

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 473—488

Aufsatzteil

4. August 1914

Über die synthetische Gewinnung des Ammoniaks¹⁾.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. HABER, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 10./8. 1914.)

Dem Chemiker, der vor Fachgenossen über die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen spricht, liegt es nahe, eine bestimmte Anordnung des Stoffes zu wählen. Er wird gern von den Ursachen und dem Umfange des Bedarfes an Stickstoff in der organisierten Welt ausgehen und im Anschluß daran schildern, wie man diesen Stickstoffbedarf bisher durch Ausbeutung der Chilenischen Salpeterlager und durch Gewinnung der Nebenprodukte bei der Verarbeitung der Kohle zu decken vermochte. Ein Überblick der Produktionsbedingungen in diesen Industrien wird ihn dann weiter zu der Darlegung führen, wie zweifelhaft angesichts des jährlich stark zunehmenden Bedarfes die Hoffnung auf eine dauernde Befriedigung des Marktes aus diesen beiden Quellen ist. Damit wird die Bedeutsamkeit der Aufgabe klar, auf dem Wege der chemischen Synthese neue Quellen des gebundenen Stickstoffes zu erschließen. An Hand des Vergleiches der ökonomischen Wertlosigkeit elementaren Stickstoffes, der uns in der Luft überall in unbegrenzter Menge zu Gebote steht, mit dem Marktpreise des gebundenen Stickstoffes, der in der Form von Salpeter und Ammoniak mehr als 1 M pro Kilo beträgt, läßt sich dann dartun, daß die bedeutsame Aufgabe wirtschaftlich brauchbare Lösungen gestattet.

Eine solche Darstellung der allgemeinen Verhältnisse gibt eine eindrucksvolle Begründung dafür ab, daß ein Fortschritt auf dem Gebiete der Stickstoffbindung nicht nur eine Bereicherung unserer gelehrten Kenntnisse bedeutet, sondern in das volkswirtschaftliche Leben in einem Maße eingreift, welches Einzelergebnissen auf dem Gebiete der chemischen Synthese nur selten beschieden ist.

Aber vor diesem Kreise von Fachgenossen, den die Kenntnis der technischen Chemie, ihrer Voraussetzungen und ihrer Erfolge verbindet, wird es dieser einleitenden Betrachtungen nicht mehr bedürfen. Ist doch der Gegenstand seit einer Reihe von Jahren vielfach in Aufsätzen und Vorträgen behandelt worden, so daß selbst fachfremde Kreise von den wesentlichen Punkten unterrichtet sind.

Wenn man das Stickstoffproblem in seiner vollen Breite aufrollt, so führt der Gang der Betrachtung von der Schilderung des Stickstoffbedarfes in natürlicher Folge zuerst zur Schilderung der Bestrebungen, die synthetische Aufgabe auf den Wegen der Luftsalpetererzeugung zu lösen. Die im Vordergrund der Luftsalpetererzeugung stehende Schwierigkeit des großen Kraftverbrauches leitet hinüber zu der Besprechung der Entwicklung auf dem Gebiete des Kalkstickstoffes und zu den Hoffnungen, die auf das Aluminiumnitrid gesetzt werden. Denn diese Verfahren haben geringeren Kraftbedarf als die Luftsalpeterindustrie, wenn sie auch immer noch der großen und billigen Wasserkräfte schwer entraten können. Daran schließt sich dann als Endglied der Kette die Ammoniaksynthese, deren Bedarf an Kraft klein genug ist, um sie — gleich den anderen Verfahren unserer Großindustrie — an den herkömmlichen Stellen chemisch technischer Arbeit auszuüben. Diesem Gange der Behandlung bin ich an einer anderen Stelle gefolgt. Ihnen, meine Herren, wird die Beschreibung der Reaktionen, bei denen man den Stickstoff an den Sauerstoff, an Calcium-

carbid oder an Aluminium bindet, nichts Neues bieten, so daß ich mich unmittelbar zu dem Ammoniak und seiner Darstellung aus den Elementen wenden kann.

Vor 10 Jahren galt die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff für eine Reaktion, die durch besondere Hilfsmittel in kleinem Umfange erzwungen werden, zu freiwilligem Ablauf aber nicht gebracht werden konnte. Unter den Hilfsmitteln zu ihrer Erzwungung war die stille elektrische Entladung das einzige, welches eine merkliche Ausbeute lieferte. Ein Versuch von Deville, der in einem trockenen Strome von Chlorwasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe des nach ihm benannten heiß-kalten Rohres Spuren von Chlorammonium erhalten hatte, galt, wie seine Besprechung durch Ramsay und Young vom Jahre 1884 lehrt, nicht als Beweis für das Vermögen der elementaren Gase, zu Ammoniak zusammenzutreten.

Die Behauptung Johnsons, daß es zwei Stickstoffmodifikationen gäbe, von denen die eine sich mit Wasserstoff in der Wärme zu vereinigen vermöchte, hatte der Nachprüfung von Wright und Brareton Baker nicht standgehalten.

Sehen wir von einem interessanten Versuche Baur ab, in Diversscher Flüssigkeit eine umkehrbare Stickstoffelektrode zu verwirklichen, einem Versuche, dessen Ergebnisse im Lichte unserer heutigen Kenntnisse über die freie Energie der Ammoniakbildung aus den Elementen wohl eine andere Deutung werden finden müssen, so stand die Frage noch auf demselben Punkte, auf dem sie Ramsay und Young im Jahre 1884 gelassen hatten. Diese beiden Gelehrten fanden damals, daß das Ammoniak in der Nähe von 800° so weitgehend in die Elemente zerfällt, daß sie bei der volumetrischen Analyse eines Liters Zersetzungsgases den unzersetzt gebliebenen Bruchteil nicht mehr analytisch fassen konnten. Aber es gab diesen Bruchteil, denn das Zersetzungsgas behielt immer einen schwachen Geruch nach Ammoniak und vermochte Lackmuspapier zu bläuen. Ramsay und Young schlossen daraus, daß der Zerfall des Ammoniaks in die Elemente nicht vollständig, sondern durch eine — wenn auch minimale — freiwillige Rückbildung begrenzt sei. Es gelang ihnen indessen nicht, aus Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe von Eisen bei hoher Temperatur diese Spur Ammoniak zu erzeugen, außer, wenn sie die Gase in feuchtem Zustande verwendeten, so daß der naszierende Wasserstoff zur Wirkung kam, den die Einwirkung des Wasserdampfes auf das glühende Eisen hervorbrachte.

Es ließ sich also annehmen, daß eine Spur Ammoniak im Gleichgewicht neben Stickstoff und Wasserstoff bei Rotglut bestände, aber die Vereinigung der Elemente Wasserstoff und Stickstoff bis zu diesem minimalen, freiwillig möglichen Betrage schien ohne Hilfe vorerst unbekannter Kontaktstoffe nicht erreichbar. Darin lag indessen eine Undeutlichkeit. Ostwald hatte den Satz, daß ein Kontaktstoff stets die Reaktion, wie die Gegenreaktion beschleunigt, zu nachdrücklich klar gemacht, als daß man nicht erneut hätte versuchen sollen, die Synthese mit Hilfe des Eisens zu bewirken, das Ramsay und Young bei der Zersetzung des Ammoniaks katalytisch so wirksam gefunden hatten.

Es kam zunächst nicht darauf an, bei welcher Temperatur, bei welchem Druck und bei welchem Mischungsverhältnis von Stickstoff und Wasserstoff der Versuch ausgeführt wurde. Trat Ammoniakbildung aus den Elementen ein, so bestand die Hoffnung, sie durch längere Ausdehnung des Versuches bis in die Nähe desselben Wertes zu treiben, bei dem der Ammoniakzerfall aufhörte. Gelang es aber, bei

¹⁾ Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Bonn. (Vgl. Angew. Chem. 27, I, 321 [1914].)

irgendwie gewählten Werten der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung das Gleichgewicht in dieser Art von beiden Seiten annähernd zu erreichen, so war ein wesentlicher Fortschritt erzielt. Denn es bedurfte nur einer solchen Zahl, um nach dem Stande unserer thermodynamischen Kenntnisse die Lage des Gleichgewichtes für beliebige Temperaturen, Drucke und Mischungsverhältnisse mit einiger Sicherheit abzuschätzen.

Die Thermodynamik definierte nämlich zunächst das Verhältnis, in dem die Partialdrucke der drei Gase Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak zueinander stehen, für jede Temperatur durch eine einzige, von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung und dem Arbeitsdrucke unabhängige Zahl, die wir K nennen wollen. (p = Partialdruck.)

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}.$$

Sie erlaubte zweitens, die Abhängigkeit dieser Zahl von der Temperatur genau anzugeben, wenn die Bildungswärme des Ammoniakgases aus den Elementen in dem ganzen betrachteten Temperaturbezirke genau bekannt war. Ohne den Wert der für jede Temperatur charakteristischen Zahl, der Gleichgewichtskonstante, numerisch zu kennen, ließ sich mit Bestimmtheit voraussagen, daß der prozentische Gehalt an Ammoniak im Gleichgewichtszustande, solange er gering blieb, dem Drucke proportional und zahlenmäßig am größten sein würde, wenn man die Ausgangsmischung aus drei Raumteilen Wasserstoff und einem Raumteil Stickstoff zusammensetzte. Eine vollständige Sicherheit über die Lage des Gleichgewichtes bei anderen Temperaturen war nicht zu erhoffen, wenn die Bestimmung der Konstante bei einer Temperatur gelang, weil die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen wohl für gewöhnliche Temperatur bestimmt war, für höhere Temperaturen aber mangels ausreichender Kenntnis von der spezifischen Wärme des Ammoniakgases nur geschätzt werden konnte. Indessen konnte diese Unsicherheit das Bild nicht so weit verzerren, daß nicht für synthetische Aufgaben ein zureichender Anhalt durch eine einzige Gleichgewichtsbestimmung zu erlangen gewesen wäre. Ja diese eine Bestimmung brauchte dafür nur näherungsweise richtig zu sein.

Mit der Kenntnis des Gleichgewichts war für die Synthese des Ammoniaks noch nichts Entscheidendes erreicht. Der Gleichgewichtsgehalt kennzeichnet nur die Grenze, die beim freiwilligen Zusammentritt der Elemente zur Verbindung nicht überschritten werden kann; ob wir diese Grenze erreichen, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, die in erster Linie von den benutzten Kontaktstoffen bestimmt wird. So stellte sich die Aufgabe vor 10 Jahren derart dar, daß zunächst der qualitative Nachweis der möglichen Synthese, dann die Bestimmung der Gleichgewichtslage und schließlich die Auffindung von Katalysatoren versucht werden mußten. Welches Mischungsverhältnis von Stickstoff und Wasserstoff hier die günstigste Reaktionsgeschwindigkeit liefern und darum für den qualitativen Nachweis am geeignetsten sein würde, war nicht vorauszusehen. Aber die thermodynamische Überlegung, daß mit Hilfe der stöchiometrischen Mischung die unüberschreitbare, vom Gleichgewicht bestimmte Grenze der Ammoniakbildung am weitesten hinaufgeschoben wurde, entschied für ihre Wahl, und die Beobachtung hat später gezeigt, daß ihr Ersatz durch andere Mischungsverhältnisse das synthetische Ergebnis nicht fördert. Für die Ausführung der Versuche bei hoher Temperatur sprach die Überlegung, daß die Reaktionen in der Hitze erfahrungsgemäß schneller verlaufen, so daß es auf die Sondereigenschaften des Katalysators nicht mehr so stark ankommt. Freilich ließ die thermodynamische Überlegung erwarten, daß der Gleichgewichtsgehalt mit fallender Temperatur rasch wachsen würde. Gegen eine tiefere Temperatur sprach aber, daß die Bildung des Ammoniaks den Fachgenossen, die sich früher mit dem Gegenstande befaßt hatten, unmöglich hätte entgehen können, wenn die Trägheit beim Zusammentritt der Elemente Stickstoff und Wasserstoff bei tieferen Temperaturen nicht eine sehr erhebliche war. Was schließlich die Wahl des Versuchsdruckes anlangte, so sprach die thermodynamische

Proportionalität des Gleichgewichtsgehaltes mit dem Drucke sehr für die Wahl eines hohen Druckes. Aber die praktischen Versuchsumstände machten den Versuch bei gewöhnlichem Drucke soviel einfacher, daß wir bei der Unsicherheit des Ausgangs das bequeme Verfahren bei gewöhnlichem Druck zunächst bevorzugten. So versuchten wir es in Karlsruhe — van Oordt und ich — im Jahre 1904 mit der Temperatur von rund 1000° bei 1 Atm. und mit einer Mischung von 3 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff. Wir nahmen eine Flocke reinen Asbestes, trankten sie mit so viel Eisenoxyduloxalat, daß sie nach der Reduktion 1 mg Metall auf sich trug, und leiteten einige 100 l der Mischung darüber. Der Erfolg war überraschend günstig. Das abziehende Gas enthielt 0,004 Vol.-% Ammoniak, und es wurde mehr als das Vierfache von dem Gewichte des reaktionsbeschleunigenden Eisens an Ammoniak aufgefangen, so daß nicht etwa ein Stickstoffgehalt des Kontaktstoffes für das Ergebnis verantwortlich gemacht werden konnte, sondern die Bildung der Verbindung aus den Elementen offenkundig war. Der Versuch erledigte nicht nur die qualitative Frage, sondern ergab auch mit einer nur zehntausendstel Prozent betragenden und darum selbst vom heutigen Standpunkte unerheblichen Unsicherheit den richtigen Wert für den Gleichgewichtsgehalt an Ammoniak bei der Versuchstemperatur. Damals freilich trauten wir dem Resultate nach quantitativer Richtung nicht ganz. Wir fürchteten, daß wegen der Reaktionsträgheit das Gleichgewicht nicht vollständig erreicht sei, und machten Versuche mit größeren Katalysatormengen, bei denen wir sowohl den Zerfall des Ammoniaks wie seine Rückbildung beobachteten. Aber die größeren Mengen des Katalysators brachten eine andere Schwierigkeit, denn es zeigt sich bei ihnen oft, wenn sie frisch bereitet im Stickstoff-Wasserstoffstrom benutzt werden, die Entstehung einer kleinen Menge Ammoniak, die mit der normalen katalytischen Bildung aus den Elementen nichts zu tun hat, bei dauernder Benutzung verschwindet, solange sie aber nicht abgeklungen ist, den geringfügigen Gleichgewichtsgehalt von $\frac{1}{200}$ %, der in der Nähe von 1000° bei gewöhnlichem Drucke besteht, immerhin merklich vergrößern kann. Dieser Umstand in Verbindung mit der Geringfügigkeit der Ammoniakmengen, deren Bestimmung wir damals noch nicht bis zur Grenze der erreichbaren Genauigkeit verfeinerten, machte uns über den Gleichgewichtsgehalt in dem Spielraum zwischen von $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{80}$ % unsicher. Wir bevorzugten in der Befürchtung, daß die kleinen Werte von der Reaktionsträgheit herrührten, die höhere Grenzzahl, bis neue Versuche von Le Rossignol und mir, die einige Zeit später sowohl bei gewöhnlichem Drucke wie bei 30 Atm. ausgeführt wurden, den unteren Grenzwert als den richtigen zeigten. Den Anstoß zu dieser neuen Bestimmung des Gleichgewichtes gab Nernst. Er unternahm nicht lange nach unseren ersten Bestimmungen den groß angelegten Versuch, gestützt auf eine neue thermodynamische Grundannahme die Gleichgewichtskonstanten der Gasreaktionen ohne Zuhilfenahme experimenteller Gleichgewichtsmessungen aus der Reaktionswärme und den spezifischen Wärmen mit Hilfe einer Näherungsgleichung für den Dampfdruck der am Umsetze beteiligten Stoffe zu erlangen. Die mit Hilfe dieser Näherungsgleichung damals von ihm geschätzten sog. chemischen Konstanten führten zu der Folgerung, daß der von uns angenommene Wert von $\frac{1}{80}$ % Ammoniak im Gleichgewichte zu hoch sei, und Messungen in seinem Institute, die im Druckofen angestellt wurden, unterstützten diesen Schluß. Eine daran angeknüpfte Erörterung hat heute ihr Interesse verloren, nachdem sämtliche in der Näherungsgleichung auftretenden numerischen Werte, nämlich die Summe der chemischen Konstanten der drei Gase Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, der Unterschied ihrer spezifischen Wärmen und die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen andere Werte angenommen haben. Das Resultat der von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Gleichgewichtsmessungen aber, die besonders in dem Gebiet von 1000° bis 550° zu großer Genauigkeit gebracht worden sind, wird im Zusammenhange mit der neuen Bestimmung der Wärmegrößen, welche die Extrapolation auf tiefere Temperaturen gestattet, einer kurzen Erläuterung wert sein.

Tabelle I.

Prozentgehalte an Ammoniak im Gleichgewicht mit Stickstoff-Wasserstoffmischung (3 Vol. H_2 + 1 Vol. N_2).

$$\log \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = \frac{9591}{4,571 T} - \frac{4,98}{1,985} \log T - \frac{0,00046}{4,571} T + \frac{0,85 \cdot 10^{-6}}{4,571} T^2 + 2,10$$

t ° C	T Grad absolut	$-\log \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}}$	$\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}}$	% NH_3 im Gleichgewicht			
				bei 1 Atm.	bei 30 Atm.	bei 100 Atm.	bei 200 Atm.
200	473	0,1807	0,660	15,3	67,6	80,6	85,8
300	573	1,1543	0,070	2,18	31,8	52,1	62,8
400	673	1,8608	0,0138	0,44	10,7	25,1	36,3
500	773	2,3983	0,0040	0,129	3,62	10,4	17,6
600	873	2,8211	0,00151	0,049	1,43	4,47	8,25
700	973	3,1621	0,00069	0,0223	0,66	2,14	4,11
800	1073	3,4417	0,00036	0,0117	0,35	1,15	2,24
900	1173	3,6736	0,000212	0,0069	0,21	0,68	1,34
1000	1273	3,8679	0,000136	0,0044	0,13	0,44	0,87

Zunächst sei die dabei aufgetretene Frage berührt, die auch für die synthetischen Verhältnisse von Bedeutung ist, ob Ammoniak das einzige Produkt darstellt, welches aus Stickstoff und Wasserstoff entsteht. Die Untersuchung ergab mit Sicherheit, daß kein anderes Produkt in den erkalteten Gasen vorhanden ist. Ob in der Nähe von 1000° kleine Mengen anderer Stickstoff-Wasserstoffverbindungen vorübergehend neben dem Ammoniak existieren, läßt sich nicht unbedingt verneinen. Doch fehlen eindeutige Kennzeichen dafür. Die Gleichgewichtsmessungen führten mittels thermodynamischer Rechnung auf eine Bildungswärme des Ammoniaks von rund 13 000 g-Calorien bei Temperaturen zwischen 600 und 950°, die mit den sonst bekannten Daten über die thermischen Größen nicht recht zu vereinigen war. Infolgedessen wurde die Zersetzung des Ammoniakgases bei mehreren hohen Temperaturen nach einer neuen Methode in einem glühenden Calorimeter bestimmt. Der gefundene Wert bestätigte die Gleichgewichtsmessungen, aber er war selber mit unserer anderweitigen Kenntnis von der Bildungswärme des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur und von den spezifischen Wärmen der drei beteiligten Stoffe Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak nicht recht zu vereinigen. So ermittelten wir zunächst die am wenigsten bekannte wahre spezifische Wärme des Ammoniaks bei hohen Temperaturen nach einem neuen Verfahren. Aber die Abweichung, die wir gegenüber den früher bekannten Werten fanden, reichte zur Lösung des Widerspruches nicht aus. Danach blieb, wenn in unseren Messungen nicht ein unbekannter Fehler enthalten war, nur die Möglichkeit, daß die Bildungswärme des Gases aus den Elementen bei gewöhnlicher Temperatur, die bisher allgemein zu 12 000 g-Calorien angenommen wird, mit einem Fehler behaftet sei. Diese Bildungswärme schien durch die nahe übereinstimmenden Resultate von Berthelot und Thomsen gesichert. Aber diese Resultate sind auf einem indirekten Wege durch Verbrennung des Wasserstoffes und des Ammoniaks und Vergleich der dabei erzeugten Wärme erlangt, und ein näheres Studium ergibt, daß minimale, nach der Abweichung der Einzelversuche der beiden Forscher wohl mögliche Ungenauigkeiten der Bestimmung auf die Bildungswärme des Ammoniaks einen für die Aufklärung des bei unseren Resultaten verbliebenen Widerspruches ausreichenden Einfluß geübt haben können. Wir haben deswegen eine besondere Sorgfalt der Neubestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur gewidmet. Die benutzte Methode bestand darin, daß ein Strom von synthetischem Ammoniak, das inzwischen schon in großem Maße zugänglich geworden war, in einem Calorimeter zersetzt und die zur Deckung der Zersetzungskälte erforderliche elektrische Energie dauernd beobachtet wurde. Das Ergebnis war eine Herabsetzung der Bildungswärme des Ammoniaks um rund 1000 g-Calorien pro Gramm Molekül. Dieses Resultat schließt den Kreis unserer Gleichgewichtsmessungen

stimmend ab. Der Erfolg ist besonders der in quantitativer und in qualitativer Hinsicht gleich bedeutenden Leistung meines langjährigen Mitarbeiters, des Herrn Dr. T a m a r u zu danken.

Betrachtet man die in Tabelle I vereinigten Gleichgewichtswerte, so sieht man mit einem Blick die Schwierigkeit, die sich der Lösung der synthetischen Aufgabe vor 10 Jahren entgegenstellte. Arbeitete man bei gewöhnlichem Drucke, so mußte man einen Katalysator haben, der bereits in der Nähe von 300° eine flotte Vereinigung des Stickstoffes mit dem Wasserstoff herbeiführte. Die Chancen für die Entdeckung eines solchen Katalysators mußten aber sehr gering eingeschätzt werden. Je höher man den Druck wählte, um so günstiger war die Lage des Gleichgewichts. Aber nur, wenn man zu sehr bedeutenden Drucken hinaufging, ließ sich ein wesentliches Resultat bei Temperaturen erwarten, bei denen man allenfalls hoffen konnte, wirksame Kontaktstoffe zu finden. Dem Gedanken an eine praktische Ausführung eines technischen Prozesses mit strömenden Gasen unter einem Drucke von 100 und mehr Atmosphären aber standen jene inneren Widerstände im Wege, die uns eine wesentliche Neuerung schwierig, ja unmöglich erscheinen lassen, solange wir die Summe der Vorurteile, mit denen wir ein neues Arbeitsfeld unbewußt betreten, nicht durch eingehende und erfolgreiche Beschäftigung überwunden haben. So begnügten wir uns damals, eine Art Spielzeug zu bauen, das das Schema einer Ammoniakfabrikation aus den Elementen versinnlichte. Wir nahmen eine Glühlampe, die Eisenspiralen statt Kohlefäden enthielt, schickten einen Strom aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Stickstoff hindurch, absorbierten das entstehende Ammoniak und führten das Restgas durch eine Umlaufpumpe der Lampe mit den glühenden Eisenspiralen wieder zu. Die kleine Vorrichtung arbeitete bei gewöhnlichem Drucke, indem sie ständig $\frac{1}{200}\%$ Ammoniak in der Gasmischung erzeugte. Die Vertausendfachung dieses Betrages war die Aufgabe, deren Lösung gelingen mußte, wenn aus der gefundenen Bildungsweise ein industrieller Ausgestaltung fähiges Verfahren werden sollte.

Tabelle II.

Bildungswärme und spezifische Wärme des Ammoniakgases bei konstantem Druck.

$$\text{Wahre spez. Wärme} = 8,62 + 0,0035 t + 5,1 \cdot 10^{-6} t^2 \\ \text{Bildungswärme} = 10950 + 4,85 t - 0,00093 t^2 - 1,7 \cdot 10^{-6} t^3$$

t	T	wahre spez. Wärme	Bildungs- wärme	gemessene Werte	
				wahre spez. Wärme	Bildungs- wärme
0	273	8,62	10950		10950
100	373	9,02	11424		
200	473	9,52	11869		
300	573	10,13	12276		
309	582	10,20		10,3	
400	673	10,84	12632		
422	695	11,00		11,0	
500	773	11,65	12931		
523	796	11,85		11,8	
554	827		13063		12900
600	873		13159		
659	932		13255		13150
700	973		13307		
800	1073		13365		
900	1173		13319		
1000	1273		13170		

Es hat einer Reihe von anderen Versuchen und Erfahrungen über die Arbeit bei hohem Drucke bedurft, ehe ich mich entschloß, in Gemeinschaft mit Robert Le Rossignol die Lösung dieser Aufgabe durch Versuche unter hohem Druck anzustreben. Es sei mir verstattet, zunächst die Versuchseinrichtung anzuführen, die wir nach längeren Vorversuchen für zweckmäßig fanden. Eine Stahlflasche enthielt das Gemisch aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Stickstoff, das wir damals mit dem gewünschten Drucke von 200 Atm. uns selbst mit einiger Umständlichkeit herstellen mußten. Das Druckgas geht durch einen geheizten Zylinder mit Palladiumasbest, um verunreinigenden Sauerstoff in Wasser zu verwandeln, wird in einem Stahlrohr mit

Chlorcalcium getrocknet und tritt dann in den Kontaktofen, der im wesentlichen in einem elektrisch geheizten Rohre besteht, in welchem ein kleiner Pfropf von katalysierendem Material und — in unmittelbarer Nachbarschaft desselben — die Lötstelle eines Thermoelementes angebracht ist. Das Gas, das beim Durchgang durch den Kontaktstoff sich teilweise in Ammoniak umsetzt, wird beim Austritt aus dem Ofen durch Absorptionsmittel oder durch Abkühlung vom Ammoniak befreit und durch eine Zirkulationspumpe, die hier weggelassen ist, wieder zum Eintritt des Apparates zurückgeführt. Bei der hier gewählten Anordnung zum Ausfrieren des Ammoniaks läßt sich der Gang der Ammoniak-erzeugung auf einem Projektionsschirme im Standglas des Verflüssigers verfolgen (Demonstration). Für messende Versuche bedient man sich zweckmäßig der üblichen titrimetrischen Ammoniakbestimmung in abgeblasenen Proben oder einfacher eines optischen Verfahrens mit Hilfe des Rayleighschen Interferometers, auf dessen gasanalytische Verwendung ich vor einigen Jahren hingewiesen habe, und das inzwischen dank der ihm von Dr. Löwe in der Firma Carl Zeiß zuteil gewordenen Ausbildung zu einem in der Analyse der Gase und Flüssigkeiten viel verwendeten Meßhilfsmittel geworden ist. Im kleinen Maße kann man nach diesem Schema die Ammoniakbildung unter Druck von 150—200 Atm. gut verfolgen. Für kürzere Versuche unter 600° haben wir eine noch einfachere Anordnung benutzt, indem wir eine kleine, aus Stahl gefertigte Gaswaschflasche mit dem Katalysator beschickten und im Salpeterbade erhitzen. Obwohl wir in diesem kleinen, von außen geheizten Apparate niemals eine Explosion erlebt haben, möchte ich doch auf Grund der Erfahrungen, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik über die Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen die hier verwandten Versuchsgase bei längerer Versuchsdauer gesammelt hat, zu großer Vorsicht bei seiner Benutzung raten.

Für die Bewältigung größerer Gasmassen im Kontaktofen würde die beschriebene Anordnung nicht ausreichen. Die Reaktion, welche durch ihre eigene Wärme-erzeugung den Kontaktstoff heiß hält, wenn der Wärmeverlust passend beschränkt wird, verlangt eine verschwenderische Zufuhr von Energie zur Erhaltung der Temperatur, wenn man dem vom Kontaktstoffe abziehenden ammoniakhaltigen Gase erlaubt, seinen Wärmehalt mit fortzutragen. Infolgedessen haben wir bei einem größeren Apparate, der der Ausgang der technischen Ofenkonstruktion geworden ist, einen Wärmeregulator an den Kontaktraum angeschlossen, und die Gase so geführt, daß die Wärme immer vom abziehenden Gase auf das Frischgas übertragen wurde. Die Gasein- und -austrittsstellen des Apparates blieben dank der Wirksamkeit dieses Regenerators, auf der für die Druckfestigkeit unentbehrlichen tiefen Temperatur.

Mit strömendem Gas sind wir nicht über 200 Atm. Druck hinausgegangen. Bei noch höherem Drucke läßt sich reines Ammoniak leicht in einem statischen Apparat erhalten. Herr Greenwood hat dazu in meinem Laboratorium ein Druckgefäß benutzt, in welchem eine elektrisch heizbare Eisenröhre vertikal aufgehängt war. In dem Rohre befand sich etwas Kontaktstoff. Das Druckgefäß enthielt Stickstoff-Wasserstoffmischung, die unter 370 Atm. Druck beim Einschalten des Heizstromes infolge der Schornsteinwirkung des Eisenrohres über den Katalysator zirkulierte. Der Fortgang der Ammoniakbildung konnte am Manometer verfolgt werden, und das verflüssigte Produkt, das sich am Boden des Druckgefäßes sammelte, ließ sich durch ein Ventil rein abblasen. Zum quantitativen Studium der Synthese eignen sich aber statische Anordnungen im allgemeinen wenig, obwohl man die erforderliche Konstanz der Temperatur und Feinheit der manometrischen Messung gut erreichen kann. Der Grund liegt darin, daß der heiße Kontakt Ammoniakgas aufsaugt, wie ein Schwamm das Wasser. Bei Versuchen mit strömendem Gase, bei denen Le Rossignol und ich der Erscheinung zuerst begegneten, stört sie nicht. Sie tritt bei diesen Versuchen dadurch in die Erscheinung, daß der Kontakt nach einer Änderung des Druckes und der Temperatur sich zunächst so verhält, als ob der frühere Zustand noch nachwirkte. Sein Ammoniakvorrat stellt sich erst allmählich auf den neuen Zustand ein. Bei statischen Ver-

suchen mit bedeutenden Kontaktmengen aber kann das Bild des Reaktionsfortganges völlig verzerrt werden. Schlu m b e r g e r hat in meinem Laboratorium bei solchen statischen Versuchen mit Urannitrid im Glasrohr in der Nähe von 500° Beobachtungen gemacht, die für diesen Sachverhalt sehr kennzeichnend sind. Ließ er in den thermokontanten Kontaktraum Stickstoff-Wasserstoffmischung mit einem das Gleichgewicht übersteigenden Ammoniakgehalt unter bedeutendem Drucke ein und beobachtete die Druckänderung an einem hochempfindlichen Manometer, so zeigte sich zunächst nichts von der Drucksteigerung, die der Ammoniakzerfall hervorbringt. Die Ammoniakaufnahme durch den festen Kontakt veranlaßte vielmehr zunächst einen starken Druckfall, der von der Drucksteigerung erst allmählich überholt wurde. Das Wesentliche der Erscheinung ist, unabhängig von uns, bei viel höherer Temperatur von Jellinek vornehmlich an massivem Eisen, aber auch an Kupfer und Silber, von Bodenstein und Kranendieck am Quarzglas, beobachtet worden. Jellinek hat es zuerst bekannt gemacht.

Die Ermittlung der Gleichgewichtslage und die Ausbildung einer passenden Versuchseinrichtung für Druckversuche war Vorarbeit. Über den synthetischen Erfolg entschied die Reaktionsgeschwindigkeit, über deren Werte unter hohem Druck eine theoretische Voraussage kaum in bescheidenstem Umfange möglich war. Bei Reaktionen, die sich im Schoße einer homogenen Gasmasse abspielen, kann man nach dem Massenwirkungsgesetz unter gewissen Voraussetzungen wenigstens die Begünstigung, die bei konstanter Temperatur von einer Erhöhung des Druckes zu erwarten ist, im voraus abschätzen. Zu dieser Klasse von Reaktionen gehört die Ammoniakbildung aus den Elementen nicht. Sie vollzieht sich nur an Kontaktstoffen und gehört in den Kreis der heterogenen Gasreaktionen, deren Studium in jedem neuen Falle bisher neue Überraschungen hinsichtlich der reaktionskinetischen Verhältnisse geliefert hat. Das Versagen der Theorie in dem neuerdings von Bodenstein und Kranendieck studierten, scheinbar so einfachen Falle des Schwefeltrioxydzerfalles bildet ein charakteristisches Beispiel der Schwierigkeiten, welche der Versuch einer quantitativen Behandlung dieser Fälle noch heute bietet. Im Falle der Ammoniaksynthese konnte qualitativ wohl eine Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit durch hohen Druck vermutet werden, aber wie weit sie reichen würde, ließ sich nicht voraussagen, und diesem Vorteil stand der Nachteil gegenüber, daß die Kontakträume aus Festigkeitsgründen um so kleiner gewählt werden müssen, je höher der Arbeitsdruck ist. Die Möglichkeit, diesem Nachteil durch Vermehrung der Kontaktapparate abzuweichen, würde bei der praktischen Ausführung naturgemäß sehr bald eine Grenze gefunden haben. Da aber nach Lage der Dinge ein Erfolg unter gewöhnlichem Drucke unerreichbar schien, so mußte es bei hohem Drucke versucht und das Ergebnis abgewartet werden.

Bei Gasreaktionen unter gewöhnlichem Drucke ist im allgemeinen ein Ausbeutewert wirtschaftlich maßgebend, den man ableitet, indem man den wirklichen Umsatz beim einmaligen Durchgang der Gase durch den Kontaktraum mit dem stöchiometrisch möglichen Umsatze vergleicht. Wir wollen diesen Wert die Stoffausbeute nennen. Bei der Ammoniaksynthese zwang die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes, mit einer bescheidenen Stoffausbeute vorlieb zu nehmen und die Anordnung eines Umlaufsystems unter Hochdruck, das die vom Ammoniak befreiten Gase ohne Entspannung dem Kontaktraume wieder zuführt, erlaubt, mit einer bescheidenen Stoffausbeute auszukommen. Dafür spielt aber ein anderer Ausbeutewert eine wichtige Rolle. Die Masse des Ammoniaks, die pro Stunde und pro Liter Kontaktraum hervorgebracht wird, und die wir die Raumzeitausbeute nennen wollen, muß beträchtlich sein, wenn angesichts der begrenzten möglichen Abmessungen von Hochdruckkontakträumen ein praktisch brauchbarer Erfolg unter den obwaltenden Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden soll. Die Beziehung der beiden Ausbeutewerte zueinander wird qualitativ deutlich durch die Betrachtung der Verhältnisse bei konstanter Temperatur, kon-

stanter Zusammensetzung der Ausgangsmischung und gleichbleibendem Druck, wenn die Strömungsgeschwindigkeit der Gase die einzige veränderliche Größe ist. In diesem Falle ist die Stoffausbeute ein Maximum bei der Strömungsgeschwindigkeit Null, während die Raumzeitausbeute gleichzeitig verschwindend klein ist. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Gasstromes sinkt die Stoffausbeute, während die Raumzeitausbeute steigt. Wenn es nach dem Massenwirkungsgesetz ginge, so sollte in genügendem Abstand vom Gleichgewicht die Raumzeitausbeute unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit sein. Das Gas, welches doppelt so schnell strömt und darum nur die halbe Zeit in Berührung mit dem Katalysator bleibt, sollte nur die Hälfte des Ammoniakgehaltes aufweisen, der bei der einfachen Geschwindigkeit erscheint. Es wird von Interesse sein, daß Versuche, die Herr U n g e r in meinem Laboratorium mit verschiedenen Katalysatoren in größerem Abstand vom Gleichgewicht gemacht hat, ein anderes Bild ergeben haben. Die Ammoniakkonzentration fiel in genügendem Abstand vom Gleichgewicht erheblich langsamer als die reziproke Strömungsgeschwindigkeit, und die Raumzeitausbeuten blieben deshalb nicht konstant, sondern nahmen stark zu. Für das praktische Bestreben, hohe Raumzeitausbeuten zu erzielen, ist diese Erscheinung ein Vorteil. Für das theoretische Verständnis der reaktionskinetischen Verhältnisse bedeutet sie eine erhebliche Schwierigkeit, wenigstens nach quantitativer Hinsicht. Theoretisch ausgedrückt, ist sie dahin zu beschreiben, daß die Ammoniakbildung eine Selbsthemmung erfährt. Eine solche Selbsthemmung kennt man durch B o d e n s t e i n, dem wir auf diesem Gebiete am meisten verdanken, bei zu Ende verlaufenden Gasreaktionen, deren Geschwindigkeit nicht von dem chemischen Vorgang in der Grenzfläche, sondern von dem Tempo abhängt, mit welcher die Ausgangsstoffe eine der wirksamen Kontaktfläche vorgelagerte Diffusionsschicht des Endproduktes durchdringen müssen. Ihr Auftreten bei der Ammoniakbildung aus den Elementen, bei der das Endprodukt unter den Versuchsbedingungen im Bestfall nur einige Prozente von der Gasmasse ausmachen kann, würde nicht leicht in derselben Weise zu verstehen sein, wenn nicht die Schwammwirkung des Kontaktes gegenüber dem Ammoniak, die ich vorher besprochen habe, die Ausbildung einer solchen Absorptionshaut unserer Vorstellung nahe legte. Auch die Beobachtungen, die B o d e n s t e i n und K r a n e n d i e c k neuerdings über den Ammoniakzerfall am Quarzglas gemacht haben, sprechen zu ihren Gunsten. Eine quantitative Verfolgung dieser Überlegung ergibt aber in Fällen dieser Art bisher nur geringe Belehrung.

Den wesentlichsten Einfluß auf die Geschwindigkeit übt die Wahl des Kontaktstoffes. Wir haben empirisch ziemlich viele Stoffe in den Kreis unserer Versuche gezogen. Daß das blanke Platin, welches in so vielen anderen Fällen typische Kontakteigenschaften zeigt, hier versagte, belehrte uns, daß von dem Vorbilde anderer Gasreaktionen auf diesem Gebiete wenig zu übernehmen war. Nachdem wir im Jahre 1904 bei den ersten Versuchen in der Nähe von 1000° unter gewöhnlichem Druck mit Eisen, Nickel, Calcium und Mangan gearbeitet hatten, nahmen wir Chrom, Cer und andere Stoffe hinzu, teils solche, die Nitride und Hydrüre bildeten, teils andere, die chemisch unverändert blieben. Wir fanden es nicht sehr schwer, Kontakte herzustellen, die bei großer Oberflächenentwicklung von 700° aufwärts unter hohem Druck flott den Umsatz der Stickstoff-Wasserstoffmischung bis in die Nähe des Gleichgewichtes hervorbrachten. Aber nach Katalysatoren, die unter 600° gut wirksam waren, suchten wir zunächst vergebens, bis wir auf den Gedanken verließen, die Gruppenverwandten der Metalle Chrom, Eisen und Mangan, deren katalytisches Vermögen bei hoher Temperatur uns aufgefallen war, genauer vorzunehmen. Dabei stießen wir einerseits auf das Osmium, und andererseits auf das Uran, die der Forderung genügten. Diese Stoffe repräsentieren zwei chemisch verschiedene Typen von Kontakten. Den Urankontakt stellt man am besten aus Urancarbid dar, das man etwas oberhalb 500° mit Stickstoff oder Stickstoff-Wasserstoffmischung längere Zeit unter hohem Druck behandelt. Das Carbid verwandelt sich dabei in ein sehr feines Pulver eines leicht in Säure löslichen Nitrides, welches anscheinend die Formel U_3N_4 hat, mit Wasserstoff unter

Druck Ammoniak liefert und im Stickstoff-Wasserstoffstromen noch unter 500° flotte Katalyse bewirkt. Das Osmium erhält man am besten aus Osmyldiaminchlorid durch Erhitzen. Es hat bei der Untersuchung, die Herr U n g e r in meinem Institute ausgeführt hat, kein besonderes Lösungs- oder Verbindungsvermögen gegenüber dem Stickstoff gezeigt. Es ist zwischen 500 und 600° ein ausgezeichnete Katalysator.

Wir haben nicht weiter nach Katalysatoren gesucht, nachdem wir diese beiden Vertreter der Klasse von Kontaktstoffen gefunden hatten, deren Wirksamkeit in dem erwünschten Temperaturgebiet sich mit der verlangten Stärke entfaltet. Ihre Auffindung fiel zeitlich mit der Gebrauchsfertigkeit unseres größten Versuchesapparates für die Ammoniakherstellung nach dem Verfahren der Gaszirkulation unter dauerndem Hochdruck zusammen. Die Vorführung der Versuchseinrichtung im Betriebe reichte aus, um die Badische Anilin- und Sodafabrik zur Übernahme des Verfahrens zu bestimmen. In ihrem Laboratorium haben dann besonders die Herren Dr. B o s c h und Dr. M i t t a s c h das Studium der Kontaktstoffe mit großem Erfolge weitergeführt. Es zeigte sich, daß die Leistung minderwertiger Kontakte durch die Art ihrer Herstellung und in gewissen Fällen durch die Beseitigung bestimmter minimaler Verunreinigungen in überraschender Weise verbessert werden konnte. Für die Ausdehnung des Bestandes an wertvollen Kontakten am weittragendsten war die sorgfältig verfolgte Beobachtung, daß ein schlecht wirkender Kontakt durch gemeinsame Verwendung mit einer zweiten schlecht oder gar nicht katalysierenden Substanz zu einer viel höheren Leistung gebracht werden kann.

Die Schilderung, wie die Synthese aus dem Kleinen ins Große übersetzt wurde, und die Beschreibung der neuen technischen Formen, die geschaffen werden mußten, um die Fabrik aufzubauen, die sich heute als eine kleine Stadt in Oppau bei Ludwigshafen erhebt, werden sie, meine Herren, von mir nicht erwarten. Ihre Darstellung gebührt der Badischen Anilin- und Sodafabrik, insbesondere dem Schöpfer der Anlage, Herrn Dr. B o s c h. Er war es auch, der eine große Schwierigkeit überwand, die uns bei unseren Versuchen nie begegnet war, aber beim dauernden Betriebe hervortrat. Der Stahl riß bei längerer Benutzung unter der Beanspruchung durch das verwendete heiße Druckgas, bis es ihm gelang, auf eine einfache und sinnreiche Weise die gefährliche Veränderung auszuschalten.

Auch der hervorragendste Techniker vermag nur das nach den Zeitverhältnissen Erreichbare durchzuführen, und es lassen sich Beispiele bedeutender Möglichkeiten aus der Entwicklungsgeschichte der Industrie anführen, die nach mühevollen Kämpfen aufgegeben werden mußten, weil die Hilfsmittel nicht ausreichten, die nach dem damaligen Stande der Technik verfügbar waren. Die Ammoniaksynthese hatte das Glück, in eine Zeit zu treffen, in der der Stand der Stahlindustrie die erstaunlichen Anforderungen geradezu befriedigen gelernt hatte, die eine Großanlage nach diesem Verfahren stellen muß. Sie fiel in diese Zeit, weil die Entwicklung der physikalischen Chemie so weit gediehen war, daß die Schwierigkeiten, die einer älteren Wissenschaftsperiode bei der Betrachtung des Problems entgegenstehen mußten, ihre frühere Bedeutung verloren hatten.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, des Anteils mit besonderem Dank zu gedenken, den die unermüdliche und einsichtsvolle Mitarbeit meines jüngeren Freundes Robert Le Rossignol am Gelingen der synthetischen Versuche gehabt hat.

Das Erfinderrecht des Patentgesetzentwurfs und die Angestellten-Erfindung¹⁾.

Von Dr. Th. Diehl.

(Eingeg. 4./7. 1914.)

Wie Ihnen aus den in der Vereinszeitschrift veröffentlichten Leitsätzen des Sozialen Ausschusses bekannt ist,

¹⁾ Vortrag, gehalten in der gemeinsamen Sitzung der Fachgruppe für Gewerbl. Rechtsschutz und des Sozialen Ausschusses am 5./6. 1914 auf der Bonner Hauptversammlung. (Vgl. Angew. Chem. 27, I, 341 [1914].)