gaben wohl gelöst; aber die richtige Ausführung macht noch große Schwierigkeit. Sie verspricht zugleich den größten Lohn.

Was letzteres betrifft, so ist anzunehmen, daß wir in Deutschland jährlich für mehr als 100 Millionen Mark Stickstoffverbindungen, namentlich Salpeter, vom Auslande kaufen. Dementsprechend ist der Weltbedarf. Das Wesen der bezeichneten Aufgaben ist daher im folgenden näher zu beleuchten.

Wir beginnen mit dem

Ammoniak, NH_3.

I. Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas, welches den bekannten stechenden Geruch und alkalischen Geschmack hat. Das Gas wird schon durch Druck von 7,1 Atmosphären bei 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche unter Kälteerzeugung bei — 33,7° siedet.

Da die Verdichtung viel leichter zu bewirken ist wie diejenige der Kohlensäure, und da man die Verdunstung leicht regeln kann, so gründen sich darauf allgemein benutzte Eismaschinen. Ammoniak wird also auch in großem Maßstabe zur Kälteerzeugung benutzt.

Die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser ist, namentlich in der Kälte, größer wie diejenige des Chlorwasserstoffs:

1 Volumen Wasser löst bei 0°: 1050 Volumina Ammoniakgas,
1 « « « « 15°: 727 « «

Während aber Chlorwasserstoff usw. das spezifische Gewicht mehr und mehr erhöhen, wird das Wasser durch Aufnahme von Ammoniak leichter, wie folgende Zahlen erläutern:

spezifisches Gewicht	Prozente Ammoniak in wässeriger Lösung
1	0
0,958	10
0,898	30
0,884 (Minimum)	36

Die Sache erklärt sich in der Weise, daß die Lösung durch Aufnahme des Gases ausgedehnt wird. Das Maximum dieser Ausdehnung ist also vorhanden, wenn 36 Teile Ammoniak in 100 Teilen Wasser gelöst sind: man beobachtet das Minimum des spezifischen Gewichts.

Da alle starken Lösungen, z. B. schon 30 %ige, Ammoniak abdunsten, begnügt man sich im allgemeinen Verkehr mit schwächeren, etwa 10 %igen. Die gewöhnlich benutzten Lösungen von Ammoniak sind schwach und auf ihren Gehalt zu prüfen, aber nicht nach dem spezifischen Gewicht.

Ammoniak wirkt lösend auf viele Metalle, zuweilen als solches, meistens nur unter Mitwirkung von Sauerstoff. Zink und ähnliche

Metalle lösen sich in Ammoniakflüssigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff; Kupfer dagegen bleibt unverändert, solange kein Sauerstoff zutritt, während die Lösung an der Luft bald blau wird.

An der Luft entstehen Verbindungen von Metallhydroxyden mit Ammoniak; diese Lösungsfähigkeit des Ammoniaks findet Anwendung in der Metallindustrie sowie beim Putzen von Metallgegenständen.

Die Salze des Ammoniaks enthalten die Gruppe NH_4 Ammonium, in derselben Verbindung wie die Metallsalze ein einwertiges Metall. Sie sind also denjenigen des Kaliums und Natriums äußerlich sehr ähnlich. Sie kristallisieren in denselben Formen: sie sind isomorph. Also hat das salzsaure Salz des Ammoniaks, Chlorammonium oder Salmiak $(NH_4)Cl$, die Kristallform der Würfel wie Chlornatrium. Unterschiede liegen darin, daß die Ammoniaksalze flüchtig sind — z. B. sublimiert Salmiak leicht — und bei verhältnismäßig niederer Temperatur zersetzt werden, während Chlornatrium erst bei Rotglut sich verflüchtigt. Außerdem haben sie einen scharf salzigen Geschmack.

Die Salze lösen sich mit auffallender Temperaturerniedrigung im Wasser. 30 Teile Salmiak mit 100 Teilen Wasser von 13,3° gemischt, lösen sich sofort, indem die Temperatur auf —5,1° fällt. Von 0° ausgehend, kommt man auf —10°. Bei Ammoniumsulfat ist der Unterschied nicht so groß, aber merklich.

Das letztere, im rhombischen System kristallisierende Salz ist verhältnismäßig schwer löslich, schmilzt erst bei 140° und zersetzt sich bei 280°. Schwefelsäure eignet sich daher am besten dazu, Ammoniak in Rohsalz überzuführen.

Außer Chlorammonium und Ammoniumsulfat sind Karbonat und Sulfid als diejenigen Salze, die bei der Darstellung von Ammoniak in Betracht kommen, zu nennen.

Neben den eigentlichen Salzen bildet Ammoniak Verbindungen mit Chloriden und anderen neutralen Salzen, z. B. mit Gips. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als das flüchtige Ammoniak dadurch in der Ackerkrume festgehalten und benutzbar wird.

II. Vorkommen. Ammoniak kommt in der Luft vor; dies ist von großer Bedeutung. Alle die stickstoffhaltigen Wesen, die als Pflanzen und Tiere die Erde bevölkern, geben, wenn sie absterben und den Prozessen der Fäulnis oder Verwesung anheimfallen, Stickstoff in Form von Ammoniak und Ammoniakverbindungen ab. Man sollte daher meinen, der Gehalt der Luft an Ammoniak müßte erheblich sein und wechseln.

Zwei Umstände verhindern dies. Erstens wird Ammoniak oxydiert, z. B. bei Gewittern bemerklich, so daß HNO_2, salpetrige Säure, ent-

steht, und sonst langsam, wie noch zu erörtern sein wird. Zweitens wird Ammoniak durch andere Säuren und Salze gebunden, also der Luft entzogen und dem Pflanzenleben wieder dienstbar gemacht. Infolgedessen ist der Gehalt der Luft an Ammoniak sehr gering und gleich. Auch die Salze spielen im allgemeinen eine vorübergehende, darum nicht weniger wichtige Rolle in dem allgemeinen Lebensprozesse, wie bei der Verwesung und Fäulnis.

Trotzdem sind diese festen und beständigeren Formen in größeren Ablagerungen erhalten geblieben. Als solche sind zu nennen:

1. Ammoniumkarbonat, kohlensaures Ammoniak, findet sich bei den Guanolagern von Peru, Chile usw.;
2. Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammoniak, tritt in Italien im Zusammenhange mit unterirdischer Tätigkeit auf, und zwar
   a) in Toskana mit warmen Quellen (suffioni), welche gleichzeitig Borsäure führen; in 24 Stunden werden etwa 1500 kg Ammoniumsulfat erhalten;
   b) am Vesuv und Ätna in unregelmäßiger Weise, bei gesteigerter Tätigkeit.

Dem allgemeinen, großen Bedarf können diese Vorkommen nicht genügen; sie haben nur örtliche Bedeutung, keinen Einfluß auf die Darstellung.

III. Darstellung. Die Bildung von Ammoniak kann sowohl auf synthetischem Wege aus dem Stickstoff der Luft, als durch Zersetzung höher zusammengesetzter Verbindungen erfolgen.

Ammoniak entsteht unmittelbar aus Stickstoff und Wasserstoff, wenn platinierte Platinelektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch eine geeignete Flüssigkeit (Ammoniak + Ammoniumnitrat) als Elektrolyt leitend verbunden sind.

Eine andere als Synthese aufzufassende Bildung tritt ein, wenn alkalische Stoffe mit Kohle an der Luft stark erhitzt werden und nachher Wasser zutritt.

Wenn Soda hergestellt wird, indem man Natriumsulfat mit Kalkstein und Kohle an der Luft erhitzt, so bilden sich Cyanverbindungen aus der Kohle und dem Stickstoff der Luft. Dasselbe gilt für fertiges Natron, für Kali und Baryt, so daß man die Gleichung aufstellen kann:

$$\underset{\text{Stickstoff der Luft}}{N_2} + \underset{\text{Kohle}}{3C} + \underset{\text{Baryt}}{BaO} = \underset{\text{Cyanbarium}}{Ba(CN)_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Diese Cyanverbindungen liefern Ammoniak, wenn man sie in alkalischer Lösung oxydiert, wie es bei der Darstellung des Ätznatrons bzw. des Ätzkalis vorkommt:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Ätzkali}}{KHO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Pottasche.}}{K_2CO_3}$$

Also wenn Alkalien oder alkalische Erden mit Kohlenstoff erhitzt werden und Stickstoff in Form von Luft zutritt, so bilden sich Cyanverbindungen, welche bei geeigneter Behandlung Ammoniak liefern.

Auch die Karbide, z. B. Calciumkarbid, können Stickstoff, wenn er rein ist, bei mäßiger Erhitzung in Verbindungen überführen.

Es tritt also einerseits die Aufgabe hinzu, Stickstoff für solche Zwecke von dem Sauerstoff der Luft zu befreien — was durch Kupfer bewirkt wird, aber natürlich Kosten verursacht —, anderseits ist das entstehende Produkt beachtenswert.

Dieses, der sogenannte Kalkstickstoff ist stark mit Stickstoff beladen. Es hat sich gezeigt, daß die hauptsächlich entstehende Verbindung nicht Cyan, sondern Cyanamid ist. Dies bedeutet, daß verhältnismäßig viel Stickstoff gebunden wird, nach der Gleichung, die für Rot- und Weißglut gilt:

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} = \underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Kohlenstoff.}}{C}$$

Etwas Ähnliches entsteht auch, wenn man Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, während Stickstoff zutritt, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} = \underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Daraus kann man Dicyandiamid und Cyannatrium machen, auch Ammoniak als Sulfat darstellen, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cyanamidcalcium}}{CN \cdot NCa} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2\,NH_3}$$

Im freien Zustande ferner ist:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{CN \cdot NH_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammonkarbonat.}}{(NH_4)_2CO_3}$$

Da die Bildung von Ammoniak aus Kalkstickstoff auch durch Bakterien erfolgt, scheint der letztere geeignet zu sein, zur Pflanzenernährung, d. h. als Düngemittel benutzt zu werden.

Dadurch sind Ammoniaksynthesen bezeichnet.

Die zweite Quelle für Ammoniak liegt in den Nebenprodukten anderer Betriebe. Solches Ammoniak entsteht nicht durch Synthese, sondern durch Spaltung von weniger einfachen Stickstoffverbindungen. Also ist es wesentlich, diese Betriebe zu kennen. Der erste und größte betrifft die

Steinkohlen,

und zwar die mit Zersetzung bzw. trockener Destillation verbundene Benutzung derselben. Die Steinkohlen enthalten 1—2 % Stickstoff, der

aus den Pflanzen früherer Epochen stammt. Da jährlich in Europa über 400 Millionen Tonnen Steinkohlen verbraucht werden, so kommen 4—8 Millionen Tonnen Stickstoff in dieser Form zur Benutzung.

Wenn diese Menge von Stickstoff vollständig in Ammoniak überginge, so hätte man genug.

Die Sache erfährt aber bedeutende Einschränkung, weil beim Erhitzen der Steinkohlen nur etwa ein Viertel von den darin enthaltenen 1—2 % Stickstoff in Ammoniak übergeht, und noch viel mehr, weil bei der üblichen Art der Benutzung von Steinkohlen flüchtige Verbindungen, wie diejenigen des Ammoniaks, zum großen Teil verloren gehen.

Was den ersten Punkt betrifft, so kennt man die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche in den Steinkohlen selbst vorkommen, nicht; man weiß nur, daß bei der trockenen Destillation stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, und zwar erstens Ammoniak, dessen Wasserstoff aus der Steinkohle selbst oder aus Wasser stammt, zweitens organische Basen (Anilin, Chinolin usw.) und drittens Cyan.

Solche trockene Destillation findet nun immer statt, wenn die Steinkohlen erhitzt werden, also in jeder Steinkohlenfeuerung. Die flüchtigen Stickstoffverbindungen befinden sich in dem Gasstrome, welcher die Flamme bildet, indem Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe brennen; sie gehen mit dem Strome der Verbrennungsprodukte weiter zum Schornstein und in die Luft, wenn keine besonderen Vorrichtungen zur Verdichtung eingeschaltet sind.

Danach beantwortet sich die Frage, welchen Anteil des aus Steinkohlen bei ihrer Benutzung entstehenden Gesamtquantums Ammoniak man gegenwärtig gewinnt, und wieviel davon verloren geht, etwa so:

1. gewonnen wird dasjenige Ammoniak, welches bei der Verarbeitung der Steinkohlen auf Leuchtgas in den Gasanstalten entsteht; denn das Gas muß von Stickstoffverbindungen befreit werden, weil sonst bei der Verbrennung salpetrige Säure entsteht, welche belästigt;
2. verloren geht das Ammoniak, welches in gewöhnlichen Feuerungen entsteht und mit dem Strome der Heizgase dem Schornstein bzw. der Atmosphäre übergeben wird.

Außerdem werden nun die Steinkohlen verwendet, um Koks zu machen; dabei hat man früher die Gase benutzt, um die Öfen zu heizen, während man jetzt mehr und mehr darauf übergeht, Ammoniak und Bestandteile des Teers zu verdichten, wie es in den Gasanstalten geschieht.

So hat man folgende Rechnung: da der Stickstoff von etwa 400 Millionen Tonnen Steinkohlen in Europa jährlich bei dem Gebrauche, wenn auch nicht vollständig, so doch zum Teil in Ammoniak übergeht, so bedeutet jedes Zehntel Prozent, welches als Ammoniak verdichtet wird, etwa $^1/_2$ Millionen Tonnen Ammoniak. Die Menge des gewonnenen Ammoniaks wird um so größer, je mehr Koksanstalten dazu übergehen, Kondensationsvorrichtungen anzulegen. Sie muß aber hinter dem überhaupt erreichbaren Quantum stark zurückbleiben, solange durch die gewöhnlichen Feuerungen Ammoniak verschwendet wird, wie es eben regelmäßig geschieht.

Natürlich wird das Ammoniak aus dem Strome der Destillationsprodukte zunächst in sehr unreiner und verdünnter Form gewonnen. Es läßt sich aber infolge seiner Löslichkeit vollständig mittelst Wasser entziehen. Dies geschieht allgemein in Leuchtgasfabriken und führt zu Gas- oder Kondensationswasser; auch liefern viele Koksanlagen solchen Rohstoff für Ammoniak.

Diese »Gaswasser« sehen ziemlich verschieden aus und enthalten außer den Ammoniaksalzen andere Destillationsprodukte, z. B. Teer und färbende Salze.

Das Ammoniak ist an verschiedene Säuren gebunden, und zwar findet sich besonders:

$NH_4(CO_3)H$	Ammoniumkarbonat
$(NH_4)_2S$	Schwefelammonium
NH_4Cl	Chlorammonium,
aber auch:	Cyanammonium und Schwefelcyanammonium,

daneben wenig freies Ammoniak. Im ganzen ist der Gehalt sehr gering. Er hängt von dem Vorgange bei der Erhitzung der Kohlen, besonders von der Höhe der Temperatur ab, weil bei niederer Vergasungstemperatur mehr Anilin usw., bei höherer Temperatur und längerer Dauer mehr Ammoniak auftritt.

Man muß den Ammoniakgehalt also annähernd bestimmen, weil davon der Wert des Gaswassers abhängt, und zwar geschieht dies, da es sich weniger um freies Ammoniak als um Salze handelt, mittelst des Aräometers.

Natürlich bekommt man nur ungefähre Angaben, z. B. entsprechen:

2° Bé (1,02 spez. Gew.) 1,16—1,77 % Ammoniaksalzen
6° Bé (1,04 „ „) 3,00—3,40 % „

Man findet nicht selten einen wenig über 1 % betragenden, also so geringen Gehalt, daß ein weiter Transport der dünnen Lösung nicht lohnend ist. Dann wird sie konzentriert, was natürlich in der Weise

geschehen muß, daß man alles mit Wasserdämpfen Flüchtige durch Erhitzen übertreibt und in Vorlagen wieder verdichtet, während bei einfachem Abdampfen das Beste verloren gehen würde. Auch die richtige Verarbeitung der rohen oder konzentrierten Gaswasser geschieht durch Destillation, und zwar kann man leicht mit einfachen Apparaten rohes Ammoniumsulfat, welches weiter zu verarbeiten ist, oder mit feineren Apparaten gleich 10 prozentiges, kurz brauchbares Ammoniak herstellen.

Beim Betriebe ist die Menge des Kalks, welchen man dem Gaswasser zum Zweck der Zerlegung der Ammoniaksalze in der Wärme zusetzt, verschieden. Man braucht den Kalk notwendig, um Salmiak zu zerlegen; denn dieser ist nicht genügend mit Wasserdämpfen flüchtig. Dagegen gehen Ammoniumkarbonat und Sulfid bei der Temperatur des siedenden Wassers mit über, so daß man diese Salze in der Vorlage zerlegen kann.

I. Die einfachen Apparate zur Destillation bestehen aus eisernen Kesseln, in welche das vorgewärmte Gaswasser eintritt, um durch weitere Erwärmung nicht nur das freie Ammoniak als solches, sondern auch sämtliches Karbonat und Sulfid mit Wasserdämpfen abzugeben. Erst dann wird Kalkmilch in den Kessel gegeben, um die übrigen Salze zu zerlegen, und nachher unterbrochen.

Sämtliche Dämpfe treten in ein mit Säure beschicktes Absorptionsgefäß, und zwar legt man verdünnte Schwefelsäure vor, weil das Ammoniumsulfat besonders schwerlöslich und gut kristallisierbar ist. Die eintretenden Dämpfe enthalten in der ersten Periode Ammoniumkarbonat und -Sulfid. Sie entwickeln also Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man führt diese Gase, die allerlei Verunreinigungen mitreißen, durch Reinigungsfilter in ein zweites, auch mit Schwefelsäure beschicktes Gefäß und schließlich in eine Feuerung zum Verbrennen des Schwefelwasserstoffs, besser in mit Eisenoxyd beschickte Kondensationsapparate.

Das Gaswasser wird in einfacher Weise durch die aus der Destillierblase entweichenden Dämpfe vorgewärmt. Die Temperatur des siedenden Wassers genügt für den ganzen Betrieb. Die Gasfilter, mit poröser Kohle oder dergleichen gefüllt, müssen häufig erneuert werden.

Das erhaltene Rohsulfat ist dann entweder als solches durch Umkristallisieren zu reinigen oder von neuem durch Kalk zu zerlegen, um reines Ammoniak zu liefern.

II. Feiner hergerichtete Apparate arbeiten kontinuierlich und entwässern das Ammoniak. Dieses kann man dann in Sulfat verwandeln, aber auch als solches benutzen. In diesen Apparaten befindet sich die

für jede feinere Destillation wesentliche »Kolonne«, d. h. ein aus vielen durchlöcherten, übereinander angeordneten Schalen bestehender Einsatz. Die Kolonne ist über der Destillierblase, im vorliegenden Falle über

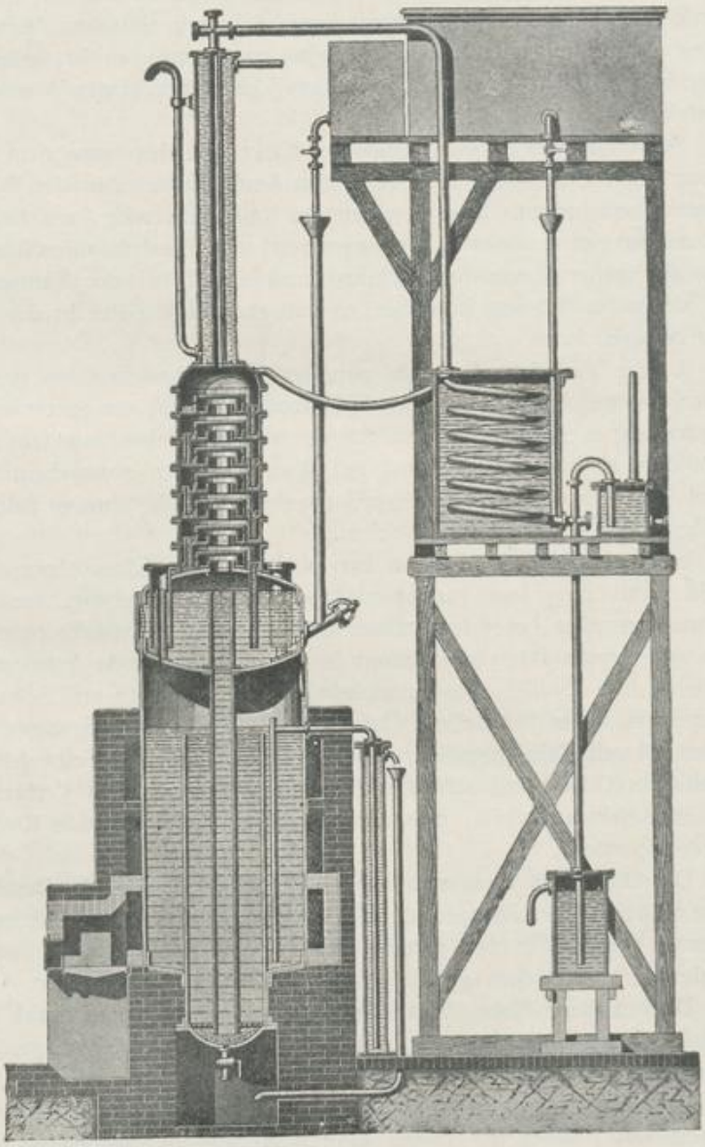

Fig. 49. Ammoniakdestillation.

dem das Gaswasser enthaltenden Gefäß angebracht. Sie wird nur durch die Dämpfe von der Destillierblase aus mäßig erwärmt (vgl. Fig. 49).

Die Rolle des Schaleneinsatzes ist die folgende:

Dieser säulenförmige Einsatz verlangsamt zunächst den Durchgang der Dämpfe. Er kühlt ferner die durchgehenden Dämpfe allmählich etwas ab, weil er selbst eine nach oben hin abnehmende Temperatur hat. Die Folge davon ist, daß die ankommenden Dämpfe in der Kolonne Tropfen bilden.

Die ersten, wesentlich aus Wasser bestehenden Tropfen fallen in das Destillationsgefäß zurück, während die anderen, mehr Ammoniak enthaltenden, sich auf der ersten, durchlöcherten Schale verdichten. Dort kommen sie infolge der nachströmenden Dämpfe wieder ins Sieden mit dem gleichen Erfolge, d. h. mit Zurücktropfen von Wasser und Weitergehen eines ammoniakreicheren Destillats zu der oberen durchlöcherten Schale. Diese Wiederholung von Destillation und Aussonderung von Wasser führt schließlich zu bedeutender Anreicherung von Ammoniak in dem Destillat.

Außerdem haben diese feineren Apparate eine anders eingerichtete Zuführung des erforderlichen Kalks; er wird in einem besonderen, ebenfalls über der Blase befindlichen Gefäß mit dem Gaswasser vermischt, so daß in der Blase keine festen, beim Erhitzen anbackenden Absätze, welche den Betrieb stören, entstehen.

Die vom Ammoniak befreite Flüssigkeit wird aus dem unteren Teile des Apparats durch Heber von Zeit zu Zeit entzogen, ohne Unterbrechung des Betriebes nötig zu machen. Wenn nicht auf Sulfat, sondern auf Ammoniak selbst gearbeitet wird, geht dieses durch eine Kühlschlange ab in Sammelgefäße, während von Zeit zu Zeit neues Gaswasser zugeführt wird.

Außer diesem Hauptbetriebe bestehen nun auch andere, und zwar ist erstens die früher übliche Benutzung tierischer Stoffe, des Harns und des Knochenleims, zu erklären und zweitens zu zeigen, daß neue Quellen für Ammoniak, wo sie sich eröffnen, auch benutzt werden.

Die Verarbeitung des Harns

gründet sich darauf, daß Harnstoff leicht zerfällt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ammoniumkarbonat.}}{CO_3(NH_4)_2}$$

Dies ist die älteste Gewinnung von Ammoniak für den Gewerbebetrieb, z. B. für die Tuchbereitung, schon im Altertum. Wegen dieses Betriebes erfuhren schon die »fullones« in Rom, deren Art, Tuch zu

walken wir auf pompejanischen Vasen sehen, das Eingreifen der Behörden; sie mußten aus dem Innern der Stadt fort.

Infolge der großen Unannehmlichkeiten, die mit der Verarbeitung menschlicher oder tierischer Abgänge verbunden sind, tritt diese Art der Ammoniakgewinnung dort, wo geregelte Kanalisation oder direkte Verwendung für Düngezwecke möglich ist, zurück. Wo aber das Bedürfnis vorliegt, die sich anhäufenden Abgänge — sogenannte Abfuhr der Städte — zu verarbeiten, gewinnt man daraus Ammoniak. Am einfachsten geschieht es so, daß man die im Zerfallen befindlichen Abgänge mit Schwefelsäure versetzt, so das Ammoniak als Sulfat bindet und »Düngepulver« erzeugt. Natürlich sind erhebliche Belästigungen damit verbunden. Derartiger Betrieb kann eigentlich nur in einsamer Gegend stattfinden.

Es ist aber nicht zu verkennen, daß der Harnstoff einen ins Gewicht fallenden Rohstoff für Ammoniak ausmacht. Denn ein erwachsener Mensch produziert täglich 22—37 g Harnstoff. Das entspricht 4 bis 7,5 kg Ammoniak im Jahre.

In dieser Abscheidung stickstoffhaltiger Verbindungen liegt der Schluß des Kreislaufs, den die Stickstoffverbindungen in der Natur vollziehen. Wir führen nur deshalb so sehr viel Ammoniaksalze den Pflanzen zu, weil wir selbst und weil die Tiere diese Pflanzen als Nahrung gebrauchen. Nachher sondern wir die genossenen Stickstoffverbindungen in Form von Harnstoff ab. Also gehört es zu dem Kreislauf, daß dieser Harnstoff den Pflanzen wieder zugeführt wird.

Ähnlich steht es mit dem

Ammoniak bei Verarbeitung der Knochen.

Durch trockene Destillation von Tierstoffen aller Art, auch der Knochen und Hörner, entsteht Ammoniak. Daher stammt die Bezeichnung:

Hirschhornsalz (sal cornu cervi) für das Ammoniumkarbonat aus Hirschhorn und

Hirschhorngeist (spiritus cornu cervi) für die Lösung desselben mit freiem Ammoniak.

Die Hauptmasse der Knochen ist Calciumphosphat. Dieses Knochengerüst ist aber durchzogen von leimartigen, stickstoffhaltigen Stoffen, welche beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak zersetzt werden.

Dieser Betrieb hat nur noch im Zusammenhange mit der Bereitung von Knochenkohle einigen Wert.

Wenn die Knochen unter Luftabschluß geglüht werden, so zersetzt

sich die auf dem Calciumphosphat befindliche organische Schicht, indem sie eine feine Kohle hinterläßt, die als »Knochenkohle« ein geschätztes Reinigungsmittel ist. Die Zersetzung führt ferner zu:

1. Tieröl, einem Gemenge von Pyridin, C_5H_5N, Picolin, C_6H_7N, Lutidin, usw.;
2. Ammoniaksalzen und freiem Ammoniak.

Die Öfen sind sehr einfach hergerichtet:

Das Tieröl verdichtet sich in gekühlten Röhren. Die Ammoniaksalze gehen weiter in Bleikammern und werden dort niedergeschlagen.

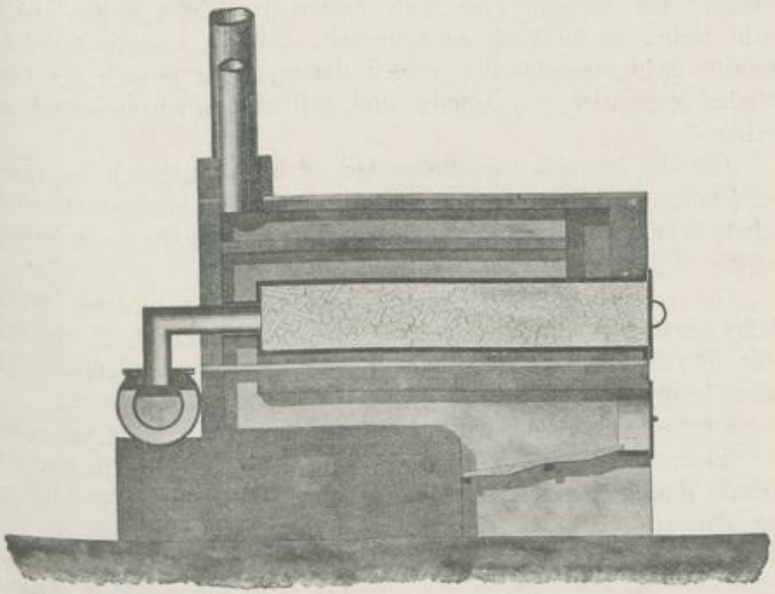

Fig. 50. Destillation von Knochen.

Zurück bleibt die Knochenkohle in den Retorten, wie auf der Figur 50 erkennbar ist.

Gewisse Mengen von Ammoniak werden auch aus dem sogenannten Seeschlick gewonnen, d. h. aus der Masse, welche, unter dem Torf liegend, allmählich zugewachsene Seen anfüllt und hauptsächlich aus den als Diatomeen oder Bacillariaceen bezeichneten Pflanzen niederer Ordnung besteht. In dieser Masse fanden Krämer und Spilker das Wachs, auf welches sie den Ursprung des Erdöls zurückführen; sie enthält außerdem in der Trockensubstanz etwa 3,8 % Stickstoff.

Man kann die trockene Masse unter Einströmen von Wasserdampf kontinuierlich destillieren und bei gut eingerichteten Öfen etwa 150 kg

Ammoniumsulfat aus jeder Tonne des Rohstoffs erhalten. Natürlich ist dies von mancherlei Bedingungen abhängig.

Ammoniaksalze entstehen ferner, wenn die Laugen von der Vergärung der Melasse, die sogenannten Schlempen, welche viel aus den Rüben stammende Stickstoffverbindungen enthalten, eingedampft und geglüht werden. Sie liefern Cyanverbindungen und Ammoniak.

Alle diese Quellen werden je nach den Umständen benutzt; sie könnten, wie insbesondere bei den Steinkohlen ausgeführt wurde, viel ausgiebiger gemacht werden, als bisher. Wenn man also sagt: wir müssen den Stickstoff der Luft heranziehen, alles andere reicht nicht mehr, so ist doch zu bemerken, daß die anderen Rohstoffe deshalb nicht vernachlässigt werden dürfen, sogar je nach den Umständen geeigneter sein können und sich als Zwischenprodukte erweisen.

Für die heutigen Verhältnisse nun ist es hauptsächlich die zuerst bezeichnete, also eine mineralische Ablagerung, welche uns das Ammoniak liefert; denn als Mineralkohlen bezeichnet man richtig die durch Minenbetrieb zu gewinnende Steinkohle, die wir benutzen.

Die erhaltenen Ammoniaksalze werden in verschiedener Weise weiter verarbeitet. Das »Rohsulfat« kann in Ammoniak übergeführt oder umkristallisiert werden. Ebenso werden Salmiakkristallisationen durch Lösen, Abdampfen und Stören der Kristallisation gemacht.

Für Salmiak sowohl, wie für Ammoniumkarbonat bietet außerdem die Sublimation den Weg zur Reinigung. Dies geschieht in eisernen Kesseln mit eisernen Deckeln, die nur in der Mitte einen Stöpsel haben, um etwaigen Gasdruck zu entlassen. Die Arbeit geht bis zu vier Wochen lang fort. Wollte man unterbrechen, so würden sich auf dem schön weißen, durchscheinenden Produkt matte Ringe bilden, welche das Ganze ungleich erscheinen lassen.

Auch beim Abkühlen nach vier Wochen, in welcher Zeit Scheiben bis zu drei Meter Durchmesser erzielt werden können, setzt sich das letzte Sublimat in matter Farbe ab. Aber dies wird einfach abgehobelt und wieder in die Kessel gegeben. Die Kesseldeckel sind mit Hebevorrichtung versehen.

Die großen, zusammenhängenden, durchscheinenden Stücke bieten als solche viel Garantie für die Reinheit.

Gewöhnlich ist es die Kristallisation, welche solche Garantie bietet. Von der Sublimation ist aber hier das Gleiche zu sagen.

Anwendungen: 1. der Salze. Während das Ammoniumchlorid und -karbonat in der Färberei und Druckerei sowie für manche kleinere

Zwecke benutzt werden, hat sich das Ammoniumsulfat in der Landwirtschaft eingebürgert.

Dies führt von neuem auf die Rolle der Stickstoffverbindungen in der Natur. Wie bei dem Vorkommen gesagt wurde, daß Pflanzen und Tiere durch Fäulnis oder Verwesung ihre stickstoffhaltigen Bestandteile [illegible] so ergibt sich eine allgemeine

Plettenberg als Direktor [illegible] Kaufmann Wilhelm Hennerici als [illegible] Mayen.

Kunst und Wissenschaft.

Vergessene Hilfsquellen der heimischen Flora. Zu den vergessenen Hilfsquellen unserer heimischen Flora gehört vor allem auch das Harz, wie es aus den Stämmen unserer Nadelhölzer, so vor allem der Kiefer, hervorquillt und in Form von kleineren und größeren Perlen abgelesen werden kann. Da Amerika in der Lieferung jetzt versagt, ist es um so wichtiger, jedes Tröpfchen dieses für unsere Industrie so wichtigen Stoffes zu sammeln und an die bereits eingerichtete Sammelstelle abzuliefern, wo bekanntlich jeder Zentner mit 10 Mark bezahlt wird. Das Harz enthält als Hauptteile Kolophonium (Geigenharz) und Terpentin, die durch Destillation leicht zu scheiden sind. Die industrielle Bedeutung des Terpentins beruht auf seiner Fähigkeit, Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk und Guttapercha zu lösen; namentlich Bernstein und Kopal, die beiden edelsten Verwandten unseres Kiefernharzes, ergeben ausgezeichnete Lackarten. Terpentin ist ferner als Fleckenwasser und als Bleichmittal geschätzt, auch findet es Verwendung in der Medizin. Die in Amerika und im südlichen Frankreich befolgte Gewinnungsweise durch Kerben und keilförmige Einschnitte in den Baum ist schon Plinius bekannt gewesen. Da Harze als Oxyde der Terpene, d. h. der dem Terpentinöl verwandten Kohlenwasserstoffe anzusehen sind, und aus mehreren sogenannten Harzsäuren bestehen, so gibt es für sie keine chemischen Formeln; trotz ihrer Schwäche vermögen die Harzsäuren aus kochenden Lösungen von kohlensauren Alkalien die Kohlensäure zu vertreiben und an ihre Stelle zu treten; so entstehen die Harzseifen, die sehr wohl brauchbar und dazu sehr wohlfeil sind. Zum Sammeln des Harzes in unseren Wäldern ist jetzt die geignetste Zeit, da mit dem Frühjahr die neue Saftzirkulation in den Kiefern beginnt; nur wird sich der Deutsche hüten, seinen Waldbestand durch Einschnitte in die Stämme zu gefährden, dazu ist dem Deutschen der Wald zu sehr ans Herz gewachsen; es genügt vollkommen das sorgfältige Ablesen der an den Stämmen haftenden Harzkrusten, wodurch allein schon eine ziemlich beträchtliche Menge zusammenkommen dürfte.

Die letzten Biber in Deutschland. Ende dieses Monats läuft der Fischereipachtvertrag, der der Kloterster-Bergeschen Stiftung die Fischnutzung in der alten Elbe bei Magdeburg zuspricht, ab. In [illegible]

des Ammoniaks, welches scheinbar in den weiten Räumen der Atmosphäre sich verliert, geht wirklich verloren. Es wird entweder oxydiert und liefert Verbindungen, auf die bei Salpeter zurückzukommen ist, oder es tritt in den Kreislauf des Werdens und Vergehens ein, in dem wir selbst und die anderen Lebewesen stehen.

Plettenberg als Vertreter dieser [illegible]
Kaufmann Wilhelm Hennerici als unv[illegible]
Mayen.

Kunst und Wissenschaft.

⊙ **Vergessene Hilfsquellen der heimischen Flora.** Zu den vergessenen Hilfsquellen unserer heimischen Flora gehört vor allem auch das Harz, wie es aus den Stämmen unserer Nadelhölzer, so vor allem der Kiefer, hervorquillt und in Form von kleineren und größeren Perlen abgelesen werden kann. Da Amerika in der Lieferung jetzt versagt, ist es um so wichtiger, jedes Tröpfchen dieses für unsere Industrie so wichtigen Stoffes zu sammeln und an die bereits eingerichtete Sammelstelle abzuliefern, wo bekanntlich jeder Zentner mit 10 Mark bezahlt wird. Das Harz enthält als Hauptteile Kolophonium (Geigenharz) und Terpentin, die durch Destillation leicht zu scheiden sind. Die industrielle Bedeutung des Terpentins beruht auf seiner Fähigkeit, Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk und Guttapercha zu lösen; namentlich Bernstein und Kopal, die beiden edelsten Verwandten unseres Kiefernharzes, ergeben ausgezeichnete Lackarten. Terpentin ist ferner als Fleckenwasser und als Bleichmittal geschätzt, auch findet es Verwendung in der Medizin. Die in Amerika und im südlichen Frankreich befolgte Gewinnungsweise durch Kerben und keilförmige Einschnitte in den Baum ist schon Plinius bekannt gewesen. Da Harze als Oxyde der Terpene, d. h. der dem Terpentinöl verwandten Kohlenwasserstoffe anzusehen sind, und aus mehreren sogenannten Harzsäuren bestehen, so gibt es für sie keine chemischen Formeln; trotz ihrer Schwäche vermögen die Harzsäuren aus kochenden Lösungen von kohlensauren Alkalien die Kohlensäure zu vertreiben und an ihre Stelle zu treten; so entstehen die Harzseifen, die sehr wohl brauchbar und dazu sehr wohlfeil sind. Zum Sammeln des Harzes in unseren Wäldern ist jetzt die geignetste Zeit, da mit dem Frühjahr die neue Saftzirkulation in den Kiefern beginnt; nur wird sich der Deutsche hüten, seinen Waldbestand durch Einschnitte in die Stämme zu gefährden, dazu ist dem Deutschen der Wald zu sehr ans Herz gewachsen; es genügt vollkommen das sorgfältige Ablesen der an den Stämmen haftenden Harzkrusten, wodurch allein schon eine ziemlich beträchtliche Menge zusammenkommen dürfte.

⊙ **Die letzten Biber in Deutschland.** Ende dieses Monats läuft der Fischereipachtvertrag, der der Klotersfter-Bergeschen Stiftung die Fischnutzung in der alten Elbe bei Magdeburg zuspricht, ab. In diesem Gebiet finden sich, wie die „Allgemeine Fischereizeitung" schreibt

mit den Kissen

Marke: FuckKiss

Leichter Fingerdruck auf die Kissen gibt sofort ein kräftiges, ½ Stunde anhaltendes, dabei äußerst kleinperliges kohlensaures Bad nach dem Vorbild der besten natürlichen Quellbäder. Wannen werden nicht beschädigt. Preis einschließlich der patentierten Kissen M. 1.50 in Apotheken, Drogerien, sonst durch Fabrik Max Elb, Dresden.

12117 369 777 13012 030 106 320 385 389.

à 500 M. 13569 612 952 986 14081 345 766 813 851 15138 228 253 473 673 932 16073 202 581 661 914 17264 537 18173 254 509 545 557 577.

4% garantierte Obligationen Emission von 1898.

(33. Verlosung.)

à 2000 M. 264 318 991 1085 119 151 379 818 910 2241 261 407 599 692 745 3027 086 135 169 211 270 311 595 922 4101 308 698 700 5202 253 305 448 634 748 944 992 6150 7342 824 974 8209 722 771 956 9286 435 690 863 10127 170 453 526 884 11022 284 709 728 801 816 12277 510 840 926 942 970 13075 342 573 14090 15042 525 732 804 820 16601 729 781 831 17118 379 633 995.

à 1000 M. 18396 408 434 604 767 930 19058 611 842 845 20005 282 579 738 917 21176 224 300 429 509 532 886 972 22584 781 954 23333 394 539 548 707 24245 347 25113 269 866 26079 298 377 436 579 806 27510 528 634 955 975 28079 734 869 29066 510 912 30014 044 550 615 761 817 31036 346 564 600 704 880 993 32024 102 467 733 946 968 33510 732 905 931 34390 532 719 35658 945 36019 030 353 670 854 37133 251 275 307 38819 39078 475 556 568 672 674 992 40305 405 41452 546 603 752 809 42284 609 734 43007 065 328 333 417 546 689 2739 2872 3418 3607 4745 5635

Nr. 1—50 à 105 Kr.

16) Rombacher Hüttenwerke in Rombach (Lothr.), 4½% Teilschuldverschr. v. 1901.

Verlosung im Januar 1915.

Zahlbar mit 3% Zuschlag am 1. Juli 1915.

7 70 105 118 137 174 272 300 305 316 385 429 496 591 635 699 714 735 750 802 813 834 956 976 977 980 1003 013 015 018 038 043 061 074 124 126 190 309 326 329 355 364 405 418 433 435 482 491 549 556 559 607 618 632 642 664 666 667 721 733 755 791 795 808 810 868 891 944 992 995 999 2014 057 097 127 190 237 405 420 443 461 538 597 612 637 721 752 763 797 936 3058 039 146 163 286 323 441 526 574 597 652 717 718 721 808 898 948 966 4005 034 116 181 184 279 288 329 336 368 411 447 469 535 590 606 610 631 652 667 721 796 815 859 883 922 931 950 980 5009 051 073 077 088 091 105 133 144 183 249 374 396 467 479 527 580 606 614 690 704 780 807 814 935 6044 109 119 178 233 246 284 407 430 439 462 499 568 604 648 661 666 672 693 723 764 767 837 954 999 7015 072 096 126 166 175 196 230 239 413 450 469 487 529 553 558 590 601 653 679 680 685 689 738 795 796 848 884 896 916 923 924 938 985 8003 059 060 073 099 115 117 222 257 266 367 378 384 394 426 458 499 512 603 615 790 827 916

Zwecke benutzt werden, hat sich das Ammoniumsulfat in der Landwirtschaft eingebürgert.

Dies führt von neuem auf die Rolle der Stickstoffverbindungen in der Natur. Wie bei dem Vorkommen gesagt wurde, daß Pflanzen und Tiere durch Fäulnis oder Verwesung ihre stickstoffhaltigen Bestandteile in Form von Ammoniak usw. abgeben, so ergibt sich eine allgemeine Verwendung stickstoffhaltiger Verbindungen aus dem Umstande, daß Pflanzen und Tiere stickstoffhaltige Verbindungen zu ihrem Leben und Wachstum gebrauchen.

Der Kreislauf der Stickstoffverbindungen in der Natur wird von uns und von den Tieren in der Weise zuwege gebracht, daß wir weniger einfach zusammengesetzte, schmackhafte Stickstoffverbindungen zur Nahrung wählen; den Pflanzen aber führt man die einfachste Verbindung des Stickstoffs, das Ammoniak, zu, weil dieses am besten »assimiliert« wird.

Die Zuführung geschieht von jeher in ziemlich unbestimmter Weise durch Naturdünger, in bewußter, klarer und meßbarer Weise seit J. Liebig durch künstliche Dünger.

J. Liebig hat den Satz bewiesen, daß man dem Boden diejenigen Bestandteile, die man ihm in Form von Ernten entzieht, wiedergeben muß ,wenn er weitere Ernten bringen soll.

Da nun jede Ernte von Weizen usw. viel Stickstoffverbindungen enthält, so muß man dem Boden wieder Stickstoff zuführen, wenn er weiter tragen soll. Dies geschieht durch Naturdünger in unsicherer Weise, weil das durch Zersetzung entstehende Ammoniak flüchtig ist; bestimmter schon und besser durch Kunstdünger, der Ammoniaksalze enthält, wie Guano, dessen Stickstoffgehalt ermittelt wird, und am einfachsten durch Ammoniaksalze selbst, die nicht so flüchtig sind, wie das durch Fäulnis und Verwesung entstehende, nur zufällig gebundene Ammoniak.

Das also ist der Sinn der Worte: »Ammoniumsulfat hat sich in der Landwirtschaft eingebürgert« und man schätzt leicht, welcher Verbrauch dadurch bedingt ist. Zugleich weist diese Betrachtung auf das große Gesetz hin, nach welchem im Haushalte der Natur nichts verloren geht, wenn auch Form und Erscheinung sich ändern: keine Spur des Ammoniaks, welches scheinbar in den weiten Räumen der Atmosphäre sich verliert, geht wirklich verloren. Es wird entweder oxydiert und liefert Verbindungen, auf die bei Salpeter zurückzukommen ist, oder es tritt in den Kreislauf des Werdens und Vergehens ein, in dem wir selbst und die anderen Lebewesen stehen.

Ammoniumsulfat dient noch besonders für Alaunbereitung und andere Betriebe chemischer Art.

Das freie Ammoniak spielt in der Sodafabrikation jetzt die Hauptrolle. Außerdem in der Färberei und Druckerei sowie bei Bereitung von Farbstoffen und in der Pharmacie.

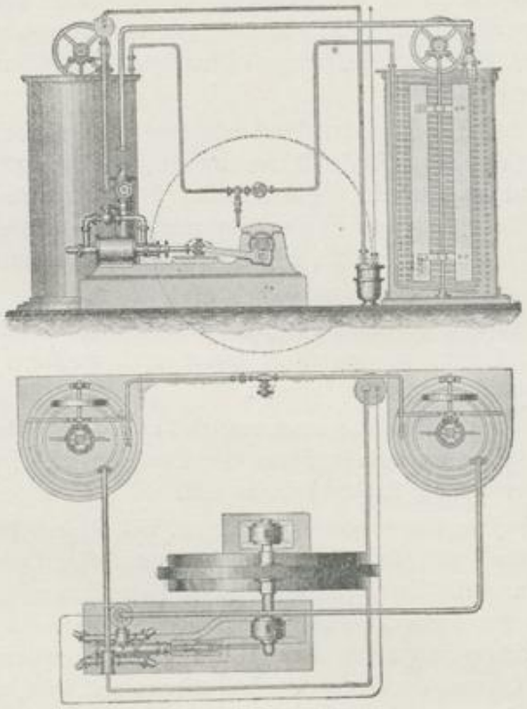

Fig. 51. Ammoniakeismaschine.

Dazu kommt die Benutzung für Eis- und Kälteerzeugung, welche in den von Linde vortrefflich hergestellten Apparaten wie folgt verläuft.

Besonders zu bemerken ist dabei:

1. die Anwendung des Gegenstromprinzips, nach welchem schon bei dem allgemeinen Betriebe der Lösung von Gasen und der Lösung fester Stoffe in Flüssigkeiten, sowie bei dem richtigen Abschlusse von Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen zu arbeiten war;
2. die Übertragung der Kälte, welche durch Verdunstung von flüssigem Ammoniak entsteht, auf Wasser usw.

Zu solcher Übertragung braucht man eine Vermittlung, d. h. eine bei niederer Temperatur nicht gefrierende und überall leicht zu be-

schaffende Flüssigkeit. Diese im Apparat ohne Schwierigkeit zirkulierende Flüssigkeit ist eine Salzlösung. Damit verläuft die Bildung von Eis und überhaupt die Benutzung der entstehenden Kälte, wie folgt.

Gasförmig entwickeltes und gut getrocknetes Ammoniak wird von einer Pumpe aufgenommen, welche zwischen zwei Apparaten steht: dem Verdichter (rechts auf der Figur 51) und dem Verdampfer (links). Die Pumpe führt das Ammoniak zum Verdichter.

Der Verdichtungsapparat besteht aus einem langen, aufrecht stehenden Schlangenrohr, welches in einem mit kalter Flüssigkeit beschickten Behälter angeordnet ist, so daß die Verflüssigung des Ammoniaks durch das Zusammenwirken von Druck und Kälte erfolgt. Man kann das Schlangenrohr auch mit einem ebenso geformten Kühlrohr umgeben, durch welches Kühlwasser zur Aufnahme der bei der Kompression und Verflüssigung des Ammoniaks entstehenden Wärme im Gegenstrom geleitet wird.

Das verflüssigte Ammoniak kann in geeignete Behälter gefüllt und versendet werden.

Die Spannung flüssigen Ammoniaks beträgt

bei 15,5° . . . . . 6,9 Atmosphären,
„ 28° . . . . . 10 „

Die Vorschrift lautet: Prüfung auf 20 Atmosphären und 1,86 Liter Fassungsraum für jedes Kilogramm Flüssigkeit, letzteres mit Rücksicht auf den relativ großen Raum, den flüssiges Ammoniak einnimmt. Bezüglich der Ventile ist zu erinnern, daß Kupfer, Zink usw., also auch Messing, durch Ammoniak und Luft angegriffen werden.

Der gezeichnete Apparat läßt erkennen, wie man das flüssige Ammoniak unmittelbar benutzt.

Zwischen Verdichter und Verdampfer ist ein Regler, ein Hahn, angebracht, durch welchen man beliebige Mengen in den Verdampfapparat treten läßt. Nachdem dies geschehen ist, verbindet man das ebenfalls schlangenförmig gestaltete Rohr, den wesentlichen Teil des Verdampfapparats, mit der Pumpe, läßt das Ammoniak verdampfen und von der Pumpe aufnehmen. Dadurch entsteht die Kälte.

Man zwingt eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei — 34° liegt, zu starker Verdunstung und Destillation. Dazu braucht sie Wärme und entzieht diese Wärme der Umgebung, d. h. sie kühlt diese Umgebung sehr stark ab. Diese Abkühlung wirkt bei der getroffenen Einrichtung auf eine in entsprechendem Schlangenrohr im Verdampfapparat zirkulierende, nicht gefrierende Salzlösung, so daß diese eine Temperatur bis zu — 20° annimmt.

Diese Salzlösung wird dann weiter benutzt. Man hängt Blechkasten mit Wasser ein, wenn man Eis machen will, man leitet die

Lösung in Räume, welche als solche kalt gemacht werden sollen, und man benutzt sie für den Verdichtungsapparat nach Belieben.

Der Verbrauch von Ammoniak und Ammoniaksalzen ist ein sehr großer. Auf Ammoniumsulfat berechnet, war die Weltproduktion im Jahre 1900 beinahe 500 000 Tonnen im Werte von mehr als 100 Millionen Mark. Vorläufig nehmen daran die Länder, welche am meisten Leuchtgas darstellen, den größten Anteil. Dies sind England und Deutschland, welche zusammen zwei Drittel der ganzen Produktion liefern.

Neue Verfahren können aber natürlich alles verändern, besonders die in größerem Maßstabe durchgeführte Synthese.

Salpeter und Salpetersäure.

Für die nun folgenden Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff sind neue Verfahren ebenso erwünscht. Denn die vorhandenen Quellen werden übermäßig beansprucht. Hier kommt nicht nur die Landwirtschaft in Betracht, sondern außerdem die Notwendigkeit, Schießmittel und Sprengstoffe in Bereitschaft zu haben. Dies in Verbindung mit der chemischen Industrie, welche Nitrate, Nitrite und Nitroverbindungen herstellt, bedeutet sehr großen Verbrauch von Salpeter.

Die Aufgabe, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen aus den beiden in der Luft vorhandenen Elementen darzustellen, ist daher sehr wichtig. Darüber gilt folgendes.

Schon Cavendish hat vor mehr als hundert Jahren gezeigt, daß man durch den elektrischen Funken Salpetersäure aus atmosphärischer Luft gewinnen kann.

Durch neuere Versuche ist der Hergang in seine einzelnen Abteilungen zerlegt und zunächst bewiesen, daß 3—4 % des atmosphärischen Sauerstoffs in Verbindung mit Stickstoff treten, um Stickstoffoxyd zu bilden, wenn ein elektrischer Flammenbogen in der Luft hergestellt wird. Das Stickstoffoxyd aber geht, wie schon bei der Schwefelsäure zu erörtern war, vollständig und leicht in Stickstoffperoxyd und Salpetersäure über.

Da für den ersten Vorgang sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so spielt die Erhitzung derjenigen Luft, welche nicht in Stickstoffoxyd umgewandelt wird, wenn es gelingt, 3 oder 4 % des vorhandenen Sauerstoffs mit Stickstoff zu verbinden, bisher in der Kostenberechnung eine zu große Rolle.

In Amerika, wo die große Kraft der Niagarafälle zur Erzeugung von elektrischer Kraft benutzt wird, hat sich zuerst eine Gesellschaft: »The atmospheric products Co.« mit dem Kapital von einer Million