

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 41—56

Aufsatzteil

27. Januar 1914

## Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks<sup>1)</sup>.

O. SERPEK, Paris.

(Eingeg. 15./11. 1913.)

M. H! Wir leben in einem Zeitabschnitt, dessen Bedeutung durch die Nutzbarmachung des elementaren Stickstoffes gekennzeichnet wird. Unser Zeitalter wird deshalb nicht nur in der Geschichte der Chemie, sondern auch in der Geschichte der menschlichen Kultur einen hervorragenden Platz einnehmen. Ich erinnere daran, daß bei der Eröffnungsversammlung der British Association in Bristol, im Jahre 1898, Sir William Crookes die Befürchtung aussprach, daß es auf die Dauer unmöglich sein würde, der stetig anwachsenden Bevölkerung der Erde Brot zu beschaffen, wenn es nicht gelänge, auf künstlichem Wege dem Boden die erforderliche Stickstoffdüngung zu geben, und daß es eine der größten Erfindungen wäre, den Stickstoff der Luft zu binden.

Seit jener Versammlung sind erst 15 Jahre verflossen. Welche Fülle ernster wissenschaftlicher und technischer Arbeit ist in dieser kurzen Spanne Zeit geleistet worden, um den elementaren Stickstoff, den uns unsere Chemielehrer als absolut renitenten Gesellen beschrieben, mit dem nichts anzufangen wäre, zu unterjochen, und ihn dem Dienste der Menschheit fügsam zu machen.

Die Natur bietet uns den freien Stickstoff auf jeder Stelle unserer Erde an, in der unseren Erdball umgebenden Luft, die aus einem Gemisch von ungefähr 20,833% O und 79,167% N neben geringen Mengen sog. Edelgase besteht.

Über einem Quadratkilometer unserer Erde lagern ca. 8 Mill. Tonnen Stickstoff, die genügen würden, den Weltbedarf an gebundenem Stickstoff auf 25 Jahre zu decken (Birkeland vgl. Donath und Frenzel, Die technische Ausnutzung des atm. Stickstoffes S. I), und da der Flächenraum unserer Erdoberfläche 509 950 714 qkm betragen soll, sehen Sie, daß die Natur uns recht reichlich mit freiem Stickstoff beschenkt hat. Sie hat es uns nur überlassen, die richtigen Methoden zu finden, den freien Stickstoff in gebundene Form überzuführen, in welcher allein er von den Pflanzen aufgenommen und assimiliert wird. Eine Ausnahme bilden bekanntlich Leguminosen, die nach den Untersuchungen von Hellriegel und Wilfahrt auch elementaren Stickstoff unter Mithilfe von Bakterien aufnehmen.

Außer diesem in der Luft befindlichen Stickstoff steht uns eine große Menge desselben in Form von Salpeter, von dem die Natur auf einem auch heute noch nicht sicher festgestellten Wege in Chile ein großes Lager angesammelt hat, zur Verfügung, und noch viel reicher ist der Stickstoffvorrat, der in Form von organischen Substanzen oder von Zersetzungsprodukten solcher vorhanden ist.

Von größter Bedeutung aber ist der Stickstoff, der sich in der Kohle vorfindet. Der Gehalt an Stickstoff in der Kohle beträgt im Durchschnitt etwa 1%. Wenngleich nur ein Teil des in der Kohle befindlichen Stickstoffes als Ammoniak bei der gewöhnlichen Form der Vergasung gewonnen werden kann, nach Mond z. B. 70%, so bildet auch heute noch die Kohle die Hauptquelle unseres Bedarfes an Ammoniak.

Aus den Leuchtgasfabriken, durch trockene Destillation der Kohle, aus der Vergasung von Steinkohle oder bituminösem Schiefer mit Hilfe von Wasserdampf, aus den Betrieben der Destillationskoksöfen und den Hochöfen stammen die großen Mengen Ammoniak, das als schwefelsaures Salz sich seinen ihm gebührenden Platz in der Landwirtschaft

nach langwierigem scharfen Kampfe neben dem Salpeter errungen hat.

Obwohl die Eigenschaften gewisser Ammoniakverbindungen schon lange bekannt sind, und man eine Anzahl Verwendungen derselben schon in der Zeit vor Christi Geburt nachweisen kann, so wurde das Ammoniakgas doch erst 1774 von Priestley gewissermaßen entdeckt, der es durch Destillation von Salmiak mit trockenem Ätzkalk darstellte und über Quecksilber aufsamelte. Berthollet stellte dann einige Jahre später, 1805, die Zusammensetzung des Gases fest, indem er es mittels des elektrischen Funkens zerlegte.

Die Anwendung der am Ende des 18. Jahrhunderts bekannten Ammoniaksalze beschränkte sich auf die Medizin und die chemische Forschung, mit Ausnahme des Salmiaks, dessen Verwendung beim Verzinnen des Eisens schon von Agricola (1490—1555) angeführt wird. Von einer Ammoniakindustrie war jedoch selbst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts noch nichts zu merken. J. Dumas sagt in seinem von L. A. Buchner übersetzten Handbuch der angewandten Chemie (Nürnberg, 1846, 7, 716ff.) folgendes: „Die Ammoniaksalze sind für diese Industrie schon ziemlich wichtig, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß die Zeit nicht mehr fern sein könne, wo sie eine bedeutende Rolle spielen werden.“

„Gegenwärtig gebraucht man sie, um das Verzinnen von Eisen, Kupfer, Messing und Hausgeräten zu erleichtern. Auch zur Gewinnung des Platins werden sie gebraucht. In der Medizin wird eines davon, nämlich der Salmiak, als Reizmittel und Auflösungsmittel angewendet. Das schwefelsaure Ammoniak nimmt man zur Bereitung des Ammoniakalauns, welcher mit Vorteil in mehreren Fällen den Kalialaun ersetzt, und für diese einzige Anwendung ist der Verbrauch des schwefelsauren Ammoniaks schon beträchtlich. Letzteres Salz dient auch zur Bereitung des ätzenden, kohlen-sauren usw. Ammoniaks.

„Einen viel größeren Verbrauch würde die Benutzung des schwefelsauren Ammoniaks als Düngemittel in der Landwirtschaft zur Folge haben. Gegenwärtig macht man in mehreren Ländern Versuche im Großen hierüber, und es ist beinahe gewiß, daß sie für die Kultur einiger wichtiger Gewächse ein sehr gutes Resultat geben werden.“

Trotzdem um diese Zeit die Leuchtgasfabrikation mehr und mehr zur allgemeinen Einführung kam, schon im Jahre 1812 wurden die Straßen Londons mit Gas beleuchtet, und 1824 wurde in Hannover die Gasbeleuchtung eingeführt, welchem Beispiele bald die anderen Städte des Kontinentes folgten, kam die Industrialisierung des Ammoniaks nicht vom Flecke. Noch 1869 gibt R. Wagner (Chem. Fabriksindustrie, 2. Aufl., S. 401) den Harn und die Produkte der Verkohlung tierischer Substanzen als wichtigste Quellen für das Ammoniak an, ändert dann aber in seinem 1873 erschienenen Handbuch der chemischen Technologie, 9. Aufl., I, 273 seine Ansicht, indem er darauf hinweist, daß seit der allgemeinen Einführung der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen, bei welcher Ammoniakwasser abfalle, die oben genannten Ausgangsstoffe, wie Urin und tierische Stoffe, für die Herstellung von Ammoniak oder dessen Salze nicht mehr in Frage kommen können.

Aber auch diese Quelle ließ es zu keinem Aufschwung der Ammoniakindustrie kommen, sie war sogar lange Jahre eine Quelle von Unannehmlichkeiten und Ärger für die Leuchtgasfabrikanten. Nicht nur, daß häufig aus der Verarbeitung des Ammoniakwassers den Fabrikanten kein Nutzen blieb, wurde von Behörden vielfach die Verarbeitung des Gaswassers, wegen der Belästigung der Anwohner durch den „üblen Geruch“ verboten. Die Fabriken waren oft noch

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Wien, 21.—28. Sept. 1913. S. a. Angew. Chem. 26, I, 565 (1913).

gezwungen, bedeutende Geldaufwendungen zu machen, um sich des Gaswassers zu entledigen.

Wie man sich der ersten nach Europa gekommenen Schiffsladung Salpeter, weil man sie nicht am Markte unterbringen konnte, durch Versenken derselben ins Meer entledigte, dasselbe Schicksal erlebten anfänglich die plötzlich in großen Mengen erzeugten Ammoniakwasser.

Man war glücklich, wenn man sie, unbehelligt von den Behörden, am kürzesten Wege im nächsten Flusse zum Abfließen bringen konnte.

Durch Liebig und seine Schüler war man schon längst auf den Wert des schwefelsauren Ammoniaks als Düngemittel aufmerksam gemacht worden, aber erst seit Ende der 70er Jahre gelangt die Verarbeitung des Ammoniakwassers durch die größeren Gaswerke in eigener Regie zur Durchführung. Die Aufnahme des Ammoniaks und seiner Salze auf dem Markte nimmt seit Beginn der 80er Jahre einen geradezu ungeahnten Aufschwung, denn nicht nur die Landwirtschaft, sondern auch die chemische Großindustrie ist Massenabnehmerin geworden. Der Bedarf an Ammoniak stieg in wenigen Jahren so rapide, daß die Gastechner sich alle Mühe gaben, die Ammoniakausbeuten bei der Kohlendestillation durch genaues Studium der Vorgänge und Verbesserung der Apparatur zu erhöhen. Bei allen Fortschritten, die bei diesem eifrigen und zielbewußten Streben erreicht wurden, wäre es doch nicht möglich gewesen, der Nachfrage nach Ammoniak zu genügen, wenn nicht die Gewinnung des in der Kohle enthaltenen Stickstoffes von der diese in großen Massen verbrauchenden Eisenindustrie aufgenommen worden wäre. Hierzu treten noch die auf Kraftgas mit Nebenproduktgewinnung abzielenden Verfahren aus Kohle und Torf, nach Mond, Lynn und anderen.

(An Hand der graphischen Darstellung der vom Vortr. gezeigten Tafeln kann man ersehen, wie der Verbrauch des schwefelsauren Ammoniaks zugenommen hat, und daß in den letzten Jahren die Erzeugung derart anwuchs, daß die Verbrauchsziffern überholt wurden.) Das rapide Anwachsen der Erzeugung ist aber allein dem Umstande zuzuschreiben, daß erst in den letzten Jahren die metallurgische Industrie die Ammoniaknebengewinnung eingerichtet und in Betrieb gesetzt hat. Heute kann man annehmen, daß, wenigstens in Deutschland, an allen namhaften Werken die  $\text{NH}_3$ -Gewinnung schon durchgeführt ist, und eine bedeutende Erhöhung der Zufuhr von schwefelsaurem Ammoniak aus dieser Quelle auf dem Markte nicht mehr stattfinden kann. Allerdings muß in Betracht gezogen werden, daß Amerika in den nächsten zwei Jahren als Fabrikant von schwefelsaurem Ammoniak auf dem Markte erscheinen wird, denn alle großen und größeren Werke der Eisen- und Stahlindustrie sind, wie ich mich selbst an Ort und Stelle überzeugen konnte, daran, ihren Fabrikanlagen für die Gewinnung von Ammoniumsulfat beizufügen, und nach Fertigstellung derselben wird Nordamerika eine Produktion besitzen, die die deutsche überragen wird (500 000 t).

Es könnte nun den Anschein haben, daß unter diesen Umständen die synthetische Herstellung von Ammoniak nicht die volkswirtschaftliche Bedeutung habe, die ihr von manchen Seiten zugeschrieben wird.

Wir dürfen aber nicht übersehen, daß die derzeitige Ammoniakfabrikation eine Abhängigkeitsindustrie ist, die deshalb nicht beliebig vergrößert werden kann, weil es unwirtschaftlich wäre, die Kohle ihres 1–1,5%igen Stickstoffgehaltes wegen zu verarbeiten.

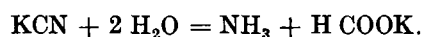
Wir müssen auch auf eine beträchtliche Konsumzunahme von Ammoniak gefaßt sein, die nicht nur durch die Bevölkerungszunahme im allgemeinen bedingt wird, sondern auch aus nationalökonomischen Gründen, die es dringend wünschenswert erscheinen lassen, daß die ungeheuren Summen, die jährlich an das Ausland für den Salpeterbezug bezahlt werden, dem Lande nicht entzogen werden.

Die Bedeutung der Fabrikation des Ammoniaks auf synthetischem Wege liegt aber nicht allein darin, weil dieselbe dem steigenden Bedarf leicht folgen kann, sondern die Lösung der Ammoniakfrage ist deshalb wichtig, weil das Ammoniak auch dazu berufen ist, nicht nur den Salpeter wegen seiner ähnlichen Düngkraft zu ersetzen, sondern das Roh-

material zur Herstellung von Salpetersäure und deren Salze selbst zu liefern.

Die Bestrebungen zur Fixierung des Stickstoffes in Form von Ammoniak sind nicht ganz neuen Datums. Schon im Jahre 1871 schrieb die Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale in Paris einen Preis aus für die synthetische Herstellung von Ammoniak oder Salpetersäure. Aber schon vor dieser Anregung hatten die Chemiker begonnen, sich mit der Bindung von elementarem Stickstoff zu befassen, und zwar in Form von Cyaniden, wozu sie veranlaßt wurden durch die von Dawes (Breneman, J. Soc. Chem. 11, Nr. 1 u. 2, Angew. Chem. 3, 173 [1890]) 1835 gemachte Beobachtung der Bildung von Cyankalium in den Schmelzen von Hochöfen. 1839 gelingt es Lewis Thompson durch Erhitzen von Koks, Pottasche und Feilspäne bei Gegenwart von Luft Cyankalium herzustellen, welches Verfahren dann von Fownes und Young, sowie Bunsen und Playfair nachgeprüft und in seinem Ergebnis bestätigt wurde. 1843 entnimmt Newton das erste diesen Gegenstand betreffende Patent, und am 12./6. 1844 erhält Swindells ein englisches Patent auf die Erzeugung von Ammoniak durch Überleiten von Wasserdampf über erhitzte Cyanide.

In der Tat lassen sich Cyanide leicht auf Ammoniak verarbeiten durch Erhitzen derselben bei Gegenwart von Wasserdampf nach der Gleichung:



Da das Arbeiten mit Soda oder Pottasche wegen der leichten Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden ist, ersetzte Margueritte und Sourdeval die Pottasche durch Ätzbaryt, wobei die beiden Forscher direkt darauf ausgingen, das Bariumcyanid zur Ammoniak-erzeugung zu benutzen. Auch dieses Cyanid zerfällt durch Wasser und zwar nach der Gleichung:



Als Stickstoffquelle benutzen Margueritte und Sourdeval Generatorgas, das sie durch Leiten von Luft durch glühende Kohlen darstellten. Die Resultate konnten keine guten sein, da die Cyanidreaktion zu ihrer Durchführung reinen, CO-freien Stickstoff bedarf. Die Gegenwart von CO im Stickstoff zwingt uns, um überhaupt eine nennenswerte Stickstoffbindung zu erreichen, die Temperatur so zu erhöhen, daß sie nahe an die Zersetzungstemperatur des Cyanides reicht. Margueritte und Sourdeval haben auch deshalb augenscheinlich mit ihrem Verfahren nicht viel Glück gehabt.

Später ließ sich Mond dieses Verfahren in abgeänderter Form patentieren, D. R. P. 21 175.

Mond formt aus 32 T. Ba-Carbonat, 8 T. Koks oder Holzkohle und 11 T. Pech Briketts. Nach Ausglühen derselben bei Luftabschluß werden die Briketts in Stücke zerbrochen. Diese Stücke kommen dann in Retorten, die in Kammern eines Ringofens eingebaut sind. Die Retorten werden von außen geheizt, und in das Innere wird N eingeleitet. Aber auch Mond verwendet nicht reinen Stickstoff; dennoch gelingt es ihm, durch Verbesserung der Apparatur die Ausbeuten zu erhöhen.

Sehr geschickt haben L. Q. und A. Brin ihr Verfahren nach D. R. P. 15 298 vom Jahre 1883 ausgearbeitet. Sie arbeiten auch in von außen geheizten Retorten, die sie mit brikettiertem Barytkoks (Bariumoxyd oder -carbonat mit Holzkohle) beschicken und bei 800° mit reinem Stickstoff behandeln, den sie durch Überleiten von Luft über Bariumoxyd herstellen. Der Baryt wird vollständig in Cyanür übergeführt, und dieses durch Wasserdampf bei 300° in Ammoniak zerlegt.

Es werden dann noch zahlreiche Patente entnommen auf die Stickstoffbindung mit Hilfe von mit Kohle vermischten Alkalien und Erdalkalien (Fogart, Engl. Pat. 5361, v. 1883) engl. Pat. 13 746, 1887, de Lambilly D. R. P. 63 712, 1890 der sich reinen Stickstoffes bedient, hergestellt durch Überleiten von Luft über glühendes Kupfer ferner Fell, engl. Patent 20 722, 1889. J. Young, engl. Patent 24 856, 1893, Mac Kay und Hutcheson, engl. Patent

6925 und 13315, 1894, doch brachten diese Verfahren nichts Neues und nichts Besseres.

Vor einigen Jahren entnahm auch die Badische Anilin- und Sodafabrik auf ein Ausführungsverfahren der Margueritte- und Sourdevalschen Reaktion ein Patent (D. R. P. 190 955) wonach die Bariumoxydkohlemischung in senkrecht aufeinander gesetzten Kapseln durch Flammgase, die parallel zur Achse der Kapselstöße geführt sind, erhitzt wird, während reiner Stickstoff dem Barytkoksge- misch zuströmt und ferner ließ sich genannte Firma ein Verfahren schützen, das z. B. in ihrem franz. Patente 372 714 beschrieben ist, wonach Ammoniak in fast quantitativer Weise entsteht, wenn die Erdalkalicyanide mit Wasser im Autoklaven bei etwa 150° behandelt werden, wobei als Nebenprodukt ameisensaures Barium erhalten wird.

Ich bemerke nur noch, daß bei der Stickstoffbehandlung von Gemischen von BaO und Kohle sich nicht reine Cyanide bilden, sondern, besonders wenn man die Temperatur von 1000° nicht übersteigt, Gemische von Ba-Cyanid mit Cyanamidbarium.

Zu erwähnen ist hier noch das franz. Patent 429 140, dessen Erfinder, Louis Petit Devaucelle, genau wie Margueritte und Sourdevalaus Bariumoxyd und Kohle mit Hilfe von Teer Briketts formt, daß er aber für die Mischung besonders aschefreie Kohle anwendet, um Verunreinigung des Baryts, der nach der Ammoniakabtrennung immer wieder dem Cyanidprozeß als Basis dient, zu verhüten. Bei dem hohen Preise aschefreier Kohle, wie Petrolkoks, und dem verhältnismäßigen niedrigen Preise für Witherit, ist es wohl fraglich, ob es nicht ökonomischer ist, eher von Zeit zu Zeit den Baryt zu ersetzen, als kontinuierlich mit reiner Kohle zu arbeiten. Bessere Ausbeuten als nach dem oben erwähnten Patente der Badischen erzielt werden, dürfte auch Devaucelle nicht aufzuweisen haben, um so weniger, als die Cyanisierung nur auf der Oberfläche der Stücke sich vollzieht, dahingegen die Anordnung der Badischen die Cyanisierung der ganzen erhitzten Masse ermöglicht.

Ganz kürzlich wurde die Margueritte- und Sourdevalsche Methode in dem franz. Patent 454 237 und 454 238 von Kaiser neu aufgenommen. Beide Patente vom 11./2. 1913. Die beiden Patente unterscheiden sich voneinander sehr wenig, und zwar nur im ersten Anspruch. Im Patent 454 237 lautet dieser: Un procédé pour la cyanuration des métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier du baryum caractérisé en ce que l'on soumet durant une à deux heures, à une température de 900 à 1400° un mélange de carbonates ou d'oxydes de ces métaux dans une atmosphère d'azote avec du charbon.

Der erste Anspruch 454 238 weist den Unterschied auf, daß nicht während 1–2 h. auf eine Temperatur von 900 bis 1400°, sondern während 3 Stunden im Maximum auf Rotglut erhitzt wird.

Der zweite, beiden Patenten identische Anspruch entbehrt nicht gewisser Originalität, denn der Erfinder beansprucht, daß man nach Beendigung der Cyanierung die Masse in Stickstoff abkühlen lasse.

Sollten die schlechten Erfolge Margueritte und Sourdevals und seiner Nachfolger darauf zurückzuführen sein, daß sie die Abkühlung im Sauerstoff vornahmen?!

Ich habe die Bariumcyanid- und Alkalicyanidverfahren erwähnt, weil diese die ersten waren, die für die synthetische Ammoniakgewinnung in Vorschlag gebracht wurden. Aber viel Ammoniak ist aus dieser Quelle noch nicht geflossen, womit nicht gesagt sein soll, daß sie nicht doch eines Tages noch eine Rolle in der Ammoniaktechnik spielen könnten.

An diese Methoden schließt sich jene an, die zwar auch zur intermediären Bildung eines cyanartigen Körpers führt, aus dem aber NH<sub>3</sub> nicht nur gewonnen werden kann, sondern heute in großem Stile schon erzeugt wird.

Dieses Verfahren ist unter dem Namen Cyanamid- oder Kalkstickstoffverfahren bekannt. Es beruht auf der Verwendung von Calciumcarbid, das sich als ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Stickstoff erwiesen hat.

Schon Berthelot (Compt. rend. 67, 141) hat die Cyanide, mit denen man sich zu jener Zeit sehr intensiv beschäftigt hat, als Produkte der intermediär gebildeten Carbide angesehen. Diese Annahme wurde auch bestätigt, als 25 Jahre später, Dank Moissans Genie, die fabrikmäßige Herstellung von Metallcarbiden gelang.

In der ersten Carbidfabrik, errichtet in Spray, Nordcarolina 1895, wurden noch im gleichen Jahre von Wilson Versuche zur Bindung von Stickstoff mittels Calciumcarbid unternommen. Gemäß dem engl. Patent 21 997 läßt Wilson Stickstoff auf geschmolzenes Carbid einwirken, wobei er annimmt, daß die Reaktion nach folgender Gleichung sich vollziehen werde:  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = (\text{CN})_2\text{Ca}$ .

Indessen hatten Frank und Caro sich mit dieser Reaktion zu befassen begonnen.

Sie fanden, daß fein gepulvertes Carbid bei ca. 1000° mit N im Sinne der Gleichung  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CN} \cdot \text{CNCa}$  reagiert, welches Produkt als Salz des Cyanamides  $\text{CNNH}_2$  anzusehen ist.

Die Angabe, daß sich Cyanamid auch aus den Carbidbildungsgemischen — also z. B. aus  $\text{CaCO}_3$  und Kohle nach der Gleichung:  $\text{CaCO}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = \text{CaN}_2\text{C} + 3\text{CO}$  bildet, dürfte heute wohl nicht mehr aufrecht zu erhalten sein.

Der Vorgang dürfte aber so zu verstehen sein, daß die Masse durch den elektrischen Strom teilweise in Carbid umgewandelt wird, und daß erst während der Abkühlungsperiode dort, wo sich das Carbid in feiner Verteilung vorfindet, die Cyanamidbildung eintritt.

Die anfänglich von den Erfindern entnommenen Patente weisen überhaupt zahlreiche Unstimmigkeiten auf. Das ist aber auch begreiflich. Denn vor der Konstatierung, daß sich eine Reaktion einstellt, bis zum genauen Feststellen der günstigsten Reaktionsbedingungen, hat es oft seine dornigen Wege. Häufig sind es kleine, in unseren verwendeten Ausgangsmaterialien befindliche Zusätze, die sich anfänglich unserer Beobachtung entziehen, und die die beabsichtigte Reaktion beeinträchtigen — sie entweder erleichtern oder erschweren.

Die Stickstoffbindung auf Calciumcarbid vollzieht sich nur in glatter Weise, wenn man äußerst reinen Stickstoff anwendet. Der Stickstoff muß sauerstofffrei sein und darf weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd enthalten. Dahingegen zeigt es sich, daß ein kleiner Zusatz von Metallchloriden zum gepulverten Carbid die Reaktion beschleunigt, und es ist bekannt, daß dieses von Polzenius gefundene Verfahren den ersten auf dem Markte erschienenen Kalkstickstoff lieferte.

Dieser Chloridzusatz wurde aber überflüssig, als es Caro und Frank gelang, sich der exotherm verlaufenden Reaktion richtig zu bedienen.

Die Reaktion  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$  ist eine umkehrbare, und liegt nach Caro der Umkehrungspunkt bei 1360°. Daher ist es begreiflich, warum man durch Einleiten von Stickstoff in geschmolzenes Carbid keine Azotierung erhalten kann; läßt man jedoch das Carbid abkühlen, so kann der Stickstoff nicht durchdringen.

Das Carbid wird deshalb nach dem Abkühlen gepulvert und in Gegenwart von Stickstoff mehrmals erhitzt; da aber unter diesen Umständen die Reaktion zwischen Carbid und Stickstoff stark exotherm verläuft, so hatten die Erfinder auch lange Zeit damit zu kämpfen, ein Steigern der Temperatur bis zum Umkehrungspunkte zu verhindern.

Das heute im Großen mit steigendem Erfolge durchgeführte Verfahren beruht darauf, daß das in einem wärmeisolierten Gefäß befindliche zerkleinerte Carbid durch einen im Innern befindlichen elektrisch geheizten Kohlenstab erhitzt, und der Stickstoff direkt in die Heizzone zugeführt wird. Durch schwächeren oder stärkeren Stickstoffzutritt und eventuelles Abstellen der elektrischen Heizung kann die Reaktionstemperatur geregelt werden, so daß weder der Umkehrungspunkt erreicht, noch auch die Azotierung vorzeitig unterbrochen wird.

Es verläuft die Azotierung ohne nennenswerten Energieaufwand.

Es dürften so pro Pferdestärkenjahr 2000 kg Calciumcyanamid herzustellen sein. Wenn wir ferner berücksichtigen, daß die Carbidfabriken in den letzten Jahren, beson-

ders durch Verwendung der Helfensteinöfen, die für sehr große Einheiten gebaut werden, die Gesteungskosten für Carbid bedeutend vermindern konnten — es dürften pro Pferdekraftjahr sicherlich 1700—1800 kg  $\text{CaC}_2$  erzeugt werden können, so muß jeder Pessimismus, der bezüglich der Zukunft des Kalkstickstoffverfahrens von manchen Seiten zum Ausdruck gebracht wurde, als durch die Tatsachen nicht gerechtfertigt erscheinen.

Zur synthetischen Gewinnung von Ammoniak stehen uns aber auch noch andere Wege offen.

Wir kennen eine ganze Reihe von Metallen, die die Fähigkeit haben, bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur elementaren Stickstoff zu binden, und es finden sich darunter Metalle, auf denen sich die Stickstoffbindung sogar exothermisch vollzieht. So verbrennen die Metalle Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Cer und andere unter starker Licht- und Wärmeentwicklung im Stickstoff, und gibt es überhaupt nur wenige Metalle, die nicht zum mindesten Spuren von Stickstoff binden würden.

In vielen Fällen, bei der Herstellung von Metallen zu Guß, Schmiede oder sonstigen Verarbeitungszwecken wird diese Stickstoffbindung als schädlich empfunden, und es müssen häufig Vorkehrungen getroffen werden, um diese Stickstoffbindung zu verhindern.

Wir bezeichnen diese aus Metall und Stickstoff bestehenden Verbindungen mit dem Namen Nitride.

Für die synthetische Gewinnung von Ammoniak kommen nur jene Nitride in Betracht, deren Stickstoff sich durch Wasser als Ammoniak abspalten läßt, welche Eigenschaft jedoch nicht allen Nitriden eigen ist. Dann können dem Großbetrieb nur jene Nitride zugeführt werden, die sich zur billigen Herstellung eignen. Durch diese Beschränkungen bedingt, schrumpft die Zahl der Metallstickstoffverbindungen, die für die technische Synthese des Ammoniaks unser Interesse erregen, auf einige wenige zusammen.

Gerade jene Metalle, die mit Stickstoff sehr leicht, und zwar unter Wärmeentwicklung reagieren, lassen sich aus ihren Oxyden nur schwierig zu Metall reduzieren, so daß diese Metalle von vornherein, mit Ausnahme des Aluminiums, ausscheiden.

Eines der ersten Nitride, mit dem man sich in der Absicht großtechnischer Erzeugung beschäftigte, ist das Bornitrid (BN).

1879 erhält Basset ein englisches Patent (4338) auf die Herstellung von Bornitrid durch Erhitzen von mit Borsäure getränkter Kohle in Gegenwart von Stickstoff.

G. N. Tucker (D. R. P. 13 392) trinkt die Kohle mit borsäuren Salzen und mischt dann noch kohlen saure Alkalien oder Oxyde von Mangan, Eisen bei, und erhitzt in stickstoffreichen Gasen.

Lyons und Broadwell elektrolysieren in Gegenwart von Stickstoff ein auf  $1000^\circ$  erhitztes Bad von Boraten. An der Kathode bildet sich Borstickstoff.

Gegenwärtig ist beim Deutschen Patentamt eine Anmeldung ausgelegt, die ebenfalls die Erzeugung von Bornitrid zum Gegenstande hat. Die Erfinder Stähler und Elbert legen dar, daß die Ausbeuten an Bornitrid nach den bisherigen Verfahren sehr ungünstig sind. So soll man nach dem von Tucker oder von Mehner D. R. P. 88 999 angegebenen Verfahren in maximo nur 26,6% Borstickstoff erhalten.

Stähler und Elbert verfolgen einen Weg, den 1890 Hempel (Ber. 23, 2, 339) angegeben hat, der ein Gemisch von Borsäure und Kohle in Gegenwart von Stickstoff bei heller Rotglut und unter erhöhtem Druck erhitzt. Bei einer Erhitzungsdauer von 16 Minuten und 66 Atm. erzielt Hempel eine Ausbeute von nur 3,2% BN.

Durch Erhöhung der Temperatur weit über Rotglut, und zwar auf  $1600^\circ$ , und Erhöhung des Stickstoffdruckes auf 50—70 Atm. erreichen Stähler und Elbert eine Ausbeute von 82—85,5% BN.

Das in allen Fällen gebildete Bornitrid wird durch Wasserdampf nach der Gleichung:  $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$  zerlegt.

Durch Behandeln mit Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, kann das BN in Borsäure und das betreffende Ammoniak Salz zerlegt werden.

Ob durch die eben zitierte Arbeit der Ammoniaksynthese ein neuer praktischer Weg geöffnet würde, möchte ich bezweifeln, da das Arbeiten im Großen bei Temperaturen von über  $1500^\circ$  unter Druck von 50 Atm. und mehr, praktisch geradezu unmöglich ist.

Mannigfaltige Bearbeitungsfanden die Siliciumnitride.

Metallisches Silicium verbindet sich bei  $1250$ — $1300^\circ$  mit Stickstoff zu Siliciumnitrid. Verwendet man das Si in Form von Ferrosilicium, so verläuft die Reaktion besonders bei siliciumreichen Legierungen, im Stickstoff exothermisch, und zwar schon bei einer Temperatur von  $1000^\circ$ , und ist die Bindung fast eine vollständige, wenn das bei der ersten Operation erhaltene Nitrid gepulvert und nochmals kurze Zeit auf  $1000$ — $1500^\circ$  im Stickstoff erhitzt wird. Da Ferrosilicium leicht herstellbar ist, und die Reaktion mit N rasch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur exothermisch durchgeführt werden kann, verlieren alle anderen Verfahren, wie jene hauptsächlich von Sinding Larsen und Storm angegebenen, jede Bedeutung.

Aber auch die Methode, Si-Nitride mit Hilfe von Ferrosilicium herzustellen, über deren Darstellung G. Tofani kürzlich berichtet hat (J. du Four Electrique I, VIII, 339ff [1913]), hat geringe Bedeutung für die Ammoniaksynthese, da sich Si-Nitride nur durch schmelzendes Alkali zerlegen lassen und die Zerlegung durch Wasser bei höherer Temperatur, selbst in Gegenwart von Alkali, sehr langsam und unvollständig sich vollzieht und das Alkali, das sich mit der Kieselsäure zu Alkalisilicat verbindet, verloren geht, d. h. zu einer wiederholten Verwendung nicht mehr geeignet ist.

Eine hübsche Methode zur Herstellung von Siliciumnitrid hat die Badische Anilin- und Sodafabrik angegeben im D. R. P. 234 129.

Siliciumnitrid kann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, und zwar schon bei  $1250$ — $1300^\circ$  hergestellt werden, wenn, wie die genannte Firma angibt, dem in reinen Stickstoff zu erhitzenden Kieselsäure-Kohlegemisch Metalle, wie Eisen oder sonstige passende Metalloxyde, selbst in sehr geringen Mengen, zugesetzt werden.

Die Bildungstemperatur bei dieser Herstellungsweise ist, wie Sie sehen, nicht sehr verschieden von jener bei der Herstellung aus metallischem Silicium.

Das nach dem Verfahren der Badischen hergestellte Siliciumnitrid zersetzt sich, offenbar, da es voluminöser ist, als das aus metallischem Silicium hergestellte, leichter, wenn man es nach D. R. P. 236 342 mit basisch reagierenden Oxyden, Hydroxyden, vermischt mit Wasser unter Druck, bei etwa  $160^\circ$  verkocht.

Zu einer fabrikmäßigen Darstellung von Ammoniak ist es auf diesem Wege noch nicht gekommen.

Eine Zeitlang setzte man viele Hoffnung auf die aus Titansäure herstellbaren Nitride.

Bosch und Mittasch, Chemiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik, haben sich sehr eingehend mit der Herstellung von Titanstickstoffverbindungen und deren Verwendung zur Ammoniakfabrikation befaßt. Nach dem D. R. P. 203 750 der genannten Firma setzt man zu einem Gemisch von Titansäure und Kohle Alkalisalze zu. Infolge dieses Zusatzes braucht dieses Gemisch im Stickstoff nur auf  $1200^\circ$  erhitzt zu werden, um den Stickstoff mit dem Titan in Verbindung zu bringen. Eine ganze Reihe von Patenten befaßt sich mit der Umwandlung des Titanitrides in Cyanide und Cyanamide durch Verschmelzen des Nitrides oder von Cyanstickstofftitan mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen in Gegenwart von Kohlenstoff (D. R. P. 202 653, 203 748, 204 204, 204 475, 204 847, 200 986), und andere Patente behandeln die Aufarbeitung von Titanitriden und Cyanstickstofftitan auf Ammoniak, aber schon die in den Patenten aufgeführten außergewöhnlichen Maßnahmen zeigen, daß sich der Stickstoff der genannten Stickstoffverbindungen nur schwierig in Ammoniak überführen läßt.

Jedenfalls führt die einfache Erhitzung mit Wasser unter Druck und selbst in Gegenwart von Alkalien gar nicht oder nur nach sehr langer, also kostspieliger Behandlung, zur Abspaltung des Stickstoffes in Form von Ammoniak.

Vorschläge, wie jene von Tessié du Motay, der sich ein Verfahren auf Darstellung von Ammoniak durch Erhitzen von Titanterranitrid ( $Ti_2N_3$ ) im Wasserstoff — und Regenerierung des entstehenden Titansequinitrids mittels Stickstoff — patentieren ließ (amerikanisches Patent 150 007 vom 21./4. 1874) oder Landmarke Verfahren (Norwegisches Patent 20 198, vom 16./1. 1909) der nach der Gleichung:  $2TiN_2 + 3C + 3H_2O = 2TiN + 3CO + 2NH_3$  Ammoniak erzeugen und den Prozeß sogar kontinuierlich durchführen will, wenn man mit dem Wasserdampf gleichzeitig Stickstoff zuleitet, weil solange Kohle vorhanden, die Verbindung TiN sofort in  $TiN_2$  umgewandelt würde, sind nur auf falsche Beobachtungen zurückzuführen.

Die für die Erzeugung von Ammoniak in ernsteste Erwägung zu ziehende Metallstickstoffverbindung ist das Aluminiumnitrid der Formel AlN. Die Bildung dieses Körpers wurde 1862 zuerst von Briegleb und Geuther beobachtet, als sie auf Aluminiumspäne in der Hitze eines Verbrennungsofens N einwirken ließen. Zufällig fand Mallet 1876 AlN bei seinen Versuchen, Aluminium mit Kohle zu vereinigen? Obwohl er von diesem Körper nur sehr wenig erhielt, 0,0374 g, stellte er nicht nur die Zusammensetzung fest, sondern gab auch die wichtigsten Eigenschaften des Nitrides an, so dessen Zerlegung durch Alkalien in  $Al_2(OH)_6$  und Ammoniak und seine Umwandlung in  $Al_2O_3$  unter Verlust seines Stickstoffes beim Erhitzen an der Luft.

Matignon (Compt. rend. 130, 1390 [1900]) beobachtete, daß beim starken Erhitzen von Aluminiumpulver in einem Tiegel das Aluminium beim Zutritt von Luft verbrenne, und daß sich neben  $Al_2O_3$  stets Aluminiumnitrid bilde.

Ähnliche Versuche wurden noch von verschiedenen Forschern angestellt, die wohl alle von der Ansicht ausgingen, daß die Vereinigung von Al mit N eine sehr hohe Temperatur zur Voraussetzung habe, bis Fichter 1907 (Anorg. Chem. 54, 322) zeigte, daß die Vereinigung von Al und Stickstoff schon bei einer Temperatur von 720–740° kräftig einsetzt und unter Wärmeentwicklung sich auch dann fortsetzt, wenn die Außenheizung unterbrochen wird.

Fichter zeigt auch einen schönen Vorlesungsversuch.

In einem bedeckten Tiegel wird ein Gemisch von 32 g Aluminiumpulver und 1,5 g Ruß über der Gebläseflamme stark erhitzt. Man unterbricht dann die Erhitzung und hebt den Deckel ab. Es findet ein starkes Erglühen des Aluminiums an der Oberfläche statt, das sich aber allmählich durch das ganze Innere des Tiegels fortsetzt. Bei richtiger Durchführung besteht der Tiegelinhalt aus 60–70% Aluminiumnitrid. Reines und kristallisiertes Nitrid kann man nach Alber (Österr. Chem.-Ztg. 1913, Nr. 8) erhalten, wenn man den Tiegelversuch unter Einleiten von Stickstoff durchführt.

Für die technische Gewinnung des Nitrids lassen sich aber diese Methoden nicht anwenden, da sich metallisches Aluminium zu teuer stellt. Man kann heute in der Aluminiumfabrikation mit einer Ausbeute von 40 g pro Kilowattstunde rechnen, also pro kg Aluminium 25 Kilowattstunden.

Da man mit Hilfe von 1 kg Aluminium 500 g Stickstoff binden kann, würden für 1 kg Stickstoff 50 Kilowattstunden erforderlich sein, um die für die Bindung von 1 kg Stickstoff nötige Menge Aluminium zu erhalten.

Als man den Gebrauch des elektrischen Ofens kennen lernte, lag es sehr nahe, das in dem gewöhnlichen metallurgischen Ofen nicht reduzierbare  $Al_2O_3$  durch Kohle im elektrischen Ofen zu reduzieren, wie es auch sehr nahe lag, diese Reduktion in Gegenwart von Stickstoff durchzuführen. In der Tat wurden fast gleichzeitig Ende der 90er Jahre von Willson und Chalmott und Mehner Patente nachgesucht, die die Herstellung von Stickstoffverbindungen im allgemeinen bezweckten durch Schmelzen von mit Kohle vermischten Metalloxyden im elektrischen Lichtbogen unter gleichzeitigem Einblasen von N.

Chalmott wollte gleichzeitig Ammoniak erzeugen, indem er in einem Schachtofen im oberen Teile ein Tonerde-Kohlegemisch unter Zufuhr von N elektrisch hoch erhitzte und im unteren Teile des Ofens das zum Herabsinken gebrachte Nitrid mittels Wasserdampf in Oxyd und  $NH_3$  zerlegen wollte.

Durch Zusatz eines Kohlenüberschusses suchte Chalmott die Porosität der Schmelzmassen zu erhalten, um so dem Stickstoff den Durchgang durch die Masse zu erleichtern. Aber auch bei diesem Verfahren, das die Durchführung bei sehr hohen Temperaturen beabsichtigte, vorherige Aufschmelzung von Aluminium, war die Nitridbildung sehr minimal, und eine  $NH_3$ -Fabrikation konnte allein schon deshalb nicht durchgeführt werden, da erhitztes Nitrid durch Wasserdampf nicht oder nur spurenweise in Oxyd und  $NH_3$  zerlegt wird.

Die Reaktion  $Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$  läßt sich nur dann in glatter Weise durchführen, wenn in erster Linie extrem hohe Temperaturen vermieden werden, und wenn solche Maßnahmen getroffen werden, daß eine Bildung von  $Al_4C_3$  möglichst schon im Keime erstickt wird.  $Al_4C_3$  kann wohl zur Nitridbildung gemäß der Gleichung  $Al_2O_3 + Al_4C_3 + 6N = 6AlN + 3CO$  herangezogen werden.

In einer kleinen Anlage habe ich seinerzeit diese Methode zur Ausführung gebracht, sie jedoch verlassen, als ich die Bedingungen der direkten Herstellung aus Tonerde und Kohle feststellte. Die Reaktion zwischen  $Al_2O_3$  und  $Al_4C_3$  in Gegenwart von Stickstoff vollzieht sich bei einer Temperatur von ca. 1500°, es bedarf aber nur einer sehr kleinen Erhöhung der Temperatur um ca. 50°, um ohne Carbidzumischung, also aus einem Gemisch von Tonerde und Kohle allein, Nitrid zu erzeugen.

Die allgemeinen Fabrikationsbedingungen sind in dem mir erteilten D. R. P. 224 628 vom 16./3. 1909 enthalten.

Das Nitrid bildet sich bei Temperaturen, bei denen eine Reduktion der Tonerde durch Kohle allein nicht stattfindet. Erst die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Stickstoff auf die Tonerde ermöglicht die Reduktion unter Bildung von AlN und Kohlenoxyd. Reine Tonerde reagiert schwieriger als unreine. Daher ist es besonders vorteilhaft, Bauxite zu verwenden.

Die leichtere Verarbeitung der Bauxite auf Nitride ist der Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen zuzuschreiben, von denen besonders Eisen hervorzuheben ist. Schon ein geringer Zusatz solcher Katalysatoren-Eisen,  $SiO_2$ , a. m.  $TiO_2$ , Nickel, Mangan und zur reinen Tonerde bewirkt, daß diese ebenso leicht, wie die Bauxite in Nitrid umgewandelt wird. Ausführliches findet sich in der deutschen Patentschrift der Badischen 234 839 vom 10./7. 1909.

Um die Reaktionstemperatur noch weiter herunterzusetzen, verwende ich gemäß meinen französischen Patenten 448 924 vom 9./12. 1911 und 450 140 vom 10./1. 1912 neben Eisen auch noch Wasserstoff. Es genügen 5 Vol.-% desselben als Beimischung zum Stickstoff. Es gelingt so, Aluminiumnitrid schon bei 1250–1300° herzustellen, allerdings muß bei dieser Temperatur 5–6 Stunden lang erhitzt und ein ca. fünffacher N-Überschuß verwendet werden. Bei niedrigen Temperaturen machen sich selbst ganz geringe Mengen des aus der Reaktion stammenden Kohlenoxydes das Weiterfortschreiten der Reaktion hindernd, unangenehm bemerkbar. Es muß also durch Verwendung eines Überschusses von Stickstoff das sich bildende CO stark verdünnt werden.

Der Einfluß des CO-Druckes vermindert sich mit Erhöhung der Temperatur. Ich verweise bei dieser Gelegenheit auf zwei wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit der Bildung des Al-Nitrids und dessen Eigenschaften ausführlich befassen.

1. Adolf Spengel: Über Aluminiumnitrid, Inaugural Dissertation, Basel 1912, eine Arbeit, die unter der Leitung Fichters, der sich um die Forschung auf diesem Gebiete schon besondere Verdienste erworben hat, durchgeführt wurde.

2. Die auf Anregung Askenasys von Walter Fraenkel in der Zeitschrift für Elektrochemie (19 Nr. 8, 362) veröffentlichte Studie über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff.

Es ist noch eine dritte Arbeit geliefert worden, die Tucker und Read dem Chemikerkongreß 1812 unter dem Titel „Die Stickstoffbindung mit Hilfe von Tonerde und Kohle, vorgelegt haben“.

Infolge unglücklicher Versuchsanordnung sind die Re-



sultate ungenau ausgefallen, weshalb ich diese Arbeit, trotzdem sie viel Interessantes bietet, leider übergehen muß.

Während sich die Spengelsche Arbeit mehr mit den Eigenschaften des AlN befaßt und sein Verhalten gegen eine Reihe von Reagenzien untersucht, hat sich Fraenkel die Aufgabe gestellt, die Bildungsbedingungen genau festzustellen.

Diese Arbeit ist ein weiteres Glied in der langen Reihe hervorragender exakter Ausarbeitungen, die die Wissenschaft dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule Fridericiana in Karlsruhe i. B. zu verdanken hat.

Fraenkel faßt seine Versuchsergebnisse in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Bildung von Al-Nitrid aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kohle und N beginnt bei Verwendung sehr fein verteilter Kohle bereits unterhalb  $1400^\circ$  und wird oberhalb  $1500^\circ$  sehr lebhaft.

2. Die Reaktion verläuft ungefähr mit derselben Geschwindigkeit, wenn man den Stickstoff nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter vermindertem Druck (bis etwa 250 mm Hg) anwendet.

3. Kohlenoxyd vermindert die Geschwindigkeit der Nitridbildung. Es besteht ein Gleichgewicht, das bei  $1500^\circ$  und 1 Atm. Gesamtdruck bei 25–40 Vol.-% CO bei  $1600^\circ$ , bei 50–65 Vol.-% CO liegt.

4. Tonerde wird von Kohle in einer Kohlenoxydatmosphäre von 25–65 mm Hg bei Temperaturen wenig über  $1500^\circ$  bereits mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  reduziert.

5. Mit verschiedenen Kohlesorten verläuft die Reaktion mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Zu der unter 4. angeführten Bildung von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  muß ich bemerken, daß bei vermindertem Druck wie bekannt eine Verflüchtigung von Tonerde stattfindet, die dann ganz natürlich an den stark erhitzten Kohlenröhrchen, in denen Fraenkel seine Versuche durchführte, die  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -Bildung veranlaßt.

Daß mit verschiedenen Kohlesorten die AlN-Reaktion mit verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich geht, ist die Bestätigung einer Regel, die schon bei der Cyanidherstellung beobachtet worden ist. Es ist das auch begreiflich, weil, je inniger die einzelnen aufeinander zu reagierenden Stoffe miteinander in Berührung gebracht sind, desto leichter die Reaktion durchgeführt werden kann. Je voluminöser und reiner die Kohle, desto inniger deren Kontakt mit der Tonerde.

In der Praxis kann man natürlich nicht eine so peinliche genaue Auswahl der zu verwendenden Rohmaterialien treffen, da heißt es, sich meist nach der Decke strecken, die noch dazu häufig recht kurz bemessen ist, es heißt, Kompromissen schließen, es heißt die Nachteile, die wir mit in die Reaktion hineinziehen müssen, durch Vorteile, die meist nur durch scharfe Beobachtungen der Reaktionsvorgänge zu finden sind, auszugleichen.

Die katalytische Beeinflussung der Reaktion, die eine bedeutende Erniedrigung der Reaktionstemperatur verursacht, ist gewiß ein Vorteil, der in großtechnischen Betrieben auch ausgenutzt wird. Dieser Vorteil kommt jedoch erst zum richtigen Ausdruck bei einer Erhöhung der Temperatur, da die Nitridreaktion in Gegenwart dieser Katalysatoren viel rascher verläuft, als ohne diese. So kann schon durch ein halbstündiges Erhitzen von Bauxit auf  $1600^\circ$  in richtig konstruierter Apparatur, in der die richtige Verteilung der nötigen Mengen des Stickstoffes gewährleistet ist, die sämtliche im Bauxit enthaltene Tonerde in Nitrid umgewandelt werden.

Bei entsprechend weiterer Erhöhung der Temperatur lassen sich jedoch diese Reaktionszeiten noch bedeutend abkürzen, und man kommt endlich in einen Temperaturbereich, der bei ungefähr  $1900^\circ$  liegt, und in welchem man die vollständige Umwandlung der Tonerde in Nitrid im Verlauf von 5 Minuten durchführen kann.

In letzter Zeit ist es mir jedoch auch gelungen, die Reaktionszeit auf Teilchen von Sekunden abzukürzen, welches Verfahren im großtechnischen Stile teils durchgeführt, teils in Durchführung begriffen ist.

Ich habe schon in meinem D. R. P. 224 628 vom 16./3.

1909 auf die Geschwindigkeitszunahme der Reaktion hingewiesen und in meinem im Verein Österr. Chemiker am 4./2. 1913 gehaltenen Vortrage (Österr. Chem.-Ztg. Nr. 8, 1913) auf den rapiden Verlauf der Reaktion bei höherer Temperatur aufmerksam gemacht.

Bei richtiger Verteilung der Reaktionsmischung im Stickstoff gelingt es, das Nitrid genau nach der Reaktionsgleichung herzustellen und den Stickstoff restlos aufzubrauchen, so daß dem Ofen fast ganz reines CO entweicht.

Die Reaktion vollzieht sich mit derselben Geschwindigkeit wie die Bildung von Salpetersäure im Hochspannungsofen. An einem Ende des Ofens wird das Stickstoff-Tonerde-Kohlegemisch eingeführt und in einer am anderen Ende des Ofens vorgebauten Kammer sammelt sich das Nitrid.

(Vortrag zeigt die Abbildung eines Ofens, der zwar in der Praxis schon überholt ist; aus dessen Zeichnung sich aber das Arbeitsprinzip gut entnehmen läßt.) Es ist dies ein sog. Freifallofen, bei welchem die Mischung durch eine Zone frei durchfällt, die auf ca.  $1900^\circ$  erhitzt ist. Der Stickstoff wird nur teilweise in der Fallrichtung des Materials zugeführt. Da, um die zur Reaktion nötigen Stickstoffmengen vorhanden zu haben, die Durchfallgeschwindigkeit wegen der Enge des Kanals zu groß werden würde, führe ich die Hauptmenge des Stickstoffes quer durch den Reaktionsraum. In dieser Richtung ist der Querschnitt des Ofenraumes sehr groß — 3–4 m — und ist der Stickstoffdurchgang deshalb sehr verlangsamt. Das durch die Reaktion entstehende CO wird nach der anderen Seite abgedrängt und durch einige seitlich am Ofen angebrachte Öffnungen abgezogen.

Sie sehen, daß durch diese Maßnahme für eine intensive Stickstofferneuerung Vorsorge getroffen ist, und in der Tat haben wir in diesem Ofen ganz ausgezeichnete Resultate erzielt.

Ich will ihre Aufmerksamkeit mit der Aufzählung aller Patente, die für die Nitridfabrikation entnommen worden sind, nicht in Anspruch nehmen.

Der leichten und raschen Bildung des Al-Nitrides steht die leichte und rasche Zerlegung desselben durch Wasser zur Seite.

Al-Nitrid zerfällt nach der Gleichung  $2\text{AlN} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$  glatt in Ammoniak und Tonerdehydrat.

Diese Zerlegung wird in Rührautoklaven vorgenommen.

Nach Abdestillieren des Ammoniaks hinterbleibt im Autoklaven die Tonerde, vermengt mit den natürlichen oder absichtlich zugesetzten Katalysatoren. Um reine Tonerde zu erzeugen, wird statt Wasser eine etwa  $20^\circ$  Be. starke Aluminatlösung verwendet. Unter Druck von 2 Atm. ist sämtliches Nitrid in anderthalb bis zwei Stunden zerlegt. Im Autoklaven findet sich eine Lösung der aus dem Nitrid stammenden Tonerde, die von den ungelösten Verunreinigungen durch Dekantation leicht getrennt werden kann. Aus der Lösung wird nach Vorschrift Bayers durch Autoausfällung reine Tonerde erhalten. Die nach dem Filtrieren und Auswaschen der Tonerde verbleibende Aluminatlauge ist wieder geeignet, neue Mengen Nitrid zu zerlegen.

Das Verfahren gestattet, pro Kilowattjahr 2 t Tonerde zu erzeugen und gleichzeitig 500 kg Stickstoff zu binden.

Für die Ammoniaksynthese, die auf der vorherigen Bildung von Zwischenprodukten beruht, ist es besonders bemerkenswert, daß es in den meisten Fällen gelingt, die Zwischenprodukte in guten Ausbeuten zu erzeugen. Bei der Erzeugung von Calciumcyanamid kann man z. B. mit Ausbeuten von 60% der Theorie rechnen, denn die in den Handel kommenden Kalkstickstoffprodukte enthalten durchschnittlich 21% N gegen 35% der Theorie. Durch gewisse Kunstgriffe kann man jedoch Produkte erzeugen, die noch reicher an Stickstoff sind. Vermischt man z. B. 100 Teile gepulvertes Calciumcarbid mit 25 Teilen fertigem Calciumcyanid und azotiert dieses Gemisch, so kommt man zu Produkten, die, wie ich auf Grund eigener Experimente bestätigen kann, 25–29% N enthalten. Ebenso sind die Ausbeuten bei der Aluminiumnitridfabrikation außerordentlich hohe, sie erreichen bei richtiger Einhaltung der Arbeits-

bedingungen fast 100% der Theorie in bezug auf die im verwendeten Rohprodukte enthaltene Tonerde. Und diese hohen Ausbeuten sind es, die für die Rentabilität dieser Verfahren hauptbestimmend sind. Glücklicherweise liegen Bildungstemperatur und Zersetzungstemperatur der nach diesen Verfahren erzeugten Stickstoffprodukte weit auseinander, so daß eine feine Einstellung der Erhitzungstemperatur, die im Großbetriebe sehr schwierig durchführbar wäre, nicht nötig ist. Dazu kommt denn auch die den beiden Verfahren eigentümliche außerordentlich rasch verlaufende Reaktion zwischen Calciumcarbid und N. resp. zwischen Tonerdekohle und Stickstoff, welche letztere Reaktion, wie ich schon dargetan habe, zu ihrer Durchführung sogar nur einer sekundenlangen Erhitzung bedarf.

Die eben besprochenen Verfahren der synthetischen Ammoniakherzeugung basieren, wie Sie gesehen haben, darauf, daß man Wasser oder Wasserdampf bei höherer Temperatur in Gegenwart von in Form von Cyaniden oder Nitriden gebundenen Stickstoff zerlegt, so daß der Stickstoff sich an den frei gewordenen Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak anlagert und der seines Stickstoffes beraubte Restkörper den Sauerstoff aufnimmt.

Ich wende mich nun zu einer Methode, bei der der vorher aus Wasser gewonnene freie Wasserstoff mit freiem Stickstoff direkt in Reaktion gebracht wird.

Diese Methode ist ein Glanzstück chemischer Forschung und industrieller Ausführung.

Haber und Le Rossignol, die die wissenschaftlichen Grundlagen in mühevoller Arbeit festlegten, Dr. Bosch und Mittasch, die im Dienste der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Habersche Synthese über alle Hindernisse hinweg dem chemischen Großbetriebe unterjochten, diese Männer haben sich durch ihre glanzvolle Arbeit einen Ehrenplatz in der Geschichte unserer Wissenschaft erworben.

Das Habersche Verfahren besteht darin, daß unter Druck und erhöhter Temperatur ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff im Volumverhältnis 1 : 3 über passende Kontaktkörper geleitet wird. Die Sache klingt so harmlos. Aber wir werden bereits ernster gestimmt, wenn wir hören, daß es sich um Drucke von mehr als 100 Atm. und Temperaturen von 500–600° handelt.

Als die ersten Nachrichten über diese Synthese in die Öffentlichkeit drangen (Vortrag Haber vom 18./3. 1910 im naturwissenschaftlichen Verein zu Karlsruhe i. B. im Auszug wiedergegeben in der Chem.-Ztg 1910, Nr. 40, 345), waren wohl gerade unter denjenigen die meisten Skeptiker zu finden, die durch ihre Betätigung auf dem Gebiete der Ammoniaksynthese glaubten, ein Urteil über die Habersche Drucksynthese abgeben zu dürfen.

Eine interessante, mit allen Hilfsmitteln eines raffiniert eingerichteten Laboratoriums ausgeführte Untersuchung eines Gelehrten, so mochten sich viele sagen. Diese Denkweise ist aber entschuldbar, da man sich nicht vorstellen konnte, daß ein chemischer Prozeß unter sehr hohem Druck mit strömenden Gasen im Großen durchführbar sein könne.

Zudem kannte man schon eine Reihe von Versuchen, die auf die Vereinigung von Stickstoff mit Wasserstoff abzielten, bei denen Katalysatoren Verwendung fanden, man kannte auch die dabei erreichten schlechten Resultate, die niemals eine praktische Ausnutzung erhoffen ließen.

So verdanken wir Nernst eine Reihe von Untersuchungen, die er unter Anwendung von Druck von 40 bis 60 Atm. ausführte. Doch die Resultate waren nicht sehr hoffnungsreiche. Denn Nernst selbst resumierte auf der XIV. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft, Mai 1907 (siehe Ref. in der Chem.-Ztg. 1907, 540) auf Grund der eigenen und von Haber und von Ord t erlangten Resultate (Z. anorgan. Chem. 43, 111 [1905]; 44, 341 und 47, 42) dahin, daß die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks bei höheren Temperaturen sehr schnell klein würde, die Bildungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen aber sehr minimal sei.

Daher, so schloß Nernst, bestünden nur geringe Hoffnungen für die Auffindung von reaktionsbeschleunigenden Katalysatoren.

Dennoch aber verfolgte Haber den eininal eingeschla-

genen Weg, und es gelang ihm, allen Voraussetzungen entgegen, mit Hilfe von Druck, welche die bisher in der Technik bei Gasreaktionen angewendeten weit überstiegen, durch Erzielung einer sehr raschen Umsatzgeschwindigkeit und genügend hohen Ammoniakkonzentration die Ammoniaksynthese zu verwirklichen.

Die von Haber benutzte Apparatur besteht aus dem den Katalysator enthaltenden Bildungsgefäß, dem Abscheidungsgefäß und einer Umlaufpumpe. Diese drei Apparateile sind in einem Kreise geschlossen, stehen also unter dem gleichen Drucke. Das im Bildungsgefäß gebildete  $\text{NH}_3$  wird durch Kühlung abgeschieden, während der unverändert gebliebene Stickstoff und Wasserstoff durch die Pumpe wieder nach dem Katalysator gelangen. Die durch die  $\text{NH}_3$ -Bildung aus dem Kreislauf entfernten Stickstoff- und Wasserstoffmengen werden kontinuierlich ergänzt.

In seinem Vortrag vom 18./3. 1910 führte Haber einen Apparat vor, in dem es möglich war, unter einem Druck von 175 Atm. und einer Temperatur in der Nähe von 550° mit fein verteiltem Osmium als Überträger 90 g flüssiges Ammoniak stündlich kontinuierlich zu erzeugen, bei einer Ausbeute von 8 Vol.-% Ammoniak.

Haber dehnte seine Studien sofort auf die verschiedensten Metalle aus, konnte bald das sehr seltene Metall Osmium durch Uran ersetzen, dem dann, besonders von seiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik, deren Mitarbeiterschaft sich Haber versicherte, andere noch billigere Metalle nachfolgten.

Bei den Versuchen, die von der genannten Firma unternommen wurden, um die Ammoniakhochdrucksynthese aus dem Laboratorium in den Fabrikraum hinüberzuleiten, bedurfte es schärfsten Beobachtungssinnes und vielleicht tausender Zwischenversuche, ehe es möglich wurde, einen kontinuierlichen und gleichzeitig auch gefahrlosen Betrieb durchzuführen. Bald zeigte sich ein Abnehmen der katalytischen Wirkung des angewendeten Katalysators, bald zeigte sich, daß das Bildungsgefäß seine Festigkeit durch Schwammigwerden des Eisens unter dem Einfluß des heißen Wasserstoffes verlor, bald traten andere Übelstände auf, die häufig genug die Durchführungsmöglichkeit der Methode in Frage stellten.

Ich will von der allgemeinen Anführung der von Haber einerseits und von der Badischen andererseits entnommenen und nachgesuchten Patente absehen.

Die Ammoniakhochdrucksynthese wird durch das der Badischen Anilin- und Sodafabrik gehörende D. R. P. 235 429 am besten charakterisiert. Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, wobei ein geeignetes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff kontinuierlich der Ammoniakbildung mittels erhitzter Katalysatoren und nachfolgender Ammoniakentziehung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter dauerndem Druck und unter jeweiligem Ersatz des zu Ammoniak verbundenen und zweckmäßig durch Abkühlung und Abscheidung in flüssiger oder fester Form entfernten Anteiles durch neue Stickstoffwasserstoffmischung gearbeitet und dafür gesorgt wird, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird.“

In einem weiteren Patente wird im Falle der Erzeugung ammoniakreicher Gasgemische von der Anordnung, welche eine Wärmeübertragung von dem ammoniakhaltigen Druckgas auf das wieder eintretende ammoniakfreie Druckgas ermöglicht, abgesehen.

Dann folgt eine Reihe von Patenten, in denen die verschiedensten Katalysatoren unter Schutz gestellt sind.

Als solche werden außer Osmium und Uran die Metalle der Cer- und Yttriumgruppe oder Legierungen derselben angeführt, wie auch die Elemente der Eisengruppe, denen auch Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstige Verbindungen der Alkalien, alkalischen Erden oder Erdmetalle beigemischt werden können, ferner Molybdän oder Molybdänverbindungen, Metalle, deren Oxyde durch H reduzierbar sind, Carbide der seltenen Erden, ferner sollen im allgemeinen die Elemente der Eisengruppe durch andere zur Katalyse des

Ammoniaks befähigte Kontaktsubstanzen ersetzt werden usw.

Eine Reihe von Patenten befaßt sich mit der Herstellung der betreffenden Katalysatoren, sowie Reinigung derselben zum Zwecke der Entfernung von den die Kontaktwirkung beeinträchtigenden Kontaktgiften, unter denen Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen und Bor besonders hervorgehoben werden.

Auch der Reinigung der Gase wird besondere Sorgfalt zugewendet, da sich herausgestellt hat, daß z. B. schweflige Säure und CO selbst in Spuren Schädlinge der Kontaktkörper sind.

Aus diesen kurzen Angaben läßt sich ermaßen, daß die Übertragung der Haberschen Synthese in den Fabriksbetrieb erst nach Überwindung ganz außerordentlicher Schwierigkeiten möglich wurde.

Und das Werk ist gelungen. Im Laufe dieses Jahres hat die Badische ihren Betrieb aufgenommen, und sollen, wenn ich nicht irre, zunächst etwa 30 000 t schwefelsaures Ammoniak pro Jahr hergestellt werden.

Ausschlaggebend für die Ökonomie dieses Verfahrens ist natürlich der Preis des Wasserstoffes in erster Linie, vorausgesetzt, daß die Apparate nicht zu oft erneuert werden müssen.

Haber hält die Rentabilität für gegeben bei einem Preise von 1 M pro Kilogramm Wasserstoff. Es ist aber heute schon möglich, reinen Wasserstoff billiger herzustellen, und stehen hierzu sehr einfache Methoden zur Verfügung.

Der Kraftaufwand für Kompression und Gasbewegung soll nur 0,5 PS. pro Stunde und Kilogramm Ammoniak betragen.

Es ist klar, daß der Habersche Prozeß auch dort überall durchgeführt werden kann, wo keine großen und billigen Wasserkraften vorhanden sind.

Ich fühle mich nicht genügend kompetent, eine Kalkulation dieses Prozesses anzuführen, da eine erscheint mir aber sicher, daß unsere Methoden der synthetischen Gewinnung von Ammoniak durch eine außerordentlich wertvolle, viel freier beweglichere, als es die bisherigen sind, bereichert worden sind.

Jede Bereicherung unserer Ammoniakfabrikationsmethoden ist mit Dankbarkeit zu begrüßen, besonders, wenn sie unsere Kenntnisse erweitert und neue Wege zu neuer Forschung öffnet und uns dem großen Ziele näher bringt, die selbständige Ammoniakfabrikation der chemischen Großbetriebe für immer zu sichern.

Und diesem Ziele müssen wir mit aller Energie zustreben: denn die beste Lösung des Ammoniakproblems ist gleichzeitig die beste Lösung des Stickstoffproblems.

Denn mit dem billigen Ammoniak haben wir auch die billige Herstellung von Salpetersäure und ihrer Salze sichergestellt. Und schon die heute bekannten Ammoniakmethoden liefern den gebundenen Stickstoff so billig, daß die Salpetersäurefabrikation daraus rentabel wird, obwohl die hauptsächlich in Betracht kommende Ostwaldsche Methode, Oxydation von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platin, nur 86–90% des verwendeten Ammoniak in Salpetersäure umsetzt, während 14 bis 10% des Ammoniaks durch vollständige Zersetzung verloren gehen.

Erst kürzlich wurde in England eine Monstregesellschaft mit 2 Mill. Pfd. Sterl. gegründet, die sich des Ostwaldprozesses bedienen wird, um einen Teil des nach dem Cyanamidverfahren gewonnenen Ammoniaks zu oxydieren und als Salpetersäure resp. salpetersaures Ammoniak auf den Markt zu bringen.

Der Gesellschaft gehören an die bekannten Werke Alby in Schweden und Odda in Norwegen, und die Gesellschaft geht daran, in Island den 400 000 PS betragenden Ditterfoß, sowie drei Wasserfälle in Norwegen mit insgesamt 600 000 PS auszubauen und für die Erzeugung von Carbid, Cyanamid,  $\text{NH}_3$  und Salpetersäure zu verwenden.

Sie sehen, meine Herren, die Ammoniaksynthese schreitet energisch den Weg der Industrialisierung, und die Chemiker und Ingenieure warten nicht erst ab, bis die angeblich von Chile aus drohende Stickstoffnot an unsere Türen pocht.

Im Gegenteil, die Garde der Stickstoffchemiker trägt Sorge dafür, daß der Salpetervorrat in Chile nicht so schnell wird aufgebraucht werden müssen, und ich sehe den Augenblick nicht mehr sehr fern, daß man in Chile endlich wird daran gehen müssen, die heute geradezu brutal primitive Salpetergewinnungsmethode durch rationellere Methoden zu ersetzen, um überhaupt mit dem aus synthetischem Ammoniak gewonnenen Salpeter im Preise konkurrieren zu können.

M. H.! Meine Ausführung über die anorganischen synthetischen Methoden der Ammoniakgewinnung erheben keinen Anspruch auf die Vollständigkeit. Bei der großen Fülle von Vorschlägen, die meist in Form von Patentanmeldungen in mehr oder weniger, ja meist in weniger klarer Form zu unserer Kenntnis gelangen, wäre es unmöglich, jene innerhalb einer Vortragsstunde erschöpfend zu behandeln.

Es war mir schon recht peinlich, daß ich sogar die Besprechung der industriell durchgeführten Verfahren aufs knappste zusammenfassen mußte, denn vieles wäre auszuführen gewesen, was nicht nur dem Fachchemiker, sondern auch dem Naturforscher im allgemeinen von Interesse gewesen wäre.

Ich konnte Ihnen nur einen generellen Überblick geben, der Ihnen aber, ich hoffe es, zeigte, daß chemische Wissenschaft und Technik niemals versagen, wenn es sich um die Lösung selbst des schwierigsten Problems handelt. Die Chemiker haben nie den Kampf um die Unterjochung der Naturkräfte gescheut, sie sind denselben niemals ausgewichen, und wo sie es nur ernstlich wollten, sind sie stets in dem Kampfe mit den Elementen Sieger geblieben.

Nun ist auch der Stickstoff bezwungen. Ein neues Kulturwerk ist geschaffen, das diejenigen, die an diesem Werke mitgearbeitet haben, mit berechtigtem Stolz erfüllen darf. Aber es gilt noch, zu verbessern, um zu vollenden, und wir werden es, weil wir unserer Wissenschaft treu ergeben sind.

[A. 243.]

## Neuere Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel der Hefe- und Schimmelpilze<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. FELIX EHRLICH, Breslau.

(Eingeg. 9./12. 1918.)

Bei der Betrachtung von Gärungsvorgängen stand bisher fast allgemein der Kohlenhydratstoffwechsel der Mikroorganismen, weil äußerlich am ehesten wahrnehmbar, im Vordergrund des Interesses. In der Tat muß die stürmische Zersetzung des Zuckers durch die Hefe in die beiden so charakteristischen Produkte, Alkohol und Kohlendioxyd, vor allem die Aufmerksamkeit des Praktikers und Theoretikers erregen.

Gegenüber diesem offensichtlichen Kohlehydratstoffwechsel treten die Erscheinungen des Eiweißstoffwechsels der Gärungserreger, die sich scheinbar viel ruhiger und unauffälliger hinter undurchdringlichen Kulissen abspielen, weit zurück, und das war wohl auch der Grund, warum man bis in die neueste Zeit hinein die Vorgänge beim Eiweißstoffwechsel der Hefepilze nur wenig beachtete und auch wissenschaftlich recht stiefmütterlich behandelte. Und doch war die Bedeutung der Eiweißstoffe für alle Lebewesen längst erkannt.

Aus den Forschungen der Physiologen wissen wir, daß am Eiweiß der Zelle, also auch der Hefezelle, das Leben des Organismus haftet. Mit dem Eiweiß in nahester Beziehung steht die Fähigkeit der Zellen, sich zu vermehren und fortzupflanzen, steht insbesondere die charakteristische Eigenschaft der Hefezellen, die für die Gärung typischen Enzyme zu erzeugen, die wahrscheinlich selbst der Gruppe der Eiweißstoffe angehören.

Pasteur war wohl der erste, der auf die große Bedeutung der Eiweißstoffe für das Hefeleben hinwies. Er zeigte auch, daß die Hefe imstande ist, aus einfachen An-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau in der Fachgruppe für Gärungschemie am 17./9. 1913. S. a. Angew. Chem. 26, I, 518 (1913).