

die Ansichten pro und contra scharf gegenüber. Wohl wollte der Engländer Tilden durch Einwirkung von Salzsäure aus diesem Isopren schon in den 80er Jahren künstlichen Kautschuk erhalten haben. Es gelang aber weder Tilden, noch seinen Assistenten trotz jahrelanger Bemühungen den Versuch mit Erfolg zu wiederholen. Zahlreiche andere Forscher, darunter auch unsere Chemiker, waren ebenfalls nicht in der Lage, Tildens Befund zu bestätigen. Später fand Tilden, daß Isopren, welches er sich mehrere Jahre vorher hergestellt hatte, sich beim Stehen im Schranke teilweise polymerisiert und in eine kautschukartige Masse umgewandelt hatte, von der aber erst kürzlich⁸⁾ nachgewiesen ist, daß sie wirklich Kautschuk ist. Auf diese Weise ist Tilden tatsächlich als der erste Entdecker von synthetischem Kautschuk anzusehen. Doch diese Methode ließ sich der langen Zeit wegen, die sie braucht, noch nicht wiederholen und ist daher auch nicht als eine technische zu betrachten. Deshalb muß Fritz Hofmann von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bzw. Leverkusen bei Köln a. Rh. als der wahre Erfinder des synthetischen Kautschuks angesprochen werden, weil es ihm im August 1909 durch ein einfaches Verfahren gelang, nämlich durch Anwendung von Wärme, die Isoprenmoleküle zu dem großen Kautschukkomplex zusammenzuschmieden. Etwas später fand Harries unabhängig davon eine andere Methode, die ebenfalls zum Ziel führte. Jeder ist in der Lage, diesen außerordentlich einfachen Versuch nachzuprüfen und wird und muß die Angaben Hofmanns bestätigen, vorausgesetzt, daß er reines Isopren verwendet.

Der dort in größerer Menge ausgestellte synthetische Kautschuk ist von den bedeutendsten Fachleuten auf seine praktische Verwendbarkeit, von Carl Harries in Kiel, der in jahrelanger mühevoller Arbeit den Boden vorbereitete, auf seine wissenschaftliche Zusammensetzung geprüft und als wirklicher Kautschuk erkannt worden.

Isopren gehört zur Familie der Butadiene. Es war möglich, daß dieses Betamethylbutadien keine besondere und isolierte Stellung unter seinesgleichen einnehmen würde. Es konnten deshalb auch die anderen Glieder dieser interessanten Gruppe beim Erwärmen analoge und homologe Kautschuke geben. Diese bei der künstlichen Herstellung von Naturprodukten immer auftretende Variationsmöglichkeit ist durchaus geglückt, und mehrere Repräsentanten der neuen Körperklasse mit anderen Eigenschaften sind dem technischen Studium zugänglich gemacht worden. Exakte Beweise erbrachte auch hier zuerst Elberfeld.

Wenn Sie das jetzt alles so hören und die schönen Präparate vor sich sehen, so scheint das recht einfach, durchsichtig und klar. Aber dieser Schein trügt. Die Schwierigkeiten, die bisher überwunden werden mußten, waren groß, diejenigen, die noch zu überwinden sind, um ein Produkt zu machen, daß dem Parakautschuk in Qualität ebenbürtig ist, und das den Konkurrenzkampf mit dem billigen, kaum 2 M kostenden Plantagenkautschuk aufnehmen kann, sind noch größer. Solche Mühe schreckt den Chemiker und Techniker nicht, im Gegenteil, sie reizt ihn mächtig zu neuen Taten. Der Stein ist im Rollen, und wir werden schon dafür sorgen, daß er sein Ziel erreicht. Und was verstehen wir unter diesem Ziel? Wir hoffen, daß das synthetische Material recht bald neben dem natürlichen Pflanzengummi eine ebenbürtige Rolle auf dem Weltmarkte spielen wird. Riesenhaft ist der Konsum an Kautschukwaren. Für drei Milliarden Mark werden jährlich davon umgesetzt, und in ihnen befindet sich, zum heutigen Preise von 12 M gerechnet, für eine Milliarde Mark Rohgummi. Wie schrumpfen gegen dieses titanische Problem die anderen Aufgaben zusammen, die sonst dem Chemiker gestellt sind. Freilich, Phantasten wird der Lorbeer nicht zufallen, sondern nur Männern, die nüchtern und kühl ihre Schritte wägen. Solcher Ackersleute Saat reift langsam, und wenn in der Presse erwähnt wird, daß dieses alles ein Kinderspiel ist, und daß das Problem gelöst sei, so muß ich es Ihnen überlassen, ob Sie das glauben wollen oder nicht, wie so vieles, was die Druckerschwärze geduldig auf Zeitungspapier

bringt. Ich stehe mitten in dieser Bewegung; schon seit langer Zeit fahren wir auf Reifen aus synthetischem Kautschuk. Trotzdem, wenn Sie mich fragen, wann werden mit dem synthetischen Produkt die so oft prophezeiten Millionen geerntet werden, so muß ich Ihnen antworten, ich weiß es nicht, sobald wohl auch nicht, obgleich sicherlich synthetischer Kautschuk bald schon im Handel erscheinen wird. Aber ich hoffe, es zu erleben, daß auch hier die Kunst den Sieg über die Natur davonträgt.

Wir sind am Ende unserer Fahrt. Nicht nur über die Gefilde Deutschlands, sondern auch aller andern Länder, in denen chemische Industrie betrieben wird, sind wir hinweggefahren und haben Einblick genommen in das unermüdliche Vorwärtstreben, das ruhelose Forschen nach Neuem, das nimmer ermüdende Ringen nach technischer Erkenntnis, wie es sich in den Laboratorien und Werkstätten dieser großen und immer größer werdenden chemischen Industrie abspielt. Unser Luftschiff führen wir jetzt dem Hafen zu, von dem aus wir unseren Aufflug genommen, und landen da, wo aus aller Herren Länder die Fachgenossen zusammengeströmt sind, um die Fortschritte, die jeder erzielt hat, den Kollegen vorzuführen, und die Probleme, welche abgeschlossen sind, und die neuen, welche uns zu lösen bevorstehen, in öffentlicher und privater Unterhaltung zu besprechen.

Die internationalen Kongresse für angewandte Chemie, sie dienen in erster Linie diesen Zwecken und Zielen und tragen damit direkt und indirekt zur Förderung unserer Industrie bei. Sie dienen aber auch dem Nebenzweck, daß sie die großen Taten, welche auf unseren Gebieten erzielt worden sind, in weite Kreise tragen. Dadurch machen sie die Bedeutung unserer Wissenschaft und der darauf fußenden Technik jedem klar, der in seiner Stellung, in der Gesellschaft und im Staate Einfluß hat, damit so unser Gebiet gleiche Förderung erfährt, wie andere, damit mehr und mehr bekannt wird, wie wichtig auch die chemische Industrie und damit die Träger derselben, die Chemiker, in volkswirtschaftlicher und hygienischer Beziehung sind.

Daß strahlendes Licht dieser Erkenntnis auch vom VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie ausgehen wird, dafür bürgt die Art und Weise, wie unsere Freunde, die amerikanischen Chemiker, diesen Kongreß vorbereitet haben, und vor allem die gastliche Aufnahme, die uns hier nicht nur von den Kollegen, sondern von der ganzen Bevölkerung bereitet worden ist, und die uns noch bei unseren Rundreisen durch die blühende und in vieler Beziehung vorbildliche Industrie Amerikas bevorsteht. Auch für die chemische Wissenschaft und Industrie gilt das Schillersche Wort: Nur dem Ernst, den keine Mühe bleicht, rauscht der Wahrheit tief versteckter Born. [A. 215.]

Leverkusen bei Köln a. Rhein, Dezember 1912.

Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks.

Von A. BERNTHSEN.

Vortrag, gehalten in einer gemeinsamen Sitzung des VIII. Internationalen Kongresses zu New York am 11./9. 1912.

(Eingeg. 25./9. 1912.)

Sie wissen alle, daß von den chemischen Elementen, welche in großen Mengen auf unserem Planeten vorkommen, der Stickstoff dasjenige ist, welches im allgemeinen durch seine vollständige Indifferenz gegen Angriffe chemischer Natur charakterisiert ist. So sagt schon Berzelius vom Stickgas, daß es schwer „zu erkennen ist, weil es sich durch keine recht ausgezeichneten Merkmale von anderen Gasen unterscheiden läßt, sondern nur durch die ihm fehlenden Eigenschaften erkannt werden kann.“ Daher sehen wir denn auch in Wissenschaft und Technik den Stickstoff vielfach dort angewandt, wo es sich darum handelt, Körper gegen chemische Angriffe des Sauerstoffs zu schützen oder den Eintritt oxydativer Reaktionen zu

⁸⁾ Pickles, J. Chem. Soc. 1910, S. 1086.

verhindern. Das Vakuum der Thermometerröhren wird, wie Ihnen bekannt, bei Instrumenten, welche für hohe Temperaturen bestimmt sind, mit Stickstoff gefüllt. Die Aufbewahrung leichtbrennbarer Flüssigkeiten, wie Benzol, Benzin, geschieht durch Übersichten mit Stickstoff, ihre Beförderung unter Verwendung komprimierten Stickstoffes. Durch die Indifferenz dieses Elementes ergibt sich der eigenartige Zustand, daß wir, obschon wir auf Verbindungen desselben für unsere Lebensbedürfnisse unmittelbar angewiesen sind, und trotzdem wir in einem unermeßlichen Meere von Stickstoff leben; doch bis vor kurzem nicht imstande gewesen sind, aus diesem gewaltigen Stickstoffvorrat jene Verbindungen zu gewinnen. Somit mußten wir für unseren Bedarf an Salpeter für Schießpulver, an Salpetersäure für Schießbaumwolle, für Nitrierungen und ihre sonstigen unzähligen Verwendungen, an Ammoniak für z. B. Kältemaschinen usw. die bereits fertig gebildeten Stickstoffverbindungen in Anspruch nehmen, welche wir in letzter Linie dem Lebensprozeß der Pflanzen früherer Zeiten verdanken, nämlich einerseits den Salpetervorrat der Welt, speziell von Chile, und andererseits das als Nebenprodukt bei der Vergasung und Verkokung der Kohle in nur wenigen Prozents abfallende Ammoniakwasser. Erst recht aber waren wir auf diese beiden Quellen gebundenen Stickstoffes angewiesen für die Bedürfnisse der Landwirtschaft, welche alle anderen Verwendungsarten weit überragen.

Während nun aber der Bedarf an stickstoffhaltigen Düngemitteln, um der Bevölkerung der Welt genügende Ernten zu garantieren, in ständiger Steigerung begriffen ist, hat man mit aller Wahrscheinlichkeit mit einer relativ rasch fortschreitenden Erschöpfung der natürlichen Vorräte an Chilisalpeter zu rechnen. Andererseits kann auf einen Ausgleich durch rasche Steigerung der Produktion von Ammoniak bzw. schwefelsaurem Ammoniak nicht gerechnet werden, da sie vom Betriebe der Gasfabriken und Kokereien (allenfalls auch der Verarbeitung von Torf) abhängig, als Selbstzweck auf diesem Wege aber unmöglich ist. Das Problem, den elementaren Stickstoff, diesen spröden Gesellen, dennoch zu bezwingen, ihn in den Dienst unserer Kultur zu stellen, wirft sich daher immer gebieterischer auf und hat seit einiger Zeit eine sehr aktuelle Bedeutung gewonnen.

Demgemäß habe ich schon vor drei Jahren auf dem VII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London die Ehre gehabt, über die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffes und einen neuen Weg zur Darstellung von Salpeter aus Luft zu berichten.

Es könnte scheinen, als ob das mit Naturschätzen so reich gesegnete Land Amerika vielleicht mit verhältnismäßig größerem Gleichmüte die Entwicklung der Dinge abwarten könnte, als viele europäische Kulturländer. Denn während der Boden der letzteren durch eine jahrhundertelange intensive landwirtschaftliche Bearbeitung auf das Äußerste in Anspruch genommen worden ist, hat die unvergleichliche Entwicklung der Vereinigten Staaten wesentlich mit darin ihre Ursache gehabt, daß die Landwirtschaft allerorts, wo sie sich entfaltet, einen jungfräulichen Boden in Besitz nehmen konnte, der kaum einer besonderen Wartung bedurfte und mühelos goldene Ernten zeitigte. Es mag noch Landstriche geben solcher Art, wie sie der englische Dichter Browning besingt:

„Nature frames

Some happy lands, that have luxurious names,
For loose fertility; a foot-fall there
Suffices to upturn to the warm air
Half-germinating spices; mere decay
Produces richer life; and day by day
New pollen on the lily petal grows,
And still more labyrinthine buds the rose.“

Aber allmählich tritt auch hier ein Wandel ein. Der Boden der östlichen Staaten bedarf, sofern er weiter volle Resultate zeitigen soll, vielfach bereits einer Zufuhr von Düngemitteln, vor allem von stickstoffhaltigen, da ein Mangel an solchen von der Pflanze am raschesten empfunden wird. Für die Baumwollkulturen des Südens würde die gleiche

Zufuhr vielfach von großem Vorteil sein. Und endlich wird im Laufe der Jahre das gleiche Bedürfnis auch im Westen stets lebhafter sich einstellen, da auch dort die Urbarmachung noch unkultivierten Bodens kaum mehr in Frage kommt: die Natur wird auch in Ihrem Lande dem Menschen nur dann sich dauernd günstig erweisen, wenn er ihren ehernen Gesetzen sich verständnisvoll anzupassen versteht, entsprechend dem Dichterwort:

„Nur der verdient sich Freiheit wie das Leben,
Der täglich sie erobern muß.“

Ich hoffe daher, auf Ihr Interesse rechnen zu dürfen, wenn ich Sie auch heute mit der „Stickstofffrage“ etwas näher unterhalte und Sie mit den inzwischen gemachten Fortschritten bekannt mache.

Die drei Methoden, welche sich zur Bindung des Stickstoffes darbieten, sind erstens die direkte Oxydation des Luftstickstoffes unter Bildung von Salpetersäure, Nitraten usw., zweitens die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak, und drittens die Bindung von Stickstoff an Metalle oder Metalloide unter eventueller weiterer Umsetzung der entstandenen Produkte (Nitride usw.) unter Erzeugung von Ammoniak. Von diesen drei Wegen habe ich vor drei Jahren hauptsächlich den ersten besprochen. Es konnte mitgeteilt werden, daß sich in den Verfahren von Prof. Birkeland in Christiania einerseits und Dr. Schönherr von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen andererseits zwei bedeutsame Wege erschlossen hatten, um mittels von Wasserkraft gelieferter Elektrizität den atmosphärischen Stickstoff zu oxydieren. Es wurde ferner berichtet, daß sich eine norwegisch-französische Gruppe, die Norsk Hydro-elektrisk Kvaestofaktieselskab, und die deutsche Gruppe der Badischen Anilin- und Sodafabrik im Verein mit den Farbenfabriken Elberfeld und der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin zu gleichen Teilen vereinigt hatten zur Gründung zweier großer norwegischer Gesellschaften mit einem Aktienkapital von zusammen 34 Mill. Kronen. Diese Unternehmungen und andere mit ihnen in Zusammenhang stehende sind inzwischen mit großer Energie entwickelt worden, und die große Fabrik in Saaheim, welche etwa 120 000 Pferdekkräfte des Rjukan in Oxyde des Stickstoffes umsetzt, ist zurzeit in vollem Betriebe. Die Oberleitung dieser Werke ist inzwischen zufolge Vereinbarung mit der deutschen Gruppe auf die norwegisch-französische Gruppe übergegangen.

Auch die Verfahren zur Bindung des Stickstoffes an Metalle usw. unter Erzeugung von Metallnitriden, -cyanamiden u. dgl. und von Ammoniak daraus haben Fortschritte zu verzeichnen.

Einerseits wird z. B. durch Vereinigung von Stickstoff mit Calciumcarbid in verschiedenen Fabriken Kalkstickstoff erzeugt, und dieser wird teils direkt als Dünger verwendet, teils beginnt man, daraus durch Behandlung mit Wasserdampf Ammoniak darzustellen.

Andererseits sind insbesondere die aus Aluminium bzw. aus Silicium und Stickstoff bestehenden Nitride Gegenstand eingehender Studien gewesen. Das Verfahren von O. Serpek zur Darstellung von Aluminiumnitrid ist von der Société Générale des Nitrures in Paris technisch entwickelt worden, um einerseits reine Tonerde für die Aluminiumdarstellung und andererseits Ammoniak herzustellen. Ferner gelangte die Badische Anilin- und Sodafabrik im Verfolg ihrer in meinem früheren Vortrag erwähnten Arbeiten über Cyanbarium aus Baryt, Stickstoff und Kohle, dann über Stickstofftitanverbindungen zum Studium der Gewinnung von Siliciumnitrid aus Kieselsäure, Stickstoff und Kohle und daran anschließend von Silicium-Aluminium-Mischnitriden und von Aluminiumnitrid selbst. Auch auf diesem Gebiete ist ein Übereinkommen zwischen den beteiligten Firmen getroffen worden, nach welchem die Badische Anilin- und Sodafabrik ihre Patente auf die Société Générale des Nitrures übertragen und sich gewisse Rechte gewahrt hat, nach ihren und den Patenten dieser letzteren Gesellschaft die genannten Nitride darzustellen. Es ist zu erwarten, daß auch dieser Industriezweig eine erfreuliche Entwicklung zeigen wird.

Ich enthalte mich einer näheren Besprechung all dieser Methoden, Stickstoff zu binden, und verweise auf die darüber von den Erfindern selbst gemachten Mitteilungen, insbesondere auf den Vortrag, welchen Herr Generaldirektor Dr. Eyde vor einigen Tagen diesem Kongreß gehalten, und in welchem er eine eingehende Schilderung von der Entwicklung der erwähnten norwegischen Unternehmungen gegeben hat.

Dagegen möchte ich Ihnen heute aus unmittelbarer Erfahrung Mitteilungen über die Entwicklung des Problems zur technischen synthetischen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen machen. Dieses noch vor wenigen Jahren so gänzlich aussichtslos erscheinende Problem ist neuerdings Gegenstand sehr eingehender Bearbeitung seitens des Herrn Prof. Haber und der Badischen Anilin- und Sodafabrik gewesen und hat bereits zur Entnahme sehr zahlreicher Patente geführt. Wir haben indessen der Öffentlichkeit hierüber nicht früher berichten wollen, als bis wir auch in der Lage waren, über seine technische Lösung Endgültiges darzulegen.

Dieser Zeitpunkt ist jetzt gekommen. Ich bin in der erfreulichen Lage, Ihnen mitteilen zu können, daß die Aufgabe, Ammoniak aus seinen Elementen zu gewinnen, technisch heute ihre volle Lösung erfahren hat, und daß die Mauern unserer ersten Fabrik für synthetischen Ammoniak sich in Oppau bei Ludwigshafen a. Rh. bereits aus dem Boden erheben.

Gestatten Sie mir daher, Ihnen die Grundzüge dieser neuesten Errungenschaft der chemischen Technik etwas näher zu entwickeln.

Die Affinität des Stickstoffes zum Wasserstoff ist bekanntlich so gering, daß diese beiden Elemente sich weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur merklich miteinander vereinigen. Wohl werden durch den elektrischen Funken oder stille Entladungen aus Stickstoff und Wasserstoff sehr geringe Mengen von Ammoniak gebildet. Auch durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und in bestimmter Weise hergestelltem Stickstoff über Platinschwamm glaubte Johnson (1881) Ammoniak erhalten zu haben, und zwar in der Menge von 0,0059 g NH_3 pro Stunde. Der Stickstoff war aus Ammoniumnitrit gewonnen und zur Reinigung von Stickoxyd durch Ferrosulfatlösung geleitet worden. Auf andere Art dargestellter Stickstoff gab gar kein Ammoniak, weshalb Johnson zwei Modifikationen von Stickstoff annahm. Wright (1881) wies dann aber nach, daß hierbei das Ferrosulfat nicht alles Stickoxyd absorbiert hatte, und daß das Ammoniak seine Entstehung der Einwirkung von Wasserstoff auf Stickoxyd in Gegenwart von Platin verdankte. Mit reinem Stickstoff erhielt er gleichfalls kein Ammoniak. Ebenso kam Baker (1883) zu dem Resultat, daß Johnsons Angaben über Ammoniakbildung aus seinen Elementen auf einem Irrtum beruhen. Baker bemerkte in keinem Falle ein Anzeichen gebildeten Ammoniaks und kam zu dem Schluß, daß Wasserstoff sich mit Stickstoff unter dem Einflusse von erhitztem Platinschwamm nicht vereinigt.

Andererseits bestimmten Ramsay und Young (1884) die Zersetzung des Ammoniaks durch Hitze bei verschiedenen Temperaturen. Bei diesen Versuchen wurde u. a. eine Mischung von trockenem Stickstoff und Wasserstoff durch ein rotglühendes, mit Eisenfeile gefülltes Glasrohr oder durch ein Eisenrohr geleitet. Die Gegenwart von Ammoniak konnte wiederum nicht nachgewiesen werden. Bei Verwendung feuchter Gase beobachteten sie Spuren von Ammoniak, deren Bildung sie auf die Zersetzung des Wassers und Entstehung naszierenden Wasserstoffes zurückführten.

Noch einmal beschäftigte sich Perman 20 Jahre später mit der Frage der Ammoniakbildung aus den Elementen. Beim langsamen Durchleiten von Stickstoff und Wasserstoff (im Volumverhältnis 1 : 3) durch ein zur Rotglut erhitztes Glasrohr erhielt er kein Ammoniak; ebenso wenig, wenn das Rohr mit Porzellan gefüllt war. Wenn aber das Gemisch in feuchtem Zustande über rotglühendes Eisen oder manche andere Metalle oder über Asbest, Bimsstein,

Pfeifenton¹⁾ geleitet wurde, wurden nach Permans Angabe Spuren von Ammoniak gebildet.

In eine neue Phase traten die diesbezüglichen Untersuchungen, als Haber, bewaffnet mit dem Rüstzeug der modernen physikalisch-chemischen Methoden, 1904 zusammen mit van Oordt an das Problem der Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes herantrat²⁾. Jene Forscher zeigten, daß bei einer Temperatur von ziemlich genau 1000° der Zerfall des Ammoniaks in seine Elemente ein zwar nahezu, aber nicht ganz quantitativer ist (von 1000 Mol. Ammoniak waren bei 1020° 999,76 Mol. zerfallen), und daß demgemäß umgekehrt unter den gleichen Bedingungen sehr geringe Mengen Ammoniak aus seinen Elementen entstehen. Als Kontaktmetall verwendeten die Autoren Eisen, aus Eisenoxalat durch Glühen im Wasserstoffstrom dargestellt und auf gereinigtem Asbest ausgebreitet, ferner bei einigen Versuchen Nickel, aus Nickelnitrat auf reiner Kieselsäure niedergeschlagen. Aus einem 100 Teilen Ammoniak entsprechenden Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff erhielten sie bei der genannten Temperatur etwa 0,02 Teile Ammoniak, eine Zahl, welche sich bei späteren genaueren Untersuchungen (s. u.) noch als zu hoch erwiesen hat. In einer weiteren Veröffentlichung (1905)³⁾ werden diese Resultate bestätigt und dahin zusammengefaßt, daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren von Ammoniak zu erzeugen vermag. Die Arbeiten waren bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt, „aus praktischen Gründen“, und es wurde darauf hingewiesen, daß auch bei stark erhöhtem Druck die Lage des Gleichgewichtes stets eine sehr ungünstige bleibe. Als Katalysator wurde auch noch das Mangan in Betracht gezogen, dessen Wirksamkeit indessen — gleich der des Nickels — noch weniger befriedigte als diejenige des Eisens.

Während Haber diese Arbeiten zusammen mit Le Rossignol⁴⁾ weiter verfolgte, machte im Jahre 1907 Nernst⁵⁾ auf der Hamburger Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft Mitteilungen über gleichgerichtete Untersuchungen. Dieselben waren dadurch veranlaßt worden, daß die Haberschen Zahlen eine auffallende Abweichung von den Gleichgewichtszahlen zeigten, welche sich gemäß dem berühmten, von Nernst aufgestellten „Wärmethorem“ berechneten. Behufs leichterer Bestimmung der sonst allzu unbedeutenden Ammoniakmengen arbeitete Nernst unter erhöhtem Druck (meist gegen 50 Atm. bis zu 75 Atm.), da ja die Ammoniakkonzentration im Gleichgewicht mit dem Druck nach bekannten Gesetzen steigt. Ausführlicher wurde diese mit Jost ausgeführte Arbeit dann im folgenden Jahre von letzterem⁶⁾ veröffentlicht. Er verwendete als Katalysatoren außer Platinfolie oder Eisen (aus Eisenoxyd im Wasserstoffstrom) auch Mangan (aus elektrolytisch hergestelltem Amalgam durch Abtreiben des Quecksilbers im Ammoniakstrom erhalten). Die hierbei für das Gleichgewicht beobachteten Zahlen waren noch kleiner als die von Haber angegebenen, was Nernst als sehr bedauerlich bezeichnete, da man sonst wirklich daran hätte denken können, Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff synthetisch herzustellen. Eine weitere Publikation erfolgte 1908 von Haber und Le Rossignol⁷⁾, welche nunmehr ihre Messungen auch unter Verwendung von Druck (30 Atm.) bei der Katalyse anstellten. Allerdings wurden dadurch die Differenzen gegenüber den Versuchen von Nernst wegen der Lage des Gleichgewichtes, also der Höhe des bei einer bestimmten Temperatur im Maximum erreichbaren Prozentgehaltes an Ammoniak, nicht völlig beseitigt. Jedenfalls aber zeigten die Zahlen beider Forscher übereinstimmend, daß jener Prozentgehalt ein äußerst geringer ist: bei 1000° beträgt der Ammoniak-

1) Die Wirkung der letzteren Körper wird auf die Anwesenheit von Eisen darin zurückgeführt. Nebenbei bemerkt, beruht die behauptete Wirkung von Asbest, Pfeifenton und Bimsstein auf einem Irrtum.

2) Z. anorg. Chem. 43, 111.

3) Ibid. 44, 341.

4) Ber. 40, 2144 (1907).

5) Z. f. Elektrochem. 13, 521 (1907).

6) Z. anorg. Chem. 57, 414.

7) Z. f. Elektrochem. 14, 181 (1908).

gehalten in Volumprozent, auf Atmosphärendruck berechnet, 0,00481 (Haber) bzw. 0,0032% (Jost), bei 700° sind die entsprechenden Zahlen 0,0221 bzw. 0,0174%⁸⁾. Bei diesen Temperaturen ist also das Ammoniakgleichgewicht ein äußerst ungünstiges, während bei niedrigeren Temperaturen die katalytische Wirkung der betreffenden Metalle zu gering war, um hierbei arbeiten zu können.

Faßt man alle diese Untersuchungen über die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zusammen, so kann man wohl sagen, daß danach das Problem mehr als je lediglich als ein schöner Traum erscheinen mußte, dessen Verwirklichung außer dem Bereich der Möglichkeit zu liegen schien, so daß für den Fachmann alle Veranlassung vorlag, diesem anscheinend so unfruchtbaren Gebiete den Rücken zu kehren.

Haber hatte indes die innere Überzeugung, daß eine technische Ammoniaksynthese aus den Elementen dennoch möglich sein werde, und setzte sich daraufhin mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik zwecks Förderung der Arbeiten in Verbindung. Er wies dann noch 1908 darauf hin⁹⁾, daß trotz des ungünstigen Gleichgewichtes und der geringen katalytischen Fähigkeit der benutzten Kontaktmetalle dennoch eine technische Darstellung des Ammoniaks aus seinen Elementen durchführbar wird, wenn man das Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff unter dauerndem Druck kontinuierlich abwechselnd der katalytischen Ammoniakbildung bei höherer Temperatur und der Ammoniakentziehung durch Absorption oder Kondensation bei niedriger Temperatur unterwirft und dafür sorgt, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird. Es wird, mit anderen Worten, das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff unter dauerndem Druck einer Zirkulation unterworfen, bei welcher das Bildungsgefäß für das Ammoniak, ein Abscheidungsgefäß für dasselbe und eine Umlaufpumpe zu einem geschlossenen Kreise vereinigt sind. Zweckmäßig wird dabei naturgemäß zugleich für einen Ersatz des zu Ammoniak verbundenen und als solches entfernten Anteiles des Gases durch neue Stickstoff-Wasserstoffmischung gesorgt.

Es zeigte sich dann weiter, daß, wenn man in dem oben besprochenen kontinuierlichen Verfahren Habers unter Bedingungen arbeitete, unter denen relativ hohe Ammoniakkonzentrationen erhalten werden, die durch die Wärmeregeneration bedingten Vorteile nicht mehr entscheidend ins Gewicht fallen, sondern daß es in diesem Falle genügt, kontinuierlich unter Druck zu arbeiten, ohne gleichzeitig eine Wärmeregeneration vorzunehmen¹⁰⁾. Und schließlich ergab sich dann¹¹⁾, daß auch das kontinuierliche Arbeiten unter Druck (also das kontinuierliche Zirkulieren der Gase unter Druck) keine notwendige Vorbedingung für eine technische Ammoniakkatalyse bildet, wenn man die Reaktion bei sehr hohen Drucken, z. B. bei etwa 100 Atm., zweckmäßig aber bei 150–250 Atm. und noch höher ausführt. Man begibt sich hierbei in ein Druckgebiet, welches bei der Ammoniakkatalyse noch niemals benutzt und auch in der Technik etwas durchaus Neues war, indem bisher niemand auch nur daran gedacht hatte, eine katalytische Reaktion mit strömenden Gasen bei den hohen in Betracht kommenden Temperaturen unter derartig enormem Druck technisch auszuführen.

Bei 200 Atm. Druck, einer Temperatur von 650–700° unter Verwendung von aus reinstem Eisenoxyd dargestelltem Eisen als Katalysator, das einen Raum von 20 ccm einnimmt, und bei einer Gasgeschwindigkeit von 250 Litern (gemessen bei gewöhnlichem Druck) erhält man in der Stunde leicht z. B. 5 g, oder pro Liter Kontaktraum 250 g Ammoniak.

Hierbei kommt noch folgendes in Betracht. Die früher veröffentlichten Arbeiten hatten ausschließlich die Bestimmung des Ammoniakgleichgewichts zum Gegenstand. Dieses wird aber theoretisch am richtigsten in einer ruhenden Gas-

masse ermittelt, so daß man im Falle der Verwendung strömender Gase die Strömungsgeschwindigkeit derselben naturgemäß gering zu wählen hat, um die Gleichgewichtslage sicher zu erreichen. Darüber, wie schnell die Gaskonzentrationen heruntergehen werden, wenn man die Strömungsgeschwindigkeiten erhöht, und ob erstere noch eine technisch in Betracht kommende Höhe besitzen, wenn man solche Strömungsgeschwindigkeiten verwendet, wie sie für ein technisches Arbeiten Voraussetzung sind, lagen keinerlei Anhaltspunkte vor. Es kommt daher Haber auch das Verdienst zu, gezeigt zu haben, daß man mit solchen höheren Strömungsgeschwindigkeiten erfolgreich arbeiten kann.

Eine schematische Darstellung einer von Haber verwendeten Apparatur wird durch die hier aufgehängte Skizze¹²⁾ gegeben. Der Katalysator befindet sich in einem Metallrohr, welches vorn in einen Wärmeregenerator ausläuft. Das Gasgemisch tritt am hinteren Ende in das Metallrohr, passiert den Katalysator und strömt durch den Wärmeregenerator zu einer Zirkulationspumpe. Von dieser zurückkehrend, wird es im Gegenstrom außen um die Regenerationsröhren und das den Katalysator enthaltende Rohr geführt und tritt dann am offenen vorderen Ende in dieses ein, um dann wieder den beschriebenen Weg anzutreten. Der Apparat kann gegen Wärmeverluste nach außen durch Einpackung in Isoliermaterial geschützt und in eine kommunizierende druckfeste Hülle eingeschlossen werden. Der ganze Kreislauf erfolgt unter hohem Druck. Der Katalysator wird durch elektrische Innenheizung oder gegebenenfalls durch äußere Wärmezufuhr auf der geeigneten Temperatur gehalten. Zwischen Wärmeregenerator und Zirkulationspumpe passieren die Gase entweder einen Absorptions- oder einen Kondensationsapparat für Ammoniak. Durch ein Zweigrohr wird für Ersatz des zu Ammoniak verbundenen Stickstoffes und Wasserstoffes gesorgt.

Einen besonderen Fortschritt erzielte Haber schließlich durch die Auffindung von Katalysatoren, welche die Eigenschaft haben, schon bei weit niedrigeren Temperaturen als den bisher erforderlichen eine genügend schnelle Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak herbeizuführen. Es wurde dies von Haber in besonders hohem Maße für das Osmium konstatiert; dieses Metall entfaltet schon in der Nähe von 550° und darunter eine derart günstige Wirkung, daß bei einem Druck von 175 Atm. leicht Gaskonzentrationen von 8 Vol-% Ammoniak erhalten wurden. Es mußte dies um so mehr überraschen, als beispielsweise das dem Osmium nahe verwandte Platin eine nur sehr geringe katalytische Wirkung entfaltet. Für eine umfangreichere Verwendung konnte allerdings das Osmium, abgesehen von seinem hohen Preise und seinen angenehmen Eigenschaften, nur bedingungsweise in Betracht kommen, weil der Weltvorrat nach Haber nicht wesentlich über 100 kg beträgt und die jährlichen Anfälle sich auf geringe Mengen beschränken.

Haber fand aber alsbald im Uran einen weiteren sehr guten Katalysator. Es kann in Form von Metall, Legierung, Nitrid oder Carbid verwendet werden. In der (kohlenstoff- bzw. carbidhaltigen) Form z. B., wie es im elektrischen Lichtbogen aus Uranoxyd und Kohle erzeugt wird, zerfällt es im Hochdruckgasgemenge zu einem sehr feinen, stickstoffhaltigen Pulver, das schon unter 500° eine ausgezeichnete katalytische Wirkung aufweist. Allerdings ist für die Verwendung des Urans die Abwesenheit von Wasser oder Verunreinigungen der Gasmasse, welche Wasser bilden, Bedingung. — Welche Bedeutung die Temperatur, bei welcher ein Katalysator wirksam ist, für die Gleichgewichtsausbeute an Ammoniak hat, zeigen die folgenden Zahlen:

Gleichgewichte bei stöchiometrischem Gasgemisch.

t	bei 1 Atm.	bei 100 Atm. Druck
800°	0,011%	ca. 1,1%
700°	0,021%	„ 2,1%
600°	0,048%	„ 4,5%
500°	0,13%	„ 10,8%
400°	0,48%	

⁸⁾ Jost, Z. anorg. Chem. 57, 429; Haber, Z. f. Elektrochem. 14, 193.

⁹⁾ D. R. P. 235 421 vom 13./10. 1908.

¹⁰⁾ Franz. Patent 406 943.

¹¹⁾ D. R. P. 238 450 vom 14./9. 1909.

¹²⁾ Siehe die Skizzen in Habers Publ. Z. f. Elektrochem. 1910, 244–245; ferner im Engl. Patent 17 951/1909.

Über diese seine Arbeiten hat Haber im Jahre 1910¹³⁾ den Fachgenossen kurz berichtet. Zu meinem Bedauern hat Herr Prof. Haber der Einladung der Kongreßleitung, hier über seine Arbeiten persönlich zu berichten, wegen anderweitiger beruflicher Inanspruchnahme nicht entsprechen können. Ich komme gern seinem Wunsche nach, der Kongreßleitung beim heutigen Anlaß für die ehrende Einladung seinen Dank und dieser hochansehnlichen Versammlung wegen seiner Verhinderung sein Bedauern auszusprechen.

Ich wende mich nun zu den Arbeiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik über die technische Nutzbarmachung des Verfahrens. Mit diesen Arbeiten, welche selbstverständlich alsbald nach den ersten Mitteilungen Habers noch im Jahre 1908 aufgenommen wurden, betraute die Direktion Herrn Dr. Karl Bosch, der im Verein mit seinen Mitarbeitern mit ebenso großer Energie wie Erfahrung auf dem Gebiete der Chemie und des Ingenieurwesens die praktische Gestaltung des Verfahrens erfolgreich durchführte.

Die zu lösenden Aufgaben waren durchaus neue und eigenartige und verlangten die Überwindung ganz ungewöhnlicher Schwierigkeiten. Denn wenn auch das Arbeiten mit komprimierten Gasen bei starker Kälte der Industrie bereits geläufig geworden war, so handelte es sich hier doch um das ganz heterogene Problem, Apparate zu konstruieren, welche bei ausreichender Größe völlige Druckfestigkeit und Betriebssicherheit bei von der Rotglut nicht weit entfernten Temperaturen gewährleisten. Wie wohl begründet die Bedenken gegen die Möglichkeit einer Lösung dieser Aufgabe erscheinen konnten, mag das Beispiel der in der Farbenindustrie üblichen schmiedeeisernen Autoklaven zeigen; bei diesen kommen trotz einer ganz erheblich niedrigeren Temperaturbeanspruchung von höchstens etwa 280° nur 50 bis allerhöchstens 100 Atmosphären als Druck in Betracht. Oberhalb 400° aber zeigt das Eisen eine ganz außerordentliche Abnahme seiner Festigkeit.

Dazu kommt aber weiter, daß die in Betracht kommenden Metalle, speziell auch das Eisen, oberhalb bestimmter Temperaturen von dem unter Druck befindlichen Gasgemisch chemisch angegriffen werden. Wenn auch die nach den Arbeiten von Frémy u. a. vielleicht zu erwartende Eisennitridbildung aus Eisen und Ammoniak vermieden werden kann, so zeigt sich doch z. B., daß ein kohlenstoffhaltiger Stahl bei den betreffenden Temperaturen durch die Einwirkung des Wasserstoffes den Kohlenstoff verliert, so daß seine Druckfestigkeit auf ein Minimum sinkt. Weiter wurde festgestellt, daß auch Eisen selbst — hauptsächlich durch Aufnahme von Wasserstoff — beim Gebrauch in seinen Eigenschaften vollständig verändert wird. Endlich ist Eisen bei den genannten Temperaturen für den unter hohem Druck stehenden Wasserstoff bereits in erheblichem Maße durchlässig. Es bereite daher gleich die Apparatenfrage erhebliche Schwierigkeiten; schließlich gelang es aber, dieselben durch geeignete Konstruktionen, über welche man heute noch keine näheren Angaben erwarten wird, mehr als ausreichend zu überwinden. Gegen die Gefahr des Auftretens gefährlicher Explosionen bzw. großer Wasserstoffschmelzen beim Undichtwerden der Apparate kann man sich durch Aufstellen derselben in bombensicheren Räumen schützen.

Selbstredend muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß nicht etwa Sauerstoff bzw. Luft in die Apparate oder Leitungen eindringt; bei den hohen Drucken wird die Explosionsgrenze bereits bei wenigen Prozenten Sauerstoffgehalt der Gase erreicht. Besondere Registriervorrichtungen dienen zur Überwachung eines solchen Gehaltes, und bei Überschreitung einer bestimmten Grenze treten Alarmvorrichtungen automatisch in Wirkung. Überdies wird die richtige Zusammensetzung des Gasgemisches im Kreislauf durch Kontrollanalysen geprüft.

Die Abscheidung des Ammoniaks kann entweder so vorgenommen werden, daß man es aus der Apparatur direkt in flüssiger Form abzieht, oder aber man führt an

einer geeigneten Stelle der Apparatur ein Absorptionsmittel ein. Als solches kann, wie sich gezeigt hat, einfach Wasser verwendet werden, welches bei dem angewandten Druck sofort konzentrierte Ammoniaklösung liefert. Ein bei diesen Abscheidungsarten etwa im Gas verbleibender Ammoniakrest kann erforderlichenfalls durch besondere chemische Mittel noch entfernt werden, wenn man es nicht vorzieht, ihn in den zirkulierenden Gasen zu belassen.

Die Beobachtung Habers, daß es Kontaktmetalle (Os, U) gibt, welche die vorher bekannten (reines Eisen aus Eisenoxalat oder -oxyd, Platin, reines Mangan, Chrom und Nickel) an Wirksamkeit bedeutend übertreffen, indem sie bereits bei weit niedrigeren Temperaturen als diese eine kräftige katalytische Wirkung entfalten, war für die Badische Anilin- und Sodafabrik die Veranlassung zu einem sehr eingehenden Studium der verschiedenen Katalysatoren.

Als außerordentlich wichtig hat sich die hierbei von ihr erschlossene neue Erkenntnis erwiesen, daß Ammoniak-katalysatoren allgemein durch die Gegenwart von Fremdstoffen aktiviert, d. h. in ihrer katalytischen Wirksamkeit außerordentlich verbessert werden können. Als solche Hilfsstoffe können Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle, ferner anderweitige Stoffe der verschiedensten Art, insbesondere andere Metallverbindungen oder auch Metalle selbst dienen, wobei vielfach schon sehr geringe Mengen zur Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit genügen. Diese Erscheinung ist eine allgemeine, d. h. es gibt keinen Katalysator, der nicht auf solche Weise aktiviert werden kann. Man hat hierbei (aus später zu erörternden Gründen) nur zu beobachten, daß man nicht solche Beimischungen wählt, aus denen unter den in Betracht kommenden Bedingungen Metallöide wie Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor usw. in das Metall übergehen; auch muß man mit Wasserstoff leicht reduzierbare Verbindungen niedrig schmelzender Metalle, die nicht als Katalysatoren wirken, bzw. die Beigabe jener Metalle selbst vermeiden. Metalle wie Blei, Zinn, Zink, Wismut sind also von der Zufügung auszuschließen.

Die erwähnten günstigen Zusätze (Aktivatoren) kann man entweder dem fertigen Katalysator oder den zur Herstellung desselben dienenden Substanzen zusetzen, oder man kann direkt von solchen Materialien ausgehen, die derartige Bestandteile in geeigneter Mischung bereits enthalten (z. B. Magneteisenstein). Die Wirkung dieser Fremdstoffe ist unter Umständen eine besonders starke, wenn man die sie enthaltenden Metalle, Oxyde, Carbonate oder andere, beim Erhitzen in Oxyde übergehende Verbindungen zunächst auf hohe Temperaturen, zweckmäßig bis zum Schmelzen, erhitzt, derart, daß das resultierende Produkt im wesentlichen aus Oxyden besteht. Geht man bei diesem Schmelzen von Metallen, z. B. Eisen aus, so muß natürlich für Zufuhr von Sauerstoff in freier oder gebundener Form gesorgt werden. Die erhaltene Oxydmasse kann dann nach entsprechender Zerkleinerung entweder direkt oder nach vorhergehender Reduktion in den Kontaktofen eingefüllt werden. Verfährt man in der beschriebenen Weise, so genügen schon außerordentlich geringe Mengen von Fremdstoffen, um eine hohe und andauernd vorzügliche Wirksamkeit der Kontaktmasse zu erzielen.

Die hervorragend starke Wirkung derartig dargestellter Katalysatoren führen wir in erster Linie darauf zurück, daß die besprochenen Beimengungen beim Erhitzen sich in dem hocherhitzten Metalloxyd lösen bzw. fein verteilen, und daß hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, welches ein Zurückgehen ihrer Oberfläche und damit der katalytischen Eigenschaften in wirksamster Weise verhindert.

Weiterhin hat sich dann gezeigt, daß man auch mit reinem, d. h. von Fremdstoffen freiem Eisen gute Resultate erhält, daß man also mit demselben auch bei 600° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen und darunter arbeiten kann, so z. B., wenn man die Herstellung des für die Katalyse bestimmten Eisens aus dem Oxyd oder sonstigen Verbindungen des Eisens bei relativ niedriger Temperatur,

¹³⁾ Z. f. Elektrochem. 16, 244—245.

zweckmäßig nicht über 600°, vornimmt, oder wenn man reine Eisenoxyde oder reines Eisen in Gegenwart von Sauerstoff auf höhere Temperaturen, zweckmäßig zum Schmelzen, erhitzt und die Oxydmasse, zweckmäßig bei nicht allzu hoher Temperatur, reduziert.

Auch das dem Eisen verwandte Mangan liefert ohne Anwesenheit von Fremdstoffen unter bestimmter Voraussetzung gute Resultate. Diese Voraussetzung ist, daß man dafür Sorge trägt, daß das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff vor dem Zutritt zur Kontaktmasse von Sauerstoff in freier oder gebundener Form, z. B. Wasserdampf, vollständig befreit wird. Ein Trocknen mit Chlorcalcium genügt hierzu nicht. Die Trocknung des Gasgemisches hat sich übrigens unter Umständen auch in anderen Fällen als vorteilhaft erwiesen.

Weiter wurde auch in dem zur Eisengruppe gehörigen und bisher für die Ammoniakkatalyse nicht verwendeten Molybdän ein an sich ausgezeichneter Katalysator gefunden. Hierbei kann man statt von reinem Metall auch von Molybdänverbindungen, wie z. B. Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat, ausgehen.

Unter bestimmten, seither nicht angegebenen Voraussetzungen ist sodann das Wolfram als Metall, Legierung oder in Form von Stickstoffverbindung ein geeigneter Katalysator¹⁴⁾.

Ich muß mit Rücksicht auf die Zeit von einer erschöpfenderen Besprechung dieses interessanten Gebietes der Kontaktkörper absehen. Es geht aus dem Geschilderten zur Genüge hervor, daß der Technik nunmehr eine Fülle wirksamer Kontaktkörper für die Ammoniaksynthese zur Verfügung steht, aus welchen von Fall zu Fall die geeignetsten ausgewählt werden können.

Von geradezu ausschlaggebender Bedeutung für die technische Ausführbarkeit der Ammoniakkatalyse war weiterhin die neue Erkenntnis, daß für diese Reaktion spezielle Kontaktgifte existieren, also Substanzen, welche die Reaktion beeinträchtigen oder verhindern, ohne daß die Kontaktmasse eine merkliche chemische Veränderung, Umhüllung oder Zerstörung erlitten hätte.

Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben hatte man keine Anhaltspunkte dafür, ob es bei der katalytischen Darstellung von Ammoniak überhaupt Kontaktgifte geben werde, und von welcher Art diese sein würden.

In der Technik hatte man solche Kontaktgifte nur in dem einen Falle der Schwefelsäureanhydridkatalyse kennen gelernt und auch hier nur bei der Verwendung von Platin, während bei derjenigen anderer Kontaktkörper, z. B. Eisenoxyd, Kiesabbrand von etwaigen Kontaktgiften nichts bekannt, im Gegenteil sogar angegeben war, daß hier die Anwesenheit von Arsen, welches beim Platin ein Kontaktgift ist, günstig wirkt.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Gifte bei der Ammoniaksynthese zum Teil ganz anderer Natur sind als beim Schwefelsäureverfahren. Als Gifte haben sich nämlich erwiesen z. B. Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor oder deren Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, sowie manche Kohlenstoffverbindungen, ferner gewisse niedrig schmelzende und aus ihren Verbindungen durch Wasserstoff leicht reduzierbare Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn, welche nicht katalytisch wirken. Sodann sind auch Sauerstoffschwefelverbindungen, wie SO₂, welches bei der Schwefelsäurekatalyse glatt reagiert, sehr giftig. Äußerst geringe Mengen dieser Körper, die selbst in den als reinst bezeichneten Handelsprodukten oder in sog. reinen Gasen fast immer noch enthalten sind, genügen, um Katalysatoren in ihrer Wirkung wesentlich zu beeinträchtigen oder völlig wirkungslos zu machen. So ist z. B. ein Eisen aus technischem Eisenoxyd

mit einem Gehalt von 10/100 Natriumsulfat in der Regel völlig wirkungslos. Ein Eisen, welches 0,1% Schwefel enthält, ist im allgemeinen unbrauchbar, und ein solches mit 0,01% sehr minderwertig, obgleich äußerlich sowie mit den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Methoden ein Unterschied gegenüber reinem Eisen überhaupt nicht festzustellen ist.

Aus dieser Erkenntnis ergaben sich zwei Aufgaben:

- a) Die Herstellung giftfreier bzw. die Entgiftung gifthaltiger Kontaktmassen und
- b) die Befreiung der für die Katalyse bestimmten Gase von allen Kontaktgiften.

Zur Entfernung der schädlichen Stoffe aus der Kontaktmasse können selbstverständlich die für die Eliminierung der betr. Stoffe üblichen Methoden benutzt werden. Man kann auch zur Verbesserung der Kontaktwirkung z. B. in der Weise verfahren, daß man Kontaktmetalle, welche zufolge der Anwesenheit von Kontaktgiften wenig wirksam bzw. unwirksam sind, bei Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Körpern erhitzt. Oder man kann sie als solche oder in Form ihrer Oxyde oder ihrer Oxyd liefernden Verbindungen bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff unter Zusatz von geeigneten Verbindungen, wie Basen oder basisch wirkenden Salzen, erhitzen und die etwa vorhandenen Oxyde schließlich — ev. gleich im Kontaktofen — reduzieren. Gegebenenfalls wiederholt man diese Operationen. Werden die oben genannten Zusätze in überschüssiger Menge angewandt, so wirken sie nicht nur entgiftend, sondern nach den oben gemachten Angaben weiter förderlich auf die Ausbeute ein.

Andererseits ist es, wie gesagt, erforderlich, auf äußerste Reinheit bzw. Reinigung der Gase Stickstoff und Wasserstoff von allen Kontaktgiften bedacht zu sein. So ist schon ein Schwefelgehalt von 1 : 1 Million im Gasgemisch unter Umständen direkt nachteilig, so daß z. B. selbst elektrolytischer Wasserstoff im allgemeinen noch einer besonderen Reinigung unterworfen werden muß. Noch wichtiger ist die sorgfältige Reinigung der Gase, wenn z. B. aus Wassergas hergestellter Wasserstoff als Ausgangsmaterial verwendet werden soll. Auch spielen die aus den eisernen Leitungen usw. aufgenommenen Verunreinigungen unter Umständen eine wichtige Rolle. Ferner genügen häufig z. B. die bei der Kompression in die Gase eintretenden Verunreinigungen, wie Schmieröl, um einen nachteiligen Einfluß auszuüben.

Die zweckmäßigste Art und Weise der Entfernung der Verunreinigungen aus den Gasgemischen hängt wiederum von der Natur derselben ab und besteht je nach dem Falle z. B. in Filtrieren, Waschen, Überleiten über feste Absorptionsmittel oder dgl. Eine vorteilhafte Reinigungsmethode besteht darin, daß man die Gase, bevor man sie über den Katalysator leitet, mit demselben Material bei erhöhter Temperatur in Berührung bringt; dieses nimmt die Verunreinigungen auf und muß naturgemäß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die negativen Resultate früherer Forscher betr. Ammoniakbildung bei Verwendung unedler Kontaktmetalle (Wright, Ramsay und Young und neuerdings wieder [1911] Neogi und Adhichary), wonach Stickstoff und Wasserstoff sich in Gegenwart von Eisen nicht vereinigen, sind vermutlich, wenigstens zum großen Teil, auf die Verwendung nicht giftfreier Metalle oder Gase zurückzuführen. Daß frühere Forscher nicht entfernt auf die Vermutung kamen, es könnte ein Gehalt an Schwefel im Kontaktmetall schädlich sein, geht daraus hervor, daß sie ohne jedes Bedenken die Gase behufs Trocknung durch konz. Schwefelsäure geleitet haben. Die hierbei mitgerissene Schwefelsäure und das darin vielfach enthaltene Schwefeldioxyd können aber auch den reinsten Katalysator sehr bald vergiften und untauglich machen. Auch trug man kein Bedenken, die Kontaktmetalle unter anderem direkt aus den Sulfaten herzustellen, obgleich auf diesem Wege kaum ein genügend schwefelfreies Metall erhalten wird.

Durch die in unseren Werken speziell von Herrn Dr. A. Mittasch auf Grund sorgfältigen Studiums und vieler Tausende von Einzelversuchen gewonnenen Einblicke in die Bedeutung der verschiedenartigsten Stoffe als Aktivatoren

¹⁴⁾ Zum Beispiel, wenn das Wolfram oder seine genannten Verbindungen bei 600° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen hergestellt, oder wenn sie aus Wolframverbindungen mittels Ammoniak gewonnen sind, in welchem letzterem Falle man nicht an die genannte Temperaturgrenze gebunden ist.

und als Gifte für die Ammoniakkatalyse ist nunmehr die sichere Grundlage für einen zuverlässigen Dauerbetrieb mit guten Ammoniakausbeuten geschaffen.

(Der Redner führte nunmehr das Verfahren experimentell vor.)

Im vorstehenden ist die Frage noch nicht berührt worden, wie nun die beiden zum neuen Ammoniakverfahren erforderlichen Elemente Stickstoff und Wasserstoff technisch am zweckmäßigsten gewonnen werden. Die Lösung der Aufgabe wäre theoretisch ungemein einfach. Wenn man sich daran erinnert, daß die irdische Atmosphäre nach A. Wegener und anderen in einer Höhe von etwa 120 km aus fast reinem Wasserstoff, ja, in einer Höhe von ca. 70 km fast genau aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff, neben einem fast verschwindenden Quantum von Sauerstoff (ca. 0,5%) besteht, so versteht man, daß damit für die Ammoniakfabrik eines Jules Verne alle Vorbedingungen erfüllt wären; brauchte man doch jene Gase aus den oberen Schichten der Erdatmosphäre nur durch eine genügend lange Rohrleitung herunterzupumpen.

So idyllisch einfach liegen für uns arme Sterbliche nun freilich die Dinge nicht, denn

„hart im Raume stoßen sich die Sachen.“

Aber dafür bereitet es glücklicherweise keine allzugroßen Schwierigkeiten, zunächst den Stickstoff aus der Luft abzuscheiden, sei es nun, daß dies auf physikalischem Wege nach dem Verfahren Lindes, oder auf chemischem Wege, durch Entfernung des Sauerstoffes — mittels glühenden Kupfers, verbrennenden Wasserstoffes oder dgl. — geschieht. Und auch für die Bereitung des Wasserstoffes ist in der Neuzeit zufolge seiner wachsenden Verwendungszwecke viel nützliche Arbeit geleistet worden. Zunächst stehen davon in einzelnen Werken reichliche Mengen als Nebenprodukt der Kochsalzelektrolyse zur Verfügung. Darüber hinaus wird man ihm z. B. aus Wasserdampf durch glühendes Eisen oder aus Wassergas, z. B. durch Trennung seiner Bestandteile Wasserstoff und Kohlenoxyd mittels Tieftkühlung, gewinnen. Die in Betracht kommenden Darstellungswege sind bei uns natürlich alle eingehend geprüft worden; bei den relativ geringfügigen Differenzen der Herstellungskosten können verschiedene Methoden zur Anwendung kommen.

Jedenfalls stehen der neuen Industrie die beiden Elemente Stickstoff und Wasserstoff in jedem gewünschten Maße und genügend billig zur Verfügung.

Da ihre Gewinnung nicht an das Vorkommen billiger Wasserkräfte gebunden ist, so sind nunmehr auch diejenigen Länder, für welche die Darstellung von Kalksalpeter wegen mangelnder Wasserkräfte nicht oder nur wenig in Frage kommt, wie z. B. Deutschland, in der Lage, die Vorteile der neuen Industrie sich zunutze zu machen, und es liegt — wie eingangs betont — aller Grund vor, zu erwarten, daß dieselbe auch hier in Amerika, dessen Nachfrage nach stickstoffhaltigen Düngemitteln bald wesentlich lebhafter werden wird als seither, eine fruchtbringende Stätte finden wird.

Ebenso ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß ihre Entwicklung sich nicht etwa auf Kosten anderer Industrie- oder Handelszweige vollziehen wird. Erinnern wir uns nur ein wenig an den heutigen Jahresbedarf an stickstoffhaltigen Produkten und dessen dauerndes Ansteigen. Nach der als Anhang beigefügten Tabelle repräsentiert ersterer 1911 den enormen Betrag von 467,2 + 326 = 793,2 Mill. Mark, und jährlich wachsen diese Zahlen. In den letzten Jahren betrug das Wachstum des Bedarfes an schwefelsaurem Ammoniak etwa 10%. Der Produktionszuwachs von 1910 auf 1911 hat sich auf 69 000 t, von 1908 bis 1911 im Durchschnitt auf sogar 110 000 t oder 110 Mill. Kilo im Werte von ca. 30,6 Mill. Mark belaufen. In ähnlicher Weise ist der Weltbedarf an Stickstoff in Gestalt von Salpeter im Steigen begriffen. Wurden im Jahre 1908 etwa 2 052 400

Tonnen Salpeter aus Chile exportiert, so waren es 1911 bereits ca. 2 449 400 t, entsprechend einer jährlichen Steigerung von ca. 150 000 t im Werte von ca. 29 Mill. Mark. Ja, die europäischen Ablieferungen betrugen von Januar bis inkl. Juni 1912 nach den letzten Zeitungsnachrichten sogar 1 449 000 t, und dieser lebhaften Nachfrage vermochte Chile kaum zu folgen¹⁵⁾. Die durchschnittliche jährliche Steigerung von 1901 bis 1911 belief sich auf 99 500 t. Für Salpeter und Ammoniumsulfat zusammen repräsentieren hiernach allein schon die besprochenen Durchschnittssteigerungen, auf Stickstoff umgerechnet, ein jährliches Plus von ca. 38 000 t dieses Elementes, entsprechend ca. 185 000 t Ammoniumsulfat.

Man sieht hieraus, wie überaus beträchtliche Mengen synthetischen Ammoniaks erzeugt werden können, bevor das Gesamtbild der Produktion auch nur um ein Jahr verschoben sein würde. Das sonst so häufig zutreffende Wort: „Das Bessere ist der Feind des Guten“, dürfte mithin auf diesem Gebiete keine Bedeutung haben. Vielmehr wird, ohne daß die seitherige Gewinnung der stickstoffhaltigen Düngemittel auf absehbare Zeit eine Beeinträchtigung erfahren würde, eine friedliche Nebeneinanderentwicklung der verschiedenen neuen, Luftstickstoff bindenden Industrien zu erwarten sein und derjenigen des synthetischen Ammoniaks das Horoskop auf ein glückliches Gedeihen gestellt werden können. [A. 211.]

Bedarf an Chilisalpeter und Ammoniumsulfat.

Chilisalpeter.

Jahr	Export aus Chile ¹⁶⁾ t	Preis ¹⁷⁾ p. t M	Wert total in Millionen M	Steigerung
1900	1 454 000	162,2	216,6	1901–1911 995 400 t also Jahresdurchschnitt 99 500 t (gleich Stickstoff [15,5% ger.] ca. 15 400 t), im Wert von ca. 19 Milli- onen Mark.
1901	1 274 100	172,8		
1902	1 379 200	176,2		
1903	1 457 600	178,4		
1904	1 497 100	196,6		
1905	1 652 200	204,8	338,2	
1906	1 731 800	215,0		
1907	1 653 600	214,4		
1908	2 052 400	193,3		
1909	2 133 900	184,5	393,7	
1910	2 334 000	177,6		1. Semester 1912 gegen 1. Semester 1911 150 000 t im Wert von ca. 20 Milli- onen Mark.
Jan.-Juni 1911	1 299 000 ¹⁸⁾			
1911 total	2 449 000	190,7	467,2	
Jan.-Juni 1912	1 449 000 ¹⁸⁾			

Schwefelsaures Ammoniak.

Jahr	Welt- produktion in t	Preis pro t M	Wert total Million. M	Steigerung
1902	543 000	241 ¹⁹⁾	131	1908–1911 329 000 t, also Jahresdurchschnitt 110 000 t (gleich Stickstoff [20,5% ger.] ca. 22 500 t) im Wert von ca. 80,6 Millionen Mark.
1908	852 000	237	202	
1909	978 000	230	225	
1910	1 111 800	248,5	276	
1911	1 181 000	ca. 278	328	

¹⁵⁾ Die Produktion im I. Semester 1912 in Chile war um 10 000 t geringer als im entsprechenden Zeitraum des Vorjahres, während zugleich die im Lande befindlichen Vorräte an Salpeter um 50 000 t zurückgingen.

¹⁶⁾ Nach den Exportziffern der „Association Salitrera.“

¹⁷⁾ Hamburger Notierungen, Jahresdurchschnitt.

¹⁸⁾ Halbjahresablieferungen in Europa.

¹⁹⁾ Notierungen fob. Hull.