

# OVER HET GEBRUIK DER ATMOSFERISCHE STIKSTOF ALS KUNSTMEST.

DOOR

Dr. A. J. BOKS.

---

De onmisbaarheid van het element stikstof in geschikte verbindingen voor de bemesting behoeft hier niet betoogd te worden; alle levende organismen, plant en dier, hebben voor hun opbouw het element stikstof noodig — echter schijnt mij de beantwoording van de vraag of stikstofhoudende *kunstmest* ook onontbeerlijk is, wel dienstig, voor ik tot de behandeling daarvan overga.

Alle stikstof, die door de planten uit de aarde wordt opgenomen, komt, met of zonder tusschenkomst van het dierlijke organisme, ten slotte weer op den bodem terecht. Voor het grootste deel wordt deze door de plant weer als voedsel gebruikt. Een lang niet te verwaarloozen deel ontwijkt echter als vrije stikstof in de atmosfeer; terwijl ook, al is het in veel mindere mate, ammonia in gasvorm verdwijnt en aldus voor de plant tijdelijk onbereikbaar wordt. Volgens eene berekening van MÄRCKER gaat in Duitschland alleen op de eerste wijze voor 60 millioen gulden per jaar verloren. Dit verlies wordt waarschijnlijk geheel weer goed gemaakt door het regenwater, dat stikstofverbindingen, vooral ammoniumnitraat, weer uit de lucht terugvoert op de aarde; terwijl ook enkele planten zich door middel van microörganismen voor een deel voeden met de vrije stikstof uit de lucht. Aldus is de kringloop der stikstof gesloten. Dit evenwicht echter tusschen opname en verbruik van stikstof door den bodem is alleen voldoende voor normale plantengroei. De mensch heeft meer noodig; hij verlangt van de aarde over-

productie, maar daarvoor is ook kunstmatige vergrooting der vruchtbaarheid door kunstmest noodig.

Als stikstofhoudende kunstmest worden voornamelijk gebruikt salpeter of ammoniumzouten. De laatste worden in den bodem door bacteriën in de eerste omgezet en dan door de plant opgenomen; de uitwerking van de ammoniakstikstof is ongeveer 85 pCt. van die der nitraatstikstof.

De salpeter werd tot voor zeer korten tijd alleen geleverd door de uitgebreide lagen salpeteraarde van Chili en Peru, die de natuur daar bijeengebracht heeft. Deze salpeteraarde is voor ongeveer 50 pCt. natriumnitraat, terwijl de andere helft voor 't grootste deel uit keukenzout, verder uit andere natriumzouten, magnesiumzouten en voor plm. 15 pCt. uit water en onoplosbare stoffen bestaat. Door breken, uitloogen en uitkristalliseeren wordt de voor de kunstmest zoo waardevolle chilisalpeter verkregen. In Duitschland werd de in 1892 ingevoerde chilisalpeter voor c.a. 82 pCt. gebruikt als kunstmest. 10 pCt. voor het maken van salpeterzuur, 5 pCt. voor de fabrieken van kaliumsalpeter, en het overige voor andere doeleinden. De totale uitvoer uit de vindplaatsen is in de laatste 10 jaar met ruim 50 pCt. toegenomen en bedroeg in 1905 ruim anderhalf millioen ton, waarvan in Europa bijna  $\frac{3}{4}$  en in Amerika, Vereenigde Staten, ruim  $\frac{1}{4}$  werd gebruikt. Waar op het oogenblik naar schatting nog 100 millioen ton aanwezig is, zal, als het verbruik zoo blijft toenemen als in de laatste jaren, de salpetervoorraad in 1923 opgebruikt zijn. Nu zal, als de voorraad kleiner wordt, de prijs zeer waarschijnlijk stijgen en daarmee ook de vraag wel kleiner worden. We hebben dus nog niet zoo vlug uitputting der salpeterelden in Zuid-Amerika te wachten; echter staat ons dat toch over 40 of 50 jaar voor de deur, d.i. in minder dan anderhalve eeuw na het begin der exploitatie.

De ammoniakstikstof wordt meestal aan den bodem toegevoegd in de verbinding ammoniumsulfaat, dat voor 't grootste deel gemaakt wordt uit het ammoniakwater der lichtgasfabrieken.

Cijfers van de hoeveelheid dezer productie heb ik niet voldoende kunnen verkrijgen; eene vergelijking van het gebruik er van met dat van salpeter is dus niet te maken. De jaarproductie blijft in ieder geval echter ongeveer stationnair, zoodat ook het ammoniumsulfaat niet zal kunnen aanvullen, wat we aan de salpeter gaan verliezen.

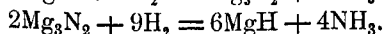
Dat er sedert lang naar andere bronnen voor geschikte stikstofverbindingen gezocht wordt, is begrijpelijk na bovenstaande cijfers en, waar in de atmosfeer een zoo groote hoeveelheid vrije stikstof aanwezig is — de gebonden stikstof is slechts één millioenste deel

der totale hoeveelheid — ligt het voor de hand, dat in de eerste plaats geprobeerd is de luchtstikstof over te voeren in verbindingen, die als kunstmeststof gebruikt kunnen worden. Ofschoon dit pogen nog maar met een begin van succes bekroond is, geven toch de resultaten, die nu reeds worden verkregen, het bijna zekere uitzicht, dat we de uitputtingen der salpetervelden met gerustheid kunnen tegemoet zien.

Op verschillende manieren heeft men getracht de stikstof der lucht te binden en wel voornamelijk als nitriden, ammoniumverbindingen, cyaniden en als zuurstofverbindingen; de laatste twee methoden werden met succes voor den landbouw bekroond, de eerste twee tot nu toe niet.

De nitriden hebben waarde voor de bemesting, omdat ze door de inwerking van water, koolzuur en andere zwakke zuren, die in den akkerbodem aanwezig zijn, hun stikstof als ammonia afgeven.

Dat silicium zich bij hooge temperaturen met stikstof kan verbinden, werd door DEVILLE en WÖHLER in 1859 ontdekt, terwijl 20 jaren later door SCHÜTZENBERGER en COLZON bewezen werd, dat niet, zooals gemeend werd, siliciumnitride gevormd wordt, maar een siliciumcarbiednitride. Deze ontdekking, aangevuld door latere onderzoekers, heeft wel aanleiding gegeven tot patenten voor de fabriekmatige bereiding van dergelijke verbindingen, maar tot in het vorige jaar zonder practisch gevolg, waarschijnlijk omdat de bedrijfskosten te hoog bleken om de concurrentie te kunnen doorstaan. In het vorige jaar echter heeft KAISER in Frankrijk en Italië patent verkregen voor een proces, waarbij door middel van magnesiumnitride, ammonia verkregen wordt. De stikstof uit de lucht wordt daarbij geleid over magnesiumhydraur, dat in een buis wordt verhit. Er ontstaat dan ammonia en nitride; daarna wordt over dit nitride waterstof gevoerd, zoodat nog eens ammonia ontwijkt en weer het hydraur wordt gevormd, dat weer met stikstof in het nitride wordt omgezet, enz. De gassen, stikstof en waterstof, kunnen ook te gelijk inwerken, zoodat we een voortdurende wisseling van de volgende processen krijgen:

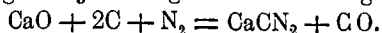


Of de technische toepassing van dit proces beter zal voldoen, moet nog blijken; voor zoover ik heb kunnen nagaan, is nog geen ammoniumsulfaat, dat op deze manier gemaakt werd, in den handel gebracht. Als einduitkomst bij het proces van KAISER verkrijgen we dus dat de stikstof van de lucht gebonden wordt aan waterstof, maar

in den grond is het toch een nitrideproces. Dat waterstof zich direct met de stikstof van de lucht kan verbinden, vinden we het eerst genoteerd door DAVY in 1807. Bij de electrolyse van water werd door dezen bekenden natuuronderzoeker waargenomen, dat aan de negatieve pool de vrij komende waterstof met de in het water opgeloste stikstof ammonia vormde. Deze ontdekking is voor de technische bereiding in het groot tot nu toe nog niet toegepast, evenmin als de directe vereeniging van stikstof met waterstof onder den invloed van electrische ontladingen, waaromtrent FLECKE, REGNAULT, DOUKIN, SCHÖNBEIN en vele anderen onderzoekingen hebben gedaan; echter maken de mededeelingen van DE HEMPTINNE het niet onwaarschijnlijk, dat de industrie in de toekomst ook hiervan gebruik zal maken. Deze stelde vast, dat donkere ontladingen over een kleinen afstand en verlaging der temperatuur tot het kookpunt van ammonia, de gunstigste omstandigheden zijn voor de vorming van ammonia uit een mengsel van 1 volumen stikstof en 3 volumina waterstof. Bij de pogingen, die nog gedaan worden, leidt men gewoonlijk mengsels van stikstof met waterstof en andere gassen, b.v. lichtgas, die als katalysatoren dienst doen of zelf aan de scheikundige werking deelnemen, over fijn verdeeld platina of over een tot 300° à 400° verhit metaaloxjde, meestal ijzeroxyde. Al deze proefnemingen zijn nog voor de praktijk niet geschikt gebleken behalve éene, die ik in 't kort wil meêdeelen, omdat aangegeven wordt, dat de praktische toepassing daarvan al zeer goedkoop ammoniumsulfaat zal opleveren. Een syndicaat n.l., dat in Carnlough, in het N. van Ierland, een fabriek bouwt, neemt in plaats van het dure platina of ijzeroxyde langzaam verbrandende turf, waarover dan met waterdamp verzadigde lucht wordt gevoerd. De turf levert dan tegelijk de gassen, die de rol van het vroeger gebruikte lichtgas vervullen en aldus wordt ammonia gevormd. De gassen worden daarna in een absorptie-apparaat met zwavelzuur geleid, waardoor ammoniumsulfaat ontstaat. Hoe het ingewikkelde gasmengsel en de turf scheikundig op elkaar inwerken, of vrije ammonia dan wel ammoniumzouten, zooals het carbonaat en het formiaat, ontstaan, is uit de opgaven, die verstrekt zijn, niet op te maken; alleen wordt door de patentnemers meêgedeeld, dat 100 deelen turf 5 deelen sulfaat leveren en dat de productiekosten de helft van de tegenwoordige marktprijzen zullen bedragen. Natuurlijk moet de fabriek eerst in werking zijn, voordat kan worden uitgemaakt of de gunstige voorspellingen door de praktijk vervuld zullen worden.

Met meer succes dan het nitride- en ammoniakproces is het cya-

nideproces bekroond. De cyaanamiden zijn geschikt voor kunstmest, omdat ze de stikstof in den bodem afgeven als ammoniakstikstof. Het was reeds lang bekend dat de carbiden van barium en vooral van calcium, verhit in het electrisch fornuis, vrije stikstof opnemen en overgaan niet in de cyaniden, zooals men eerst meende, maar in de cyaanamiden, zooals later bleek. Wanneer over een mengsel van ongebluschte kalk en koolstof bij zeer hooge temperaturen stikstof geleid wordt, krijgen wij de volgende scheikundige werking:



Dit procédé werd voor de technische toepassing uitgewerkt door FRANK, CARO, ERLWEIN, ROTHE en FREUDEBURG en door een uitgebreide en gelukkig gekozen combinatie van patenten, tegelijk met andere er mede samenhangende processen, gemonopoliseerd. Het wordt door de »Siemens u. Halske Actiengesellschaft«, de »Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt« en Dr. FRANK te samen onder den naam van: »Der Cyanidegesellschaft« in eene fabriek bij Berlijn uitgevoerd, terwijl in Piano d'Orta in Italië eene tweede veel grootere fabriek wordt ingericht door de »Società Italiana per la fabbricazione di prodotti azotati«. Nadat uitgebreide bemestingsproeven in verschillende landen, ook in ons land, bewezen hadden dat het calcium-cyaanamide een goede en goedkoope vervanger van chilisalpeter en ammoniumsulfaat is, werd het onder den handelsnaam van »kalkstikstof« voor een jaar ongeveer in den handel gebracht. Uit het bouwen van een tweede fabriek, met veel grooter capaciteit dan de eerste, mag opgemaakt worden, dat de kalkstikstofaf trek vindt; 't zal echter in de toekomst blijken of ze op den duur zich blijft handhaven en haar afzetgebied zal uitbreiden. Dit wordt haar niet gemakkelijk gemaakt, nu ze niet alleen moet concurreeren tegen de reeds bestaande kunstmeststoffen, maar ook nog, zooals uit hetgeen volgt blijken zal, de kunstmatige salpeter als mededingster heeft gekregen op de wereldmarkt.

Door een toevalligen samenloop werd te gelijk met het optreden der kalkstikstof de prijs der chilisalpeter belangrijk verlaagd en men geloofde, dat dit reeds een gevolg van het verschijnen van den nieuwen kunstmest was. Dit zou een al te groot oeconomisch succes voor den nieuwing beteekenen. De prijsverlaging der chilisalpeter heeft dan ook een geheel andere oorzaak; ze is een gevolg van de critische omstandigheden, waarin de exploitatie in Chili sedert eenigen tijd verkeert. Talrijke nieuwe maatschappijen, 38 in getal met een kapitaal van ongeveer 30 millioen gulden, zijn in de laatste paar jaren naast het oude syndicaat aan de ontginning der salpeterelden begonnen.

Dit heeft eene overproductie ten gevolge gehad, die de prijzen drukte, terwijl een faillissement van de oude maatschappij waarschijnlijk nog volgen zal. Als laatste redmiddel om de prijzen weer in de hoogte te brengen, schijnt de regeering te Santiago een dwangcombinatie der verschillende maatschappijen te willen voorschrijven; men betwijfelt echter of dit ingrijpen de crisis nog zal voorkomen.

Nu rest ons nog de vermelding van de laatste der vier genoemde methoden om de atmosferische stikstof vast te leggen en nuttig te maken voor de vruchtbaarheid der aarde; de methode, die, naar ik meen door CROOKES, zoo karakteristiek die der »luchtverbranding« is genoemd. Deze methode zal aanleiding geven tot uitvoeriger besprekingen dan de vorige, niet alleen omdat ze zooveel meer succes belooft, maar vooral omdat het nuttige der wisselwerking tusschen theorie en praktijk hier zoo duidelijk uitkomt: We hebben hier weer een der vele voorbeelden, dat daar, waar het de wetenschap mogelijk is aan de praktijk de hand te reiken, de laatste des te zekerder haar doel bereikt, haar den juisten weg doet vinden om de moeilijkheden van de technische processen te overwinnen, en dat omgekeerd ook de wetenschap haar voordeel doet met de resultaten, die de techniek reeds heeft verkregen.

In 1784 heeft reeds CAVENDISH waargenomen, dat onder den invloed van elektrische ontladingen stikstof en zuurstof zich met elkaar kunnen verbinden; door de vonken van een electriseermachine werd een geringe hoeveelheid salpeterzuur verkregen. Toen door hem een mengsel van 3 maat-deelen zuurstof en 7 maat-deelen stikstof aan elektrische ontladingen werd blootgesteld, werd de grootste hoeveelheid der stikstof door water als salpeterzuur opgenomen. Waarschijnlijk heeft dit voor de helft uit salpetrigzuur bestaan. Ongeveer tegelijk met CAVENDISH deed PRIESTLEY dergelijke waarnemingen, terwijl deze ook uit het vinden van salpeterzuur in regenwater, opmaakte, dat bij onweders de stikstof en de zuurstof in de lucht zich verbonden. DAVY vond in 1807 niet alleen, zooals reeds werd meêgedeeld, dat de in water opgeloste stikstof aan de negatieve pool ammonia vormde, maar ook, dat blauw lakmoes aan de positieve pool rood werd gekleurd door de vorming van salpeterzuur. Dezelfde gebruikte ook een platinadraad, die door een electrischen stroom tot gloeiing werd gebracht, als energiebron voor de verbinding van stikstof met zuurstof in de lucht.

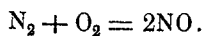
Talrijk zijn de onderzoekers, die daarna deze oxydatie der vrije stikstof hebben nagegaan, b. v. BÖTTGER, BERTHELOT, DEHERAIN, CARLUS, STILLINGFLEET, CARIN en vele anderen; even talrijk zijn misschien de

tegenstrijdigheden, die werden gepubliceerd. Voornamelijk door de meer systematische nasporingen van LORD RAILEYGH, SALVADORI, CROOKES en VON LEPEL, is de vorming van de stikstof-zuurstofverbindingen uit de lucht scherper omlijnd.

Bij zijne pogingen om argon te isoleeren uit de atmosferische stikstof heeft LORD RAILEYGH, steunende op de waarnemingen van DAVY, getracht door water, dat met lucht was verzadigd, electrolytisch te ontleden, al de opgeloste stikstof te oxydeeren aan de positieve pool en te reduceeren aan de negatieve pool. Aldus meende hij het argon over te kunnen houden. Voor het doel, dat er mede beoogd werd, ging deze reactie veel te langzaam en daarom werd getracht door natriumperoxyde de in water opgeloste stikstof te oxydeeren. Toen ook dit zonder eenig resultaat bleef, werden uitgebreide onderzoekingen ondernomen met een mengsel van 11 deelen lucht en 9 deelen zuurstof. Dit mengsel werd aan electriche vonkontladingen van zeer uiteenloopende spanningen onderworpen, in vaten van 250 cM<sup>3</sup> tot 7 Liter inhoud, waarvan de binnenwand voortdurend bespoeld werd door eene alkalische vloeistof, ter absorptie der aan stikstof gebonden zuurstof. Ofschoon de uitkomsten voor zijn doel niet bevredigend waren, zijn zij toch van belang gebleken voor de latere onderzoekingen. LORD RAILEYGH kwam ten slotte tot het besluit, dat de hoeveelheid geoxydeerde zuurstof zeer waarschijnlijk *onafhankelijk is van den druk*; tenminste, dat van eene evenredigheid met den druk van het gasmengsel geen sprake is. Dit was in lijnrechte tegenspraak met vroeger verkregen uitkomsten, maar de latere onderzoekingen hebben deze conclusie bewaarheid.

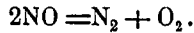
De beslissing omtrent den aard van de scheikundige werking is door MUTHMAN en HOFER, NERNST en BRODE gegeven en kan aldus worden samengevat: de zuurstof en de stikstof verbinden zich onder den invloed van electriche ontladingen eerst tot stikstofdioxyde, NO. *Deze oxydatie is een thermisch proces en geschiedt volgens de wetten van het beweeglijk scheikundig evenwicht en die der reactiesnelheden.*

Laten we deze uitspraak eens toetsen aan de uitkomsten, die verkregen werden door de vier zoeven genoemde onderzoekers. Volgens hen dus vormt zich onder den invloed der electriche ontlading het stikstofdioxyde uit de stikstof en zuurstof der lucht, zoodat we deze oxydatie der stikstof voor kunnen stellen door de eenvoudige scheikundige vergelijking:



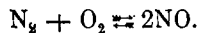
Onder dezelfde omstandigheden als waaronder de verbinding tot

stand komt, ontleedt ze zich weer gedeeltelijk in haar elementen, vindt dus de omgekeerde scheikundige werking plaats:



Het proces dat zich hierbij afspeelt, is dus te vergelijken met de verdamping van water in eene gesloten ruimte. Beginnen zich bepaalde hoeveelheden stikstof en zuurstof te vereenigen, dan is er in het eerste oogenblik nog maar zeer weinig NO aanwezig. Dit NO zal wel dadelijk zich gedeeltelijk beginnen te ontleden maar, daar de hoeveelheden stikstof en zuurstof, vergeleken met de hoeveelheid NO, zeer groot zijn, zal zich in denzelfden tijd meer NO vormen dan ontleden. Zoolang dit proces duurt, vermeerderd dus de hoeveelheid NO; echter zal daardoor ook de ontleding van het stikstofoxyde meer invloed op het verloop van de totale scheikundige werking krijgen. Terzelfder tijd verminderen de hoeveelheden stikstof en zuurstof en zal dus ook de vorming van het oxyde verminderen. Eindelijk zal door vermeerdering van het NO en vermindering der  $\text{N}_2$  en  $\text{O}_2$  in hetzelfde tijdsverloop evenveel stikstofoxyde ontleed worden als er gevormd wordt. Er zal dus een evenwichtstoestand ingetreden zijn; de verhouding der hoeveelheden stikstof en zuurstof aan den eenen kant en de hoeveelheid NO aan den anderen kant verandert niet meer. De vergelijking met de verdamping van water gaat dus volkomen door; want in een gesloten ruimte vermeerderd de hoeveelheid damp zoolang, tot de voortdurend grooter wordende condensatie van der waterdamp gelijk wordt aan de hoeveelheid water, die tegelijkertijd verdampt.

Een dergelijke scheikundige evenwichtsreactie, die eigenlijk dus bestaat uit de twee hierboven in formule gebrachte elkaar tegenwerkende reacties, wordt gewoonlijk in ééne scheikundige vergelijking geschreven, aldus:



Volgens de wet van GULDBERG en WAAGE wordt de evenwichtsverhouding van deze reactie weergegeven door de formule <sup>1)</sup>:

$$\frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2}} = K(\text{onstant}).$$

In deze formule is C de concentratie d.w.z. het aantal moleculaire hoeveelheden, dat in de eenheid van volumen aanwezig is;

<sup>1)</sup> Voor hen, die dat wenschen, zal in een aanhangsel aan het einde van dit opstel deze formule worden afgeleid.



$C_{NO}$  is dus de concentratie van de verbinding NO, enz. K is een konstante en gewoonlijk voor bepaalde scheikundige stoffen afhankelijk van temperatuur en druk.

Al dadelijk veroorlooft het systeem, dat wij hier bespreken, een vereenvoudiging van deze evenwichtsformule.

De scheikundige werking verloopt zonder volumeverandering van het gasmengsel; want aan beide tegengestelde scheikundige werkingen nemen evenveel moleculen deel. Wanneer we dus voor de concentratie

$$\frac{M}{V} \text{ zetten dan is } V_{NO} = V_{N_2} = V_{O_2}$$

en krijgen we dus:

$$\frac{M_{NO}^2}{M_{N_2} M_{O_2}} = K.$$

Dit voert dus tot het besluit, dat de evenwichtsverhouding onafhankelijk is van het volume, dus ook van den druk van het gasmengsel. Boven deelde ik mede, dat LORD RAYLEIGH dit besluit reeds genomen had. 't Heeft dus geen voordeel, ook volgens de theoretische verklaring niet, om, zooals door velen werd voorgesteld, onder verhoogden druk te werken. Gewoonlijk is dit niet het geval; dit onafhankelijk zijn van den druk komt zelden voor bij dergelijke scheikundige werkingen.

Uit de evenwichtsformule blijkt ook, dat er een maximale hoeveelheid NO gevormd zal worden, als er evenveel moleculen stikstof en zuurstof aanwezig zijn; want als  $M_{O_2} = M_{N_2}$  is dan is hun product een maximum, dus dan wordt ook  $M_{NO}$  zoo groot mogelijk. Nu is deze gunstige conditie voor de vorming van het oxyde in de lucht niet vervuld, want daar is, zooals bekend is, de verhouding der beide elementen stikstof en zuurstof als 4:1. Toch zal het zeer waarschijnlijk voor de techniek financieel niet loonend zijn de lucht met zelfs de goedkoopste zuurstof te mengen, daar het voordeel van het hierdoor verkregen hooger gehalte aan NO niet opweegt tegen de kosten der toegevoegde zuurstof. Wanneer uit lucht ongeveer 5 pCt. NO ontstaat (dit gehalte wordt op het oogenblik in de techniek nog niet bereikt) zou dit, door de hoeveelheden stikstof en zuurstof gelijk te maken verhoogd kunnen worden tot slechts 6,3 pCt. CAVENDISH nam, zooals boven werd vermeld, om meer salpeterzuur te krijgen, een mengsel van 3 maat-deelen zuurstof en 7 maat-deelen lucht; terwijl LORD RAYLEIGH, om de stikstof vollediger te oxydeeren, een mengsel van 11 deelen lucht tegen 9 deelen zuurstof nam. Beiden vermeerderden de hoeveelheid zuurstof in verhouding tot de hoeveel-

heid stikstof. Vooral de laatste, die reeds meer zuurstof dan stikstof in het gasmengsel aanwezig had, kon daardoor veel meer stikstof oxydeeren. Een volkomen oxydatie der stikstof werd natuurlijk ook hier niet bereikt; want de konstante heeft voor iedere temperatuur eene bepaalde waarde, tenzij het gelukt door de temperatuur die konstante tot oneindig groot te laten naderen. Dit is echter, zooals we hieronder zullen zien, praktisch onmogelijk en derhalve moet er altijd eene, zelfs eene zeer groote hoeveelheid stikstof overblijven.

Er is nog een andere manier om de hoeveelheid stikstof die overblijft te verminderen, nl. door het NO, dat zich vormt, voortdurend weg te nemen. De concentratie van het NO zal dan voortdurend zeer klein of gelijk nul blijven en dus niet de waarde kunnen bereiken, die voor het evenwicht noodig is. De stikstof en zuurstof zullen zoolang zich blijven verbinden tot een van beide of beide op zijn, en daardoor ook de teller van de evenwichtsformule  $= 0$  wordt. CAVENDISH was het mogelijk door water de grootste hoeveelheid stikstof om te zetten; LORD RAYLEIGH beproefde hetzelfde door een base. In beide gevallen werd het NO, door de zuurstof, die nog aanwezig is, omgezet in NO<sub>2</sub> en dit door het water of de base vastgelegd resp. tot salpeterzuur of tot een nitraat. Op deze manier kan het evenwicht zich niet instellen, omdat het NO niet in het gasmengsel aanwezig blijft, maar geabsorbeerd wordt. Nu zou, wanneer die absorptie totaal kon zijn, ook N<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> zich voortdurend tot NO verbinden en de tegengestelde werking, de ontleding van het NO in N<sub>2</sub> en O<sub>2</sub>, niet kunnen plaats grijpen. De oxydatie van NO tot NO<sub>2</sub> is echter zeer onvolkomen bij de temperatuur, waarbij NO ontstaat en waar de oxydatie van het zich vormende NO tot NO<sub>2</sub> niet totaal kan zijn, vindt ook geen totale absorptie plaats.

Gaan we den temperatuurinvloed na, dan zien we, dat door temperatuursverhoging de hoeveelheid van het NO in het evenwicht sterk kan worden vergroot. Wordt van het gasmengsel, dat in evenwicht is, de temperatuur verhoogd — warmte er aan toegevoegd — dan zal *die* verandering van het evenwicht plaats grijpen, welke met warmteabsorptie gepaard gaat. Daar NO een endotherme verbinding is — 30 gr.NO nemen bij de vorming uit de elementen 21600 cal. op — zal zich bij verhoging van temperatuur meer NO vormen. Bij hoogere temperatuur zal dus de concentratie van NO grooter, die van stikstof en zuurstof kleiner zijn. Bij elke temperatuur behoort eene bepaalde verhouding tusschen NO en N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, een bepaalde K. Verhoogen wij de temperatuur, dan wordt K grooter; koelen we af, dan wordt meer NO ontleed en K kleiner. Was de

invloed van den druk abnormaal, dit ontlede van eene verbinding bij verlaging van temperatuur is ook ongewone temperatuurinvloed. Gewoonlijk vallen moleculen bij verhooging van temperatuur uiteen, zooals water in de knalgasvlam, ammonia, phosphorpentachloride, zwavel, jodium, enz.: maar we zijn ook gewoon met exothermische verbindingen te werken en niet met endothermische zooals NO.

Voor de techniek is het begrijpelijkerwijs, evenals voor het wetenschappelijk inzicht, van belang cijfers te hebben voor de evenwichtsverhoudingen. NERNST heeft experimenteel de K voor eenige temperaturen tusschen 1500° en 3000° C. bepaald. 't Is duidelijk, dat bij dergelijke hooge temperaturen een zekere mate van onnauwkeurigheid in de getallenwaarden niet uitgesloten is. De proeven, waardoor die cijfers verkregen werden, meêtedeelen, zou te ver voeren; echter zij op den voorgrond gesteld, dat de manier, waarop de experimenten werden uitgevoerd, waarborgt dat de resultaten zeker niet ver van de waarheid zijn.

Voor evenwichtsprocessen van zuiver thermischen aard heeft VAN 'T HOFF eene betrekking afgeleid, waardoor uit de door het scheikundig proces opgenomen of afgegeven hoeveelheid warmte voor iedere temperatuur de evenwichtskonstante kan worden berekend.<sup>1)</sup> Het gehalte NO kan dus ook voor iedere temperatuur worden berekend. In het hieronder staand tabelletje zijn de berekende en de experimenteel bepaalde percenten NO tezamen opgenomen.

Absol. Temp.	% NO berekend.	% NO bepaald.
1538°	0,35	0,37
1760°	0,67	0,64
1922°	0,98	0,97
2927°	4,4	± 5

De goede overeenkomst tusschen de percentages NO in de tweede en derde kolom, vooral voor de laagste drie temperaturen, mag wel als bewijs gelden voor de juistheid der gevonden cijfers; echter mag hieruit niet besloten worden, dat het een proces is van zuiver thermischen aard. Bij de proeven van NERNST was het nl. uitgesloten dat

<sup>1)</sup> Bedoeld wordt:  $\frac{d \lg k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$

de elektrische energie ergens anders voor diende dan om een hooge temperatuur te verkrijgen, zoodat hier ook niet anders was te verwachten dan een goede overeenkomst met de berekende uitkomsten, daar ook deze berekening berust op de veronderstelling, dat het proces zuiver een kwestie van warmte is. De andere onderzoekers, zooals v. LEPEL, stelden hunne gasmengsels direct bloot aan de inwerking van soms zeer hoog gespannen elektrische ontladingen. Uit de tabel blijkt verder, dat het gehalte aan NO in het evenwicht toeneemt met de temperatuur, zooals wij reeds beredeneerd hebben.

Wanneer nu de temperatuur geen anderen invloed had op het verloop der stikstof-oxydatie dan de hier geschetste, dan zou van de vorming van NO bij die hooge temperaturen voor de praktijk totaal geen nut te trekken zijn. Het evenwicht, dat we door de temperatuurverhooging zoo gunstig mogelijk hadden gemaakt voor het gehalte aan NO, zou bij de daarop volgende verlaging der temperatuur, achtereenvolgens weer alle evenwichtstoestanden doorloopen, die bij telkens lagere temperaturen behooren. Dit beteekent dus, dat bij daling van temperatuur weer de zoo moeilijk verkregen verbinding hoe langer hoe meer zou ontleden, totdat zeker bij 1000° reeds weer praktisch alle NO zou verdwenen zijn. Schijnbaar is hier geen ontkomen aan; want NO kunnen we niet laten absorbeeren en het NO<sub>2</sub>, dat wel voor absorptie vatbaar is, vormt zich pas uit NO en zuurstof bij ongeveer 500° à 600°. Gelukkig heeft echter de temperatuursverandering nog eenen anderen invloed dan verandering van het gehalte aan NO in het evenwicht, nl. op de reactiesnelheid. Zooveel te hooger temperatuur, zooveel te sneller wordt het evenwicht bereikt en, wat het voornaamste is, ook het omgekeerde is waar: zooveel te lager temperatuur, zooveel te langzamer wordt de bestaande verhouding veranderd. Dit is een invloed der temperatuur op alle scheikundige werkingen zonder uitzondering. Gevolgen van die vergrootingen der reactiesnelheden door temperatuurverhooging zijn b.v. de ontploffingen. Zuurstof is bij gewone temperatuur vrij inactief, bij 300° begint ze pas merkbaar met waterstof zich te verbinden. bij flink verhoogde is ze daarentegen zeer energisch. Zwavelzuur en ammonia werken bij —65° niet merkbaar meer op elkaar in. De inversiesnelheid van rietsuiker wordt door een temperatuursverhooging van 30° ongeveer 50 maal vergroot. In 't algemeen wordt de reactiesnelheid bij verhooging van 10° twee tot drie maal grooter. 't Is dan ook alleen te danken aan die vermindering der reactiesnelheid bij verlaging van temperatuur, dat we bij gewone temperatuur NO kunnen houden, zelfs geheel zuiver kunnen houden, terwijl toch, in-

dien er nog eenige merkbare scheikundige werking was, de evenwichtstoestand zou moeten intreden en dus alle NO zou moeten verdwijnen.

NERNST heeft uit litteratuuropgaven en uit eigen waarnemingen, voor eenige temperaturen den tijd afgeleid, waarin ongeveer de helft van het NO ontstaat, dat volgens het evenwicht ontstaan kan, en de volgende tijden verkregen voor de daarbij gevoegde temperaturen.

Temp.	Tijd.
1200°	Zeer lang.
1538°	97 seconden.
1737°	3.5 »
2600°	0.018 »

Om dus praktisch NO te verkrijgen uit stikstof en zuurstof, moet de lucht zoolang verhit worden, dat het evenwicht zich kan instellen en moet daarna zeer snel worden afgekoeld, zooveel te sneller zooveel te beter. We moeten zorgen de lagere temperaturen, waarbij de reactiesnelheid zoo klein is dat het evenwicht zich niet meer naar de lagere NO percentages verschuift, te bereiken, vóórdat een belangrijke hoeveelheid zich weer heeft ontleed; het evenwicht moet »ingevroren« worden. De snelle afkoeling is dus nog meer van belang voor het verkrijgen van een zoo groot mogelijk gehalte aan NO dan hooge verhitting; want zooveel te hooger verhitting, zooveel te langer blijft het gasmengsel op temperaturen met een merkbare reactiesnelheid. NERNST b. v. bereikte die snelle afkoeling door de gassen uit den iridiumoven direct te leiden in eene zeer nauw uitgetrokken kwartsbuis. De snelheid der gassen was in den wijderen oven niet groot en het evenwicht kon zich volkomen instellen; in de zeer veel nauwere uitmondingsbuis daarentegen werd het mengsel zeer snel van de verhittingsplaats verwijderd en koelde het door het groote aanrakingsoppervlak bijna oogenblikkelijk af. Evenzoo werken volgens anderen, koude electroden beter dan warme; een staafje iridium gebracht in de afkoelingstreek vermeerderd het NO-gehalte, zelfs een staafje van platina, dat tusschen de electroden tot witgloeihitte wordt verhit, geeft een nog gunstiger resultaat. BRODE bracht tusschen de electroden een kwartsbuis, waardoor water stroomde en het gelukte hem 8 pCt. te verkrijgen, wat volgens de tabel van NERNST overeenkomt met een bevrozen van het evenwicht bij 3700°. MUTHMAN en HOFER, VON LEPPEL e. a. hebben meer dan

eens aangetoond, dat het voordelig is de lucht zoo kort mogelijk met de electriche boogvlam in aanraking te laten. De laatste werkte daarom met meerdere roteerende electroden, terwijl de lucht er tusschen door stroomde. Nadert een positieve electrode een negatieve, dan ontstaat een vlam, die echter snel weer verdwijnt. Voordat de volgende vlam weër op dezelfde plaats ontstaat is het gasmengsel van die plaats verdwenen en afgekoeld. Het gehalte aan NO stijgt bij sneller draaiën der electroden echter tot een maximum. Worden, als dit maximum bereikt is, de electroden nog sneller gewenteld, dan vermindert het gehalte aan NO weer. De reden hiervoor is blijkbaar deze. Door sneller draaiën ontstaan de lichtbogen met korter tusschenpozingen; dus zooveel te meer lucht wordt verhit en zooveel te meer stikstof en zuurstof in NO omgezet. Volgen echter de lichtbogen zóó snel op elkaar, dat de pas verhitte lucht zich nog niet ver genoeg verwijderd heeft, dan wordt het pas ontstane evenwicht nog eens nagewarmd en het evenwicht verschuift zich een weinig naar ongunstiger verhoudingen. Wervelbewegingen der lucht, veroorzaakt door de draaiende electrode, werkten ongunstig, zooals na het bovenstaande gemakkelijk is in te zien; een regelmatige opstijging der verhitte lucht was het voordeligst.

Al deze feiten, die nog met verscheidene vermeerderd kunnen worden, pleiten voor de opvatting, dat de vorming van NO uit stikstof en zuurstof een thermisch proces is. Hoe hooger temperatuur hoe meer NO; des te sneller de afkoeling, des te gunstiger resultaten. Alle tegenstrijdigheden zijn niet te verklaren; de elkaâr tegensprekende waarnemingen werden ook op zeer uiteenlopende wijzen verkregen. De een werkt met booglicht, de ander met vonk-ontladingen van een inductieklos, een derde vermijdt direct contact van de electriche ontladingen met het gasmengsel; nu eens wordt zorgvuldig gedroogde lucht, dan weer vochtige lucht gebruikt, bij sommige onderzoekers zijn de gassen in rust, bij anderen in beweging, terwijl ook de polen zich bewegen of vaststaan; er werd gewerkt met spanningen van 65 tot 5000 volt, enz. enz. De uiteenlopende resultaten, verkregen door sommige onderzoekers, zijn dan ook niet met elkander te vergelijken, wegens gebrek aan eenheid van de wijzen, waarop ze verkregen werden. De groote trekken van het proces zijn echter volkomen opgehelderd.

*(Slot volgt).*