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

Dollar gebildet, welche den Prozeß versuchte, ohne jedoch genügenden Erfolg zu haben.

Jetzt hat sich ein neuer Betrieb in Norwegen darauf begründet, daß dort sehr bedeutende Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Denn man ist sich darüber klar, daß die absolute Menge von Wärme, die aufzuwenden ist, um Stickstoff in Stickstoffoxyd überzuführen, um so kleiner ist, je höher die Temperatur.

Also muß man hohe Temperatur herstellen. Dies ist nur mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens ausführbar, und diesen wiederum kann man für große Betriebe nur mit Hilfe von Wasserkräften billig schaffen. Durch die in Norwegen gebrauchte Einrichtung wird nun der Lichtbogen sehr stark in die Länge gezogen, wenn man die Luft in wirbelnder Bewegung zuführt.

Dazu dient der nebenstehend gezeichnete Apparat. In einem hohen und schmalen Ofen, der für Temperaturen von 2—3000° hergerichtet ist, steht unten eine Elektrode und in einiger Entfernung darüber das fast durch den ganzen Ofen geführte, eiserne Rohr, welches die andere Elektrode bildet. Zwischen beiden entsteht der Lichtbogen; er wird in die Länge gezogen durch die Luft, welche in wirbelnder Bewegung mit großer Geschwindigkeit durch das Rohr geführt wird.

So entsteht eine starke Wirkung auf den Stickstoff und Sauerstoff der Luft, jedoch immer nur mit dem Erfolge, daß bei 2300° etwa 2,5 % Stickstoffoxyd in dem austretenden Luftstrom erhalten werden. Um dieses Resultat zu erzielen, muß nach der Erhitzung stark abgekühlt werden. An dem Apparat ist daher außer »Luftzutritt« und »Luftaustritt« starke Wasserkühlung zu sehen.

Die Überführung von Stickstoffoxyd in Stickstoffperoxyd bzw. in salpetrige Säure und

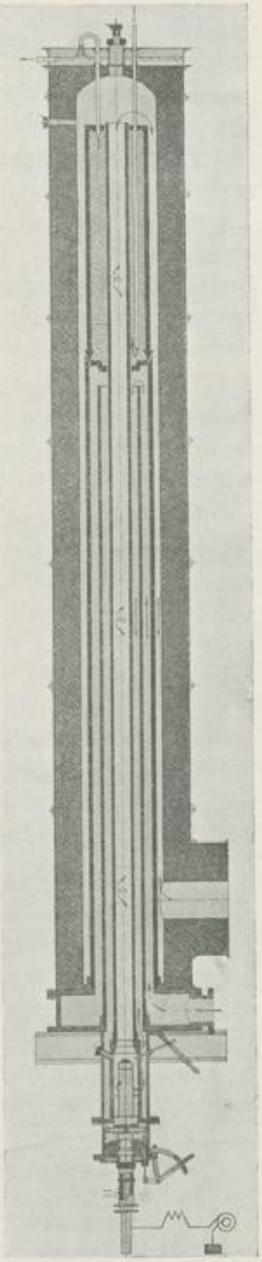

Fig. 52. Apparat zur Herstellung von Nitrit oder Nitrat aus der Luft.

Salpetersäure macht keine Schwierigkeit. Dies wurde bereits bei Schwefelsäure auseinandergesetzt.

Der Versuchsbetrieb in Norwegen schließt mit der Herstellung von Calciumnitrit ab.

Eine neuere Konstruktion, welche von den Dynamitfabriken hergestellt wurde, zeigt, daß es nicht nötig ist, ein festes Rohr, welches Zutritt der Luft und Austritt der Gase nur an bestimmten Stellen gestattet, anzuwenden. Der Apparat, der ebenfalls hoch und schmal ist, besteht aus Tonringen, welche zu einem vertikal stehenden Zylinder zusammengefügt sind, aber so, daß zwischen je zwei Ringen etwas Raum ist und die Luft überall zutritt.

Der elektrische Lichtbogen wird so hergestellt, daß er durch den ganzen Zylinder hindurchgeht. Die erzeugten Stickstoffoxyde werden an der Stelle entnommen, wo am meisten gebildet wird. Diese sowohl wie die erforderliche Luft werden durch Ventilatoren angesaugt.

Dabei wird zuweilen die Frage aufgeworfen, ob es keine Bedenken haben würde, die Bestandteile der Atmosphäre in großen Mengen für eine solche Fabrikation zu benutzen. In dieser Beziehung kann man sich beruhigen. Das Gewicht des atmospärischen Stickstoffs über unserer Erde beträgt etwa 4 Trillionen Tonnen, d. h. 40 000 000 000 000 000 000 Doppelzentner. Die Menge des Stickstoffs, welche sich über einem Hektar Oberfläche der Erde befindet, ist so groß wie der gesamte jährliche Stickstoffbedarf Deutschlands an Salpeter.

Vorläufig begnügt man sich aber damit, etwas Nitrit und Nitrat zu machen [1]). Solange dies der Fall ist, d. h. solange keine allgemeine Veränderung hervortritt, ist zu sagen, daß alle in der Technik gebrauchten Verbindungen von Sticktoff und Sauerstoff ihre Entstehung dem Ammoniak verdanken.

Es sind die natürlich vorkommenden, unter dem Namen »Salpeter« bekannten Verbindungen. Um dies zu verstehen, ist erstens zu erinnern, daß Ammoniak überall durch die Prozesse der Verwesung und der Fäulnis aus pflanzlichen und tierischen Stoffen hervorgeht, und zweitens zu beweisen, daß Ammoniak durch Oxydation in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen übergeht.

---

[1]) Vgl. Chemische Industrie 1911, Nr. 5 S. 131. Die Ausfuhr der norwegischen Produkte betrug im Jahre 1909:

2577 Tonnen Natriumnitrit,
9422 „ Norgesalpeter.

Wenn die Produktion wächst, kann sie bald 1 % der chilenischen, welche auf 2 Millionen Tonnen zu schätzen ist, ausmachen.

Der Beweis gelingt mit Hilfe der zur Herstellung von Schwefeltrioxyd benutzten Kontaktsubstanz. Wenn Ammoniak mit Sauerstoff über erhitzten Platinasbest geleitet wird, sieht man entweder rote Dämpfe, aus Stickstoffperoxyd und salpetriger Säure bestehend, oder weiße Nebel, aus Ammoniumnitrit bestehend; beides beweist die Bildung derjenigen Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche, wie bei Schwefelsäure erörtert wurde, durch Luft und Wasserdampf in Salpetersäure übergehen.

Ebenso wirkt allmählich, aber sicher der Sauerstoff der Luft. Merklich ist der Vorgang, wenn bei Gewittern Ozon gebildet wird. Dann ist es aber auch möglich, daß neben dem Ammoniak der Atmosphäre der Stickstoff der Luft selbst oxydiert wird.

Danach hängt es von örtlichen und atmosphärischen Verhältnissen ab, ob das Ammoniak erhalten bleibt oder zu Salpetersäure oxydiert wird, welche bei Gegenwart von Alkalien Salpeter bildet.

Unter »Salpeter« versteht man zunächst natürliche Vorkommen. Als „sal petrae“ wird das Mineral oder die natürliche Ablagerung bezeichnet, welche als wesentlichen Bestandteil die Nitrate des Natriums oder Kaliums enthält.

Übertragen ist die Bezeichnung davon auf die gereinigten und benutzten Nitrate, zu welchen außer den beiden genannten Bariumnitrat gehört. Von diesen wird das Natriumnitrat gewöhnlich »Chilisalpeter« genannt.

Eigenschaften. Natriumnitrat kristallisiert in Rhomboëdern, welche beinahe wie Würfel aussehen und zu der Bezeichnung »kubischer Salpeter« geführt haben. Sie zeigen Doppelbrechung wie Kalkspat. Man würde daher den letzteren durch Salpeter ersetzen, wenn man durch Kristallisation große Platten ziehen könnte. Natriumnitrat ist sehr löslich in Wasser und unterscheidet sich dadurch von anderen Salpeterarten;

100 Teile Wasser lösen bei 0°: 80 Teile Natriumnitrat
100 „ „ „ „ 118°: 239 „ „ ,

also schon in der Kälte viel.

Die große Löslichkeit hängt gewöhnlich mit starker Verwandtschaft zusammen, und diese äußert sich dadurch, daß sehr lösliche Verbindungen Wasser anziehen: sie sind hygroskopisch.

Aus diesem Grunde ist der Natronsalpeter für manche Zwecke nicht so geeignet, wie Salpeterarten, welche trocken bleiben.

Natriumnitrat schmilzt leicht beim Erhitzen ohne Zersetzung; es kristallisiert beim Erkalten unverändert. Wenn aber brennbare Stoffe

in den geschmolzenen Salpeter eingeführt werden, so wird Sauerstoff mit dem Erfolge der Entzündung abgegeben: Holz, Schwefel usw. fangen an zu brennen.

Die Salpeter sind die einzigen, natürlich vorkommenden Stoffe, welche bei so niedrigen Temperaturen im offenen Raume Entzündung hervorrufen; deshalb spielen sie eine große Rolle in der Geschichte der Feuerwerkerei und der Explosivstoffe; und deshalb hängt namentlich die Erfindung des Schießpulvers mit dem Salpeter zusammen.

Das Vorkommen des Salpeters ist bisher einzig in seiner Art. Er findet sich in massenhafter Ablagerung im Distrikt Tampa, nahe dem chilenischen Hafenorte Iquique, in der Mitte der sogenannten regenlosen Küste (costa seca) an der Westseite von Südamerika. Das Lager ist seit 1825 bekannt und seitdem in Benutzung.

Das salpeterhaltige Mineral (Caliche) findet sich in Schichten von 0,25—1,5 m Mächtigkeit, die selten zutage treten. In Brüssel war im Jahre 1910 ein Block von 3200 kg ausgestellt, mit der Angabe, er enthalte 70 % Salpeter.

Das überliegende Gestein (costra) hat nur 0,5—2 m Stärke und besteht aus einem harten Konglomerat von Sand, Feldspat, Sulfaten und anderen Stoffen.

Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; man hat:

48—75 %	$NaNO_3$	(Chilisalpeter)
40—20 %	$NaCl$	(Kochsalz)
12—5 %	Na_2SO_4	(Glaubersalz)
	$CaSO_4$	(Gips)
	KNO_3	(Kalisalpeter)
	$MgCl_2$	(Chlormagnesium)
	KJO_3	(Jodsaures Kali) } Spuren.
	$KClO_3$ u. $KClO_4$	(Chlorsaures und überchlorsaures Kali) } Spuren.

Natürlich ist es von großem Interesse, die Entstehung eines solchen Unikums aufzuklären und möglicherweise daraus abzuleiten, wie man Salpeter macht. Wesentlich zwei Erklärungen gibt es. Die eine nimmt tierischen, die andere pflanzlichen Ursprung an, und beide können ja bei solchen Dingen in Betracht kommen, wie bei Pottasche erklärt wurde.

Nach der zuerst aufgestellten Theorie sollte der Chilisalpeter das Oxydationsprodukt von Guanolagern sein. Es ist aber schwer zu erklären, daß weder Guano, noch das in dem Guano hauptsächlich vorhandene Calciumphosphat in entsprechender Menge auffindbar ist. Nach der Ansicht von Nöllner sind riesige Massen von »Tangen« (fucus) in jene große, weite Bucht von Südamerika geworfen worden und dort

zur Verwesung gekommen, so daß sich Ammoniak aus pflanzlichen, nicht aus tierischen Resten gebildet hat. Durch dessen Oxydation bei Gegenwart von Natriumsalzen ist dann Natriumnitrat entstanden.

Diese Auffassung findet eine besondere Stütze in dem Vorhandensein der Salze des Meerwassers und in dem Vorkommen von Jodverbindungen. Die letzteren stehen in natürlichem Zusammenhange mit den Tangen, und es gibt im Ozean Tanginseln von ungeheurer Ausdehnung. Diese sind nach Nöllner durch unterirdische Revolutionen losgerissen und dann fortgeschwemmt worden.

Dadurch ist ein Vorgang in der Natur bezeichnet, der nur unter ganz besonderen Umständen zustande gekommen ist. Auch muß man annehmen, daß sehr viel Zeit vergangen ist, bis der aus Pflanzenstoffen herstammende Stickstoff in die Form dieses harten Minerals, welches keine organischen Reste mehr erkennen läßt, überging. Also, was die Nachahmung der Vorgänge in der Natur betrifft, so gibt es ein Zuwenig und ein Zuviel.

Zu wenig machte das Jod in dem Meerwasser, als daß wir es daraus gewinnen könnten, obwohl es auf natürlichem Wege fortwährend daraus gewonnen wird. Zuviel Material und zuviel Zeit ist erforderlich, um aus Fucusarten Salpeter zu bilden. Dies ist einmal geschehen, kann aber nicht regelmäßig wieder geschehen.

Wir verbrauchen also ein Kapital, welches wir nicht in gleicher Weise ersetzen können. So stellte sich die Sache bei den Kalisalzen dar, so steht es auch hier. Es handelt sich demnach um

Förderung und Verarbeitung von Caliche. Man zersprengt die oberen Schichten, welche, wie Bohrungen ergeben haben, das Salpetermineral bedecken, durch ein langsam wirkendes Sprengmittel, so daß man nachher forträumen kann. Dann werden Gräben angelegt und das Mineral durch Tagebau gefördert. Es wird mit Steinbrechern wie Steinsalz zerkleinert und in Lösekessel gebracht.

Dann treten Verschiedenheiten ein wie bei den Kalisalzen, insofern man mit Wasser oder mit Mutterlaugen von früheren Kristallisationen arbeitet. Die Verhältnisse liegen aber günstig, weil man immer ein starkes Überwiegen von Natriumnitrat und Chlornatrium hat, welche wiederum durch ihre Löslichkeit sehr verschieden sind.

Immerhin wird in der Wärme gelöst und überhaupt nach den bei den Kalisalzen auseinandergesetzten Grundsätzen verfahren. Man läßt ein Rohsalz kristallisieren, welches als solches versendet wird. Es hat z. B.

95 %	Natriumnitrat
2 %	Kochsalz
0,7 %	Sulfate Unlösliches
2,3 %	Wasser; Spuren von Jodverbindungen.

Die Mutterlauge der Raffinerien enthält $2^1/_2$—5 g Jod im Liter und wird von einigen dort auf Jod verarbeitet oder sonst mit Kupfersalzen gefällt und als Kupferjodür versendet.

Eine Reinigung des Hauptprodukts ist für die meisten Verwendungen nicht erforderlich, aber leicht.

Verwendungen. Aus Natriumnitrat macht man Salpetersäure und Kalisalpeter, welche beide die bekannte, große Benutzung, z. B. für Schießmittel und Sprengstoffe, finden.

Außerdem findet Chilisalpeter in größtem Umfange als stickstoffhaltiges Düngemittel Verwendung. Dieser Sticksoff ist assimilierbar wie derjenige des Ammoniaks; nur beobachtet man, daß größere Mengen des dabei vorkommenden »Perchlorats« (überchlorsaures Kali) den Pflanzen schädlich sind. Man prüft daher, indem man außer der gewöhnlichen Chlorbestimmung noch eine zweite Bestimmung durch Schmelzen mit Blei macht und aus der Differenz die Chlorate berechnet.

Im ganzen wird das Salpeterlager sehr stark angegriffen, wie folgende, seit 1825 — dem Jahre des Beginns der Ausbeutung — zusammengestellte Zahlen zeigen.

	Tonnen Salpeter.
Von 1825—1830 wurden jährlich aus Südamerika ausgeführt etwa . .	935
1850 schon	25 592
1870	147 170
1890	1 065 277

Damit schien eine bedenkliche Höhe erreicht, und es wurden Maßnahmen ergriffen, die Ausfuhr zu verringern; doch betrug sie schon wieder

1893	943 570	Tonnen Salpeter,
1896	1 100 000	„ „ .

Jetzt werden etwa 2 Millionen Tonnen gefördert.

Fast alles wird verschifft und im Auslande verbraucht, so daß Deutschland allein 600 000 Tonnen jährlich verbraucht und dafür über 100 Millionen Mark zahlt. Von dieser Menge Salpeters verbrauchen wir etwa 450 000 Tonnen für landwirtschaftliche und 150 000 Tonnen für industrielle Zwecke.

Bei Fortdauer solchen Gebrauchs, welcher für landwirtschaftliche Zwecke in Europa zur Gewohnheit geworden ist, wird das Lager in weiteren dreißig Jahren ziemlich erschöpft sein.

Neue Lager dieser Art sind allerdings gefunden worden in der Sahara und in Kalifornien. Das erste ist aber schwer zugänglich, und das zweite enthält nur 10 prozentigen Rohstoff.

Wenn also die Frage, wie man Salpetersäure aus der Luft darstellen kann, nicht in befriedigender Weise beantwortet wird, so kommen die gleich zu besprechenden Bildungsweisen von Salpeter aus Ammoniak zu neuer Bedeutung.

Gegenwärtig ist der Chilisalpeter Rohstoff für die folgenden Verbindungen.

1. Salpetersäure (HNO_3).

Eigenschaften. Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit von

1,559 spez. Gewicht bei 0°
1,53 „ „ „ 15°,

die bei 86° siedet. Sie raucht an der Luft und wird beim Stehen gelb, weil Stickstoffperoxyd entsteht und sich auflöst. Sofern man daher bei Benutzung von Salpetersäure nicht zugleich die Wirkung von Stickstoffperoxyd haben will, benutzt man Gemische von Salpetersäure und Wasser, welche nicht so veränderlich sind. Diese zeigen folgende Verhältnisse von Siedepunkt und spezifischem Gewicht:

Spez. Gew. bei 15° C	Gehalt	Siedepunkt
1,53	100 HNO_3	86° C
1,41	67,5 „	120,5° „
1,15	24,8 „	etwas über 100° „ .

Die bei 120,5° konstant siedende Säure besteht wahrscheinlich in der Hauptsache aus $N(OH)_5$. Denn dieser Formel entsprechen 63,63 % HNO_3. Im übrigen ist der Siedepunkt kein für die Beurteilung der Stärke geeignetes Merkmal; z. B. kann bei 105° eine sehr starke Säure destillieren, auch eine schwache von nicht viel mehr als 25 %.

Dagegen nimmt das spezifische Gewicht regelmäßig mit dem Gehalt ab; dafür geben die Tabellen den nötigen Anhalt.

Die Säure wirkt oxydierend, und zwar um so heftiger, je stärker sie ist. Noch Säure vom spezifischen Gewicht 1,25 kann unter Umständen Stroh, Heu usw. entzünden, so daß schon heftige Brände dadurch entstanden sind. Ebenso, aber unregelmäßiger, wirkt die »rote rauchende Salpetersäure«; sie unterhält sogar das Brennen gewisser Stoffe in der flüssigen Säure. Die bei solchen Bränden auftretenden roten Dämpfe sind in hohem Grade giftig; z. B. sind bei einem Brande

in Elberfeld mehrere Feuerwehrleute so geschädigt worden, daß sie an den Folgen starben.

Man muß daher solchen Entzündungen vorbeugen, sei es durch Tränken des Strohs, Heus usw. mit Lösungen von Glaubersalz, Bittersalz und dergleichen, sei es in anderer Weise.

Was den Angriff auf die Metalle betrifft, so ist derselbe Unterschied zu machen wie bei der Schwefelsäure. Je stärker die Säure, umso weniger leiden die Metalle. Schmiedeeiserne Rohre, in welchen fortwährend sogenannte Nitriersäure, d. h. ein Gemisch konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure zirkuliert, widerstehen viele Jahre. Wo aber Luft und Feuchtigkeit zutritt, ist anzunehmen, daß die Metalle in kurzer Zeit durchgefressen werden.

Darstellung. Salpetersäure wird allgemein aus Chilisalpeter hergestellt und zwar durch Einwirkung der stärkeren Schwefelsäure. Man bewirkt dies mittelst Erwärmens, so das die Salpetersäure überdestilliert.

Dabei entsteht nach Gleichung:

$$\text{I.} \quad \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} = \underset{\text{Natriumbisulfat}}{HNaSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

zunächst Salpetersäure neben Natriumbisulfat.

Das ist mit einfachen Apparaten durchzuführen und geschieht z. B. in folgender Weise.

Man erhitzt das Gemisch in walzenförmigen Tongefäßen, welche mit Kühlschlangen und Vorlagen verbunden sind. Dabei sind Glasröhren eingeschaltet, so daß man nach der Farbe der Dämpfe urteilen kann. Schwache Rotfärbung der Dämpfe zeigt beginnende Zersetzung, und bei stärkerer Überhitzung erkennt man Jod, weil die Jodate des Salpeters durch die Eisenteile des Ofens reduziert werden, wenn alle Salpetersäure abgetrieben ist. NO_2 rote Dämpfe

Geringe Mengen von Stickstoffperoxyd sind aus der Salpetersäure leicht durch Luft zu verdrängen; man bekommt aber in dieser Weise nur schwache Säure und kann den Betrieb überhaupt nur führen, wenn das Bisulfat zu verwerten ist, wie z. B. zur Entwicklung von Salzsäure und Darstellung von neutralem Sulfat. ≠

Schwieriger ist es, starke und reine Salpetersäure herzustellen, wenn zugleich aus diesem Betriebe neutrales, für alle Zwecke brauchbares Sulfat hervorgehen soll, wie aus dem Betriebe der Salzsäurefabrikation.

Denn bei Anwendung von 1 Molekül Schwefelsäure auf 2 Moleküle Salpeter — was zu neutralem Sulfat führt — folgt auf den Vor-

$\neq NaHSO_4 + NaCl = HCl + Na_2SO_4$
bei höherer Temperatur.

gang der Abscheidung der Salpetersäure ein zweiter, weil höhere Temperatur erforderlich ist,

II. $2\,NaHSO_4 + 2\,NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2\,NO_2 + H_2O + O$
Natriumbisulfat Natriumnitrat Natriumsulfat Stickstoffperoxyd Wasser Sauerstoff.

Da sich nun Stickstoffperoxyd (NO_2) in Salpetersäure löst, so ist der Erfolg der beiden Vorgänge I und II die Bildung roter rauchender Salpetersäure. Diese erhält man, wenn auf 1 Molekül Schwefelsäure 2 Moleküle Nitrat angewendet werden und die Reaktion bei höherer Temperatur zu Ende gebracht wird.

Vermindern läßt sich die Zersetzung allerdings, wenn die Luftpumpe zuhilfe genommen wird, so daß die Salpetersäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur überdestilliert. In diesem Falle arbeitet man mit sogenannten nassen Luftpumpen und beschickt diese mit Kalkmilch statt mit Wasser, um den Angriff etwa mit übergehender Dämpfe auf die Metallteile zu verhüten.

Unter gewöhnlichem Druck ist die Spaltung ziemlich stark, so daß man unreine und reine Säure zugleich erhält. Dann nimmt der Apparat verwickeltere Form an, damit man beide nebeneinander gewinnen kann. Die unreine verdichtet sich in der Vorlage, welche unmittelbar mit der Retorte verbunden ist, ohne Kühlung. Dann wird durch besondere Kühlung reine Säure verdichtet und ziehen Gase ab, die Stickstoffoxyde enthalten, und aus welchen Salpetersäure zu machen ist, in der bei Schwefelsäure als »Regeneration« erörterten Weise. Diese Gase treten zunächst in einen Ballon; sie werden dann in einem Plattenturme mit Wasser in Berührung gebracht und erhalten Zufuhr von Luft durch einen Injektor.

Im ganzen ist also das Verhältnis der roten rauchenden Säure zu der wasserhellen und reinen aufzufassen, wie folgt. Die in der Salpetersäure gelösten Stickstoffoxyde sind ohne Schwierigkeit auszutreiben, und zwar durch Erwärmen auf 80° oder bei niederer Temperatur, wenn man Luft durchleitet. Diese Dämpfe können in Salpetersäure verwandelt werden durch Luft und Wasser nach den bei Schwefelsäure auseinandergesetzten Vorgängen.

Den ersten Vorgang nennt man das Bleichen der Säure. Die erhaltenen Gase treten naturgemäß auch in den Turm, wo sie durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergehen.

Außerdem enthält die aus Chilisalpeter dargestellte Säure stets Chlor, weil in dem Salpeter Chlornatrium vorhanden ist, und dies ist für manche Verwendungen störend. Davon muß man also auch befreien. Zur Reinigung destilliert man aus Glasgefäßen und sondert die zuerst übergehende Flüssigkeit ab, solange Silbernitrat eine Trübung

$NO + O = NO_2$ (rot)
$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$
farblos

hervorbringt. Dann wird reine Säure erhalten und ein kleiner Rückstand gelassen, der die Spuren von Salzen und von Jod enthält, die aus dem Chilisalpeter bei der ersten Destillation mit übergerissen wurden. Diese Salze sind übrigens bei vielen Verwendungen nicht von Bedeutung.

Anwendungen. Salpetersäure dient

1. zur Herstellung von Zündmitteln, Schießmitteln und Sprengstoffen, z. B. von Knallquecksilber, Schießbaumwolle und Nitroglyzerin. Dabei ist Reinheit zu fordern; es kommen also die erwähnten Rücksichten in Betracht;
2. für Nitroverbindungen, welche die Farbstoffindustrie gebraucht, z. B. für die Herstellung von Nitrobenzol, Nitronaphthalin, Binitronaphtol;
3. für die Gewinnung von Nitraten schwerer Metalle, z. B. Silbernitrat für photographische Zwecke, Quecksilbernitrat für Haarbeize;
4. zur Oxydation anorganischer und organischer Stoffe, wie z. B. bei Schwefeldioxyd erläutert wurde.

Bei 2, 3 und 4 ist reichlich Verwendung für die unreinere Säure; es gehen also beide im Verkehr nebeneinander her.

Das zweite, aus Chilisalpeter im großen herzustellende Produkt ist

2. Kaliumnitrat, Kalisalpeter (KNO_3).

Eigenschaften. Kalisalpeter kristallisiert in langen, sechsseitigen, säulenförmigen Kristallen. Er heißt daher „prismatischer" zum Unterschiede vom „kubischen" Natronsalpeter. Er hat salzigen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und oxydiert heftig, wie bei Natriumnitrat erwähnt. Die Löslichkeit ist in der Kälte gering und steigt bedeutend mit der Temperatur:

100 Teile lösen bei 0° C 13,32 Teile Kaliumnitrat,
100 „ „ „ 97,6° C 236,45 „ „

während bei 0° von Natriumnitrat 80 Teile gelöst werden.

Kaliumnitrat ist nicht hygroskopisch und hat deshalb Vorzug bei vielen Benutzungen, namentlich in der Pulverfabrikation.

Vorkommen. Was Kalisalpeter betrifft, so ist weniger von massenhaften Ablagerungen zu berichten. Es ist aber ein regelmäßig wiederkehrendes Produkt der Umwandlung stickstoffhaltiger Stoffe, welches von altersher bekannt ist.

Diese früher vorwiegend beachteten Bildungsweisen werden auch jetzt noch benutzt und haben als solche ein allgemeines Interesse. Sie beweisen, daß Salpetersäure aus Ammoniak auch ohne Mitwirkung

besonderer Kontaktstoffe entsteht, und zwar in kurzen Zeiträumen. Sie beruhen darauf, daß reaktionsfähige Kaliverbindungen mit organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen unter günstigen Verhältnissen zusammentreffen. Die reaktionsfähigen Kaliverbindungen entstehen durch Verwitterung von Kali-Feldspat, also durch einen Vorgang, auf dessen allgemeine Bedeutung (bei dem Porzellan) noch einzugehen ist.

Die günstigen Bedingungen sind, daß organische Stoffe auf solchen Verwitterungsprodukten in Zersetzung geraten, so daß Ammoniak entsteht, und durch eine gewisse Wärme oxydiert wird. Tropisches Klima wirkt am besten. Besonders lebhaft vollzieht sich daher die Salpeterbildung in Ostindien, wenn der Ganges, wie es alljährlich stattfindet, ausgetreten ist. Der Fluß hinterläßt kalihaltigen Schlamm und viel Stickstoffverbindungen, beides fein verteilt und veränderlich. Das Klima ist außerdem derart, daß lange Zeit hohe Temperatur auf das Gemenge wirkt. Der Kalisalpeter wuchert daher wie eine Vegetation aus diesem Schlamme hervor, und zwar nach dem ersten „Abkehren" noch einmal, so daß man im ganzen etwa 25 000 Tonnen jährlich aus dieser Quelle als „Rohsalpeter" bezieht. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man auf Ceylon, in Ägypten, in Südamerika, sogar auch in Spanien und in Ungarn.

Man muß sich aber klar sein, daß die Bedingungen, unter welchen der Boden Kalisalpeter liefert, zugleich die Bedingungen für gute Ernten sind. Wenn der Boden Kalisalze und Stickstoffverbindungen enthält, können wir Weizen bauen; in Indien weiß man sehr gut, daß der Boden, auf dem „Kehrsalpeter" wuchert, für Tabak, Mais und Indigo taugt.

Also übermäßig wird man von diesen Verhältnissen keinen Gebrauch machen, solange Chilisalpeter zu haben ist. Doch läßt sich aus diesen alljährlich und an vielen Orten stattfindenden Neubildungen ein Verfahren der Salpeterdarstellung für den Fall der Not ableiten.

Dann hat sich weiter ergeben, daß nicht gerade Kali nötig ist, sondern Kalk in ähnlicher Weise wirkt, daß also das allgemein zur Verfügung stehende Calciumkarbonat und leicht zerfallende tierische Abgänge, insbesondere Harn, die nötigen Bedingungen zur Salpeterbildung herzustellen gestatten.

Darauf gründet sich der Betrieb der sogenannten Salpeterplantagen, in denen man durch Anhäufung der genannten Stoffe zunächst Calciumnitrat bildete, welches mit Pottasche umgesetzt wurde und dann Kalisalpeter lieferte. In Frankreich bestand früher sogar ein Monopol des Staates für diesen Betrieb, indem aller kalkhaltige Bauschutt für Staatseigentum erklärt war und in passenden Anlagen (salpetrières) mit stick-

stoffreichen Abgängen gehäuft, öfters gewendet und schließlich auf Calciumnitrat ausgelaugt wurde.

Die durch Umsetzung:

$$\underset{\text{Calciumnitrat}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{Pottasche}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kalisalpeter}}{2\,KNO_3} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

gewonnenen Rohsalpeter sind dann natürlich noch zu raffinieren.

Alles dies hat jetzt mehr theoretische Bedeutung.

Man erkennt den Harnstoff als diejenige Substanz, die in großen Mengen zur Verfügung steht und außerdem nicht nur, wie früher angegeben, Ammoniak liefert, sondern auch für Salpeter benutzt werden kann, wenn alle anderen Mittel versagen.

Darstellung. Praktisch gründet sich die Darstellung des Kaliumnitrats auf die Benutzung von Chilisalpeter und Chlorkalium aus Staßfurt oder anderer Quelle gemäß folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chilisalpeter}}{NaNO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl}$$

Dazu wird ein äquivalentes Verhältnis unter genauer Berücksichtigung des Gehaltes der Handelssalze hergestellt. Die heiße Lösung des Chlorkaliums, welche 1,20—1,21 spezifisches Gewicht zeigt, wird dann mit dem Salpeter versetzt und so weit erhitzt, daß ein spezifisches Gewicht von 1,50 erzielt wird. Dann scheidet sich beim Verdampfen Chlornatrium aus und wird entnommen, wie früher erörtert. Man wäscht es und bringt die Waschlaugen wieder in die Kessel. Die geklärte Lösung tritt dann in Kristallisationsgefäße und wird beim Abkühlen stark gerührt, so daß sich feine Kristalle („Salpetermehl") bilden, die durch Abwaschen schon sehr rein werden. Es genügt daher meist Abschleudern und Decken in den Zentrifugen, während nur selten umkristallisiert werden muß.

An die Reinheit des Kalisalpeters werden besondere Anforderungen gestellt wegen seiner

Anwendung. Hauptsächlich dient dieses Nitrat für Schießpulver. Die Schießpulverfabriken verlangen meist, daß der Salpeter höchstens $^1/_{100}$ % Chlornatrium von der Darstellung her behalten hat, aber frei ist von anderen Beimengungen.

Nach diesen Erörterungen ergibt sich, daß auch für die Nitrate, die wir gebrauchen, eine mineralische Ablagerung benutzt wird — solange sie eben vorhält.

Die Zukunft wird aber eine der anderen Quellen oder alle diese Quellen heranziehen müssen. Diese Verhältnisse sind somit von allgemeiner Bedeutung. Sie führen uns klar vor Augen, daß die langsam angesammelten Vorräte in der Natur von uns nicht ersetzt werden

können, wenn wir sie verbrauchen, d. h. nicht in gleicher Form. Deshalb muß man nicht vergessen, daß es für die besprochenen Stickstoffverbindungen im allgemeinen, namentlich für das Ammoniak, einen Kreislauf in der Natur gibt, der aus Harnstoff Ammoniak immer wieder entstehen läßt. Das Ammoniak ernährt die Pflanzen, welche wiederum zur Ernährung von Tieren und Menschen dienen.

Wenn die regelmäßigen Absonderungen der Tiere und der Menschen, sowie schließlich ihre Leichen, dem Boden wieder gegeben werden, so treten die Stickstoffverbindungen in den natürlichen Kreislauf ein und wird kein Ersatz aus anderer Quelle für die Vegetation erforderlich. Daß wir andere Quellen heranziehen, geschieht nur, weil mit der Ansammlung und Verteilung der regelmäßigen Absonderungen zu große Belästigung verbunden ist.

Wir übergeben diese Absonderungen in Masse den Flüssen und schließlich dem Meere, um nicht belästigt zu werden; es fragt sich aber, ob wir nicht schließlich doch genötigt werden, alles auf Rieselfeldern zu verwenden oder in andere Formen zu bringen, so daß es dem Pflanzenleben dienstbar wird und in den von der Natur vorgeschriebenen Kreislauf eintritt.

Nähere Besprechung verlangen nun die mit der Salpetersäure und Salpeter hergestellten

Explosivstoffe.

Die große Zahl derjenigen Stoffe, welche durch Erschütterung oder Erhitzung zu einer plötzlichen Zersetzung und Kraftäußerung gebracht werden, die sogenannten Explosivstoffe, zerfallen bei näherer Betrachtung in

1. Zündmittel,
2. Schießmittel,
3. Sprengstoffe.

Obwohl diese Einteilung für die eingehendere Besprechung festzuhalten ist, ist doch auch die Zusammengehörigkeit zu betonen. Im allgemeinen ergibt sich die Einteilung aus der Art der Benutzung; in besonderen Fällen dient aber auch ein Zündmittel zum Schießen und umgekehrt.

Wesentlich sind als Bestandteile der gebräuchlichen Explosivstoffe bis jetzt zu nennen: 1. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in allen drei Gruppen; 2. Kaliumchlorat für einige Sprengstoffe und Zündmittel.

Wenn die Schwierigkeiten bei Beschaffung der Stickstoff-Sauer-