- Chemieverfahren G. m. b. H.*,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit Salpetersäure bzw. Nitraten, Rohphosphate mit  $\text{HNO}_3$  und Kalisalzen, Herstellen von Kali-Natron-Salpeter, DRP. 511214, 525845; E. P. 329939; F. P. 682081 mit Zusatz 37452, 697069, 699886 — Soda,  $\text{KNO}_3$  und Salmiak, DRP. 540070 — Vgl. u. a. F. P. 687905, 696386, 699927 bei Ammonchlorid und F. P. 682028, 699015; E. P. 302148, 329939, 333797 bei Ammonphosphat.
- Margoles* und *Aichenbaum* (s. auch unten),  $\text{NaNO}_3$  mit Kalirohsalzen umsetzen, F. P. 683005; E. P. 343287 (*Soc. Anon. Nitro-Sel* und *Margoles*) — *Margoles*, Calciumnitrat mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällen und Filtrat mit  $\text{KCl}$  behandeln, F. P. 684483 — Vgl. auch F. P. 682518 mit Zusätzen 38381, 38853/56 betreffs Phosphataufschluß (Ammonphosphat).
- Soc. d'Etudes Chim. pour l'Ind.*, Rohphosphat mit  $\text{KHSO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  aufschließen oder  $\text{KCl}$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zur Reaktion bringen, Schwz. P. 138027; F. P. 694455.
- Soc. Industrielle et Financière de Lens*,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{KCl}$ -Umsetzung, F. P. 699400/01.
- Aichenbaum*,  $\text{KNO}_3$  aus Sylvinit, Kainit usw. mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , F. P. 703319.
- Bronn, Concordia Bergbau AG., Fischer* (s. oben),  $\text{KCl}$  mit  $\text{HNO}_3$  zersetzen, DRP. 531405.
- Soc. d'Etudes Scient. et d'Entreprises Ind.*,  $\text{KCl}$  mit  $\text{HNO}_3$  umsetzen, F. P. 711714, 711760.
- Urbain*,  $\text{KNO}_3$  aus Gesteinskali usw., F. P. 712335.
- Nitro-Sel*,  $\text{KCl}$  mit  $\text{NaNO}_3$  umsetzen, Schwz. P. 146537.
- Leroux*, Sylvinitverarbeitung, F. P. 712681.
- Allgemeine Arbeiten:*
- Natursalpeter, Experimentaluntersuchungen, Technik: Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **17**, 1; Chem.-Ztg. **46**, 833; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 638; J. Indian Inst. Sci. **6**, 195; J. chem. Soc. Lond., **125**, 961; Metallbörse **16**, 257; J. Soc. chem. Ind. **45**, T 315; Chem. Zbl. 1927 II, S. 538; 1928 I, S. 175; 1928 II, S. 1854; 1929 I, S. 858; J. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **60**, 893; Ind. Engin. Chem. **21**, 379; **23**, 1410; Z. angew. Chem. **42**, 1169; J. physic. Chem. **34**, 225; Min. Mag. **22**, 231; Z. anorg. allg. Chem. **184**, 359; **189**, 72; **197**, 113; Caliche **11**, 466; **12**, 243; J. angew. Chem. (russ.) **3**, 653; Ann. Chim. Appl. **20**, 522; C. R. Acad. Sci., Paris **192**, 232; J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **33**, 488, 493; J. chem. Ind. (russ.) **8**, 351; J. Amer. chem. Soc. **53**, 4316. — Die angezogene Studie von *Whittacker, Lundstrom* und *Merz* in Ind. Engin. Chem. **23** (1931), 1410, erscheint besonders beachtenswert.
  - Gesteinsaufschluß<sup>1</sup>: Chem. a. Ind. **43**, 158; Atti del I. Congr. Naz. di Chim. pura ed appl. 1923, S. 198; G. Chim. ind. appl. **7**, 3; Rev. prod. chim. **28**, 217; Metallbörse **15**, 2689; Kunstdünger- u. Leim-Ind. **26**, 354.

Ich (*Waeser*) habe für alle Selbstkostenberechnungen eine Reihe von Vorhalten machen müssen und habe wiederholt betont, daß man günstigstenfalls nur Richtzahlen angeben kann, weil es unmöglich ist, die wechselnden Verhältnisse der technischen Betriebe in ein allgemein zutreffendes Schema einzubeziehen. Für das Gebiet der Alkalinitrate hat das Gesagte in derart

<sup>1</sup> Vgl. *Waeser*, Alkalien und Erdalkalien, Dresden u. Leipzig 1931, S. 50ff.

erhöhtem Maße Gültigkeit, daß es nicht einmal geboten oder nützlich erscheint, eine Überschlagsberechnung anzustellen. Die absolute Höhe der Gesteungskosten ist in hervorragendem Maße vom Preis der als Ausgangsmaterial dienenden Alkaliverbindungen abhängig; bereits hier sind jedoch sehr erheblichen Schwankungen Tür und Tor geöffnet. Bei der Selbsterstellung von Soda bzw.  $\text{NaHCO}_3$  nach dem Ammoniakverfahren kann man beispielsweise die Unkosten in beliebiger Weise auf Salmiak (s. oben) und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  verteilen. Die Unsicherheit hinsichtlich der Kalkulationsgrundlagen wird noch dadurch vermehrt, daß man einerseits mittels nitroser Gase bzw. andererseits mittels Salpetersäure neutralisieren kann. Die Pottascheverwendung entzieht sich, soweit sie überhaupt in Frage kommt, noch mehr der rechnerischen Überprüfung, weil der Produzent, der überdies Halbfabrikate<sup>1</sup> benutzen kann, ganz anders zu kalkulieren vermag als der Pottaschekäufer. Aber auch bei Betrachtung doppelter Umsetzungen von Salzpaaren vereinfachen sich die Verhältnisse nicht. Es sind nicht allein die Preisdifferenzen zwischen sulfatischen und chloridischen oder rohen und veredelten Alkaliverbindungen, sondern vor allem auch die Nebenprodukte, welche die Berechnungen erheblich beeinflussen. Relativ am einfachsten gestaltet sich die Sachlage noch, wenn lediglich Gipsschlämme als Abfall auftreten, obgleich man selbst dabei die Bewertung in verschiedener Weise vornehmen kann. Müssen jedoch wechselnde Anteile des als  $\text{NO}_3$  eingebrachten Stickstoffs in Form von Mischdüngern abgestoßen werden, dann ist allein der Fabrikant in der Lage, eine gerechte Verteilung der Lasten auf die Einzelpositionen vorzunehmen. Auch an die Schwierigkeit, in Freiheit gesetzte Salzsäure oder Chlor bzw. Salmiak wirklich nutzbringend im Großen zu verwerten, sei in diesem Zusammenhang nochmals erinnert.

Eine einigermaßen zuverlässige Schätzung der Bindungskosten (ohne die Preise für Stickstoff und die betreffenden Alkalien) erscheint nach dem Vorhergesagten nur im Fall der Neutralisierung ätzender oder kohlenaurer Alkalien mit Salpetersäure möglich. Ähnlich wie bei Kalksalpeter dürften sich dann etwa 0,20 Rm. je kg N, das bereits als 50proz. Salpetersäure vorliegt, bzw. 0,49 Rm. je kg N, das als  $\text{NH}_3$  zu solcher Säure verbrannt wird, ergeben.

Alkalinitrite<sup>2</sup> — technisch kommt nur  $\text{NaNO}_2$  in Frage — wurden bis zur industriellen Verwirklichung der Salpetersäuresynthese aus Luft praktisch ausschließlich durch Reduktion von Chilesalpeter mit geschmolzenem Blei gewonnen. Die Verwendung der nitrosen Abgase der elektrischen Lichtbogenöfen bzw. (später) der Ammoniakverbrennungselemente hat die alte Methode rasch und vollkommen verdrängt. Die *BASF* hat im DRP. 188188 gezeigt, daß es genügt, die nitrosen Gase 200 bis 300° heiß zu halten, um bei der alkalischen Absorption glatt Nitrit zu bekommen. DRP. 207259 der *Norsk Hydro* sowie DRP. 261027 (F. P. 441706) der *Elektrochemische Werke G. m. b. H. (Rothe)* beschreiben Einzelheiten des Arbeitsganges. Die erwähnten Verfahren werden heute kaum noch benutzt, da die bei der alkali-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. DRP. 506968, 508102 der *Kali-Chemie AG.*

<sup>2</sup> *Siegel* in *Ullmanns Enzyklopädie*, 2. Aufl., Bd. VIII (1931), S. 80ff.

schen Nachabsorption in den Salpetersäurefabriken zwangsläufig entstehenden Nitritmengen, von denen unter dem Stichwort „Natronsalpeter“ die Rede war (s. oben), den Bedarf bereits wesentlich übersteigen. Die mit Lichtbogenöfen arbeitende Nitritanlage<sup>1</sup> La Grande (Wash.), die heute nicht mehr besteht, ist schon im Abschnitt III 6b erwähnt worden. Die zunächst bis auf 800° abgeschreckten Abgase der Öfen wurden in Wärmeaustauschern auf 200 bis 250° abgekühlt und dann durch Eisenleitungen drei hintereinanderliegenden mit Füllkörpern ausgesetzten Rieseltürmen zugeführt (je 18,3 m Höhe und 5,5 m Durchmesser für 200 t NaNO<sub>2</sub>/Monat; Stahlventilator zwischen Turm I und II). Die Frischlösung enthielt 240 kg Soda/cbm und die ablaufende Nitritlauge (26° Bé = 1,22) 400 kg NaNO<sub>2</sub>/cbm. Die Konzentration der letzteren wurde in *Kestner*-Verdampfern auf 49° Bé (= 1,515) gebracht. Die Krystallisation der 120° heißen Lauge erfolgte in 20 flachen Eisenbehältern (2,1 × 2,1 × 0,75 m); die Mutterlauge wurde mit 50° C in Umlaufbehälter abgelassen. Das Krystallgut wurde zentrifugiert und im Dampfmantelzylinder nachgetrocknet. Von den Gesteungskosten<sup>2</sup> entfielen 39,4 Proz. auf das Alkali, 22,4 Proz. auf Energie, 11 Proz. auf Lohn usw., 5,7 Proz. auf Hilfsmaterialien, 4,4 Proz. auf Verpackung und der Rest auf Steuern, Abschreibungen sowie Generalia.

Von neueren Veröffentlichungen hinsichtlich der Alkalinitrite seien genannt (vgl. auch Alkalinitrate):

*Nitrum AG.*, nitrose Gase der Lichtbogenöfen bei 150 bis 200° absorbieren lassen, DRP. 379314, 394498; Schwz. P. 100941.

*Thermal Ind. and Chem. Research Co.*, Natriumnitrat-Blei-Schmelze, DRP. 411155 (387146).

*Hefti und Schilt*, Alkalinitritreduktion durch H<sub>2</sub>S, DRP. 416452 (*Schilt*), 422726; Schwz. P. 107612.

*Bähr*, Nitrit aus nitrosen Gasen, DRP. 424950.

*IG*, Nitritoxydation zu Nitrat, E. P. 293495, 306998, 355092.

*Cudahy Packing Co. (Drake)*, bakterieller Nitratabbau zu Nitrit, A. P. 1685629.

Allgemeine Arbeiten:

G. Chim. ind. appl. **6**, 275; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1; J. Amer. chem. Soc. **47**, 2170; Trans. Amer. electrochem. Soc. **48**; Chem. metallurg. Engin. **32**, 803; Textilberichte üb. Wissensch., Ind. u. Handel **2**, 132; Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2165; **54**, 406ff.; **61**, 189; J. Agricult. Res. **26**, 1; J. pharm. Soc. Japan **44**, 49; J. chem. Ind. (russ.) **2**, 478; USSR Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406.

Die Gegenüberstellung der im Abschnitt III 7 ermittelten Richtzahlen ergibt, wenn man 1 kg NH<sub>3</sub> mit 15 Rpfg. (1 kg N = 18,2 Rpfg.) bewertet, die Generalia auf 25 Proz. der reinen Betriebsselbstkosten veranschlagt und 14,9 (15) Proz. p. a. für Verzinsung einschließlich Amortisation rechnet, folgendes Bild der stets auf 1 kg N im Endprodukt bezogenen eigentlichen Bindungskosten, die also, wenn nichts anderes vermerkt ist, Ausgaben für die Rohstoffbeschaffung (NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gips, Phosphat, Kalk usw.) nicht umfassen<sup>3</sup>:

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1930, S. 1399.

<sup>2</sup> 1927: 4,55 Dollarcenten je lb (= 0,4536 kg).

<sup>3</sup> *Waeser*, Chem. Ztg. 1932, S. 66.



Überschlägliche Kosten der Überführung von 1 kg Ammoniak-N	
in 50proz. Salpetersäure . . . . .	28,9 Rpfg.
in 95proz. Salpetersäure . . . . .	64,3 „
mit 60er Schwefelsäure in Ammonsulfat (Gesamtkosten einschließlich Schwefelsäure 23 bis 25 Rpfg.) . . . . .	8 bis 10 „
mit Gips in Ammonsulfat (Gesamtkosten einschließlich Gips 13 bis 15 Rpfg.) . . . . .	10 bis 12 „
mit NaCl und CO <sub>2</sub> in Salmiak einschließlich der Kosten der NaCl-Beschaffung . . . . .	5,6 „
mit 50proz. Salpetersäure in Ammonnitrat . . . . .	25,6 „
in Ammonnitrat (einschließlich der Salpetersäureherstellung) mit 50proz. Salpetersäure, Rohphosphat und Ammoniak in Diammonphosphat-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Mischdünger neben Kalksalpeter mit CO <sub>2</sub> in Ammonbicarbonat . . . . .	27,3 „
das als 50proz. Salpetersäure vorliegt, in Kalksalpeter . . . . .	14,6 „
in Kalksalpeter (einschließlich der Kosten der Salpetersäureherstellung) . . . . .	12,5 „
mit 50proz. Salpetersäure und Soda in Natronsalpeter . . . . .	24 „
in Natronsalpeter (einschließlich der Kosten der Salpetersäureherstellung) . . . . .	53 „
	20 „
	49 „

Ein einziger Blick auf die Tabelle lehrt, daß die praktisch aufzuwendenden Kosten der Ammoniakbindung in den meisten Fällen größer sind als diejenigen für die Ammoniaksynthese.

Ausnahmen bilden nur solche Prozesse, bei denen entweder die Rohstoffe sehr billig sind (Gipsammonsulfat und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>), oder bei denen die in zwangsläufiger Bindung mitentstehenden Produkte (Soda und Mischdünger) eine Abwälzung oder Teilung der Ausgaben gestatten. Ich (*Waeser*) habe diese Kostenprobleme in der Metallbörse (1930, S. 229, 286) zum Gegenstand einer besonderen Studie gemacht, weil sie in der Öffentlichkeit vielfach nicht richtig gewürdigt werden, und weil flüchtige Beurteiler leider noch immer geneigt sind, Ammoniak und Stickstoffdünger miteinander zu identifizieren.

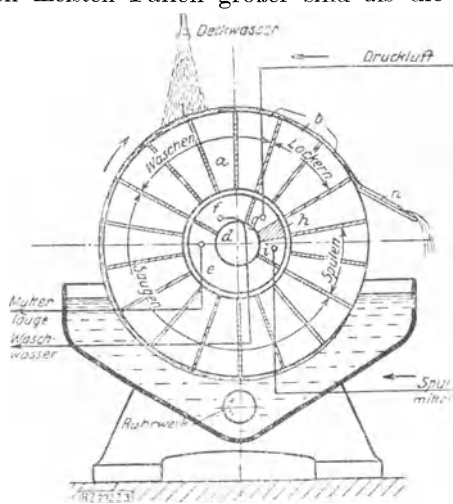


Fig. 143. Zellenfilter der Maschinenfabrik Buckau R. Wolf AG. (Schema).

Es kann hier nicht der Ort sein, auf Apparaturfragen<sup>1</sup> im einzelnen einzugehen. Lediglich als Beispiele zeigen wir in Fig. 143 ein Zellenfilter der Maschinenfabrik Buckau R. Wolf AG., Magdeburg, in Fig. 144 eine Ammonnitratverdampfanlage der G. Sauerbrey Maschinenfabrik AG., Staßfurt, und schließlich in Fig. 145 einen Rohrverdampfer von Zahn & Co. G. m. b. H.,

<sup>1</sup> Vgl. auch Goldmann, Fördertechnische Anlagen für feste Stoffe, Chem. Fabrik 1931, S. 422ff. und Waeser, Chem. Fabrik 1932, Nr. 24ff.

Berlin. Die Wirkungsweise der Zellenfilter, die in zahlreichen Ausführungen auf dem Markt sind, darf als bekannt vorausgesetzt werden. Leistungsergebnisse einiger *Wolfscher* Typen sind auf S. 479 zusammengestellt<sup>1</sup>.

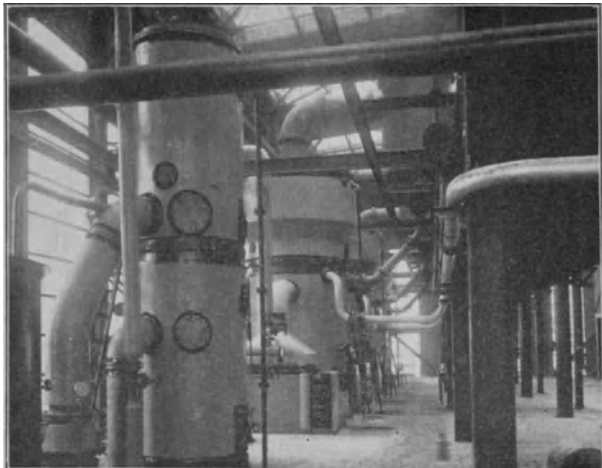


Fig. 144. Ammonitratverdampfanlage der *G. Sauerbrey Maschinenfabrik AG*.

Auf die interessante Artikelfolge von *Dolch*, Chem. Apparatur 1932, Nr. 1ff., über neue Wege der Filtriertechnik sei verwiesen.

Die Fig. 144 läßt drei hintereinanderstehende Verdampferaggregate für Ammonitrat (s. oben) erkennen. Jeder dieser *Sauerbrey*-Verdampfer hat zwei außen liegende gußeiserne Heizkörper. Im Vordergrund befindet sich ein Verdampfer für  $\text{NaNO}_3$ -Lösung. Die größten Verdampfer haben vier äußere Gußeisenheizkörper von je 60 qm Heizfläche; sie liefern 100 t  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in 24 Stunden aus 50proz. Lösung. *Sauerbrey*-Trockentrommeln für Ammonitrat (Heißluft) leisten bei 7,5 m Länge und 1,5 m Durchmesser 5 t Trockengut

in der Stunde; Apparate von 1,7 m Durchmesser und 10 m Länge trocknen stündlich etwa 6,5 t Ammonsulfat. Die bereits oben erwähnten, pneumatisch arbeitenden Trockner der *Salge-Bühler G. m. b. H.*, Berlin, kommen u. a. für Verarbeitung von Ammoncarbonat, -bicarbonat, -chlorid und -nitrat, Natriumbicarbonat, Kalisalpeter und zahlreiche andere Salze in Betracht. Als Beispiel der Verwendung von Drehrohren zur Krystallisation und Ver-

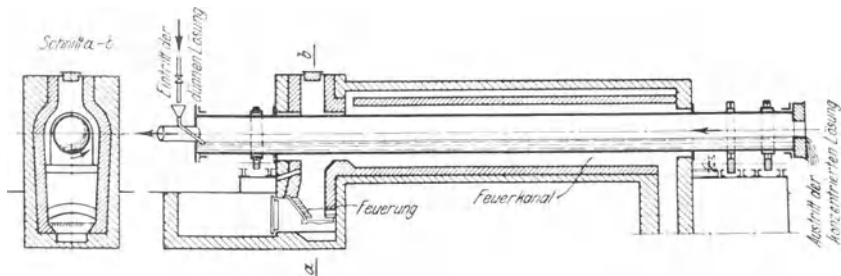


Fig. 145. Rohrverdampfer der *Zahn & Co. G. m. b. H.*

in der Stunde; Apparate von 1,7 m Durchmesser und 10 m Länge trocknen stündlich etwa 6,5 t Ammonsulfat. Die bereits oben erwähnten, pneumatisch arbeitenden Trockner der *Salge-Bühler G. m. b. H.*, Berlin, kommen u. a. für Verarbeitung von Ammoncarbonat, -bicarbonat, -chlorid und -nitrat, Natriumbicarbonat, Kalisalpeter und zahlreiche andere Salze in Betracht. Als Beispiel der Verwendung von Drehrohren zur Krystallisation und Ver-

<sup>1</sup> Privatmitteilungen.

dampfung<sup>1</sup> ist in Fig. 145 ein Rohrverdampfer von Zahn dargestellt, der für Salzlösungen eine 8- bis 10fache Verdampfung (auf Kohle bezogen) erreicht<sup>2</sup>. Ein uns hier besonders interessierendes Anwendungsgebiet ist die Eindampfung von Monoammonphosphatlösungen (s. oben). Diese brauchen nicht filtriert zu werden. Trotz des Eisen - Kalk - Tonerde - Schlammes gelingt die Herstellung eines nur noch etwa 20 Proz. Feuchtigkeit enthaltenden Salzbreies, der nach einer kurzen Zwischenbehandlung in einem weiteren Rohrverdampfer oder einem ähnlichen Apparat fertig getrocknet werden kann. Es entsteht ein nicht klumpendes, streufähiges und gut mischbares Düngesalz. Normale Rohrkristaller leisten u. a. im Sommer 5 und im Winter 7 t Ammonnitrat<sup>3</sup> in 24 Stunden; ihre Benutzung kommt weiter für  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KNO}_3$  usw. in Frage. Aus Natriumnitratlösungen, deren Kristallisationstemperatur über 50° beträgt, ergeben sich gleichmäßige Salpeter-Kügelchen von 1 bis 2 mm Größe. Rohrverdampfkristallisatoren stellen eine Vereinigung beider Apparaturen in einem Rohr dar.

<sup>1</sup> DRP. 333304, 351947, *Chem. Prod.-Fabr. Pommerensdorf, Siegler, Zahn & Co.*; Chem. Fabrik 1928, S. 4, 431.

<sup>2</sup> Privatmitteilungen; 20 bis 40 qm Heizfläche, Verdampfung 10 bis 20 t Wasser in 24 Stunden.

<sup>3</sup> S. oben Ammonnitrat, DRP. 343928 der *Norsk Hydro*.

Filtergut	Höchste Leistung in kg je qm Filterfläche und h	Schichtstärke auf der Filtertrommel in mm	Feuchtigkeitsgehalt der abgenommenen Kuchen in Proz.	Volumen in Proz.	Verarbeitungstemperatur	Feststoffgehalt vor der Filtration in Proz.	Bespannung	Bauart des Filters
Gips aus Cyanlauge	750	etwa 8	31	60	—	etwa 40	mittleres Rohleinen mit Straminunterlage	Normalausführung in Guß- bzw. Schmiedeeisen
Gips aus Metallsalzlösung	435	—	etwa 33	etwa 66	30°	etwa 18	Spezialtuch (starkes durchlässiges Gewebe)	—
Entwässerung von $\text{CaCO}_3$	1800	etwa 10	etwa 31	60	normal	etwa 40	mittleres Köpertuch	—
Entwässerung und Auswaschung von Calciumphosphat	250 bis 1200	i. M. etwa 10 bis 20	29 bis 45	50	bis 60°	etwa 18 bis 30	säurebeständiger Wollfilz, welcher der Dichte eines mittleren Köpertuches entspricht	Homogen verbleit oder gummiert
Entwässerung und Auswaschung von Kaustizierschlamm	250 bis 1200	etwa 10 bis 20	29 bis 45	50	60°	etwa 20 bis 25	Monelgewebe	Eisen

Was die Prüfung der Eigenschaften der Düngesalze hinsichtlich Lagerbeständigkeit, Hygroskopität, Streubarkeit usw. anbelangt, so ist davon bereits bei Besprechung der Nitrophoskatherstellung die Rede gewesen. Es mag daher hier genügen, auf einige weitere Veröffentlichungen ähnlicher Art in Kunstdünger- u. Leimind. **27**, **23**, Ind. Engin. Chem. **21**, 1219 (*Mehring*), und Ind. Engin. Chem., Analytical Edition, **3**, **34** (*Mehring*) zu verweisen.

Eine Reihe von Erfindern hat vorgeschlagen, die Streubarkeit der Düngemittel durch Vakuumkühlung od. dgl. (DRP. 332116; F. P. 656642) oder durch Zusatz von Asbest, Glimmer usw. (E. P. 305721), Eisen- bzw. Aluminiumphosphat (E. P. 307575), Kieselgur, Aktivkohle usw. (F. P. 677164), Talkum (F. P. 689908 mit Zusatz 37552), Kieserit (DRP. 365692), Chlorcalcium u. dgl. (F. P. 697580) zu verbessern. Als vorteilhafter hat es sich jedoch erwiesen, die Düngesalze zu ölen oder sie zu körnen bzw. zu granulieren. *Ross*<sup>1</sup>, der die mannigfachen Vorzüge granulierter Dünger aufzählt, erwähnt, daß die ersten amerikanischen Versuche, geschmolzene Düngesalze zu körnen, etwa 1923 vom Fertilizer Laboratory des US Bureau of Soils unternommen worden seien. Die Verspritzung der Schmelze oder Schmelzlösung führe zu dem gewünschten Erfolg; bei Düngesalzen, für die ein Schmelzen nicht in Betracht komme, sei Körnung durch Trocknung in Trommeln od. dgl. am Platze. Ich (*Waeser*) selbst habe der ganzen Frage schon 1929 einige Ausführungen gewidmet und bin dabei auch auf die verschiedenen Fabrikationsmöglichkeiten bzw. die Vorzüge der granulierten Dünger eingegangen, die nach meiner Ansicht hauptsächlich in der geringeren Hygroskopität und Klumpenbildung, in der erhöhten Lagerbeständigkeit und Streubarkeit, in wesentlich kleineren Streuverlusten durch Verstäubung und in der Verbesserung der Düngungsergiebigkeit durch Verminderung der Auswaschverluste zu erblicken sind.

In kugeliger Periform sind z. B. *Guggenheim*-Salpeter<sup>2</sup>, Kalksalpeter, Kalkammonsalpeter, Nitro-chalk und Ammonitre im Handel, deren Herstellung, wie bei Besprechung der betreffenden Produkte angegeben, durch Verdüsung der Schmelze bzw. Schmelzlösung erfolgt. Daß gekörnter Natronsalpeter auch im Rohkrystaller gewonnen werden kann, wurde schon erwähnt. Die *Trocknungs-Anlagen G. m. b. H.* granuliert im Siccatom-Zerstäuber. Das Körnen in der Kälte erfolgt z. B. für CaCO<sub>3</sub> und Ammonnitrat in einer Heißlufttrockentrommel, einem Drehrohrmischer oder durch Pressen der Komponenten. Das Verfahren liefert kaum so einheitliche und gleichmäßige Düngesalze wie die Schmelzverdüsung. *Klugh*, Chem. Age **26**, 274, beschreibt die Granulierung von Diammonphosphat.

Von Patenten seien auszugsweise genannt<sup>3</sup>:

*Norsk Hydro (Axelsen)*, E. P. 210409, DRP. 412864, A. P. 1567408, Can. P. 255172

*IG (z. T. mit Haak)*, A. P. 1782038, E. P. 313652, 359163, DRP. 518090, 525542.

*Claude*, DRP. 533599.

*Appar. et Evap. Kestner*, F. P. 685286.

*Patentverw. AG. Alpina*, F. P. 688617, E. P. 359512.

<sup>1</sup> Ind. Engin. Chem. 1931, S. 20/21; in Deutschland hat man dieser Frage schon früher Beachtung geschenkt (z. B. für NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

<sup>2</sup> Vgl. Abschnitt II 3.

<sup>3</sup> Über Körnen von Schwefelnatriumschmelzen usw. vgl. DRP. 424193, 476218; E. P. 233316, 301384; Oe. P. 104388, 115223; A. P. 1774560.

*Travers und Urbain*, A. P. 1810802.

*ICI und Mitarbeiter*, E. P. 355637.

In dem Maße, wie sich die Zahl der auf den Markt gelangenden Düngemittelsorten steigert, wächst das Bedürfnis, sie zur Vermeidung von Verwechslungen und Fälschungen auch äußerlich kenntlich zu machen<sup>1</sup>. Die *IG* hat sich aus diesem Grunde das Färben von Düngesalzen im F. P. 674217 bzw. dem Kan. P. 308130 schützen lassen (Kalkammonsalpeter *IG* ist z. B. leicht grünlich gefärbt). Ein grün gefärbter Dünger der *Armour Fertilizer Works* ist in Chem.-Ztg. 1931, S. 780, erwähnt. *Hardesty* und *Scanlan* geben in Ind. Engin. Chem. 1931, S. 1431—1433, einen guten Überblick über die ganze Frage.

Es ist natürlich schwer, sich ein Bild über die voraussichtliche Weiterentwicklung auf dem Gebiete der Stickstoff-, Misch- und Volldünger zu machen. Wenn ich (*Waeser*) jedoch an die vorläufigen Ergebnisse mancher und z. T. auch eigener Arbeiten denke, so möchte ich glauben, daß man der Verwendung der schwerer löslichen Salze<sup>2</sup> (z. B. organische Kondensationsprodukte, Aminosäuren usw.), der Reizdünger<sup>3</sup> und der Kolloidzusätze<sup>4</sup> doch stärkere Beachtung schenken dürfte. *Liebigs* erster Patentdünger, mit dem sich allerdings der gewünschte Erfolg nicht erzielen ließ, enthielt Phosphorsäure neben Kali in schwer löslichem Zustand<sup>5</sup>, und *Mittasch*<sup>6</sup> verweist mit vollem Recht darauf, „daß die in Deutschland übliche besondere Hochschätzung der Wasserlöslichkeit des Düngephosphats nicht bedeutet, daß ein citratlösliches Phosphat wie Dicalciumphosphat unter allen Umständen geringeren Wert besitzt“. *Mittasch* hält es in diesem Zusammenhang für möglich, daß Volldünger mit dem vielfach bewährten Dicalciumphosphat eines Tages vielleicht eine größere Bedeutung erlangen werden.

Meine (*Waeser*) teilweise recht gut gelungenen Versuche beweisen mir, daß auch die Ammoniakbindung an feste Salze, die sich durchaus nicht auf die Anwendung von Superphosphat beschränkt<sup>7</sup>, eine aussichtsreiche Zukunft haben dürfte, auf die näher einzugehen ich mir allerdings im Augenblick versagen muß. Im Anschluß an die Holzverzuckerung erwächst der Stickstoffindustrie vielleicht die ungeheuer wichtige Aufgabe der synthetischen Erzeugung großer Mengen

<sup>1</sup> *Ross*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 20.

<sup>2</sup> DRP. 431585, F. P. 657646, A. P. 1793133, Poln. P. 9388; *IG*, Phosphamid, DRP. 543291.

<sup>3</sup> DRP. 443130, 490489.

<sup>4</sup> DRP. 483983, 506938, 507320, 508170, 525846, 527313, 538768, 545923/24; E. P. 218401, 219748, 307230; F. P. 556025, 556211 mit Zusatz 30648, 670881, 685482, 685959/60; Aust. P. 9075; Kan. P. 239719; A. P. 1550385, 1810239, 1811802; Japan. P. 61017, 79138; Z. Pflanzenernähr. u. Düngung, Abt. B, 3, 185; Abt. A, 4, 265, 316, 326; Chem. Zbl. 1925 I, S. 757; 1925 II, S. 424, 2084; 1926 I, S. 3097; 1926 II, S. 486, 813; 1927 I, S. 2126; 1927 II, S. 2001; vgl. Abschnitt II 2i u. a. über Kohle und Huminstoffe, sowie den von *Retter* verfaßten Abschnitt „Düngemittel“ in *Liesegang*, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl. (1932).

<sup>5</sup> *Haber*, Z. angew. Chem. 1928, S. 896.

<sup>6</sup> Z. angew. Chem. 1928, S. 905.

<sup>7</sup> 1. Aufl. vorl. Werkes (1922), S. 547/48; *Jacob*, Ind. Engin. Chem. 1931, S. 17/18; *Ross*, ebenda S. 19; s. oben Ammonphosphat usw.

eiweißreicher Futtermittel<sup>1</sup>, wobei sie sich zugleich ein neues aufnahmefähiges Absatzgebiet erschließen würde. Daß auch die Anwendung von Kalkstickstoff, Salmiak usw. in der Schädlings- bzw. Unkrautbekämpfung neue Erfolge verspricht, sei nur nebenbei erwähnt und ferner angedeutet, daß allerneueste Versuche Aussichten auf eine erhebliche Steigerung der Aktivität der gebräuchlichen Ammoniak-Katalysatoren eröffnen.

Die Ammoniaksynthese, als der Kernpunkt der gesamten Stickstoffindustrie, gehört heute zum völlig gesicherten Besitz der Technik. Die Entwicklung hat mit Erreichung dieses leuchtenden Zieles aufgehört, rasch und stürmisch zu sein. Daß sie, wenn auch naturgemäß verlangsamt, nicht zum Stillstand gekommen ist, hoffe ich (*Waeser*) an mehr als einer Stelle ebenso deutlich gezeigt zu haben, wie es auch in der verdienstvollen Monographie von *Curtis*, *Fixed Nitrogen*, New York 1932, geschehen ist. An den Schluß meines Buches aber weiß ich nichts besseres als einen erneuten Hinweis auf das meisterhafte Werk: *Mittasch-Theis*, von *Davy* und *Döbereiner* bis *Deacon*, Berlin 1932, zu setzen, weil man, von diesem ausgehend, zu einer Würdigung der schwierigen Riesearbeit gelangt, die bis zur glücklichen Endlösung des Stickstoffproblems geleistet werden mußte.

<sup>1</sup> *Rassow*, Chem.-Ztg. 1932, S. 329/31; *Lüers*, Angew. Chem. 1932, S. 369/76.

## Namenverzeichnis.

- Abel 380, 398.  
A. B. Kemiska Patenter 445 bis 446.  
Aciéries de Firminy 153.  
Ackermann 425, 467.  
Adadurow 256.  
Ados Apparatebau 304.  
Aeby 83, 125, 145, 148—149.  
AEG s. Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft.  
African Explosives and Ind. Ltd. 177.  
AFC s. Comp. d'Alais, Froges etc.  
AG. für Anilinfabrikation 35, 98, 425 (Agfa), 467.  
AG. für Steinkohlenverflüssigung usw. 49.  
AG. für Stickstoffdünger 19—20, 30, 72, 315, 322, 329—330.  
Ahlgimm 78.  
Aichenbaum 474.  
Aikman 93, 100, 131, 178, 186.  
Air Liquide 44, 49, 111, 112, 121, 124, 164, 211—212, 218—219, 222, 241—242, 244, 268, 424—425, 430 bis 431, 446.  
Air Reduction Co. 344.  
Aita 141, 351—352, 359, 370, 374.  
Aker 346.  
Akkumulatorenwerke Polack 18.  
Aktiebolaget Kväveindustri s. Kväveindustri.  
Alberts 55.  
Alby Carbidfabriks A. B. 107.  
Alby United Carbide Factories Ltd. 106—107.  
Alianza 95.  
Allen 98.  
Allgem. Elektrizitäts-Ges. 35, 67, 304.  
Allgemeine Rohrleitung AG. 300.  
Allied Chem. and Dye Corp. 59, 91, 162—163, 292.  
Allmand 330.  
Almquist 254, 293.  
Alpina s. Patent-Verwertungs-AG. Alpina.  
Alsfeld 296.  
Altmayer 222.  
Aluminium-Beratungsstelle 397.  
Aluminium-Industrie AG. 139, 465.  
Alzwerke G. m. b. H. 16.  
Amag-Hilpert-Pegnitzhütte 393—394, 395—396.  
American Cyanamid Co. 59, 156—158, 159—160, 236, 284, 322, 332, 341, 343, 374, 376, 442—444.  
American Farm Bur. Federat. 159.  
American IG Chem. Corp. 93.  
American Lurgi Corp. 241.  
American Nitrogen Products Co. 156, 355.  
American Potash Corp. 473.  
Ammonia Casale S. A. 49, 140—142, 163, 233, 275, 279.  
Ammonia Corp. 297.  
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. 27—29.  
Ammon. Synthét. et Dériv. 123, 378, 425.  
Ammonium AG. 66—67.  
Andrés 469.  
Andrich 349.  
Andriessens 346, 356.  
Andrussow 253, 365.  
Angel 331.  
Anglo-Chilean Cons. Nitrate Corp. 93, 95, 97.  
Aniche, Comp. des Mines d'— 56, 112.  
Ans, d'—, 12, 24, 32, 46, 48, 53, 64, 165, 197, 260, 296, 351, 354.  
Anstalt für Pflanzenbau 64.  
Antropoff 323.  
Apolt 3.  
Arendt 296.  
Arens 473.  
Armour Fertilizer Works 442, 446, 481.  
Arndt 12—13, 18, 312, 315 bis 316, 318—319, 325 bis 326, 328.  
Arnold 256, 295, 344.  
Arsonval, d'— 3, 42, 48.  
Ashley 332.  
Ashmore, Benson, Pease & Co. 132.  
Askania-Werke AG. 301.  
Asociacion de Productores de Salitre de Chile 89, 83.  
— etc. de Yodo de Chile 98.  
Asociacion Salitrera de Propaganda 92.  
Assmann 254.  
Atmospheric Nitrogen Corp. 162, 211, 292, 377.  
Atmospheric Products Co. 156.  
Aubert 30, 50, 89, 102 bis 103, 229, 247, 264, 287.  
Audibert 205, 255.  
Auerbach 242.  
Auguste Viktoria, s. Gewerkschaft (Zeche) Auguste V.  
Aurora 95.  
Außiger Verein s. Verein f. Chem. u. Metallurg. Prod.

- Axelsen 480.  
 Azogeno S. A. 143, 377, 403, 436, 441, 467.  
 Azote Français 109, 297, 332, 354, 410, 442, 462, 465.  
 Azot-Ges. 32, 95, 147, 346.  
 Azucar, Pan de-, 95.
- Baader** 458.  
 Bacque I.  
 Badische Anilin- u. Soda-fabrik s. BASF.  
 Bäckström 295, 376.  
 Bähr 202, 222, 476.  
 Baerwald 296.  
 Baetz 293.  
 Bahr 255.  
 Baily 69.  
 Bain 155.  
 Baker & Co. 160, 368.  
 Bakshi 211.  
 Balfour-Guthrie Investment Co. 296.  
 Ballet 297.  
 Balz 377, 471—472.  
 Bamag-Meguain AG. 31, 33 bis 34, 45, 105 115 122, 142, 190—191, 194 bis 195, 204, 211, 222, 228, 230, 234, 366—367, 368 bis 369, 378, 399, 408, 411, 414, 427, 433, 456, 464, 470.  
 Bancroft 211.  
 Banholzer 256.  
 Bansall 132.  
 Banthien 96.  
 Barbé 332.  
 Barrett Co. 91, 163.  
 Barsky 322—323, 332, 343.  
 Barth 376, 396.  
 Bartlett 255, 259.  
 Barton 128.  
 Basaroff 458.  
 BASF 24—27, 39, 32—36, 40, 46, 56—58, 61—62, 70ff., 88, 102—103, 113, 129, 197, 204—205, 268, 351, 366, 370, 374, 421, 424—425, 428, 441, 456, 458—459, 475.  
 Bassereau 462.  
 Bataafsche Petroleum Mij. 126.
- Batemann 193.  
 Battegay 409.  
 Battig 50, 52—53, 221 bis 222, 287, 307, 424.  
 Baud 196, 423.  
 Baumann 319.  
 Bayer s. Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.  
 Bayer. Kraftwerke AG. 16, 17.  
 Bayer. Stickstoff-Werke AG. 13, 15, 16—18, 20, 29, 69, 70ff., 235, 241, 322, 324—325, 327—328, 341, 343, 366, 431, 436, 469, 473.  
 Beattie 244, 255.  
 Beaufils 45.  
 Beck 351, 363, 410—411, 417, 468.  
 Becker 241, 440, 466.  
 Bedford 45.  
 Beil 44.  
 Beling 79.  
 Bellemand et Fils 42.  
 Belton 63.  
 Bemmann 257.  
 Bengal Iron Comp. Ltd. 175.  
 Benker & Millberg 118, 239, 447.  
 Bennet 417.  
 Benoit 323.  
 Bensa 469.  
 Bergbau AG. Lothringen 32.  
 Berge 473.  
 Bergfeld 214.  
 Bergius 49, 58.  
 Bergman I.  
 Bergwerks AG. Recklinghausen 53—54, 72.  
 Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H. 222, 341.  
 Beringer & Söhne 12.  
 Berl 63, 257, 328, 343, 355, 377, 380—381, 383, 413.  
 Berlin-Anhalt. Maschinenbau AG. s. Bamag-Meguain AG.  
 Berliner 165, 311.  
 Berliner Maschinenbau-AG. vorm. L. Schwartzkopff 104—105, 298—299.  
 Bernthsen 24.
- Berr 4, 59, 83, 109—110, 116—119, 124, 167, 182, 228, 238—239, 264, 267, 301, 307, 320, 328, 338 bis 339, 352, 358, 423, 432, 443, 447, 458, 465 bis 468, 472.  
 Bertelsmann 37—40, 187, 241, 300, 340—341, 419, 428, 433, 442, 455.  
 Berthelot 23, 56, 345.  
 Bertram 101.  
 Bertsch 296.  
 Besthorn 176, 198, 222, 225—226, 267, 308.  
 Béthune s. Comp. des Mines de —.  
 Beuther 260.  
 Beutner 323.  
 Bezugsvereinigung d. deutschen Landwirte 70, 76.  
 Bichowsky, von 344.  
 Biedermann 98, 333—334, 432.  
 Billandot 69, 318.  
 Bineau 2.  
 Bingham 315.  
 Binnie 217—218, 241.  
 Binz I.  
 Biot I.  
 Bird 341.  
 Birkeland 2, 35, 102, 103 bis 104, 109, 354—355.  
 Bishop & Co. 160, 369.  
 Bjölfvossen A. S. 106.  
 Black 254, 264, 273, 285, 290.  
 Blackburne 297.  
 Blanc 144.  
 Blanc, Le 321, 380, 472.  
 Blaser 238.  
 Block 192, 393.  
 Blohm & Voß 46.  
 Blowski 409.  
 Blue 257.  
 Blücher 4, 18, 37, 42, 56, 61, 312, 320, 324, 457.  
 Blumenberg 468.  
 Blumrich 462.  
 Bobrownicki 323.  
 Bochumer Maschinenfabrik Schneider & Brunn 394.  
 Bock 323.  
 Bodea 322.  
 Bodenstein 255, 322, 365, 380—381, 404.



- Bodewig 439.  
 Böker 32.  
 Börnstein 290, 421.  
 Bois, du 241, 341.  
 Boltenstern, von 328.  
 Bomke 222.  
 Bone 222, 257.  
 Boner 353.  
 Booth 469.  
 Borchardt 46, 212, 214 bis 215, 229, 248, 309.  
 Borsig, A. G. m. b. H. 60, 67, 151, 299, 330, 376.  
 Bosch 2, 22, 24—26, 31, 36, 59, 79, 84, 102—103, 115, 130, 133—134, 159 bis 161, 162, 174, 177 bis 180, 182, 204, 229, 259—267, 268, 272, 274 bis 275, 280, 287, 291, 301, 305, 340, 355, 363, 428, 458.  
 Bosnische Elektrizitätsges. 153.  
 Bouchardy 408.  
 Boyle 259.  
 Bozel-Malétra 110, 116, 153.  
 Bragg 198.  
 Bradley 2, 69, 156.  
 Bräuer 12, 24, 32, 46, 48, 53, 64, 165, 197, 203, 231, 233, 240, 260, 296, 351, 354.  
 Braham 155, 178—179.  
 Bramwell 177, 292.  
 Brand 79, 155.  
 Brandenburg. Karbid- und Elektriz. Werke 15.  
 Brandes 119.  
 Brandt 64, 68.  
 Brauer 31—32, 369.  
 Braun 165, 293, 311, 344.  
 Braune 343.  
 Bredig 18, 68, 238, 318, 321, 342, 348.  
 Brégéat 472.  
 Breindl 377.  
 Brender à Brandis 187.  
 Brenek 472.  
 Brennkrafttechn. Ges. 3, 48.  
 Breslauer 59, 332.  
 Brewer 256—257.  
 Bridgman 255.  
 Briegleb 2.  
 Brill 439.  
 Brinell 399.  
 Briner 353, 380, 404.  
 Brisley 177.  
 British and South Pacific Trading Co. 100.  
 British Association for the Advancement of Science 1.  
 British Cyanides Co. 137.  
 British Dyestuffs 130.  
 British Science Guild 131.  
 British Sulphate of Ammonia Federation 4, 11, 87, 101, 128, 130, 138, 178, 181, 184—185.  
 Britzke 149, 236.  
 Brodkorb 64—65, 198 bis 199, 204, 222, 425, 440, 444.  
 Brohmeyer 388.  
 Bronn 3, 34, 42, 46—47, 48 bis 49, 51, 53—56, 58, 121—122, 126, 134, 141, 212, 215—216, 218, 220, 226, 241—242, 275, 289, 309, 431, 446, 469, 474.  
 Brooks 253.  
 Brown 349.  
 Brude 211.  
 Brückner 71.  
 Brunauer 254—255.  
 Brunck 3.  
 Brunck, von 24, 34.  
 Brune 394.  
 Brunler 359, 466.  
 Brunner, Mond & Co. 129 bis 130, 291—292.  
 Brutzkus 349.  
 Bryan 257, 297.  
 Bryant 256.  
 Bub 458.  
 Buchanan 205, 322—323, 332, 342—343.  
 Bucher 159, 343—344.  
 Buchner 18.  
 Budenberg 300.  
 Bueb 5—6, 28, 37, 39, 50, 53, 71, 75—76, 78—79, 81, 84, 104, 111, 113, 131, 159—160, 174, 176, 178, 341, 457.  
 Bühler 102, 428, 433.  
 Büsching 414.  
 Buff & Lange 35.  
 Buisst 132.  
 Bunsen 18, 23, 26, 255, 322.  
 Bunte 204.  
 Burchardt 380.  
 Burckhardt 299.  
 Burdick 97.  
 Burk 256.  
 Burke 165, 311.  
 Burkheiser 61.  
 Burns 254.  
 Buschtiehrader Eisenbahn 148.  
 Buseman 36—37, 147.  
 Butters 96.  
 Cailletet 2, 3.  
 Calco Chemical Co. 409.  
 California Cyanide Co. 343 bis 344.  
 Calvert 473.  
 Cameron 238.  
 Canadian Industries Ltd. 171.  
 Cannizzaro 2.  
 Carboneges et Electr. du Sud-Est 109.  
 Carbo-Union 62.  
 Carlisle 3.  
 Carlson 18, 106—107, 321, 331.  
 Caro 2, 12—13, 15—16, 18, 26, 33, 45—46, 50, 67, 71, 78, 83—84, 106—107, 108, 110, 139, 141—142, 153, 156—157, 172—173, 204, 211, 235, 237, 241, 312, 316—326, 328—329, 334, 337—341, 343, 358, 366 bis 367, 378, 408, 410, 417, 431, 465, 469.  
 Carrara 296.  
 Carvés 3.  
 Casale 46, 49, 54, 112—115, 121—124, 134, 139 bis 143, 145, 150, 153, 163 bis 164, 171, 173, 179 bis 180, 182—183, 210, 214, 221—222, 228, 233 bis 234, 248, 275—280, 307—308.  
 Casale-Sacchi 275.  
 Casebourne Cement Co. 132.  
 Cassel Cyanide Ltd. 132, 137.  
 Castner 347.  
 Castner-Kellner Ltd. 129.

- Catalytic Process Corp. 156.  
 Cauquil 297.  
 Cavendish 1.  
 Cederberg 49, 50, 103, 287,  
 295—296, 376—377.  
 Cercle Agricole d'Arras 108.  
 CFA s. Compt. Français de  
 l'Azote.  
 Chagnon 69.  
 Chakrabarty 211.  
 Charlton 332, 473.  
 Chatelier, Le 2.  
 Chaudron 469.  
 Chemag s. Chemikalien AG.  
 Chemical Construction Co.  
 156, 160, 284, 370 bis  
 374, 378, 390—391, 408,  
 415—416.  
 Chem. Engineering Corp.  
 156, 211, 241, 284.  
 Chem. Foundation 59, 159,  
 261.  
 Chemico s. Chem. Constr. Co  
 Chemieverfahren G. m. b.  
 H. 431, 446, 451, 471,  
 474.  
 Chemikalien AG. 45.  
 Chem. Fabr. Buckau 390.  
 Chem. Fabr. Griesheim-  
 Elektron 31, 35, 345,  
 351.  
 Chem. Fabr. Holten G. m.  
 b. H. 55.  
 Chem. Fabr. Pommerens-  
 dorf 479.  
 Chem. Fabr. Schlempe G.  
 m. b. H. 37.  
 Chem. Fabr. von Heyden  
 AG. 21.  
 Chem. Fabr. Worms 410.  
 Chem. Werke Lothringen  
 G. m. b. H. 29, 31—32,  
 52, 388, 473.  
 Chemisch-Technische  
 Reichsanstalt 79.  
 Chilean Nitrate Committee  
 92.  
 Chilesalpeter G. m. b. H.  
 86, 94, 98.  
 Chilton 371, 378, 404, 408.  
 Christensen 471.  
 CIA s. Convention de l'Ind.  
 de l'Azote.  
 Cia. Hydroelectrica de Adu-  
 bos etc. 172.  
 CIBA s. Ges. f. Chem. Ind.  
 in Basel.  
 Cicali 211, 297.  
 Cimmermann 253, 294.  
 Claire-Deville 233.  
 Clancy 235, 295, 344, 347.  
 Clark 202, 376, 460.  
 Claude 3, 42—44, 46, 48  
 bis 49, 55, 107, 111 bis  
 112, 113—116, 121 bis  
 123, 134, 143, 145 bis  
 146, 148, 163—164, 173,  
 179—180, 182—183, 211  
 bis 212, 218—219, 241  
 bis 242, 244—247, 251,  
 267—275, 280, 293, 299,  
 302, 305, 308, 326, 424,  
 430, 446, 469, 480.  
 Claus 200, 396.  
 Clavarino 293.  
 Clemm 38.  
 Cloëz 2.  
 Coalbrookvale Iron Works  
 2—3.  
 Cochet 322—323, 457.  
 Cocksedge 473.  
 Coehn 231.  
 Cohn 318.  
 Collett 15, 235, 292—293,  
 356, 411, 436, 442, 462.  
 Collier 441.  
 Combinacion Salitrera 92.  
 Commercial Solvents Corp.  
 161, 240, 297.  
 Comp. Argentina di Acides  
 172, 352.  
 Comp. Centrale pour la  
 Fabric. de l'Ammon.  
 Synth. 123.  
 Comp. d'Alais, Froges et  
 Camargue 112, 122, 234,  
 297.  
 Comp. de l'Azote et des  
 Fertilisants 332.  
 Comp. d'Electr. Ind. 110.  
 Comp. de Prod. Chim. An-  
 zin-Kuhlmann 112.  
 Comp. des Mines d'Aniche  
 56, 112.  
 Comp. des Mines de Bé-  
 thune 112, 120, 271, 296  
 bis 297.  
 Comp. des Mines deVicoigne  
 etc. 112.  
 Comp. Electr. du Phosphore  
 etc. 69, 318.  
 Comp. Ind. du Platine 294.  
 Comp. Néerland. de l'Azote  
 125—126.  
 Compania de Salitre de  
 Chile 81, 93ff., 99—100.  
 Compania Salitrera de Tal-  
 tal 96.  
 Compania Salitrera Nazio-  
 nal 89, 93.  
 Compressed Gas Corp. 297.  
 Compt. Belge des Engr.  
 Azotés 90, 124.  
 Compt. Français de l'Azote  
 86, 90—91, 115, 119,  
 163.  
 Concordia Bergbau AG. 46,  
 48—49, 56, 215—216,  
 431, 446, 469, 474.  
 Conservatoire National des  
 Arts et Métiers 116.  
 Consolidated Mining and  
 Smelting Co. of Canada  
 170.  
 Consolidirte Alkaliwerke  
 Westeregeln 18—19, 70,  
 329.  
 Consortium f. Elektrochem.  
 Ind. 345.  
 Constable 255.  
 Constantin 471.  
 Convention de l'Ind. de  
 l'Azote 89—91, 99, 125,  
 168.  
 Cooper 343.  
 Coppadoro 142, 249, 284,  
 373, 378, 426, 436.  
 Coppée 3, 123—124, 126.  
 Cornehl 396.  
 Cosach s. Compania de Sali-  
 tre de Chile.  
 Cosana s. Compania Salitre-  
 ra Naz.  
 Cottrell 92, 94, 98—99, 118,  
 129, 238, 351, 411, 416.  
 Cottrell, Lodge-C. Ltd. 410.  
 Craig 473.  
 Crane 165.  
 Crittenden 251, 254.  
 Crookes 1.  
 Cudatry Packing Co. 476.  
 Cullough 236.  
 Cumming 399.  
 Curland 222.

- Curtis 155, 159, 482.  
 Curwen 131.  
 Cyanid A. B. 107.  
 Cyanid G. m. b. H. 12—13,  
 19, 70, 89, 322, 339.  
 Cyanidwerk A. B. (Troll-  
 hättan) 107.
- Dai Nihon Jinzohiryo Co.  
 173.  
 Dalmatienne, La 153, 167.  
 Daloze 410.  
 Damiens 211, 241.  
 Damman, Gebr. — Bank  
 44, 79.  
 Danatbank 51.  
 Danneel 312, 319, 331, 424,  
 431.  
 Dannenbaum 297.  
 Darrin 332.  
 Darrin 341.  
 Davis 63, 203, 257, 296 bis  
 297, 376, 417.  
 Davison Chem. Co. 403.  
 DAVV s. Deutsche Ammo-  
 niak-Verkaufs-Verein-  
 gung.  
 Davy 1, 22, 24, 255, 482.  
 Dawes 115—116.  
 Deacon 1, 22, 255, 482.  
 Deabus 61.  
 Dechamps 348.  
 Defris 328.  
 Degussa s. Deutsche Gold-  
 u. Silber-Scheideanstalt.  
 Dehnel 428.  
 Deimann 3.  
 Delarozière 238.  
 Delaroche 1.  
 Délégation Française des  
 Prod. du Nitrate de  
 soude du Chili 119.  
 Dellys 425.  
 Dely 292.  
 Demag AG. 299—300.  
 Demme 348.  
 Demorest 211.  
 Deming 256.  
 De-No-Fa 104, 228.  
 De Nordiske Fabriker 104,  
 228.  
 Desfosses 2.  
 Dessauer Werke f. Zucker-  
 u. Chem. Ind. 71.  
 Dettifoss Power Co. 333.
- Deutsche Ammoniak-Ver-  
 kaufs-Vereinigung 6, 32,  
 39, 40—41, 51, 54—55,  
 65, 70ff., 196, 432.  
 Deutsche Bank u. Disconto-  
 Ges. 12—13, 15, 51, 72,  
 101.  
 Deutsche Continental-Gas-  
 Ges. 58.  
 Deutsche Ges. f. Schädlings-  
 bekämpf. 37, 349.  
 Deutsche Gold- u. Silber-  
 Scheideanstalt vorm.  
 Rössler 11—12, 13, 36  
 bis 37, 347, 349, 469.  
 Deutsche Landwirtsch.-Ges.  
 78—79, 84.  
 Deutsche Landwirtschaftl.  
 Handelsbank 70.  
 Deutsche Karbid AG. 19.  
 Deutsche Reichsbahn 232.  
 Deutsche Rotawerke G. m.  
 b. H. 304.  
 Deutsche Solvay-Werke  
 431.  
 Deutsche Steinzeugwaren-  
 fabrik 385.  
 Deutsche Stickstoffind.  
 G. m. b. H. 35.  
 Deutsche Superphosphat-  
 Ind. G. m. b. H. 83.  
 Deutsche Ton- u. Stein-  
 zeugwerke 395—396.  
 Deutscher Kälte-Verein 47.  
 Deutscher Verein v. Gas-  
 u. Wasserfachmännern  
 38, 46.  
 Dew 254.  
 Dewar 3, 42, 48, 345.  
 Dieckmann 63—64, 341.  
 Dieffenbach 345.  
 Dickmann 231, 410—411.  
 Diesbach 1.  
 Diesel 97.  
 Dillon Read 55.  
 Dilthey 64, 255.  
 Dippel 1.  
 Dixon 256.  
 DLG s. Deutsche Land-  
 wirtsch.-Ges.  
 Doboczky 331.  
 Dodge 250, 253—254, 304.  
 Döbereiner 2, 255, 482.  
 Dörfurt 95.  
 Döring 360.
- Dohse 256.  
 Dolch 201, 204, 316, 320,  
 331, 478.  
 Dolley 344.  
 Dominik 211, 237, 346, 350,  
 469.  
 Donauwerke AG. f. Kalk-  
 ind. 16.  
 Donon 109.  
 Dorr 69, 171, 236—237, 238,  
 422, 446, 451—453, 455,  
 466.  
 Dorr-Oliver 236, 237—238,  
 422, 451.  
 Dortmunder Union 62.  
 Doulton and Co. etc. 352.  
 Drake 476.  
 Drakeley 187.  
 Drathen, von 317.  
 Drawe 217.  
 Drees 410.  
 Drews 39, 53, 61, 202, 204,  
 219, 244.  
 Drucker 348.  
 Duché 31.  
 Dürr 254, 363.  
 Duisburger Kupferhütte  
 AG. 65, 199.  
 Dumas 68, 420.  
 Duncan 257, 365.  
 Dundonald 2.  
 Duparc 134, 140, 253, 294,  
 368, 376, 432.  
 Du Pont 43, 99, 136, 162  
 bis 166, 171, 203, 210  
 bis 211, 221, 235, 241,  
 258, 291, 293, 311, 368,  
 371, 376, 378, 408, 410,  
 417, 442, 473.  
 Du Pont Ammonia Corp.  
 235, 164—166, 293, 311.  
 Du Pont de Némours 344.  
 Durand 404.  
 Durferit G. m. b. H. 37.  
 Duriron Comp. 394.  
 Dutoit 237, 334.  
 Dyes 28, 52.  
 Dynamit-Nobel 12, 153.
- Easterword 236—237, 442.  
 Ebeling 19, 59.  
 Eberhardt 458.  
 Eck 81.  
 Eddebüttel 98.  
 Edminster 99.

- Edwards 191, 257.  
 Egnér 95.  
 Ehrhardt & Sehmer 299, 394.  
 Ehrlich 320—321, 323, 331.  
 Eicheler 297, 394—395, 410.  
 Eichhorn, von 398.  
 Eichinger 84.  
 Eidmann 253.  
 Eisenhut 222, 254, 346.  
 Eisenstecken 222.  
 Eißner 428, 439, 459.  
 Elbert 65.  
 Elektrizitäts-AG. vorm. Schuckert & Co. 228, 230.  
 Elektrizitätswerk Lonza AG. s. Lonzawerke.  
 Elektrizitätswerk Sachsen-Anhalt AG. 20.  
 Elektrochem. Gesellschaft m. b. H. 21, 110, 333.  
 Elektrochem. Industrie-Ges. 354.  
 Elektrochem. Werke G. m. b. H. 35, 354, 475.  
 Elektro-Nitrum AG. 35.  
 Elektrosalpeter AG. 35.  
 Elettrochimica Dott. Rossi 141.  
 Elöd 256, 347—348.  
 Emert 252.  
 Emmett 204, 254—255, 362.  
 Energia e Industr. Aragonesas 145.  
 Engel 467.  
 Engelhardt 62, 201, 241.  
 Engels 79.  
 Engi 140, 346.  
 Entres 79.  
 Erdmann 45.  
 Erlbach 64, 198—199, 210, 241, 425.  
 Erlenmeyer 95, 256.  
 Erlwein 11—13, 18, 322 bis 323, 339.  
 Ernst 25, 59, 67, 99, 109, 136, 155—156, 158 bis 159, 161—164, 166, 172, 178, 191, 206, 217, 240, 249—251, 257, 259, 273, 280, 292—293, 297 bis 298, 316, 318, 320, 343, 352, 358.  
 Ero 413.  
 Erzherzogl. Friedrichsche Werke 31.  
 Escalles 439.  
 Eschmann 321.  
 Etablissements Kuhlmann 2, 31, 59, 60, 110 (112), 113, 115, 116—118, 123 bis 124, 126, 222, 227, 235, 237—238, 320, 363, 443, 469.  
 Eucken 243.  
 Euler, von 255.  
 European Cyanamide Export Co. 92.  
 Ewald s. Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks—. Ewan 349.  
 Ewans 211.  
 Eyde 2, 35, 102—104, 109, 354—355.  
 Eyer 459, 462—463, 471.  
 Fahrenwald 296.  
 Falck 473.  
 Falcoz 109.  
 Fanjung 231.  
 Faraday 56, 217—218, 350, 381, 470.  
 Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co 35, 62, 201.  
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 18, 19, 20, 31, 375, 379.  
 Farmers Federated Fertilizer Corporation 159.  
 Fauser 30, 49, 68, 113, 122 bis 123, 125, 127, 134, 141—143, 146, 151, 153, 171, 173, 180, 182—183, 192, 228, 230—233, 248 bis 249, 265, 280—284, 365, 378—379, 404—407, 425—426, 434—435, 440, 444.  
 Faust 98.  
 Federal Abrasives Co. 237, 318.  
 Federal Phosphorus Co. 118, 153, 167—181, 235, 239, 442, 469; s. a. Swann.  
 Feiler 207.  
 Feilitzen 95.  
 Feld, Walter — & Co. 61 bis 62, 195, 197, 200.  
 Ferber 65, 199.  
 Ferraris 394.  
 Ferro Chemicals Inc. 297, 345.  
 Fertilizer and Fixed Nitrogen Investig. etc. 255.  
 Fertilizer Sales Ltd. 17.  
 Fester 211.  
 Fichter 253, 256.  
 Fick 348—349.  
 Filterwerk Meißen 239, 362.  
 Fink 439.  
 Firmin 2, 255, 265, 275.  
 Fischer 48, 215, 241, 298 bis 299, 366—367, 410, 417.  
 Fischer, E. 32.  
 Fischer, F. 64, 81—82, 200, 211, 469, 474.  
 Fixed Nitrogen Research Labor. 59, 161, 179, 253, 258, 291—292, 298, 311.  
 Fjellanger 295.  
 Fletcher 349.  
 Flick 51.  
 Florsdorf 254.  
 Flury 349.  
 Flusin 330.  
 FMA s. Frankfurter Maschinenbau-AG.  
 FNRL s. Fixed Nitrogen Research Labor.  
 Fölsch & Martin Nachf. AG. 95.  
 Foerster 18, 321, 380.  
 Forcand 318.  
 Forges et Aciéries du Nord et de Lorraine 110.  
 Formosan Electric Power Co. 174.  
 Forster 394.  
 Foss 473.  
 Fränkel 321.  
 Franchot 345.  
 Franck 11, 17, 21, 68, 179, 217, 238, 312, 317—318, 320, 322—323, 328—329, 337, 339, 342—343, 360.  
 Frank 2, 12—13, 18, 25, 33, 45—46, 69, 106—107, 108, 139, 141—142, 153, 156—157, 172—173, 204, 235, 237, 241, 312, 318, 320, 323—324, 325 bis 326, 328—329, 334, 338, 341, 343, 366—367, 378, 408, 410, 417, 465, 469.

- Frankenburger 253—255, 363—364.  
 Frankfurter Maschinenbau-AG. 299.  
 Frankfurter Versicherungs-AG. 152.  
 Franklin 79, 254, 413.  
 Frantz 391—392.  
 Freemann 342.  
 Freeth 473.  
 Freise 332.  
 Freitag 215, 235, 328—329, 343.  
 Freudenberg 12, 349.  
 Freund 298.  
 Fricke 380.  
 Fried 222.  
 Friedel 20.  
 Frischer 351, 409—411, 415, 471.  
 Fritschi 45.  
 Fritzsche 56, 99, 197—198.  
 Frolich 217, 255.  
 Frowein 468, 470—472.  
 Fourcroy 1.  
 Fourton 238.  
 Fuchs 235.  
 Fuchsgrube 199.  
 Fuldner 68, 238, 318.  
 Fürth 396.  
 Fujiyama 173, 331, 336.  
 Fulton 341.  
 Fyleman 128, 159, 244.
- Gabel 349.  
 Gaddy 460.  
 Gaillard 394, 396.  
 Gál 319.  
 Galizische Stickstoffdüngerfabrik Azot s. Azot-Ges.  
 Galotti 336.  
 Garaix 336.  
 Gardiner 297.  
 Garnier 413.  
 Gas Developments Ltd. 129.  
 Gaskokssyndikat s. Wirtschaftl. Vereinig. deutscher Gaswerke.  
 Gassner 312, 349.  
 Gasverarbeitungs-G. m. b. H. 47, 50—51, 52, 54, 67, 182, 202, 220, 287, 387.  
 Gauger 254.  
 Gaus 458, 470.
- Gavey s. Gasverarbeitungs-G. m. b. H.  
 Gay-Lussac 2.  
 Geisler 462.  
 Geitz 346.  
 Gellendien 423.  
 Gelsenkirchener Bergwerks-AG. 67.  
 General Chemical Co. 59, 133, 159, 161—162, 179, 211, 291—292.  
 Georgsschacht, Kokerei 63, 200.  
 Gerlach 13, 78, 447.  
 Gesamtbergamt Obernrkirchen 63, 200.  
 Gesellschaft f. Chem. Ind. in Basel 59, 139—140, 216—217, 295, 346, 356.  
 Gesellschaft f. chem. Produkte 68, 72.  
 Gesellschaft für Kohlentechnik 25, 39, 49, 52, 55, 59, 62—63, 64—65, 187, 193, 195—196, 198 bis 199, 202, 204, 210, 216, bis 217, 221—224, 226 bis 227, 241, 251, 253, 256—257, 258—259, 264—266, 272, 275, 290, 308, 311, 341, 419—420, 425, 428—429, 438, 440, 444, 455, 470.  
 Ges. f. Lindes Eismaschinen AG. s. Linde.  
 Ges. für Meßtechnik 301 bis 302.  
 Ges. für Stickstoffdünger G. m. b. H. 18—19, 70, 89.  
 Geuther 2.  
 Gewerkschaft Auguste Viktoria (Zeche) 30, 62.  
 Gewerkschaft Constantin d. Gr. 445.  
 Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Ewald 61, 63, 65—66, 72, 181, 200, 301.  
 Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen 31—32, 359, 370.  
 Gewerkschaft Glückauf 44.  
 Gewerkschaft König Ludwig 65.
- Gewerkschaft Mont Cenis (Zeche) s. Mont Cenis.  
 Gewerkschaft Sachsen-Weimar 44.  
 Gewerkschaft Victor Stickwerke 43—44, 61, 107, 440.  
 Ghosh 211.  
 Giauque 257.  
 Gibbs 96.  
 Giesen 428, 472.  
 Gießen 204.  
 Gildemeister 92, 95—96.  
 Gillespie 244, 255.  
 Giordani 473.  
 Girard 256.  
 Girsewald, von 237.  
 Gleason 97.  
 Glückauf s. Gewerkschaft.  
 Gluud 55, 62—65, 187, 193 bis 196, 198—199, 202, 210, 222, 241, 253, 256 bis 258, 265, 290, 311, 341, 425, 428—429, 440, 455, 470.  
 Gmelin 301, 346.  
 Gobain, St. 25, 110—111, 113.  
 Gobert 245.  
 Goethe 2.  
 Goetze 440, 466.  
 Goetz 348.  
 Goldberg 428, 468, 472.  
 Goldfinch, Sir Arthur 93.  
 Goldmann 296, 477.  
 Goldschmidt 18; Th. Goldschmidt AG. 55.  
 Goldstein 255.  
 Gollmar 198.  
 Gollmer 39.  
 Golowanow 255, 410.  
 Goold-Adams 291.  
 Gordon 292.  
 Gorgeot 425.  
 Goudet 332.  
 Gow 345.  
 Grabau 11.  
 Grace 431.  
 Gradenwitz 233.  
 Gräfl. Schaffgottsche Werke G. m. b. H. 334.  
 Grande Paroisse s. Soc. Chim. de la —.  
 Grasselli Chem. Co. 373, 431.  
 Greathouse 296, 377.

- Great Western Electrochem. Co. 161.  
 Greef 318.  
 Greenwood 129, 250, 291.  
 Gregory, von 92, 99.  
 Griffith 332, 343.  
 Grigioni 98.  
 Griesheim-Elektrons.Chem. Fabr. —.  
 Griessbach 98, 408, 428, 458—459, 462, 468, 470 bis 472.  
 Grillo 67.  
 Grimm 137, 208—209, 307.  
 Grohmann 333.  
 Groll 204.  
 Gros & Bouchardy 408.  
 Gross 241, 287.  
 Grossmann 4, 11, 15, 17, 21, 44, 47, 53—54, 60 bis 61, 88, 101, 110, 113, 131, 152, 169—170, 172, 174, 177—179, 247, 266, 312, 317, 319—320, 322, 338, 342.  
 Grüneberg 1.  
 Grüner 295.  
 Gruszkiewicz 345.  
 Gülker 222.  
 Guericke, Otto von 1.  
 Guggenheim 84, 86, 93 bis 97, 99—100, 116, 149, 155, 470.  
 Guido-Grube 67.  
 Gump 206.  
 Guntz 323.  
 Gutbier 439.  
 Gutbrod 152.  
 Gutehoffnungshütte AG. 54, 202.  
 Guthrie 296.  
 Guttmann 351, 383.  
 Guye 332, 408, 410—411.  
 Gwosdz 58, 207, 211.  
 Haak 233, 480.  
 Haaren, van 328, 473.  
 Haber 2, 18, 22—25, 36, 59, 102—103, 115, 129—130, 133—134, 156, 159 bis 162, 177, 179—180, 182, 229, 250, 255, 259 bis 267, 268, 272, 274—275, 280, 287, 291, 305, 352 bis 353, 355, 380, 481.  
 Hackspill 109, 111, 236, 250, 253, 271, 320, 352, 353, 359, 370, 374, 384, 401, 400—421, 469.  
 Haën, de, AG. 473.  
 Hägg 255.  
 Haenke 1.  
 Häusser 35, 187, 196, 358, 404, 428—429.  
 Hafslund 15.  
 Hagemann 384.  
 Hagen 233, 256.  
 Hagenest 336, 349.  
 Haggenmacher 296.  
 Haid 440, 466.  
 Hailes 256.  
 Haldenwanger 223.  
 Hall 460.  
 Halla 238.  
 Halske s. Siemens & Halske.  
 Halvorsen 235, 346, 349, 354, 436, 441, 462, 473.  
 Hamburger 125.  
 Hammond 238.  
 Hampel 297, 471—472.  
 Hanau 80ff.  
 Hancock 247.  
 Handforth 371, 376, 378, 404, 408, 417.  
 Hanicotte 108.  
 Hansen 62—63, 198, 201, 341, 425.  
 Harbou, von 465.  
 Hardesty 481.  
 Harding 349.  
 Harker 178.  
 Harkness 255.  
 Harms 446.  
 Harnist 425.  
 Harpener Bergbau AG. 54, 65, 223.  
 Harteck 311.  
 Harter 134, 211, 222, 293 bis 294.  
 Harthan 344.  
 Hartmann 293.  
 Hartmann & Braun AG. 301.  
 Hartung 193, 304—305.  
 Haslacher 37.  
 Hasslacher s. Roessler & Hasslacher.  
 Haslam 204.  
 Haubach 236.  
 Hauber 473.  
 Haubold, C. G., AG. 192.  
 Hausen 242.  
 Hausmeister 233.  
 Hawkins 253.  
 Hawliczek 350.  
 Haynes 156, 160, 162, 165.  
 H. & B. s. Hartmann & Braun.  
 Hechenbleikner 415.  
 Hecht 13, 421.  
 Hedrich 238.  
 Hedvall 251.  
 Heerd 349.  
 Heerd-Lingler G. m. b. H. 349.  
 Hefti 476.  
 Hegelmann 98.  
 Heimann 322—323, 328 bis 329, 343.  
 Heine, Gebr. 192.  
 Heinrich 79, 97, 445, 467.  
 Helfenstein 315, 345.  
 Hembert 3.  
 Hempel 18.  
 Hendricks 254—255.  
 Hene 328, 473.  
 Henglein 410.  
 Hennel 379.  
 Hennes 471.  
 Hennicke 235.  
 Henri 296.  
 Henry 3.  
 Heraeus, W. C., G. m. b. H. 368.  
 Hercules Powder Co. 417, 436.  
 Herrdegen 348—349, 468.  
 Herre 24.  
 Hess 103, 230, 306, 319 bis 320, 347, 356.  
 Hessberger 24, 34—35, 102, 354.  
 Heure, L' 109.  
 Heuser 343.  
 Heylandt (G. m. b. H.) 21, 242, 245—47.  
 Heywood 441.  
 Hibernia (Bergwerksges.) 50, 53—54, 182.  
 Hidden 344.  
 Hignett 238.  
 Hilbert 69, 318.  
 Hildebrandt 1.  
 Hilditch 1, 129—130, 204 bis 205, 250, 254, 273 bis 274, 280, 359.

- Hilgenstock 32, 195.  
 Hilger 332—333.  
 Hindenburg 27.  
 Hinshelwood 256.  
 Hiorth 297.  
 Hirsch 87, 186.  
 Hitchcock 163, 204.  
 Hlavati 293.  
 Hobler 436.  
 Hobsbawn 99.  
 Hochdruck-Apparate-Bau,  
 G. m. b. H. 54, 291, 300.  
 Hochwald 320, 322.  
 Hock 39, 57—58, 187, 193,  
 195, 197, 202—203, 209.  
 Höchster Farbwerke s.  
 Farbwerke vorm. Mei-  
 ster Lucius & Brüning.  
 Höfer 469, 473.  
 Hoenen 439.  
 Hoening 195.  
 Hofer 258.  
 Hoffmann 3, 79, 233, 320,  
 322.  
 Hofmann 42, 111, 204, 218,  
 268, 271, 469.  
 Hofmann, K. A. 336, 399.  
 Hofmann, U. 336.  
 Hogman 217.  
 Hoke Inc. 304.  
 Holland s. Zeche —.  
 Hollings 187.  
 Holmboe 104, 228—229,  
 287.  
 Holten 195.  
 Holton 187, 192.  
 Holynski 82.  
 Honcamp 1, 4, 9, 21—22,  
 26—27, 79, 83, 95, 160,  
 162—163, 179, 182, 187,  
 193, 201, 204, 208, 228,  
 233, 254, 260, 262, 264  
 bis 265, 267, 269, 273,  
 280, 287, 292, 308, 312  
 bis 313, 320, 322, 326,  
 330, 337, 352, 355, 358,  
 363, 374, 384, 403, 408,  
 421, 428, 433, 439, 441,  
 442, 443, 447, 457—458,  
 460—462, 470.  
 Hooker Elektrochemical Co.  
 162—163.  
 Howard 155, 373.  
 Howells 459.  
 Howing 177.  
 Hoyer mann 346.  
 Hüssner 3.  
 Hütter 302, 399.  
 Hüttner 237—238.  
 Hughes 238, 292.  
 Hulings 343.  
 Humberstone 96.  
 Humphrey 132, 292.  
 Huntington 40.  
 Huppert 47, 215.  
 Hurter 296.  
 Hydrogenation Comp. 136,  
 166.  
 Hydro Nitro, S. A. 59—60,  
 115, 140, 227, 241, 284,  
 332.  
 Hydro Patents Co. 166.  
 ICI s. Imperial Chem. Ind.  
 IG-Chemie 31.  
 IG (Farbenindustrie AG.)  
 17, 25, 28—32, 34, 37, 44,  
 50, 52—55, 57, 62, 68,  
 72ff., 83—84, 89, 93, 98,  
 103, 106, 115, 117, 136,  
 144, 147, 166, 174, 178,  
 201—203, 206—209, 216,  
 220—222, 226—229, 234  
 bis 239, 241, 244, 250,  
 252, 254, 260, 264, 266  
 bis 267, 292, 306, 308,  
 311, 335, 341, 346—348,  
 356, 363, 370, 374, 377,  
 381, 383—384, 390, 399,  
 408—411, 417, 420—421,  
 425, 427—428, 436, 439  
 bis 444, 446—450, 456  
 bis 459, 462—464, 465,  
 467—468, 470—472, 476,  
 480—481.  
 Imison 376.  
 Imperial Chemical Indu-  
 stries 84, 89, 93, 117,  
 130, 131—132, 136 bis  
 137, 160, 166, 171, 175,  
 177—179, 182, 202 bis  
 203, 209—210, 216, 222,  
 238, 241, 291—292, 307  
 bis 308, 311, 349, 376  
 bis 377, 410, 417, 422  
 bis 423, 441—443, 446,  
 460, 465, 481.  
 Imperial Chem. Industr. of  
 Australia 178.  
 Indian Iron and Steel Co. 175.  
 Innwerk Bayer. Alumin.  
 AG. 16.  
 Institut f. Phys. Grundl. d.  
 Medizin 296.  
 Instituto de Quimico Ind.  
 172.  
 International Agricultural  
 Corp. 237.  
 International Combustion  
 Ltd. 131.  
 International Hydrogena-  
 tion Engin. and Chem.  
 Co. 166.  
 International Hydrogena-  
 tion Co. 136, 166.  
 International Nickel Co. 399.  
 International Nitrogen Co.  
 334.  
 Internationale Ges. d. Stick-  
 stoffind. AG. 89, 91.  
 Internationale Nitridgesell-  
 schaft 36.  
 Internationales Landwirt-  
 schaftsinstitut 6, 17, 100,  
 106, 109, 117, 120, 125,  
 128, 137, 144, 152, 154,  
 157, 171, 174, 176 bis  
 177, 178, 182.  
 Jackson 344.  
 Jacob 57, 83, 118, 167—168,  
 171, 222, 238, 296, 481.  
 Jacobs 69, 344.  
 Jacobson 62, 198.  
 Jacoby 321.  
 Jaeger 296—297, 364, 376.  
 Jänecke 98, 409, 439, 468.  
 Jahn, de 59, 133, 159, 161  
 bis 162, 211, 291—292.  
 Janisch 15.  
 Janke 11, 17, 21, 179, 312,  
 317, 320, 322, 328, 342.  
 Jannek 468.  
 Jaques 211.  
 Jefferson 254—255.  
 Jellinek 22.  
 Jenaer Glaswerk Schott  
 & Gen. 391, 415.  
 Jenckel 231.  
 Jenkins 236.  
 Jensen 417.  
 Johnson 155, 333, 410, 446,  
 465, 467.  
 Johnston 297.  
 Jolibois 469.

- Jonas 471.  
 Jones 59, 159—160, 211, 216, 241, 284.  
 Jost 2, 22—23, 51—52, 238, 241, 287, 366, 377, 469, 471.  
 Joule 241, 294.  
 Jourdain 69.  
 Jourdan 237, 318, 472.  
 Juchheim 301.  
 Jung 201.  
 Junkers (Thermo-Technik) 304, 305.  
 Junquera 96.  
 Jurisch 13.  
 Jussieu, de 61.
- Kadel 79.  
 Kadlec-Fleck 323.  
 Kälberer 256.  
 Kaftal 146, 210, 284, 426.  
 Kahle 215.  
 Kaiser 32, 375.  
 Kaiserstuhl, Zeche 194.  
 Kali-Chemie AG. 71, 196, 431, 456, 467, 475.  
 Kali-Forschungsanstalt 466, 469, 473.  
 Kali-Industrie AG. s. Wintershall AG.  
 Kali St. Thérèse 120.  
 Kalisyndikat 45.  
 Kalk 24, 49, 52.  
 Kalkstickstoff-Syndikat 91.  
 Kaltenbach 370, 417.  
 Kameyama 98, 320, 325.  
 Kamsolkin 423, 446.  
 Kappen 79, 83.  
 Karbid-Syndikat 17.  
 Karbidvereinigung G. m. b. H. 20.  
 Karoh 236.  
 Karrer 253.  
 Karsten 233.  
 Karwat 215.  
 Kaselitz 469, 473.  
 Kast 439.  
 Katz 469.  
 Kaufmann 341, 344.  
 Kaupp 254.  
 Kausch 68, 211, 237, 255, 298, 363, 442.  
 Keenen 447.  
 Keller 55, 63—64, 196, 198, 222, 341, 428—429.
- Kelting 359.  
 Kemiska Patenter, A. B. 237.  
 Keramchemie-Berggarten G. m. b. H. 391—392.  
 Kerber, Gebr. 384.  
 Kerschbaum 349.  
 Kessner 396.  
 Kestner 383, 394—395, 410, 417, 436, 441, 465, 476, 480.  
 Keunecke .254.  
 Keyes 255, 301.  
 Kilbinger 187.  
 Killeffer 156, 161, 372, 417.  
 Kircher 421, 428.  
 Kirchner 430.  
 Kirst 417.  
 Kistiakowsky 254, 256.  
 Klein, Schanzlin, Becker AG. 394, 416.  
 Klemenc 380, 458—459.  
 Klempt 63—64, 193, 195, 198—199, 204, 210, 222, 241, 341, 425, 429, 440, 444.  
 Klimont 45.  
 Klippel 98, 409.  
 Klöckner-Werke AG. 44, 107.  
 Klönne 202.  
 Klugh 118, 153, 167, 236, 442, 480.  
 Klujkwijn 217.  
 Knab 3.  
 Knilling, von 458.  
 Kniskern 292.  
 Knorre, von 18.  
 Knowles 228.  
 Knublauch 39.  
 Koch 380.  
 Kodama 206.  
 Köhler 204.  
 Koenen 440, 466.  
 König 348, 353.  
 Koepf & Co. 348.  
 Köster 62, 299.  
 Kohlechemie AG. 54.  
 Kohn 204.  
 Kokereivereinigung 65.  
 Kokswerke u. Chem. Fabriken AG. 39, 40—41, 71ff.  
 Koller 255.  
 Kolthoff 252.  
 Komitee für Chilesalpeter 92, 94, 98.
- Komitee für Kontaktkatalyse 255.  
 Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staal-fabr. 54, 126.  
 Konsortium f. elektrochem. Ind. 230.  
 Konstgodningsfabriks A. B. 237.  
 Koppe 202.  
 Koppers 2, 3, 39, 63, 65, 187 bis 188, 189, 190—191, 195, 197, 200—201; s. a. Koppers Co. und Koppers, Heinr., AG.  
 Koppers Co. 62, 64, 197 bis 198, 341.  
 Koppers, Heinr., AG. 63, 190, 195, 197, 200—201, 341, 425.  
 Korten 46.  
 Kortüm 348.  
 Kotyga 423.  
 Kraiss 473.  
 Krantz 82.  
 Krase 256, 323, 460.  
 Krassa 93, 96—97, 99, 101.  
 Krauch 35, 46, 55, 57, 116, 136—137, 201, 203, 207, 209, 214, 217, 221, 228 bis 229, 234, 266, 307—308, 355—356.  
 Krauss, C. 13, 18—20, 139, 152—153, 172, 319—320, 329—330, 337—338.  
 Krauss, M. 68.  
 Krell 415.  
 Kreyssner 459.  
 Kriegeschemikalien AG. 5, 6, 20.  
 Kriegsernährungsamt 70.  
 Kriegsrohstoffabteilung 5.  
 Kristensson 431, 446, 451, 456, 467, 469, 473.  
 Kronacher 203.  
 Krügel 447.  
 Krupp, Friedr., AG. 54, 67, 201, 223, 258—259, 391, 393—395, 398—399, 425, 428.  
 Kuczynski 80.  
 Kueck 257.  
 Kühnle, Kopp & Kausch AG. 394.  
 Kuentzel 211.



- Küster 346, 416.  
 Kuhlmann s. Etablissements —.  
 Kuhn 78.  
 Kunheim, Chem. Fabr. 12, 38.  
 Kunsman 256.  
 Kunstdünger-Patent-Verwertungsges. AG. 140, 239, 422—423, 442, 445 bis 446, 451, 473.  
 Kuss 252, 254.  
 Kuszewski 323.  
 Kväveindustri, A. B. 44, 107, 343—344.  
 Kwiatkowski 146.  
 Kyber 236.  
 Kuhlberger 295.
- L**  
 Labourasse 413.  
 Lachmann 246.  
 Lacy 349.  
 Ladenburg 18.  
 Lagunas 95.  
 Lamar 256.  
 Lamb 293.  
 Lambert 6, 10, 88, 100 bis 101, 106, 108—109, 113, 120, 125, 127, 137, 145, 154, 157, 170—171, 174, 178, 186, 460—461.  
 Lambris 197.  
 Lame 293.  
 Laming 38.  
 Lampadius 81.  
 Lampén 318.  
 Landis 157, 332, 342—343.  
 Landolt 290, 421.  
 Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Pommern 64.  
 Lang 7, 87, 222, 237.  
 Lange s. Buff & Lange.  
 Lange, O. 4, 18, 37, 42, 56, 61, 312, 320, 324, 457.  
 Langer 3.  
 Lantz 42, 268.  
 Lappe 24.  
 Larson 235, 250, 253, 264, 273, 285, 290, 293.  
 Laschin 243—245, 247.  
 Latchinoff 231.  
 Lautaro Nitrate Ltd. 93, 95, 97, 99, 155.  
 Lautawerk 65—66, 199, 397 bis 398.
- Laury 428.  
 Lavin 254.  
 Lavoisier 1, 3, 233.  
 Lawaczek 233, 297.  
 Lawarrée 410, 470.  
 Lazote Inc. 43, 163—164, 293.  
 Leblanc 96.  
 Lebrun 423.  
 Leclère 425.  
 Lecocq 419.  
 Leech 156.  
 Lefèvre 2.  
 Legg 297.  
 Lehrecke 237, 349.  
 Lehrer 254.  
 Leimbach 1, 95.  
 Leiser 413.  
 Lembcke 233.  
 Lemmermann 80.  
 Lengerke, von 79.  
 Lens s. Mines de —.  
 Lentz 417.  
 Lenze 197.  
 Lenzmann 16.  
 Lepersonne 121.  
 Leprestre 275.  
 Lepsius 1, 4.  
 Leroux 474.  
 Leunawerke 6, 26—29, 186, 207—208, 260, 266, 408, 420, 438; s. Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.  
 Lewis 216.  
 Libinson 365, 471.  
 Lidholm 333.  
 Lie 333.  
 Liebig, von 1, 2, 144, 217, 345, 481.  
 Liebknecht 349.  
 Lieseberg 468.  
 Liesegang 481.  
 Lieske 81.  
 Lièvre 425.  
 Liljenroth 68—69, 119, 140, 235, 239, 354, 360, 377; 445—446, 451, 453, 455, 466, 473.  
 Limburgerhof (Versuchstation) 29—30.  
 Lindblad 107.  
 Linde 2, 3, 25, 43, 45—49, 51, 53—55, 56, 104, 115, 121—122, 124, 126, 134, 141, 204, 206, 210, 212, 215, 218, 220, 222, 226, 229—230, 234, 241 bis 243, 245—248, 262 bis 263, 275, 284, 287, 289, 303, 307, 309, 346, 367.  
 Lingler 349.  
 Link 383.  
 Linkh 207.  
 Linnemann 336.  
 Lipinski 345—346.  
 Lipmann 79.  
 Lippmann, von 1, 2, 141.  
 Liverpool 95.  
 Lodge-Cottrell Ltd. 410.  
 Löpman 196, 429, 438, 455.  
 Logue 469.  
 Loisy, de 56.  
 Lombard 320.  
 Longhi 347.  
 Lonzawerke (AG. u. G. m. b. H.) 20—21, 71, 139 bis 140, 331, 378, 410 bis 411, 424, 431, 436, 441—442, 465, 467.  
 Lopulco 131.  
 Lorenzen 39, 63, 200, 202.  
 Lormand 423.  
 Lothring s. Chem. Werke, — und Gewerkschaft des Steinkohlenbergw. —  
 Love 255.  
 Lovejoy 2, 156.  
 Lucas 90, 108—109, 113, 120.  
 Lueg 348.  
 Lüers 481.  
 Lüscher 331, 378, 410, 465, 467.  
 Luftverwertungs-Ges. 151.  
 Lundén 234, 344.  
 Lundstrom 474.  
 Lunge 61, 249, 256, 351, 363, 380, 399.  
 Lurgi-Ges. 34, 239, 315, 376, 383, 408.  
 Luserna, de 332.  
 Lush 296.  
 Luther 202.  
 Lux, Friedr. 65, 199.
- M**  
 Mackenzie 2.  
 Mackert 296.  
 Mackey 256.  
 Makkus 11, 17, 21, 179, 312, 317, 322, 328, 342.

- Maljarewski 255, 381.  
 MAN s. Maschinenfabrik  
   Augsburg-Nürnberg.  
 Mangold 343.  
 Marcus 119.  
 Margoles 474.  
 Margueritte 24, 36, 340.  
 Margulies 22.  
 Maria Elena 97.  
 Mariotte 231.  
 Marmier 378.  
 Martin 95, 289.  
 Maschinenbau AG. Golzern-  
   Grimma 392—393.  
 Maschinenfabrik Augsburg  
   Nürnberg 35, 203.  
 Maschinenfabrik Buckau,  
   R. Wolf AG. 477—478.  
 Maschinenfabrik Burck-  
   hardt AG. 299.  
 Maschinenfabrik EBlingen  
   299.  
 Maschinenfabrik Sürth 243,  
   299.  
 Maschke 23.  
 Matagrín 393.  
 Matei 238.  
 Mathieson Alkali Works  
   161, 165.  
 Matignon 49, 88, 107—108,  
   112, 116, 119, 184, 321,  
   430, 447, 465—466.  
 Mattenklodt 415.  
 Maugé 1, 92, 172, 244, 250,  
   273—274, 280, 320, 325,  
   330, 336, 352, 359, 363,  
   370, 384, 408, 420.  
 Maurer 22.  
 Mawald 394.  
 Maxhütte 51.  
 Maxted 48, 129, 205, 296  
   bis 298, 363.  
 Mayer 57, 222, 254.  
 Mayrhofer 254—255, 346.  
 Mazetti 92.  
 Mc Aulay 202, 349.  
 Mc Crosky 203.  
 Mc David 417.  
 Mc Donald 369.  
 Mc Elroy 297, 345.  
 Mc Gowan 136.  
 Mc Klee 235, 417.  
 Meadows 473.  
 Meguin s. Bamag-Meguin  
   AG.  
 Mehner 11.  
 Mehring 469, 480.  
 Meingast 230.  
 Meiser 458.  
 Mejdell 473.  
 Mekog 126.  
 Melchett, Lord 129, 131,  
   177, 422; s. a. Mond.  
 Melliand 399.  
 Melzer 351.  
 Mengdehl 459.  
 Mentzel 79, 233, 336, 345,  
   377, 431, 456, 479—481.  
 Menzel 297.  
 Meppen 328.  
 Merrill 94.  
 Merz 474.  
 Messer (& Co. G. m. b. H.)  
   61, 115, 120, 126, 220,  
   247.  
 Messerknecht 207.  
 Messerschmitt 51, 122, 234,  
   472.  
 Meßner 254.  
 Metallgesellschaft AG. 18  
   bis 19, 34, 62, 237—238,  
   297, 397—398, 410, 446,  
   467.  
 Metallwerke AG. für Me-  
   tallveredelung 410.  
 Metzger 296, 344.  
 Meyer 2, 209, 237, 293.  
 Meyer, von 1.  
 Meyerhofer 468—469, 473.  
 Michael 297, 348.  
 Michael & Co. 473.  
 Michelkonzern 20.  
 Müike Nitrogen Ind. Co. Ltd.  
   173.  
 Miles 129.  
 Millberg 118, 132, 210, 239,  
   447.  
 Miller 256.  
 Mills 349.  
 Milner 363.  
 Mines de Béthune s. Comp.  
   des —.  
 Mines de Dourges s. Soc.  
   des —.  
 Mines de Lens 54, 110, 112  
   bis 113, 116, 120 (474).  
 Minkes 2.  
 Miolati 276.  
 Mirkin 237.  
 Mitscherlich 83.  
 Mitsui Mining Co. 173—174.  
 Mittasch 1, 22, 24—25, 36,  
   77, 79, 98, 251—252,  
   253—255, 262, 340, 348,  
   363, 421, 428, 438, 441  
   bis 442, 448, 451, 457,  
   468, 481, 482.  
 Mitteldeutsche Stickstoff-  
   werke G. m. b. H. 14, 16  
   bis 17, 20, 68.  
 Mittler & Sohn 77.  
 Modrzejewski 256.  
 Moissan 2, 12.  
 Moldenhauer 1, 23, 249,  
   321, 343, 345.  
 Molinari 141, 351—352, 370,  
   374.  
 Moll 32.  
 Molly 432.  
 Mond 3, 12, 129—130, 292  
   s. a. Melchett, Lord.  
 Monell-Metall G. m. b. H.  
   399.  
 Mono G. m. b. H. 302—304.  
 Mont Cenis 11, 30—32, 47,  
   49—54, 65, 103, 113,  
   125—126, 134, 140, 167,  
   173, 180, 182—183, 198  
   bis 199, 216, 220, 237,  
   287—291, 296, 299—300.  
 Montecatini 89, 117, 123,  
   126, 141—142, 144, 220,  
   228, 238, 280, 373, 378,  
   388, 407, 417, 425—426,  
   436, 443, 473.  
 Moorhouse 473.  
 Morishima 235.  
 Morrell 296.  
 Morris 467.  
 Moscice-Werk 210.  
 Moscicki 139, 146—147, 346,  
   354—355, 382.  
 Moser 471.  
 Moses 297.  
 Motay s. Tessié du Motay.  
 Mouths 429.  
 Mühlendahl, von 472.  
 Mühlendyck 64.  
 Müller 62, 98, 203, 399, 463.  
 Müller, C. 6, 22, 24, 46, 53,  
   59, 109, 111, 160—161,  
   162, 178, 201, 204, 208,  
   251, 260, 262, 264—265,  
   266, 269, 273, 286, 291,  
   307.

- Müller, F. 296.  
 Müller, K. 296—297.  
 Müller, R. K. 340.  
 Münch 348, 416.  
 Münter 79.  
 Mugdan 230.  
 Muhlert 39, 48, 53, 55, 61,  
 197, 202, 204, 219, 244.  
 Mulliken 155.  
 Muntz 95.  
 Murdoch 2.  
 Muspratt 12—13, 92, 172,  
 315—316, 319—320,  
 325—326, 328, 354, 439.  
 Muthmann 352.  
 Myrbäck 255.
- Naef 469, 471.  
 Nagelvoort 297.  
 Nardella 238.  
 National City Bank 93, 103.  
 National Fertilizer Associa-  
 tion 155, 169—170.  
 Naujoks 1, 129—130, 204,  
 250, 254, 273, 280, 359.  
 NEE s. Nitrogen Engineer.  
 Corp.  
 Nedelmann 347.  
 Nederland, Stickstoffbin-  
 dingsind. 125, 343—344.  
 Negreiros 1.  
 Nernst 2, 18, 22—23, 352  
 bis 353, 380.  
 Neubauer 80.  
 Neubner 342.  
 Neufville, de 18.  
 Neumann 12—13, 57, 92,  
 172, 204, 222, 315—316,  
 319—320, 325—326, 328,  
 359, 365, 375, 423, 439,  
 458.  
 Neundlinger 467.  
 Neville 211.  
 Newitt 231.  
 Newkirk 297.  
 Newton 95, 211, 253.  
 Niagara Ammonia Corp.  
 162—163.  
 Nicholson 3.  
 Nickel-Informationsbüro  
 G. m. b. H. 399.  
 Nicolai 348.  
 Niedenzu 334.  
 Niederreither 233.
- Nihon Chisso Hiryo Ka-  
 bush. K. 173.  
 Nitram Ltd. 130, 422.  
 Nitrogen Corp. 211, 221,  
 235, 295, 344.  
 Nitrogène 108—109.  
 Nitrogen Engineering Cor-  
 poration 53, 58—61, 65  
 bis 66, 103—104, 113,  
 115, 123, 140, 144—146,  
 148, 151—152, 160 bis  
 161, 173, 180, 182—183,  
 227, 229, 284—287, 355.  
 Nitrogen Fixation Synd.  
 296.  
 Nitrogenium, A. B. 331.  
 Nitrogen Products and Car-  
 bide Co. 106.  
 Nitrogen Products Co. 128,  
 160, 336, 343—344.  
 Nitrogen Products Commit-  
 tee 129, 250.  
 Nitro Sel, S. A. 474.  
 Nitrum AG. 35, 139, 143,  
 334, 354, 402—403, 417,  
 467, 476.  
 Nitzschmann 204, 211, 255.  
 Nobel 12, 23, 25, 153, 255,  
 261, 417.  
 Nobel Explosives Co. 417.  
 Nobel, Le 187.  
 Noeggerath 231—232.  
 Nöllner 95.  
 Nördlicher Chemietrust 150.  
 Nolte 79.  
 Nordengren 237, 239, 445  
 bis 446.  
 Nordt 63, 341.  
 Norske A. S. for Elektrok.  
 Ind. 315, 410.  
 Norsk Hydro (-Elektr.  
 Kvelstofaktieselskab)  
 30, 31, 35, 50, 72, 88 bis  
 89, 93, 102, 103—106,  
 109, 132, 134, 179, 211,  
 228—229, 235, 239, 241,  
 247, 251, 264, 287, 295,  
 333, 346, 351—352, 354  
 bis 356, 359, 384, 408  
 bis 411, 417, 435—436,  
 441, 446, 460—464, 467,  
 469—470, 473, 475, 479  
 bis 480.  
 Norsk Hydros Salgskontor  
 for Danmark 91.
- North 1.  
 North Western Cyanamide  
 Co. 106, 333.  
 Nostitz 78.  
 Noyes 236, 255.  
 Nüssler 63, 198.  
 N. V. Ammoniakfabrik vorh.  
 van der Elst & Matthes  
 125.  
 N. V. Nederlandsche Hoog-  
 ovens en Staalfabrieken  
 54, 126.  
 N. V. Mij. tot Exploit van  
 Kooksovensgasen (Me-  
 kog) 126.  
 N. V. Stikstofbindingsind.  
 Nederland 125, 343 bis  
 344.  
 N. V. Vennotschap Centrale  
 Ammoniakfabr. 125.  
 Nybakker 471.  
 Nydegger 334, 467, 473.
- Obach 11.  
 Obernkirchen s. Gesamt-  
 bergamt —.  
 Oberreit 349.  
 Oberschlesische Elektrizi-  
 täts-Werke 14.  
 Oberschlesische Kokswerke  
 usw. s. Kokswerke u.  
 Chem. Fabr. AG.  
 Oberschlesische Stickstoff-  
 werke AG. 14—15.  
 Ochsenius 95.  
 Odda Smelteverk 106, 237,  
 333, 465.  
 Odell 207.  
 Oechelhäuser, von 58.  
 Oehlrich 211, 293.  
 Oelander 255.  
 Österreich.-Amerikan. Mag-  
 nesit AG. 222.  
 Office Nationale Ind. de  
 l'Azote 112, 115, 296  
 bis 297.  
 Ohlmer 79.  
 Ohnesorge 187.  
 Oka 320.  
 Olberg 344.  
 Oliver 236—238, 415, 422,  
 451.  
 Olmstead 297.  
 ONIA s. Office Nationale  
 Ind. de l'Azote.

- Oordt, van 2, 22.  
 Orlow 236.  
 Osborne 343.  
 Osrarn-Konzern 340.  
 Ossa 92, 98—99, 101.  
 Osswald 462, 471.  
 Ost 7, 38.  
 Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke usw. 15.  
 Oster 77, 87—88, 181, 185.  
 Osthoff 203.  
 Ostwald 2, 31—32, 105, 128, 363, 366, 368—370.  
 Oswag, Sp. Akz. 146.  
 Oswald, von 48.  
 Otto 3, 293.  
 Otto, Dr. C. & Co. 64, 199 bis 200.  
 Otto & Sons 293.  
 Overdick 61—62.  
 Overstreet 257.  
 Oxhydrique Française 234.  
 Oxyammon AG. 377.  
  
 Pacific Nitrogen Corp. 162, 166, 297.  
 Pacific Roessler & Hasslacher Chem. Co. 349.  
 Padoa 323.  
 Padovani 238.  
 Paetzmann 80ff.  
 Page 94.  
 Pallemarts 121—123, 141, 214—216, 247, 276, 278, 280, 307—308, 378, 423.  
 Państwowa Fabryka etc. Chorzowie 379.  
 Państwowa Fabryka Związków Azotowych 146; s. a. Mosciw-Werk.  
 Paoli 172, 351—352.  
 Papkow 381, 410.  
 Parke 292.  
 Parkes 129.  
 Parr 211.  
 Parrish 341.  
 Parmelee 201.  
 Parsons 59, 156, 158, 160, 343, 362, 366, 370, 371 bis 373, 416—417.  
 Partington 204, 256, 375, 469.  
 Pascal 109, 129, 204, 209, 233—234, 250—251, 263, 267, 271—273, 352, 359, 363, 370, 374, 379, 384, 401, 413.  
 Pasteur 359.  
 Patart 111, 211, 231, 233, 251, 257, 275, 297—298.  
 Patent-Verwertungs-AG.  
 Alpina 51—52, 140, 220, 222, 241, 287, 480.  
 Patschke 425.  
 Pauckner 235.  
 Paul 92.  
 Pauling 35, 102, 108—109, 151, 156, 352—353, 354, 356—358, 373, 377, 391, 410, 412—414.  
 Pavelmann 236.  
 Pawlowski 108.  
 Peacock 296.  
 Pearson 252.  
 Péchiney 110.  
 Pechkranz 104, 228—229.  
 Pedro de Valdivia 97.  
 Peer 217.  
 Peischer 2, 39, 63, 200—201.  
 Pelton 164, 206, 286.  
 Pennsylvania Salt Co. 54, 166.  
 Pérez 390.  
 Perley 362, 373.  
 Perman 2.  
 Permanent Nitrate Committee 92.  
 Perry 254.  
 Pestow 236.  
 Péter Nitrogen Kunstdünger Fabrik AG. 152.  
 Peters 346, 349.  
 Petersen 383.  
 Petersson 354.  
 Péti Nitrogen Műtrágyagyár 152.  
 Petit 63—64, 199—200, 341.  
 Pettyjohn 207.  
 Pfeiffer 13.  
 Pfirrmann 473.  
 Pflieger 12—13.  
 Phosphorus Hydrogen Corp. 235.  
 Pichler 204, 211.  
 Pickel 2.  
 Pictet 2, 3.  
 Pier 137, 209, 307.  
 Pierron 363.  
 Pietsch 256.  
 Piette 47, 49, 121, 213, 222, 423.  
 Pike 118.  
 Pincass 68, 233, 235, 323, 328, 334.  
 Pinters 71.  
 Pirani 312.  
 Plagemann 95.  
 Platou 461.  
 Plausons Parent Co.) 296, 473.  
 Pless Electra AG. 67.  
 Pless, Fürstl. Pleßsche Verwaltung 66—67, 146.  
 Plingston 94.  
 Podhorsky 257.  
 Poggendorf 68.  
 Pohland 172, 319—320, 322 bis 323, 329, 337—338.  
 Pohle 469.  
 Poindexter 344.  
 Pokorny 237.  
 Pokorny & Wittekind siehe Frankfurter Maschinenbau-AG.  
 Pollacci 321.  
 Pollak 151.  
 Pollatschek 469, 473.  
 Pollinger 79.  
 Pollitt 130—137, 160, 178 bis 179, 182—183, 203, 210, 215, 228, 233, 266, 291—292, 306, 308 bis 309, 356, 358, 422, 432, 437, 465.  
 Pollitzer 230, 244.  
 Polte (Maschinenfabrik) 300.  
 Polzenius 2, 18—20, 139, 141, 152—153, 321, 324, 329—330.  
 Pomilio 473.  
 Ponnaz 23.  
 Porten, von der 66.  
 Pott 58, 195, 227.  
 Poupin 96.  
 Power Gas Corp. 132, 210.  
 Prager Eisenindustrie 153.  
 Preisausgleichsstelle für Kalkstickstoff 71.  
 Preisausgleichsstelle für Stickstoffdüngemittel 71.  
 Prellinger 22.

- Preuß. Bergwerks- u. Hütten-AG. 67, 473.  
 Priestley 1.  
 Prudhomme 96.  
 Prym 383.
- Rabaté 108, 111—112, 115.  
 Rabe 351, 383, 393, 395.  
 Rabetrano 296.  
 Raestad 103.  
 Rahlfs 468, 472.  
 Raineau 205, 255.  
 Raitzyne 328.  
 Rambush 132, 211.  
 Ramirez, Don Pablo 89.  
 Ramm 78.  
 Ramsay 2, 331, 336, 377.  
 Rasch 349.  
 Raschig 61, 161, 195, 206, 224, 244, 355, 359, 365, 367, 380, 383, 426.  
 Rassow 25, 325, 428, 481.  
 Rast 349.  
 Rathke 61, 96.  
 Ravner 462, 473.  
 Raymond 131.  
 Read s. Dillon Read.  
 Read 3, 340.  
 Readman 68.  
 Reagan 120.  
 Recklinghausen s. Bergwerks-AG.  
 Reed 257, 297, 469.  
 Reichskommissariat f. Stickstoffwirtschaft 71.  
 Reichsstickstoffwerk Piesteritz 14.  
 Reichsverband der deutschen Industrie 4.  
 Reichswirtschaftsministerium 71.  
 Reid 334.  
 Reinau 468.  
 Reinders 204.  
 Reineke 305.  
 Reitstötter 48, 203, 231, 233, 240.,  
 Remelé 305, 325.  
 Renault 116.  
 Reppe 348.  
 Retter 481.  
 Reuscher 377.  
 Rhein. Stahlwerke AG. 30.  
 Rhenania, Chem. Fabr. 351, 472.
- Richardson 59, 241, 253, 256, 284, 417.  
 Rideal 255, 469.  
 Ridsdale 49.  
 Riedel 427.  
 Rieffel 187.  
 Riese 64, 196, 198, 253, 257 bis 258, 265, 290, 311, 341, 455.  
 Ring-Gesellschaft 468.  
 Ripke 459.  
 Rittner 63.  
 Ritter 193—194, 195, 210, 241, 252, 429.  
 Rivero, de 1.  
 Robson 425.  
 Rodling 331.  
 Röhre 468, 471—472.  
 Roelen 187.  
 Römheld 394.  
 Röntgen 251, 260, 342.  
 Roer 295.  
 Roessner 237.  
 Rössler, Friedr. 390.  
 Roessler, s. Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm.  
 Roessler & Hasslacher Chem. Co. 161—162, 166, 349.  
 Rötger 9, 10, 22, 26—27, 79, 160, 162—163, 179, 182, 193, 201, 204, 208, 228, 233, 254, 260, 262, 264—267, 269—270, 273, 292, 308, 348, 363, 374, 384, 403, 408, 421, 428, 433, 439, 441—442, 443 bis 444, 447, 457—458, 461—462, 470.  
 Rohde 233.  
 Rohrmann 351.  
 Rollet 469.  
 Roman 98.  
 Rombacher Hüttenwerke 46—49, 215.  
 Rose 365, 375.  
 Ross 118, 438, 442, 469, 473, 480—481.  
 Rossi 408.  
 Rossignol, Le 22—24.  
 Roth 192, 425, 439.  
 Rothe 12, 35, 354, 475.  
 Rothen 353.  
 Rothmund 318.
- Rottmann 388.  
 Rouge, Le 42, 268.  
 Royal Dutch Shell 136, 166.  
 Royster 238.  
 Rudolphi 318, 321.  
 Rudow 204.  
 Ruff 318.  
 Rugh 343.  
 Ruhrchemie AG. 11, 52, 54—55, 72, 84, 182, 216, 237, 299, 387, 440, 442, 445.  
 Ruhrgas AG. 62, 202.  
 Ruland 198.  
 Ruosch 467.  
 Russel 254.  
 Russell 376.
- Sabatier 42, 57, 273.  
 Sabioncello 95.  
 Sachsen-Weimar s. Gewerkschaft.  
 Sächs. Tonwarenfabrik für Chem. Ind. 397.  
 Saenger 381.  
 Safea 123.  
 Sagazan, de 446.  
 Salge-Bühler G. m. b. H. 428, 478.  
 Salgótarjánér Bergwerks-AG. 152.  
 Salmony 63.  
 Salpeter-Forschungsanstalt 93.  
 Salpetersäure-Industrie G. m. b. H. 35, 354.  
 Salzmann 12—13.  
 Samoilow 237.  
 Samtleben 413.  
 Sanfourche 380.  
 Satoh 255.  
 Sauer 44.  
 Sauerbrey AG. (Maschinenfabrik) 201, 434, 477-478.  
 Sauter 256—257.  
 SBA s. Soc. Belge del'Azote.  
 Scanlan 481.  
 Schaarschmidt 355, 381.  
 Schachno 82.  
 Schäfer 256, 378.  
 Schäffer & Budenberg, G. m. b. H. 300—301.  
 Schätzel 69, 239.  
 Schaffgotsch s. Gräfl. Schaffgotsche Werke.

- Scheele 1.  
 Scheflan 203.  
 Scheideanstalt s. Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt usw.  
 Scheidemandel 356.  
 Schellenberg 334, 467.  
 Schenke 328, 473.  
 Schick 329.  
 Schideler 42, 268.  
 Schilde, Benno, AG. 193.  
 Schilt 476.  
 Schläpfer 315.  
 Schlecht 98.  
 Schliephake 408.  
 Schloesing 356, 462—463.  
 Schlumberger 317, 319.  
 Schlutius 11.  
 Schmalke 334.  
 Schmidt 32, 92, 191, 256, 410, 440, 466, 468, 472.  
 Schmidt, Karl, G. m. b. H. 398.  
 Schmihing 458.  
 Schmitt 472.  
 Schmitz 89—90.  
 Schneider 48, 55, 63—64, 198, 202.  
 Schneider & Brune 394.  
 Schneidewind 78, 83.  
 Schnurmann 232.  
 Schoeller 458—459.  
 Schönbein 2.  
 Schönfelder 24, 49, 52, 59, 62—64, 109, 129—130, 195, 198, 202, 222, 251, 253, 256—258, 265, 272, 275, 290, 297, 311.  
 Schönherr 24, 34—35, 102, 354—355.  
 Schott & Gen. s. Jenaer Glaswerk.  
 Schpitalski 410.  
 Schreinemakers 439.  
 Schröter 64, 222, 297, 341.  
 Schubert 425.  
 Schück 45.  
 Schütze & Co. AG. 394 bis 395.  
 Schuftan 47, 212, 214—215, 230.  
 Schulert 341.  
 Schultz 204.  
 Schultze 63, 198.  
 Schulz 222.  
 Schumacher 365.  
 Schumann 349.  
 Schuphaus 33.  
 Schurig 84.  
 Schusselé 253, 294.  
 Schuster 37, 187, 256, 300, 340—341, 419, 428, 433, 442, 455.  
 Schwab 255—256.  
 Schwamberger 254—255.  
 Schwartzkopf 104—105, 298—299.  
 Schwarz 1, 351, 459.  
 Schwarzenauer 217, 359, 473.  
 Schweizerischer Bankverein 59, 139.  
 Scott 156, 228, 291.  
 Sdobnow 236.  
 Seaboard By Products Co. 62, 64, 197.  
 Seaman 216.  
 Sebelien 352, 355—356, 460, 462.  
 Seehandlung, Preuß. 50 bis 51.  
 Seger 390.  
 Seguin 363.  
 Sehmer 299, 394.  
 Seidler 83.  
 Seil 198.  
 Selden Co. 296—297, 363 bis 364, 376.  
 Selke 432.  
 Selle 440, 466.  
 Semet 3, 59, 121, 423; siehe Semet-Solvay.  
 Semet-Solvay 47, 160.  
 Sen 231.  
 Senderes 57.  
 Serpek 36, 339—340.  
 Seyfried 69.  
 Shamrock (Schacht und Zeche) 50, 61, 199.  
 Shanks 93, 96, 99.  
 Shawinigan Chemicals Ltd. 171.  
 Shell 126, 136.  
 Shell (Chem. Co.) 54, 126, 136, 166.  
 Shephard 383.  
 Sherman 89, 93, 109, 163, 172, 178.  
 Shibata 173.  
 Shilling 204.  
 Shoeld 198.  
 Showa Chisso Kabusch. K. 173.  
 Shreve 473.  
 Sibbe 79.  
 Siderfin 187.  
 Siebeneicher 398.  
 Siebert 35, 139, 354—355, 366, 410, 417.  
 Siebert, G., G. m. b. H. 369.  
 Siebner 12.  
 Siegel 468, 470, 475.  
 Siegerländer Eisenind. AG. 51—52.  
 Siegler 479.  
 Siemens 11, 13, 289.  
 Siemens, Friedr. AG. 202.  
 Siemens & Halske AG. 11, 12, 13, 31, 313—314, 339, 474.  
 Sieverts 233, 256.  
 Silliman 96, 317.  
 Simmermacher 79.  
 Simmons 203.  
 Simon 3.  
 Singer 396.  
 Singleton 203.  
 SIRI s. Soc. Italiana Ric. Ind.  
 Skappel 469.  
 Skoda-Wetzler 151.  
 Skopnik, von 234.  
 Slade 292, 423, 441.  
 Sloman AG. 95—96.  
 Smith 97, 255, 410, 441, 465.  
 Snyder 297.  
 Societa Alto Adige Ammonia 142.  
 Societa Ammonia 142, 202, 220, 232.  
 Societa Anon. Industria Ammoniacca 296—297.  
 Societa Anon. per la Utilizz. delle Forze Idrraul. della Dalmazia 153, 239.  
 Societa Generale per la Cianamide 13.  
 Societa Generale per l'Ind. Mineraria „Montecatini“ s. Montecatini.  
 Societa Iberica del Nitrogeno 145.  
 Societa Italiana per la fabric. di prodotti azotati 13.

- Societa Italiana Potassia 473.  
 Societa Italiana Ricerche Industriali 141, 241, 278.  
 Societa Ind. Carbuero 141.  
 Societa per l'Ind. e l'Ettricità „Terni“ 141, 153.  
 Societa Sarda Ammonia 142.  
 Societe Ammoniaque Synth. et Dériv. s. Ammoniaque Synth. et Dériv.  
 Societe Ammonium 146.  
 Societe Anon. de Matér. de Construction 423.  
 Societe Anon. de Prod. et Engrais Chim. 154.  
 Societe Anon. des Fours à Coke Semet-Solvay et Piette 121, 423.  
 Societe Anon. d'Ougrée-Marihay 121, 124, 296 bis 297.  
 Societe Belge d'Electrochimie 124.  
 Societe Belge de l'Azote 121, 123—124, 431, 446.  
 Societe Carbochimique 123 bis 124.  
 Societe Centrale des Ind. de l'Air Liquide et de l'Azote 111.  
 Societe Charbonnage du Centre 123.  
 Societe Chimique de la Grande Paroisse 98, 111 bis 112, 121, 241, 268, 430, 446, 474.  
 Societe Commerciale des Nitrates du Chili 119.  
 Societe Commerciale des Potasses d'Alsace 120.  
 Societe de l'Azote Français s. Azote Français.  
 Societe de Commentry-Fourchamboult etc. 112, 271.  
 Societe de Fours à Coke de Selzaete 123.  
 Societe de l'Artois 116.  
 Societe d'Electrochim. etc. d'Ugine 297.  
 Societe des Engrais et Prod. Chim. de la Meuse 113, 123.  
 Societe des Houillères de Saint-Etienne 112.  
 Societe des Mines de Dourges 112, 241.  
 Societe des Mines de Lens s. Mines de Lens.  
 Societe des Phosphates etc. de Tebbaka 446.  
 Societe des Phosphates Tunisiens etc. 112, 116, 118, 153, 167, 237, 239, 436, 442, 446, 464.  
 Societe des Produits Azotés 108, 110, 116, 139, 322, 332, 446, 458.  
 Societe des Prod. Chim. de Roche-la-Moliere 112.  
 Societe des Prod. Chim. du Marly 123.  
 Societe des Usines Fredet 110.  
 Societe d'Etudes pour la Fabricat. et l'Emploi des Eng. Chim. 469.  
 Societe d'Etudes Chim. pour l'Industrie 69, 332, 474.  
 Societe d'Etudes Minières et Ind. 140, 294—295, 376.  
 Societe d'Etudes Scientif. et d'Entreprises Ind. 235, 442, 446, 471, 474.  
 Societe electro-chimique de Brignoud 110.  
 Societe EvenceCoppée & Cie. 123—124, 126.  
 Societe Fermière des Mines Fiscales de l'Etat Polonais 146.  
 Societe Française des App. et Procédés Messer 115, 120.  
 Societe Française des Forces Hydroél. de la Dalmatie 153, 239.  
 Societe Générale des Nitrures 36, 340.  
 Societe Houillière de Sarre-et-Moselle 112.  
 Societe Ind. de Prod. Chimiques 423.  
 Societe Ind. et Financière de Lens 474.  
 Societe l'Ammoniaque de Liévin 112.  
 Societe l'Ammoniaque Synthétique 112.  
 Societe Marles-Kuhlmann 112.  
 Societe Minière et Ind. Franco-Brésil. 296.  
 Societe Nat. d'Ind. Chim. en Belge 469.  
 Societe Norvégienne de l'Azote et de Forces Hydroelectr. 109.  
 Societe pour la Fabricat. d. Engrais Azotés 123.  
 Societe Pyrénéenne d'Electrochimie 110.  
 Societe Tehécoslovaque de Prod. Azotés 148.  
 Söderbaum 432.  
 Söderberg 314—315.  
 Sohn 71.  
 Solvay 3, 4, 47, 59, 116, 121, 143, 160, 162, 317, 423, 430—431.  
 Solvay Process Co. 162.  
 Sonntag 458.  
 Sosman 255.  
 Sourdeval 24, 36, 340.  
 Southern Electro-Chemical Co. 156, 417.  
 Southern Power Co. 156.  
 South Manchuria Railway Co. 54, 173.  
 South Metropolitan Gas Co. 194, 341.  
 Späth 235.  
 Spangler 156.  
 Spence & Sons Ltd. 473.  
 Sperr 198, 341.  
 Speter 1.  
 Sprenger 365.  
 Spurrier 473.  
 Ssewerochim 150.  
 Sskolowa 256.  
 Sskolowski 423.  
 Staatsmijnen 125 (126).  
 Staehelin 19, 329.  
 Standard IG 136, 166, 222.  
 Standard Oil Co. of New Jersey 57, 166, 221.  
 Standard Oil Development Co. 222.  
 Starke 425.  
 Starynkewitsch 381.  
 Stauf 349.  
 Stavorinus 200.

- Steinau 297.  
Steiner 256.  
Steinle & Hartung G. m. b. H. 193.  
Steinthal 13.  
Stellawerk A. G. 383, 387 bis 389.  
Stephanson 346.  
Stern 57.  
Steuler & Co. G. m. b. H. 385—387.  
Steven 79, 84.  
St. Gobain s. Gobain.  
Stickstoffausschuß 71.  
Stickstoff-Land G. m. b. H. 17.  
Stickstoff-Syndikat G. m. b. H. 5, 17, 21, 30—31, 38, 40—41, 45, 51, 54, 65—66, 66, 70ff., 83 bis 84, 85—86, 89, 93—94, 103, 115, 174, 176, 178, 181, 183, 328, 337, 456.  
Stickstoffwerke AG. (Herzingen) 35, 358.  
Stickstoffwerke AG. Ruše 153, 330—331.  
Stickstoffwerke G. m. b. H. 13, 328—329, 343, 469.  
Stickstoffwerke Waldenburg AG. 60—61, 66 bis 67, 72, 146.  
Still 65, 195, 198—199, 455.  
Stinnes, Gewerkschaft Mathias — 202.  
Stirnemann 465.  
Stockholms Superfosfat A. B. 107, 331, 377, 446.  
Stöpel 439.  
Stöwener 348.  
Stoklasa 95.  
Streicher 428.  
Streitberger 293.  
Stringfellow 256.  
Ströder 382.  
Strotha, von 79.  
Strube, C. L., AG. 300.  
Strzoda 415.  
Suchy 236.  
Süd-Mandschurische Eisenbahn-Ges. 54, 173.  
Sufid 153, 239.  
Sulfurica, La 172.  
Sulzer (Gebr. — AG.) 105, 284, 298, 392—393.
- Sumitomo Fert. Works Ltd. 173.  
Suter 253.  
Svanoe 297.  
Swann (Chem. Co.; Research Inc.) 69, 118, 167 bis 168, 236 s. a. Federal Phosphorus Co.  
Sylvestre 363.  
Symmes 436.  
Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd. 129, 131 bis 132, 292, 349, 377, 456.
- Takahata 211.  
Tamaru 23.  
Tammann 231.  
Tanzi 441.  
Tate 291.  
Tauch 217.  
Tauss 21, 312—313, 315, 320, 322, 325—326, 328, 330, 337.  
Taussig 21, 312.  
Taylor 3, 42, 46, 120, 204, 206, 211, 233—234, 254, 293, 360—361, 371 bis 372, 376, 378, 404, 408, 410, 417, 473.  
Techn. Research Works Ltd. 296.  
Techn. Versuchsanstalt 296.  
Tellier 2.  
Tern 64, 201, 356, 427.  
Ter-Nedden 63.  
Terni s. Soc. per l'Ind. e l'Etrricità. —  
Terres 61, 191, 425.  
Terwen 204.  
Tessie du Motay 2.  
Thau 63—64, 193, 196, 211, 215.  
Thawaldsen 235.  
Theis 1, 22, 24, 255, 363, 482.  
Theisen 382.  
Thermal Ind. and Research Co. 476.  
Thermatomic Carbon Co. 136, 166, 217.  
Thiele 204.  
Thomas 297.  
Thompson 2, 158, 292, 298, 320, 460.  
Thomson 23, 241, 294.
- Thonwerk Biebrich AG. 390.  
Thorssell 107, 234, 343 bis 344, 431, 446, 451, 456, 467, 469, 473.  
Thüringer Gasgesellschaft 64, 201.  
Tiede 318.  
Tiedemann 237.  
Tilche 22, 24.  
Tingley 296.  
Toniolo 113, 143, 179, 377, 399, 401—402, 403, 408, 436, 441, 467.  
Topley 211.  
Torricelli 1.  
Tour 253, 265.  
Towarzystwo Akeyjne Azot 147.  
Toyo Chisso Gornei K. 174.  
Trautz 257.  
Travers 481.  
Treadwell 58.  
Tremonia s. Zeche —.  
Trent 96.  
Treves 141.  
Trocknungs-Anlagen G. m. b. H. 480.  
Troell 344.  
Trollhättans Cyanidverk 107.  
Trostwyk, van 3.  
Tschechoslowakische Stickstoff-Werke AG. 148.  
Tully Gas Plants Ltd. 211.  
Tvornica za dušik d. d. Rušč 153, 330—331.  
Tyser 202.  
Tyssefaldene, S. A. 106.
- UCB s. Union Chim. Belge.  
Uebel 351, 417.  
Uebler 469, 473.  
Überwachungsstelle für Ammoniakdünger usw. 71.  
Ugarte 98.  
Uhde 50—53, 287, 370, 377, 387—388, 436, 446, 465.  
Uhlmann 191.  
Ullmann 1, 6, 13, 17, 22, 24, 27, 37, 53, 59, 62, 68—69, 81, 98, 109, 139, 160—162, 172, 178, 186, 201, 204, 230, 238, 242, 247, 251, 254, 260, 262, 264—265, 269,



- 273, 280, 286—287, 291,  
296, 307, 312, 318 bis  
319, 320, 329—331, 337  
bis 338, 340, 351, 363,  
379, 383, 393, 395—396,  
419, 428, 433, 442, 444,  
455, 457, 464, 470, 475.
- Ungarische Ammoniak-  
fabrik AG. 152.
- Ungarische Escompte- und  
Wechslerbank 152.
- Ungarische Kommerzial-  
bank 152.
- Ungarnwerk 152.
- Ungewitter 5.
- Union Chim. Belge 47, 49,  
121—124, 222, 297, 378,  
423, 431, 442.
- United Alkali Co. 130, 376.
- Untere Isar AG. 67.
- Urbain 119, 222, 235, 237,  
297, 446, 474, 481.
- Urfer 134, 140, 253, 294  
bis 295, 368, 376.
- Usco 131.
- U. S. Nitrate Plant usw. 59.
- Utsch 2.
- Valentiner 351.
- Valon 39.
- Vandaver 211.
- Varrell 362, 373.
- Vaucher 59.
- Vauquelin 363.
- Verband landwirtsch. Ver-  
suchsstat. usw. 79.
- Verein Chemischer Fabri-  
ken AG. 40.
- Verein f. Chem. u. Metal-  
lurg. Produktion 148,  
333, 431, 467.
- Vereinigte Alumin.-Werke  
AG., Lantawerk 65 bis  
66, 199, 397—398.
- Vereinigte Stahlwerke AG  
54, 193, 222.
- Vereinigte Ville 19.
- Verein zur Wahrung usw. 67.
- Verkoopkantoor v. zwavel-  
zuren ammon. 125.
- Vesme 233.
- Victor Chemical Works 118,  
167—168, 236, 239, 442.
- Victor s. Gewerkschaft —  
Stickstoffwerke.
- Vietinghoff-Scheel, von 411.
- Viktoria s. Zeche —.
- Vogel 340.
- Voigt 11—13, 233.
- Voiret 334.
- Voituron 235, 446.
- Volkmann 38.
- Volmer 393.
- Vorster & Grüneberg 1.
- Voss 46.
- Waal, van der 231, 255.
- Wackenroder 61.
- Wacker, Dr. Alex.—Ges. 410.
- Wadsted 422, 446, 451.
- Waeser 1, 4—5, 11—17, 23,  
25—27, 35—37, 39, 41  
bis 44, 47—49, 55, 57  
bis 58, 61—64, 67, 69,  
77—81, 84—84, 88, 92,  
95—96, 98, 100—102,  
107—111, 116—119, 128  
bis 129, 131, 133—136,  
144—145, 148—149, 152,  
155, 158—160, 162, 165  
bis 166, 170, 172—174,  
176, 179—180, 185 bis  
186, 193, 195, 197, 199  
bis 203, 209, 215, 217  
bis 218, 220, 224, 226  
bis 227, 229, 233, 235,  
238—240, 243, 245, 248  
bis 249, 251, 256—257,  
261, 263, 265—267, 270  
bis 271, 273, 284, 295,  
298, 303, 306—307, 309  
bis 312, 315, 318—319,  
324—325, 328, 336 bis  
344, 347, 351, 354—356,  
358—365, 369—371, 373,  
376, 378, 381—384, 392,  
394—397, 404—407, 409,  
411, 413—416, 420, 422  
bis 424, 426—428, 430,  
433—434, 437, 439, 443,  
447, 451, 456, 458, 465  
bis 468, 472, 474, 476  
bis 477, 480—481, 482.
- Waffen- u. Munitionsbe-  
schaffungsamt 5.
- Waggaman 236—238, 442.
- Wagner 12—13, 78, 80, 83,  
468.
- Wakeford 295.
- Waldenburger Bergwerks-  
AG. 66.
- Waldenburg s. Stickstoff-  
werke — AG.
- Walker 349.
- Wallace 99.
- Waller 77, 90, 93, 95—97,  
99, 209, 266—267, 309  
bis 310.
- Wallis 345.
- Walton 83.
- Wargöns A. B. 333.
- Warmbold 5, 6, 28, 37, 53,  
75—76, 78—80, 109, 111,  
131, 159—160, 174, 176,  
178, 457.
- Warren 317.
- Wartenberg, von 345.
- Warth 323.
- Washburn 332, 343, 444.
- Webb 365.
- Wegelin & Hübner AG.  
394.
- Weicksel 4, 15, 17, 44, 53  
bis 54, 60—61, 88, 101,  
110, 113, 131, 144, 152,  
169—170, 172, 174, 177,  
179, 247, 266, 319, 338.
- Weigel 236.
- Weigert 78.
- Weindel 193—202.
- Weintraub 296.
- Weise 348.
- Weise Söhne 394.
- Weisheit 98.
- Weiss 236.
- Weissbach 417.
- Weissmantel 238.
- Weitz 92.
- Weitzel 442, 444, 455.
- Weizmann 161.
- Wendlandt 366—367, 410,  
417.
- Wendel, de 358.
- Wenger 253, 294, 358, 376.
- Werner 79, 297.
- Wernerwerk s. Siemens &  
Halske AG.
- Wesselingher Gußwerk-  
Rheinguß G. m. b. H.  
394—395.
- West 211, 274.
- Westby 156, 355.
- Westdeutsche Thomasphos-  
phat-Werke 11.

- Westman 211.  
 Westphal 231.  
 Wetherill 297.  
 Wetzell 95.  
 Wetzler 151.  
 Weusthoff 65.  
 Wheeler 217—218, 241,  
 349.  
 White 237, 318, 362, 471,  
 473.  
 Whittacker 474.  
 Wichern 447.  
 Wielgolaski 156, 354—355.  
 Wiener Bankverein 152.  
 Wiessmann 79.  
 Wietzel 202, 235, 237, 348,  
 425.  
 Wigglesworth 292.  
 Wild 26, 46, 410, 417, 459,  
 468.  
 Wiley 257.  
 Wilhelmy 296.  
 Wilke 95, 222, 321.  
 Wilkins 187.  
 Will 62.  
 Williams 241, 293, 330, 417,  
 473.  
 Willson 2, 12.  
 Wilson 157, 169, 257, 365.  
 Wiltsch 384.  
 Winkler 98, 207—208, 421.  
 Winter 256.  
 Wintershall AG. 43—45,  
 71—72, 107, 391—392,  
 431, 456, 467, 469, 473.  
 Wirtschaftl. Vereinig.  
 Deutscher Gaswerke,  
 Gaskokssyndikat 38 bis  
 39, 41, 70ff., 340.  
 Witt 102—103, 355, 460.  
 Wittek 237, 333.  
 Wöhlbier 79.  
 Wöhler 2, 68, 323, 439.  
 Wötzel 297.  
 Woisin 356.  
 Wolf, R. — AG. 477—478.  
 Wolff 51.  
 Wolff & Co. 470—472.  
 Wolfkowitzsch 201, 236, 239,  
 423—425, 466.  
 Wolgast 349.  
 Wood 177.  
 Woodhouse 241, 293.  
 Woodruff 161, 284, 286.  
 Woodstock 236.  
 Workman 256.  
 Wurzschnitt 260.  
 Wyatt 236.  
 Wyckoff 251, 254.  
 Wyld 129, 375—376, 383.  
 Yagi 98.  
 Yasuda 323.  
 Yee 323, 360, 362—363,  
 378.  
 Ylouses, des 332.  
 Yoshimura 211.  
 Young 2.  
 Zahn & Co, G. m. b. H. 477  
 bis 479.  
 Zamore 331.  
 Zawadski 15, 256.  
 Zdanski 228, 230.  
 Zeche Ewald s. Gewerk-  
 schaft usw.  
 Zeche Holland 455.  
 Zeche Kaiserstuhl 194.  
 Zeche Lothringen s. Ge-  
 werkschaft usw. sowie  
 Lothringen.  
 Zeche Mont Cenis s. Mont  
 Cenis.  
 Zeche Tremonia 65.  
 Zeche Victor s. Gewerk-  
 schaft usw.  
 Zeche Viktoria 65, 199, 223  
 bis 224.  
 Zeisberg 376, 417.  
 Zentraler Chemietrust 150.  
 Zentralstelle für wissen-  
 schaftl.-techn. Unter-  
 suchungen 31.  
 Zeta G. m. b. H. 391.  
 Zeuner 192, 425.  
 Zimmermann 346.  
 Zorzi 297.  
 Zuntz 80.

## Sachregister.

- A-B-C-Trieb 456.  
Abtreibeapparate 191.  
Acidität 83.  
Ados-Gasanalysatoren 304.  
Äthylenverwertung, 16, 55—56, 216ff.  
Afrika, Stickstoffindustrie 176—177.  
Aktivkohleverfahren (Gasentschwefelung) 201.  
Alkalinitrate 467ff.  
Alkalinitrite 475.  
Aluminium 397—398.  
Aluminiumnitrid 339—340, s. Nitridverfahren.  
Ammonbicarbonat 455—456.  
Ammoncarbammat 431, 456, 458.  
Ammoncarbonat 196, 455—456 und bei den Einzelländern.  
Ammonchlorid 196, 427ff., 451 und bei den Einzelländern.  
Ammoniak aus Kalkstickstoff 328ff.  
— aus Kokereigasen 187—190.  
—, Bindung an feste Salze 446—447, 481.  
— -Krackung 131, 165, 310.  
—, flüssig (wasserfrei) 194—195, 310ff.  
— -Industrie, erste Geschichte 1ff.  
— -Oxydation s. Ammoniakverbrennung.  
Ammoniakgas, Verwendungsgebiete 310ff.  
Ammoniak sodaverfahren 427ff.  
Ammoniak synthese, Betriebsapparaturen 298ff.  
—, Betriebskontrolle 301ff.  
—, Casale 49, 54—55, 141, 275—280.  
—, Claude 43ff., 111ff., 267—275.  
—, de Jahn, Gen. Chem. Co., FNRL 292 bis 293.  
—, Du Pont 293.  
—, Fauser 125, 142—143, 280—284.  
—, Haber-Bosch 22ff., 103, 129ff., 259 bis 267.  
—, Harter 293—294.  
—, ICI 291—292.  
—, Katalysatoren 251ff., 296.  
—, Mont Cenis 49ff., 287—291.  
Ammoniak synthese, NEC 58ff., 115, 140, 160, 284—287.  
—, Rentabilitätsvergleiche 305—310.  
—, Theorie 249—259.  
—, Urfer, Wenger, Duparc 294—295.  
—, Vergleich der Bindungskosten für das synthetische Ammoniak 476—477.  
—, verschiedene Verfahren 295ff.  
—, Wirtschaftliche Entwicklung s. bei den Einzelländern.  
Ammoniakverbrennung, erste Geschichte 1ff., 31ff.  
—, Verfahren 359ff.  
—, Wirtschaftliche Entwicklung s. bei den Einzelländern.  
Ammoniakwasser 194—196, 310ff.  
Ammonitrite 115, 438.  
Ammonium . . . s. Ammon . . .  
Ammonium Nitrate-Limestone 88, 438.  
Ammonnitrat 432ff., 438ff., 451 und bei den Einzelländern.  
Ammonphosphate 441ff. und bei den Einzelländern.  
Ammonsalze, erste Geschichte 1ff.  
Ammonsalpeter s. Ammonnitrat.  
Ammonsulfat, Gewinnung aus anderen Sulfaten 426—427.  
—, Gipsverfahren 420.  
—, Herstellung aus synthetischem Ammoniak 419ff., 451.  
—, Kristallformen 193—194.  
—, Oxydation von Sulfit 424—425.  
—, Reinigen, Trocknen 193, 419.  
—, Sättiger 190—192, 419.  
—, Säuregehalt 193.  
—, Spritzverfahren von Fauser 425—426.  
—, Trocknung 193, 419.  
—, Verunreinigungen 193, 419.  
—, Wirtschaftliche Entwicklung s. bei den Einzelländern.  
Ammonsulfatsalpeter 27, 45, 73, 438ff..  
— s. a. Leuna-Montan usw.  
—, Explosionsunglück Oppau 439.

- Ammonsulfatsalpeter, Wirtschaftliche Entwicklung s. bei den Einzelländern.  
 Ammonsulfit 424—425.  
 Ammo-phos 158, 444.  
 Ammo-phos-ko 158.  
 Am-Sup-Ka 84.  
 Analysatoren 301ff.  
 Anhydrit s. Gips . . .  
 Asien, Stickstoffindustrie 175—176, s. Japan.  
 Außenhandel, Zwangsmaßnahmen 86—87, 91.  
 Australien, Stickstoffindustrie 177—178.  
 Azotieröfen s. Kalkstickstoff.
- Bamag-Schachtverfahren** 234.  
 Baustoffe der Salpetersäureindustrie 396ff.  
 Belgien, Stickstoffindustrie 120ff.  
 Beton, säurefester 389.  
 Billingham Carbonate 130.  
 — -Stickstoffwerke 129ff.  
 Bindungskosten für Ammoniak 476—477.  
 Blausäure s. Cyanide und Cyanwasserstoff.  
 Bodenacidität 83.  
 Braunkohlenvergasung 206ff.  
 Braunkohlenwassergas 206ff.  
 BTG-Metall 271.  
 Bulgarien, Stickstoffindustrie 154.
- Calciumcarbid** s. Carbid.  
 Calciumdiphosphat 438, 481.  
 Calciumnitrat s. Kalksalpeter.  
 Calciumsulfat-Halbhydrat 452.  
 Caliche-Verarbeitung 93ff.  
 Calnitre 106, 438.  
 Calurea 30, 75, 457.  
 Canada s. Kanada.  
 Carbamate 431, 456, 458.  
 Carbid, Grundlagen seiner Fabrikation 312ff.  
 —, Selbstkosten 319.  
 Carbidazotierung 316—317, 320ff.  
 Carbidöfen 312ff., 319.  
 Carbidofenstaub 315.  
 Carbonatwaschverfahren (Gasentschwefelung) 199—200.  
 CAS-Gasentschwefelung 200—201.  
 Champion-Salpeter 116.  
 Chile, Arbeitsmethoden der Salpeterindustrie 95ff.  
 —, Entwicklung der Salpeterindustrie 92ff.  
 —, Mitwirkung an den internationalen Stickstoffverhandlungen 89ff.  
 —, Salpeterausfuhr nach Deutschland, Italien usw. 86, 91.
- Chile, Zusammenfassung der Stickstoffinteressen 89ff.  
 Chilesalpeter, erste Geschichte 1ff.  
 —, Guggenheimsalpeter 84, 86, 93ff., 116.  
 —, Körnung 84.  
 —, spezifische Düngewirkung 78.  
 Chilesalpeterindustrie, Gestehungspreise 99 bis 100.  
 —, Statistik 100—101.  
 —, Zukunftsfragen 98—99.  
 Chlorammon s. Ammonchlorid.  
 Chorzow-Salpeter 145.  
 Chrom-Eisen-Legierungen 398—400.  
 Cyan aus Gas 197ff.  
 Cyanamid s. Kalkstickstoff.  
 Cyanide 340ff., s. a. Cyanwasserstoff.  
 — aus Kalkstickstoff 341—343.  
 —, Verwendungsgebiete 349—351.  
 Cyanidsynthese 11ff., 20, 24, 36—37, 107, 125, 137, 139, 147, 157—158, 159—160, 343—345.  
 Cyanverbindungen s. Cyanide.  
 Cyanwasserstoff, katalytisch 347—349.  
 —, Lichtbogensynthese 345—347.
- Dänemark**, Stickstoffindustrie 108.  
 Deutschland, Agrikulturfragen 78ff.  
 —, Chilesalpetereinfuhr 85—86.  
 —, Düngerverbrauch 7, 80, 83, 85.  
 —, Handelstatistik 5ff.  
 —, staatliche Schutzmaßnahmen 86—87.  
 —, Stickstoffdüngerpreise 73ff.  
 —, Stickstoffindustrie 5ff.  
 —, Syndizierung in — 70ff.  
 Diammonphosphat 74, 75, 441ff., 451.  
 Dicalciumphosphat s. Calciumdiphosphat.  
 Dioxsil 391.  
 Drehfilter 477ff.  
 Druckabsorption nitroser Gase 358, 404ff.  
 Druckelektrolyse (Wasser) 136, 142, 230ff.  
 Druckfässer 394—395.  
 Druckoxydation von Ammoniak 364, 368, 371—372.  
 Düngemittel, Färben der —, 84, 481.  
 —, Formgebung 84, 479—481.  
 —, Körnen (Granulieren) 84, 97, 131, 479 bis 481.  
 Dünger s. Stickstoffdünger und Düngemittel.  
 Düngerbedarf der Böden 83.  
 Düngerverbrauch, deutscher 7, 80, 83, 85.  
 Düngesalze, Versuchsstation für 30, 448ff.  
 Düngewirksamkeit verschiedener N-Formen 78.

- Effektor** 385.  
**Einfuhrregelung** s. bei den Einzelländern.  
**Einsatzöfen (Kalkstickstoff)** 324 ff.  
**Einzelrohr nach Casale** 279.  
**Eisen-Wasserdampf-Verfahren** 233—234.  
**Elektroden (Söderberg usw.)** 314 ff.  
**Elektrolytmesser** 301—302.  
**Elektrostickstoffverfahren** 64, 201.  
**Eloxal** 398.  
**Endgasfiltration** 405.  
**England** s. Großbritannien.  
**Entphenolen von Gaswässern usw.** 195 bis 196.  
**Erntesteigerung durch Düngung** 80, 83—84.  
**Estland, Stickstoffindustrie** 151.  
**Explosionsflammen (Salpetersäure)** 358.  
**Ferrosiliciumlegierungen** 399—400.  
**Finnland, Stickstoffindustrie** 151.  
**Flüssige Luft** s. Luftverflüssigung.  
**Frankreich, Stickstoffindustrie** 108 ff.  
**Füllkörper für Türme** 383, 386—387, 391.  
**Futtermittel, Herstellung von** 481.  
**Gallium** 98.  
**Gasanalysatoren** 301 ff.  
**Gasanstaltsammoniak** s. bei den Einzelländern.  
**Gasbehälter** 203.  
**Gasdruck- und -mengenmesser** 301 ff.  
**Gasentcyanisierung** 197 ff.  
**Gasentschwefelung** 61 ff., 197 ff.  
**Gasometer** 203.  
**Gasreinigung** 197 ff.  
**Gasspurenmesser (Remelé)** 305.  
**Gaswasser** 194—196.  
**Gaulois-Düngesalze** 116, 118.  
**Gips-Ammonsalpeter** 438.  
**Gips-Ammonsulfat** 29, 116, 123, 130, 136, 420 ff.  
**Glas** 396—397.  
**Granit (Türme)** 384—385, 389.  
**Griechenland, Stickstoffindustrie** 154.  
**Großbritannien, Stickstoffindustrie** 128 ff.  
**Guggenheimsalpeter (Chile)** 84, 86, 93 ff., 116, 480.  
**Hähne** 395.  
**Ha-Ka-Pho(s)** 74, 30, 450.  
**H. & B.-Meßinstrumente** 301—302.  
**Handel** s. bei den Einzelländern.  
**Harnstoff aus Ammoncarbammat** 458.  
 — -Dünger 451, 457.  
 — aus Kalkstickstoff 328 ff., 457—458.  
 —, Wirtschaftliche Entwicklung s. bei den Einzelländern.  
**Harnstoffkalksalpeter** 457, 459.  
**Hercule (Dünger)** 119.  
**Hirschhornsalz** 455—456.  
**Hochdruck-Armaturen** 300.  
 — -Kompressoren 298 ff.  
 — -Laboratorien 257 ff.  
 — -Manometer 301.  
 — -Rohrleitungen 300.  
**Holland** s. Niederlande.  
**Holzverzuckerung und Stickstoffindustrie** 481.  
**Humusdünger** 81—82.  
**Hydrierung** 28, 43, 108, 131, 136—137, 161, 165—166, 260, 273, 307.  
**Hyperkompressoren** 270—271.  
**Internationale Stickstoffverhandlungen** 87 ff.  
**Island, Stickstoffprojekte** 108.  
**Italien, Stickstoffindustrie** 140 ff.  
**Japan, Stickstoffindustrie** 172 ff.  
**Jodfrage** 98.  
**Jugoslawien, Stickstoffindustrie** 153.  
**Kaliammonsalpeter** 30, 45, 71, 106, 438.  
**Kaliindustrie und Stickstoffindustrie** 43 bis 45.  
**Kalinatronsalpeter** 45, 97.  
**Kalisalpeter** 30, 45, 85, 97, 117, 451, 471.  
**Kaliumnitrat** s. Kalisalpeter.  
**Kaliumperchlorat** 98.  
**Kalkammon** 45, 73, 88, 196, 432 und bei den Einzelländern.  
**Kalkammonsalpeter** 73, 84, 88, 152, 356, 438—439 und bei den Einzelländern.  
**Kalksalpeter** 440, 451, 460 ff., bei den Einzelländern und Norgesalpeter.  
 —, IG 463.  
 —, Le Gaulois 464.  
 — -Lichtbogenverfahren 357—358, 460.  
**Kalkstickstoff, Entstaubung** 335—336.  
 —, erste Geschichte 1 ff.  
 —, Fabriken der Bayer. Stickstoff-Werke 325 ff.  
 —, Granulierung 335—336.  
 —, Herstellungsmethoden 312 ff.  
 —, Selbstkostenberechnungen 336—339.  
 —, Syndikat 91.  
 —, System Carlson 107, 331 ff.  
 —, — Frank-Caro 11 ff., 106, 108, 141, 156, 324 ff.  
 —, — Fujiyama 331 ff.  
 —, — Polzenius-Krauss 18 ff., 139, 152 bis 153, 329 ff.

- Kalkstickstoff, verschiedene Systeme 332ff.  
 —, Verständigung 15, 91.  
 —, weiBer 328—329.  
 — -Weiterverarbeitung 328ff.  
 —, Werk Muscle Shoals 325—326.  
 —, Wirtschaftliche Entwicklung s. die Einzelländer.  
 —, Zersetzung 328, 335—336.  
 Kalzium s. Calcium.  
 Kanada, Stickstoffindustrie 170—171.  
 Kanalöfen (Kalkstickstoff) 329ff.  
 Karbid s. Carbid.  
 Keramische Baustoffe (Salpetersäure) 396 bis 397.  
 Kifluverfahren 468.  
 Kohle als Dünger 81—82.  
 Kohlensäure, feste 130—131, 306.  
 Kokerei, Geschichtliches 2—3.  
 — in Deutschland 37ff.  
 —, Verfahren usw. 187ff.  
 —, Wirtschaftliches s. die Einzelländer.  
 Kokereigas s. Koksofengas.  
 Koksofengas, Wasserstoffgewinnung aus 26, 42ff., 211ff.  
 —, Wasserstoff-Restgase 48, 55ff., 216ff.  
 Koksofenwassergas 227.  
 Kolloiddünger 82, 481.  
 Kondensation nitroser Gase s. Salpetersäure.  
 Konstantsteine 389.  
 Konversionsalpeter s. Kalisalpeter.  
 Krackverfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Ammoniak 131, 165, 310.  
 —, Koksofengas 56ff., 220ff., 240.  
 Kraftbügelregler (Reineke) 305.  
 Kraftversorgung der deutschen Stickstoffindustrie 70.  
 Kunstgranit 389.  
 Kunstmist 82.  
 Kunсталpeter (Natronsalpeter) 26, 45, 73, 117, 136, 451, 470.  
 Laboratoriumsapparaturen für Hochdruck 257ff.  
 Lettland, Stickstoffindustrie 151.  
 Leunakalk 30, 74, 130, 421.  
 Leuna-Montan 30, 73, 84, 137, 438ff.  
 Leunaphos 30, 75, 443—444.  
 Leunaphoska 444.  
 Leunasalpeter (Leuna-Montan) 438ff.  
 Leunawerk vgl. das alphabetische Namensverzeichnis.  
 Lichtbogen-Salpetersäure 352ff.
- Lichtbogen Verfahren s. Salpetersäure und 102ff., 108, 139, 141, 156, 352ff. sowie bei den Einzelländern.  
 Lieferabkommen für Stickstoffdünger 86 bis 87, 91.  
 Litauen, Stickstoffindustrie 151.  
 Ljungasalpeter 107, 438.  
 Luftrektifikation s. Luftverflüssigung.  
 Luftsalpetersäure 352ff., s. a. Lichtbogenverfahren.  
 Luftstickstoffindustrie, Geschichtliches 1ff.  
 Luftverflüssigung, System Claude 244 bis 245.  
 —, — Heylandt 245—246.  
 —, — Linde 242—244.  
 —, Wirtschaftliche Entwicklung s. d. Einzelländer.  
 Magnesiumnitrat 116—117.  
 Magnesiumsalze als Dünger 446, 451.  
 Maisvergärung 240.  
 Manometer s. Hochdruck-M.  
 Meßgeräte 301ff.  
 Meßinstrumente Junkers 304—305.  
 Metalle, salpetersäurebeständige 397ff.  
 Methan, Verarbeiten von 55ff., 216—218, 220, 226.  
 Mischdünger 78—79, 82—83, 159, 168; vgl. die verschiedenen Ammonsalze und die Einzelländer.  
 Mischungsmöglichkeit für verschiedene Dünger 82—83.  
 Monel-Metall 399.  
 Monoammonphosphat 441ff.  
 Mono-Gasanalytoren 302—303.  
 Montanalpeter s. Leuna-Montan.  
 Montejus 394—395.  
 Moscice-Stickstoffwerk 210.  
 Muscle-Shoals-Stickstoffwerk 325—326.  
 Nährstoffverhältnis in Düngemitteln 79 bis 80, 83ff.  
 Natriumnitrat s. Natronsalpeter.  
 Natriumnitrit 355 s. Alkalinitrite.  
 Natronsalpeter 451, 470, vgl. die Einzelländer.  
 Nebenproduktstickstoff 187ff., vgl. die Einzelländer.  
 Nicrotherm (NCT) 259, 399.  
 Niederlande, Stickstoffindustrie 125ff.  
 Nitammonkalk 106, 356, 438.  
 Nitrammo 117.  
 Nitrapo 97.  
 Nitrate s. Alkalinitrate.  
 — de chaux ammoniacal 116.

- Nitridverfahren 36, 108, 339—340.  
 Nitrite s. Alkalinitrite.  
 Nitrochalk 84, 88, 130—131, 137, 176, 438, 465.  
 Nitrofos 145—146, 444.  
 Nitrolim (Kalkstickstoff) 129.  
 Nitrophos 454.  
 Nitrophoska 30, 73, 75, 78ff., 88, 440, 444, 447ff.  
 Nitrophosphate 119, 466—467.  
 Nitrylsalpetersäure 409.  
 Nitropotasse 117, 438.  
 Nitror Elem 119.  
 Nordamerika, Stickstoffindustrie 171—172, s. Kanada und Ver. Staaten von Nordamerika.  
 Norgesalpeter 356, 460ff.  
 Norsk-Hydro-Stickstoffwerke 102ff.  
 Norwegen, Stickstoffindustrie 102ff.  
 Österreich, Stickstoffindustrie 151.  
 Ok-Instrumente 304.  
 Oppau, Explosionskatastrophe 27.  
 —, Stickstoffwerke 25ff.  
 Ostrauer Salpeter 149.  
 Phosphatgips 239.  
 Phosphazote 116.  
 Phosphogips 239, 423.  
 Phosphor, Fabrikationsverfahren 68ff., 236ff.  
 —, Umsetzung mit Wasser 67ff., 235ff.  
 —, Verbrennung 235ff.  
 —, Wirtschaftliches vgl. die Einzelländer und 117—119, 167—168, 236ff.  
 Phosphorsäure, Fabrikationsverfahren 68ff., 236ff., 442—443.  
 —, Naßverfahren 236ff., 442—443.  
 —, Trockenverfahren 235ff., 442—443.  
 Piesteritz-Stickstoffwerke 14, 324.  
 Platinkatalysatoren 368ff.  
 Platinrhodiumkatalysatoren 368—369.  
 Plattenauskleidungen, säurefeste 388—390.  
 Polen, Stickstoffindustrie 145ff.  
 Porzellan 396—397.  
 Porolith-Filter 239, 405, 434.  
 Portugal, Stickstoffindustrie 145.  
 Potazote 116, 430.  
 Prodorit-Kitte (Lacke) 390.  
 Pulsometer 394—395.  
 Pumpen 392ff.  
 Quarzguttürme 391.  
 Ranarex-Instrumente 304.  
 Reizdünger 481.  
 Rhodanverbindungen 340ff.  
 Ringtürme 388—389.  
 Rohrverdampfer 477ff.  
 Rotamesser 304.  
 Rumänien, Stickstoffindustrie 152—153.  
 Rußland s. Sowjetrußland.  
 Sättiger (Ammonsulfat) 190—192, 419.  
 Säurekitte 390.  
 Säureverteiler 396.  
 Saletrzak 88, 145—146, 438.  
 Salmiak s. Ammonchlorid.  
 Salmiakgeist (Ammoniakwasser) 194—196.  
 Salpeter, erste Geschichte 1ff.  
 Salpetersäure, Absorption, System Frischer 409—410.  
 —, —, — Toniolo 399—403.  
 —, — unter Druck 358, 404ff.  
 —, erste Geschichte 1ff., 25ff.  
 —, Gestehungskosten 417—418.  
 —, Herstellung aus Ammoniak 1ff., 31ff., 160ff., 359ff.  
 —, -Katalysatoren 361ff.  
 —, System Bamag-Frank-Caro 366—369.  
 —, — BASF (IG) 374—375.  
 —, — Cederberg 376—377.  
 —, — Chemico 370ff.  
 —, — Du Pont 376.  
 —, — Fauser 378—379.  
 —, — Ostwald 369—370.  
 —, — Parsons 370—374.  
 —, Theorie und Versuche 359ff.  
 —, verschiedene Verfahren 375ff.  
 —, Herstellung in Explosionsflammen 35 bis 36, 358.  
 —, — im Lichtbogen 1ff., 34ff., 352ff., 354ff., 357—358.  
 —, — aus Salpeter 36, 351—352.  
 —, Kondensation 379ff.  
 —, Konzentrierung 411ff.  
 —, Türme 384ff.  
 —, — von Chem. Constr. Corp. 390—391.  
 —, — Chem. Werke Lothringen 388.  
 —, — Stellawerk AG. 387—389.  
 —, — Steuler 385—386.  
 —, — Thonwerk Biebrich AG. 390.  
 —, — Uhde 387.  
 —, Wirtschaftliches vgl. die Einzelländer.  
 Salzsaures Ammoniak s. Ammonchlorid.  
 Schloesing-Salpeter 356, 462.  
 Schweden, Stickstoffindustrie 107ff.  
 Schwefel aus Gasen 61ff., 197ff.  
 Schwefelsaures Ammoniak s. Ammonsulfat.  
 Schweiz, Stickstoffindustrie 139.  
 Seaboard-Koppers-Verfahren 197.

- Segmenttürme 386, 387—389.  
 Siccato-Zerstäubungstrocknung 480.  
 Silicium-Legierungen s. Ferrosilicium.  
 Silumin 398.  
 Sowjetrußland, Stickstoffindustrie 149ff.  
 Spaltungsverfahren s. Krackverfahren.  
 Spanien, Stickstoffindustrie 144—145.  
 Staffelöfen (Kalkstickstoff) 331.  
 Stallung 80—81.  
 Steingut 396—397.  
 Stellacid 389—390.  
 Stickoxyd, Absorption 379ff.  
 —, — in Schwefelsäure 409.  
 —, Druckabsorption 358, 404ff.  
 —, Kondensation 379ff.  
 —, Überführen in Salpetersäure 379ff.  
 Stickstoff, Herstellung aus Abgasen der Ammoniakoxydation 248—249.  
 —, — aus Luft, vgl. die Einzelländer.  
 —, — durch Luftverflüssigung 241ff.  
 —, — durch Verbrennung 248.  
 Stickstoffdünger, deutsche Handelsorten 73ff.  
 —, Färben 84, 481.  
 —, Granulieren 84, 97, 131, 479—481.  
 —, Körnen 84, 97, 131, 479—481.  
 —, Preisentwicklung in Deutschland 73ff.  
 —, Prüfung im Laboratorium 448ff.  
 —, schwerlösliche 481.  
 —, Versuchsstation für 30.  
 Stickstoffdüngung 78ff.  
 —, Bilanz in Deutschland 80—81.  
 —, Zukunftsaufgaben und -aussichten 80, 83ff., 481—482.  
 Stickstoffformen, Düngewirksamkeit 78.  
 Stickstoffindustrie, Absatzverteilung 4—5.  
 —, Entwicklung, vgl. Deutschland und die Einzelländer.  
 —, Geschichtliches 1ff.  
 —, internationale Verhandlungen 87ff.  
 —, Kalkulationsvergleiche 116ff., 121 bis 123, 132ff., s. Ammoniaksynthese, Kalkstickstoff, Salpetersäure.  
 —, Statistik der deutschen 5ff.  
 —, Syndizierung der deutschen 70ff.  
 —, Weltstatistik 178ff.  
 Stickstoffkalk s. Kalkstickstoff.  
 Stickstoffkonferenzen 84, 89ff.  
 Stickstoffpakt 89.  
 Stickstoffprodukte, Preise der technischen 84—85.  
 Stickstoffprojekte, neue deutsche 67.  
 Südamerika, Stickstoffindustrie 171—172, s. Chile.  
 Sulfonitrate 438, 462.  
 Sulfonitrate d'ammoniaque 117.  
 Sulfonitrate de chaux et d'ammoniaque 117.  
 Superphosphat, Ammoniakbehandlung von 446—447.  
 Synthoporit 68, 238.  
 Tauchflammen (Salpetersäure) 359.  
 Torkret-Trockner 193.  
 Toulouse-Stickstoffwerke 113—115.  
 Thermisilid 399—400.  
 Thermometer 301ff.  
 Thioharnstoff 460.  
 Thylox-Verfahren (Gasentschwefelung) 197.  
 Trockeneis s. Kohlensäure (feste).  
 Trockner, pneumatische (Bühler) 428, 478.  
 —, Trommeltrockner 193.  
 —, Zerstäubungstrockner 480.  
 Trostberg-Stickstoffwerke 14, 324ff.  
 Tschechoslowakei, Stickstoffindustrie 148 bis 149.  
 Türme s. Salpetersäuretürme.  
 Turbozerstäuber 396.  
 U(d)SSR s. Sowjetrußland.  
 Ungarn, Stickstoffindustrie 152.  
 Universalmündungsmesser (Hartung) 305.  
 Uraphos 119.  
 USA s. Ver. Staaten von Nordamerika.  
 VA-Stahlsorten 398—400.  
 Ventile 395.  
 Verdampfer 477ff.  
 Vereinigte Staaten von Nordamerika, Stickstoffindustrie 154ff.  
 Verflüssigungsverfahren (Luft) 242ff.  
 — (Koksofengas/Wasserstoff) 211ff.  
 Verteiler s. Säureverteiler.  
 Verwendungsgebiete für Ammoniak 310ff.  
 Volldünger 78—79, 84, 159, 168, 444ff. und die Einzelländer.  
 Wapnamon 88, 145, 432.  
 Wasserelektrolyse 103—104, 142, 171, 227ff., 287.  
 Wassergas 204ff., 211, 227.  
 Wasserstoff, atomarer 240.  
 —, Reinigung 240—241.  
 Wasserstoffherstellung als Grundlage der Ammoniaksynthese s. die Einzelländer.  
 Wasserstoffherstellung 203ff.  
 — aus Ammoniak 131, 165, 310.  
 — durch Druckelektrolyse 136, 142, 230ff.  
 — nach Eisen-Wasserdampf-Verfahren 233 bis 234.  
 — als elektrolytisches Nebenprodukt 240.



- Wasserstoffherstellung durch Gärung  
 (Mais) 161, 240.  
 — aus Koksofengas, Krackverfahren 56ff.,  
 220ff., 240.  
 — aus Koksofengas, Verflüssigungsver-  
 fahren 26, 42ff., 211ff.  
 — aus Koksofengas, Claude 42ff.  
 — aus Koksofengas, Linde (Bronn) 45ff.  
 — aus Methan 56ff., 220ff., 240.  
 — aus Metallen und Wasser 234.  
 — aus Phosphor und Wasser 67ff., 235ff.  
 — aus Schwefel usw. und Wasser 235.  
 — durch Wasserelektrolyse s. d.  
 — aus Wassergas 204ff.
- Wasserstoffherstellung, Vergleichskalkula-  
 tionen 122—123, 132ff., 203ff., 305 bis  
 310.  
 —, Wirtschaftliches vgl. die Einzelländer.  
 Wasserstoffkontaktverfahren 204ff.  
 Weltstickstoffindustrie 178ff.  
 Weltstickstofftrust 89.  
 Winkler-Generator 207.
- Zellenfilter 477ff.  
 Zentrifugen 192.  
 Zerstäuber 396.  
 Zetabauweise 391—392.  
 Zollfragen 76, 86—87, 91.

# Salpetersäure

---

**HERMANN FRISCHER**

CHEMISCH - TECHNISCHES BÜRO

**BERLIN**

beratet, liefert und baut auf Grund vieljähriger Erfahrungen und nach eigenen Patenten und Konstruktionen

---

## **Ammoniakoxydationen**

mit Ausbeuten bis 98 % der Theorie

## **Salpetersäure-Absorptionen**

zu 60—65%iger Säure ohne Druck mit Ausbeuten bis 99% der Theorie in kleinen Reaktionsräumen

## **Salpetersäure-Hochkonzentrationen**

zu 96—99%iger Säure mit Ausbeuten bis 99%

## **Schwefelsäure-Hochkonzentrationen**

zu 96—98%iger Säure mit Ausbeuten bis 99,5%

## **Regenerierungen**

sämtlicher Abfallsäuren der Sprengstoffindustrie zu hochkonzentrierten reinen Säuren mit Rückgewinnung der organischen Substanzen

# **STICKSTOFF SAUERSTOFF**

## **VERFLÜSSIGTE GASE**

Anlagen zur Gewinnung **reinsten Stickstoffes**

Anlagen zur Gewinnung **reinsten Stickstoffes**  
und zur gleichzeitigen Gewinnung **reinsten gas-  
förmigen Sauerstoffes**

Anlagen zur Gewinnung **reinsten Stickstoffes**  
und zur gleichzeitigen Gewinnung **reinsten  
flüssigen Sauerstoffes** nach „System Heylandt“

Anlagen zur Gewinnung **reinsten Sauerstoffes**  
**gasförmig** oder **flüssig** nach „System Heylandt“

**Luftverflüssigungs- u. Wasserstoffverflüssigungs-  
anlagen**

**Sonderanlagen** aus dem Gebiet der **Tieftempera-  
turtechnik**

---

*In mehr als 400 gelieferten Anlagen verschiedenster Größe  
in jahrelangem Dauerbetrieb auf das beste bewährt. Darunter zahl-  
reiche Lieferungen für die chemische Industrie. Kostenlose  
und unverbindliche Fachberatung, auch bei neuen Problemen.*

---

**Verlangen Sie Referenzlisten und Ingenieurbesuch!**

# **HEYLANDT**

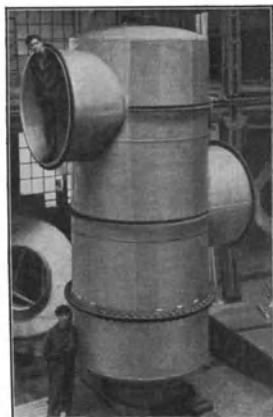
**GESELLSCHAFT FÜR APPARATEBAU M. B. H.**

**BERLIN-BRITZ**

**GRADESTRASSE 91/107**



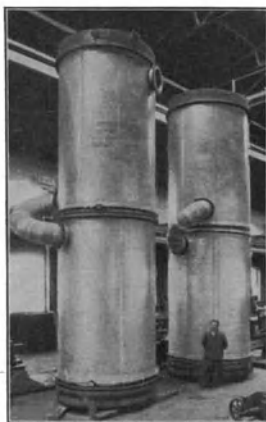
Luftvorwärmer  
45 qm Fläche  
aus V2A-E-Stahl



Tropfenfänger  
aus V2A-E-Stahl  
2000 Ø, 4500 hoch

# APPARATE UND ANLAGEN FÜR DIE STICKSTOFFINDUSTRIE

aus allen  
Nichteisen-  
Metallen wie:  
Kruppschen  
VA-Stählen



2 Gaskühler  
aus Aluminium  
2100 Ø, 6500 hoch

V 17 F-Stahl  
hitzebeständi-  
gem NCT-3-  
Material, Rein-  
Aluminium

**CARL CANZLER** G.M.  
B.H., **DÜREN, Rhld.**



Dipl.-Ing. Dr. ing. ehr.



# HARRY PAULING

Berlin W 50 · Rankestraße 33

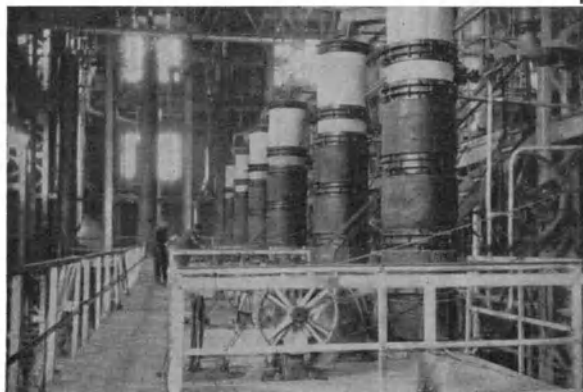
## Projektierung und Bau von chemischen Fabriken

Eigene in allen Kulturstaaten patent. Verfahren

### ARBEITSGEBIET

Wasserstoff-Gewinnung (therm. u. elektrolyt.)  
Stickstoffgewinnung  
Ammoniak-Synthese  
Katalytische Ammoniak-Oxydation  
Flambogenofen für Luftverbrennung  
Absorption von Stickoxyden zu Salpetersäure  
Stickstoffdünger  
Ammonsalze  
Kalksalpeter  
Salpetrigsaure Salze (Nitrite)  
Salpeter-Konvertierung  
Schwefelsäure-Erzeugung (Bracq-Moritz)  
Konzentration von Schwefelsäure bis 96/97%  
Konzentration von Salpetersäure bis 99%  
Denitrierung von Misch- und Abfallsäuren  
Oleum - Destillation bis 70% SO<sub>3</sub>-Gehalt

Salpetersäure-  
und Schwefelsäure-  
Konzentrationsanlage  
Leistung:  
120 t HNO<sub>3</sub> (99%)/24 h



Neu- und Umbau

von

## **Ammoniaksättigungs- apparaten**

zur Erzeugung von grobkristallinischem Sulfat,  
sowie Lieferung sämtlicher Nebenapparate für  
Ammoniakfabriken · la Referenzen · Eigene Patente

**J. Hengen & Co., Duisburg a. Rh.**

**Gegründet 1897**

Apparatebauanstalt · Homogene Verbleiung  
Bleilötereie · Metallgießerei · Kupferschmiede

**Porolith**  
**FILTER**  
alkali-, säure-, temperaturbeständig

**der moderne Filterstein**

für Gas- u. Flüssigkeitsfiltrationen,  
Diaphragmen, Verteilungsvorgänge

**FILTERWERK MEISSEN**

---

## Unsere nichtrostenden Stahle

besonders die Marken V2A und V4A genießen Weltruf wegen ihrer hohen chemischen Widerstandsfähigkeit und ihrer erstklassigen Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften. Sie eignen sich vorzüglich für Absorptionstürme, Wärmeaustauscher, Kühler, Pumpen, Verdampfer, Lagergefäße, Leitungen (nahtlos und geschweißt), Rohrschlangen, Zentrifugen, sowie für vollständige Apparaturen bis zu den größten Abmessungen. In der Salpetersäure-Industrie, aber auch in der Kunstdünger- und Sprengstoffindustrie sind die Kruppschen VA-Stahle unentbehrlich und können heute mit Recht als führende Werkstoffe des chemischen Apparatebaues bezeichnet werden.

## Unsere hitzebeständigen Stahle

besitzen höchste Zunderbeständigkeit bei Temperaturen bis 1300° und erstklassige Warmfestigkeitseigenschaften. Das NCT3-Material wird in größtem Maßstabe zur Herstellung von Heiß-Gasarmaturen sowie für Apparate und Rohrleitungen von Hydrieranlagen und für Verbrennungshauben in der Ammoniaksynthese verwendet.

## Unsere warmfesten Stahle

besonders die Marken P469 und FF6 sind zunderbeständig bis 700 bzw. 800° und besitzen bis etwa 550° eine gute Warmfestigkeit. Sie sind beständig gegen die Einwirkungen des Wasserstoffes und eignen sich vorzüglich zur Herstellung der Innenteile von Hochdruckgefäßen in der Ammoniaksynthese sowie für Rohre und Leitungen bei Crack- und Hydrieranlagen.



Zwei Türme aus V2A-Blech  
16 500 mm Höhe  
2 250 mm  $\varnothing$

1258

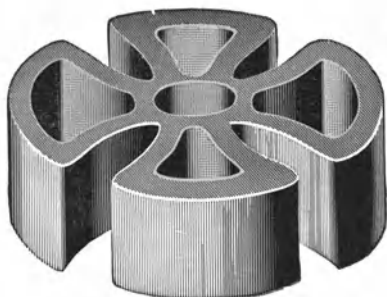
Anfragen erbeten an:

# KRUPP

Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen, Verkaufsabteilung I

---

# Füllkörper



## Hohlzylinder- u. Kreuz-Form

von 10 bis 150 mm, aus korrosionsfester keramischer Masse. Seit 1917 als Lieferant für Großfirmen auf dem Markt. Günstige Oberflächenentwicklung bei geringem Strömungs-Widerstand und rationellem Verhältnis von Füll- zu Leerraum. Niedrigste Preise gewährleistet.

# BERNHARD LINK

Fabrik für säure- und feuerfestes Steinzeug

## RANSBACH BEI KOBLENZ

# Hochdruck-Apparate

### *Wir konstruieren und bauen:*

Ventile jeder Art und Größe, Wärmeaustauscher, Kühler, Rühr-Autoklaven, elektrische Heizapparate für direkte Aufheizung im Gasstrom

**für jeden Druck und für jede Temperatur**

auch in säure- und hochhitzebeständigem Material.

### *Wir liefern:*

Apparate für die chemische Großindustrie des In- und Auslandes, u. a. zahlreiche Hochdruck-Apparate für die Mont-Cenis-Synthese, ebenso wie Versuchs-Apparaturen für Laboratorien.

## **Hochdruck-Apparate-Bau**

**G. m. b. H., Dortmund, Degglingstraße 12**



# Thermisilid



Kolonnenteile aus „Thermisilid“

ist ein chemisch hochbeständiger Eisen-Siliziumguß, der nach einem besonderen Verfahren erzeugt wird. Durch unsere Herstellungsweise wird ein gleichmäßiges und dichtes Gefüge erzielt, so daß beim Thermisilid die den Eisen-Silizium-Legierungen allgemein anhaftende Sprödigkeit merklich gemindert ist. Demgemäß lassen sich aus Thermisilid auch schwierige Formen gießen.

Wir empfehlen Thermisilid für Kessel, Apparate, Rohrleitungen, Eindampfschalen, Armaturen, Pumpenteile, Kühler, Kolonnen usw., wie

sie von Säurefabriken, Sprengstoffwerken, Färbereien, Beizereien, Essigfabriken sowie von allen sonstigen chemischen und verwandten Werken benötigt werden.

Verlangen Sie bitte unsere Druckschrift: „Thermisilid“.

Anfragen erbeten an:

# KRUPP

1257

Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen, Verkaufsabteilung II

## Die Stickstoffindustrie verwendet:



### Absorptionstürme



### Säurelagerbehälter



### Plattenauskleidungen

Unsere Bauten sind in diesem Werk auf Seite 387—389 beschrieben  
Fordern Sie Drucksachen und Ingenieurbesuch!



Säurefeste Konstantsteine (Kunstgranit) f. Säurebauten. Säurekitt „Höchst“ zu Originalpreisen

# Wesseling

Säureguß „Antacid“ u. „Wegucit“

für Rohrleitungen, Kolonnen  
Säurepumpen, Absperroorgane

Wesseling Gusswerk-Rheinguss

G. m. b. H.

Wesseling - Bezirk Köln



## Raschig-Ringe

Beste Füllung für Absorptionstürme,  
Reaktionsgefäße, Destillierkolonnen,  
Entstaubungsanlagen, Kläreinrichtungen

**Dr. F. Raschig G. m. b. H., Chemische Fabrik  
Ludwigshafen am Rhein**

## ZSCHOCKE baut als Spezialität:

**Desintegratoren** D. R. P. zum Feinreinigen von Hochofen- u. Generatorgas  
**Ventilatoren**

**Kühlanlagen** für Wasser sowie

**Gaskühler, Absorptionstürme** (für Oppau und Leunawerke  
ähnlich wie Seite 27 geliefert.)

**ZSCHOCKE-WERKE A.-G., KAISERSLAUTERN  
(RHEINPFALZ)**

## Bleilötarbeiten



jeder Art und Größe in Werkstatt und Montage  
für die **Schwefelsäure- und Ammoniak-Industrie**.  
Spezialität: **Heiz- und Kühlschlangen** homogen verbleit.  
30jährige Erfahrung!

**Gesellschaft für homogene Verbleiung**

**Hartmeyer & Co. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.**

# ***Chemische Vorgänge nur chemisch prüfen***

Mono Gasprüfer untersuchen  
**chemisch**  
übertragen, registrieren, zählen  
**elektrisch**

$\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{SO}_2 - \text{NH}_3 - \text{CH}_4 - \text{Cl}_2$

*Verlangen Sie bitte  
die Druckschrift 683*

**MONO** G.M.  
B.H. **HAMBURG 39**

# **SALPETERSÄURE ANLAGEN**

NACH DEM VERFAHREN VON

**„DU PONT“**

E R R I C H T E T

# **LURGI**

**GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE  
UND HÜTTENWESEN M. B. H.  
FRANKFURT AM MAIN**



Wie ein

**Schatten**

folgen meine Apparate in

**Kupfer  
Aluminium  
und sonstigen  
Leichtmetallen  
V2A-Stählen  
Nickel usw.**

den steten Fortschritten der chemischen Großindustrie. — Versäumen Sie daher nicht, sich rechtzeitig von mir beraten zu lassen. Es kann nur Ihr Vorteil sein!

**WILHELM SCHMIDDING, KÖLN-MANNSFELD**  
Kupfer-, Aluminiumschmiede, Apparate- u. Maschinenbau · Gegründet 1878

*Säurefeste*

*Steinauskleidungen*

**Rößler**

*Friedrich*

Spezialität:

Turmbau und Fußboden-  
Beläge für Säurefabriken.  
Bestgeschultes Baupersonal.  
Erstklassige Referenzen

*Bensheim a. d. B.*

FABRIK SÄUREFESTER PRODUKTE

SAUREFEST  
**PRODORIT**

**SÄURESCHUTZ**

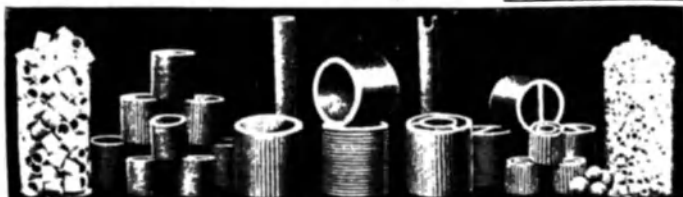
**LACKE** für Schutzanstriche auf Eisen,  
Beton, Mauerwerk und Holz

**KITTE** für Schutz- u. Isolierschichten  
Platteneinbettung u. Verfügung

**CHEMISCHE FABRIK BUCKAU**  
WERK MANNHEIM-RHEINAU

Säurefest, säuredicht  
und wasserabstoßend

Für höchste Beanspruchung in hochsäure-, alkali- und feuerfeste  
**JoPeKo-Füllkörper** (Marke Diamant) in jeder Größe  
Für regellose Schüttung



Die technisch richtigste und billigste Füllung für  
**Türme, Wascher, Kolonnen**  
und verwandte Arbeitsgebiete.  
Erste Referenzen — Konkurrenzlose Preise!

**Joh. Pet. Korzilius II**  
Ton- u. Steinzeugwarenfabrik, Spez.: Füllkörper  
**Baumbach** (Westerwald) — Gegründet 1848

**Monel-Metall** das bewährte  
**Konstruktionsmaterial**  
für den  
**chemischen Apparatebau**

Wir bitten Angebote zu verlangen!

**Monel-Metall Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., Kaiserstr. 24**



**MASCHINENBAU-AKT.-GES.**  
**GOLZERN-GRIMMA**  
GRIMMA (SACHSEN)

**Acidur**  
der säurebeständige  
**Siliciumguß**

Hähne  
Rohre  
Formstücke  
Kolonnen  
Pumpen

beständig gegen

**Schwefelsäure**  
**Salpetersäure**  
**Phosphorsäure**  
**Organische Säuren**

Säurekühler aus „Acidur“

# Chemische Technologie in Einzeldarstellungen

Begründer:  
**Prof. Dr. Ferd. Fischer**

Herausgeber:  
**Prof. Dr. Arthur Binz**

Bisher erschienen folgende Bände:

## Allgemeine chemische Technologie:

- Kolloidchemie.** Von Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. Richard Zsigmondy. Fünfte Auflage. I: Allgemeiner Teil. Mit 7 Tafeln und 34 Figuren im Text. Geh. RM 9.90, geb. RM 12.15. II: Spezieller Teil. Mit 1 Tafel und 16 Figuren im Text. Geh. RM 12.60, geb. RM 14.40.
- Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit 254 Abbildungen. Geb. RM 15.30.
- Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen.** Von Ing. Carl Naske, Berlin. Vierte Auflage. Mit 471 Abbildungen. Geh. RM 29.70, geb. RM 32.40.
- Mischen, Rühren, Kneten.** Von Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Zweite Auflage. Durchgesehen von Prof. Dr.-Ing. Alwin Nachtweh, Hannover. Mit 125 Figuren im Text. Geh. RM 4.50, geb. RM 6.30.
- Verdampfen und Verkochen.** Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerrfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig. Zweite Auflage. Mit 28 Figuren im Text. Geh. RM 5.40, geb. RM 7.20.
- Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen.** Von Ingenieur F. A. Bühler. Zweite Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Ernst Jänecke. Mit 339 Figuren im Text. Geh. RM 6.30, geb. RM 8.10.
- Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben.** Von Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen. Geb. RM 13.50.
- Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken.** Mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Von Obering. V. Hüttig, Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 157 Figuren und 22 Zahlentafeln im Text und auf 6 Tafelbeilagen. Geb. RM 20.70.
- Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen.** Von Dr. Rudolf Bauer (†), München. Zum Druck fertiggestellt von Prof. Dr. H. Wieland, München. Mit 4 Abbildungen. Geb. RM 16.20.
- Messung großer Gasmengen.** Von Ob.-Ing. L. Litinsky, Leipzig. Mit 138 Abbildungen, 37 Rechenbeispielen, 8 Tabellen im Text und auf 1 Tafel, sowie 13 Schaubildern und Rechentafeln. Geh. RM 14.40, geb. RM 16.20.
- Physikalisch-chemische Grundlagen der chemischen Technologie.** Von Dr. Georg-Maria Schwab. Mit 32 Abbildungen im Text. Geh. RM 9.—, geb. RM 11.25.
- Destillieren und Rektifizieren.** Von Dr.-Ing. Kurt Thormann. Mit 65 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln. Geh. RM 10.80, geb. RM 12.60.
- Messen und Wägen.** Von Dr. Walther Block. Mit Einleitung von Dr. Fritz Plato. Mit 109 Abbildungen. Geh. RM 22.50, geb. RM 25.20.
- Die Werkstoffe für den Bau chemischer Apparate.** Von Dr. A. Fürth. Mit 72 Abbildungen und 37 Tabellen. Geh. RM 16.20, geb. RM 18.—.

# Chemische Technologie

## in Einzeldarstellungen

Begründer:

**Prof. Dr. Ferd. Fischer**

Herausgeber:

**Prof. Dr. Arthur Binz**

Bisher erschienen folgende Bände:

### Spezielle chemische Technologie:

- Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Zweite Auflage. Neu bearbeitet und ergänzt von Reg.-Rat Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 245 Figuren im Text. Geh. RM 10.80, geb. RM 13.50.
- Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung.** Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Zweite Aufl. Mit 180 Abb. Geh. RM 12.60, geb. RM 16.20.
- Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Scheithauer, Generaldirektor. Mit 70 Abb. Zweite Aufl. Geh. RM 10.80, geb. RM 12.60.
- Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. Otto Lange, München. Zweite Auflage. Mit 26 Abb. Geh. RM 22.50, geb. RM 25.20.
- Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.** Von R. G. Max Liebig, Hüttendirekt. a. D. Mit 205 Abb. Geb. RM 27.—.
- Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 112 Abbildungen. Geb. RM 14.40.
- Chemische Technologie des Leuchtgases.** Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkmann n. Mit 83 Abbildungen. Geb. RM 7.20.
- Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen.** Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Geb. RM 12.60.
- Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.** Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Zweite Auflage. Mit 39 Abbildungen und 118 Diagrammen. Geh. RM 11.70, geb. RM 13.50.
- Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen.** Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Vergriffen.
- Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.** Von Professor Dr. J. Klimont, Wien. Zweite Auflage. Mit 43 Abbildungen. Geh. RM 4.95, geb. RM 6.75.
- Chemische Technologie der Legierungen.** Von Dr. P. Reinglaß. Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Zweite Aufl. Mit zahlr. Tabellen u. 212 Figuren im Text u. auf 24 Tafeln. Geh. RM 32.40, geb. RM 36.—.
- Der technisch-synthetische Campher.** Von Prof. Dr. J. M. Klimont, Wien. Mit 4 Abbildungen. Geh. RM 4.50, geb. RM 6.30.
- Die Luftstickstoffindustrie.** Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. 2. Aufl. Mit 145 Figuren im Text. Geh. RM 30.—, geb. RM 33.—.
- Chemische Technologie des Steinkohlenteers.** Mit Berücksichtigung der Koksbereitung. Von Dr. R. Weißberger, Duisburg. Geb. RM 6.55.
- Margarine.** Von Dr. Hans Franzen. Mit 32 Figuren im Text und auf einer Tafel. Geh. RM 9.—, geb. RM 10.80.
- Chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.** Von Dr. Friedr. Regelsberger. Mit 15 Abbildungen. Geh. RM 23.40, geb. RM 26.10.
- Chemische Technologie der Nahrungs- und Genußmittel.** Von Dr. Rob. Strohecker. Mit 86 Figuren im Text. Geh. RM 19.80, geb. RM 23.40.

SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

---

# CHEMISCHES FACHWÖRTERBUCH

DEUTSCH—ENGLISCH—FRANZÖSISCH

FÜR WISSENSCHAFT, TECHNIK, INDUSTRIE UND HANDEL

Herausgegeben von

**A. W. MAYER**

Erster Band: Deutsch — Englisch — Französisch

842 Seiten Lexikon-Oktav · Geheftet RM 63.—, gebunden RM 67.50

Zweiter Band: Englisch — Deutsch — Französisch

959 Seiten Lexikon-Oktav · Geheftet RM 70.—, gebunden RM 75.—

---

## URTEILE DER FACHPRESSE

**Die Chemische Fabrik:** „Das Buch will weit über das hinausgehen, was man gemeinhin ein ‚Wörterbuch‘ nennt. Es führt, während es ‚übersetzt‘, zugleich lebendig in die chemische und technische Gedankenwelt der Sprachen ein, indem es das betreffende Wort sachlich angewendet in praktischen Beispielen zeigt.“

Dieses Versprechen des Vorwortes ist weitgehend erfüllt. Unter vielen Stichwörtern findet man ganze Reihen von Zusammensetzungen und Redewendungen, welche wertvolle Übersetzungshilfen abgeben. Es besteht wohl noch kein Fachwörterbuch, das in gleichem Maße auch die Phraseologie der Fachsprache berücksichtigt.

Dem Umfang entsprechend ist das Werk ein sehr ausführliches Nachschlagebuch für die chemische Wissenschaft, Industrie und Technik. Maschinelles und Apparatives sind ebenso ausgiebig behandelt wie die Sondergebiete der Metallurgie, Kristallographie, Mineralogie, Pharmazie. — Referent hat selbst den stattlichen Band seit Wochen ständig zur Hand und daraus schon manche Aufklärung und Belehrung erfahren.

**Chemiker-Zeitung:** Mit dem großangelegten Werke, dessen erster Band kürzlich erschienen ist, soll der Versuch unternommen werden, die Lücken, welche die bisher bekannten fremdsprachlichen Fachwörterbücher gerade hinsichtlich des Wortschatzes der chemischen Wissenschaft, Technik und Industrie aufweisen, auszufüllen. Dieser Versuch ist, soweit der vorliegende Band des Wörterbuchs ein Urteil zuläßt, als durchaus gelungen zu bezeichnen, so daß das Werk in der Tat den Namen ‚Nachschlagewerk‘ verdient. Stichproben ließen erkennen, daß das Buch mit großer Sorgfalt bearbeitet ist und einen zuverlässigen Berater darstellt.

**The Industrial Chemist and Chemical Manufacturer:** “Chemists long ago realised that they required special dictionaries, owing not only to the peculiarities of chemical nomenclature, but also those of chemical technology, but up till the present they have had only Paterson’s excellent well-known volumes to assist them. Paterson, however, professedly caters only for the chemist. In the volume under review special consideration has also been given to the requirements of the trader and the technologist and consequently place has been accorded to words and phrases in daily use and but seldom used by the pure chemist. It therefore covers a wider field and, from what use we have made of the volume in the brief time at our disposal, covers it adequately. We can recommend it to chemists and also to those whose business brings them into touch with chemistry and chemicals, who want a useful and handy dictionary. The typesetting is good, the type is a convenient size and the arrangement on the page makes for easy reference.”

**Industrial and Engineering Chemistry:** “A dictionary of this character deserves a cordial welcome.”

**Chemical Trade Journal:** “We have carefully looked through the information given on some of the more important words, and the dictionary certainly impresses us as being a very useful contribution to this class of literature.”