

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 41—44

Aufsatzteil

17. Februar 1920

## Die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HERTA ROSE.

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

(Eingeg. 18.11. 1919.)

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure wird bekanntlich seit einigen Jahren in großem Maßstabe ausgeführt. Vor dem Kriege waren nur zwei Versuchsanlagen nach dem Verfahren von Ostwald, die eine in Gerthe bei Bochum, die andere in Villenvorde in Belgien im Gange. Der Krieg hat die Entwicklung dieses chemischen Verfahrens außerordentlich beschleunigt.

Versuche zur Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff sind schon lange bekannt. Die älteste Angabe stammt wohl von Fourcroy<sup>1)</sup>, der um das Jahr 1800 Ammoniak und überschüssigen Sauerstoff durch glühende Rohre leitete und unter Verpuffung Stickoxyde erhielt. Nicht viel später (1825) verpuffte Henry<sup>2)</sup> eine Mischung von 1 Vol. Ammoniak und 2—3 Vol. Sauerstoff mit Hilfe des elektrischen Funkens, wobei als Reaktionsprodukte Stickstoff, Wasserdampf und Nebel von Ammoniumnitrat, bei Überschub von Ammoniak auch Wasserstoff, auftraten. Jones<sup>3)</sup> beobachtete, daß bei Verbrennung von ammoniakhaltigem Alkohol Salpetersäure sich bildet. Carius und Weith<sup>4)</sup> oxydierten Ammoniak mit Ozon oder Wasserstoffperoxyd zu Ammoniumnitrat, Siemens und Halske<sup>5)</sup> mit ozonisierter Luft zu Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat.

Andere Forscher versuchten, die Oxydation durch besondere Oxydationsmittel zu erreichen. Milliner<sup>6)</sup> leitete Ammoniak im Flintenlauf über Braunstein, Morveau<sup>7)</sup> und Vauquelin<sup>8)</sup> im Porzellanrohr über Mangandioxyd, Tessié du Motay<sup>9)</sup> oxydierte Luft-Ammoniakgemische mit Bleimanganat, Bleipermanaganat und Bleidichromat; er erhielt bei 350—550° Nitrate und freie Salpetersäure. Schawarz<sup>10)</sup> ließ Ammoniak, Luft und Wasserdampf bei dunkler Rotglut auf Natriummanganat einwirken und erhielt hauptsächlich Salpetersäure, daneben etwas salpetrige Säure und unter salpetrige Säure. Dagegen fand Michael und Grandmougin<sup>11)</sup> bei Verwendung von Peroxyden ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{PbO}_2$ ) als Endprodukt in der Hauptsache Stickstoff und Wasserstoff neben wenig Stickoxyd.

Die jetzt in der Technik angewandte Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden geschieht mit Hilfe von Kontaktsubstanzen; sie scheint zuerst 1839 von Kuhmann<sup>12)</sup> beobachtet und bekannt gegeben zu sein. Er erhielt beim Erhitzen von Ammoniak mit Luft unter Benutzung von Platin als Katalysator bei Temperaturen von wenigstens 300° Salpeter- und salpetrige Säure, bei Überschub von Ammoniak Ammoniumnitrat. Kuhmann hat auch schon die technische Ausnutzung dieser Umsetzung ins Auge gefaßt, die wirtschaftlichen Umstände scheinen diesem Gedanken aber nicht günstig gewesen zu sein, und das Verfahren ist wieder in Vergessenheit geraten, bis sich W. Ostwald vom Jahre 1900 ab wieder mit der Sache befaßte. In der Zwischenzeit sind allerdings auch noch einige weitere Beobachtungen über die Ammoniak-oxydation bekannt gegeben worden. Schönbein<sup>13)</sup> beobachtete beim Einbringen einer erhitzten Platinspirale in ammoniakalische Luft weiße Nebel von salpetrigsaurem Ammonium, bei anderer An-

ordnung des Versuchs rote Stickoxyde, er benutzte auch fein verteiltes Kupfer und Nickel und stark gebrühten Eisendraht als Kontaktsubstanz und erhielt damit Salpetersäure und Stickoxyd; Liebig<sup>14)</sup> wandte Eisenoxyd an. Kraut<sup>15)</sup> leitete Ammoniak und Luft oder Sauerstoff über Platin Schwamm und über Platinasbest und erhielt Ammoniumnitrit und Stickoxyd. Warren<sup>16)</sup> führte ein Ammoniak-Luftgemisch in einem erhitzten Verbrennungsrohr über Platinasbest und erhielt Ammoniumnitrit; er beobachtete bereits, daß der Platinkontakt sich bei der Reaktion so stark erhitzte, daß kein überschüssiges Ammoniak mehr auftrat.

Besonders eingehend befaßte sich W. Ostwald mit der Ammoniakoxydation, auch hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit. Genaue Einzelheiten über die Ausführung des Verfahrens sind zwar nicht bekannt gegeben worden, aus den Patentschriften ist aber doch einiges über die Versuchsbedingungen zu ersehen. In dem englischen Patent Nr. 698/1902 ist angegeben, daß Ammoniak mit überschüssiger Luft durch Platin als Kontaktsubstanz zu Salpetersäure oder höheren Stickoxyden oxydiert werden kann, daß daneben aber noch eine zweite Reaktion stattfindet, die direkt zu freiem Stickstoff führt. Metallisches Platin, teilweise oder ganz mit einer Schicht Platin Schwamm oder Platin Schwarz überzogen, führt bei Rotglut und großer Strömungsgeschwindigkeit ein Ammoniak-Luftgemisch (mit 10 oder mehr Teilen Luft) in der Hauptsache in Salpetersäure über; andererseits begünstigt fein verteilt Platin besonders die zweite Reaktion, d. h. die Verbrennung zu Stickstoff. Ein Stück Platin von 2 cm Länge erfordert eine Strömungsgeschwindigkeit von 1—5 m/Sek. Im englischen Patent 8300/1902<sup>17)</sup> ist angegeben, daß die Sauerstoffmenge nicht unter dem Verhältnis  $2 \text{ NH}_3 + 7 \text{ O} = 2 \text{ NO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$  liegen soll; die Temperatur soll dunkel- bis hellrot sein, jedenfalls aber mehr wie 300° betragen. Die Gasgeschwindigkeit soll so groß sein, daß die Berührungszeit zwischen Kontakt und Gas eine Hundertstel Sekunde nicht überschreitet. Das Gas wird am besten vorgewärmt.

Ostwald hat in Deutschland kein Patent erhalten, dagegen außer in England<sup>18)</sup>, in Amerika (Nr. 858 904), in Frankreich (Nr. 317 544) und in der Schweiz (Nr. 25 881). Er hat sich darin neben Platin noch andere Kontaktsubstanzen schützen lassen, wie Iridium, Palladium, Chrom, Rhodium, Oxyde von Mangan, Blei, Chrom, Nickel, Kupfer, Silber, Kobalt, Vanadium, Molybdän. Am besten hat sich Platin in Verbindung mit Platin Schwamm bewährt. Nach Eintritt der Reaktion liefert die Umsetzung selbst soviel Wärme, daß eine Erwärmung des Gasgemisches dann fortfallen kann. Die erste technische Anlage nach diesem Verfahren wurde 1908 bei Bochum in Betrieb gesetzt.

Kaiser<sup>19)</sup> läßt „aktiviert“ Luft (durch dunkle Entladungen oder Erhitzen mit Platin oder Palladium aktiviert) mit Ammoniak bei 300—400° über 1 cm lange Schicht Platin drahtnetz streichen und absorbiert die Reaktionsprodukte in Natronlauge. Er will ohne Aktivierung 70%, mit ozonhaltiger Luft 106% Ausbeute erhalten haben. Kochmann<sup>20)</sup> konnte diese Resultate nicht bestätigen; der Luftstickstoff ließ sich auf diese Weise nicht mit in Reaktion bringen. Nordyke und Marmon<sup>21)</sup> wandten als Kontakt eine schlängenförmig gewundene Platinröhre an, Griesheim-Elektron<sup>22)</sup> Körper aus Quarz oder glasiertem Porzellan, auf denen Platin in dünner Schicht aufgebracht und eingebrannt war. Bei den später erwähnten Versuchen verschiedener Forscher sind namentlich Platin spiralen, Platinasbest und von Reinigers und Cats auch außerdem platinierter Kupferdraht, platiniertes Glas usw. verwandt worden.

<sup>14)</sup> Mag. d. Pharm. 33, 40.<sup>15)</sup> Liebigs Ann. 136, 69 [1865].<sup>16)</sup> Chem. News 63, 290 [1891]; Chem.-Ztg. Rp. 15, 182 [1891].<sup>17)</sup> Met. Chem. Eng. 1913, 438.<sup>18)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 37, 553 [1913].<sup>19)</sup> D. R. P. 230 042 u. 271 517.<sup>20)</sup> Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univers. Berlin 1911, Bd. 8.<sup>21)</sup> Chem. Ind. 1908, 92; Franz. Pat. 362 434; D. R. P. 189 472.<sup>22)</sup> D. R. P. Ann. C. 17 336.

Verschiedene Vorschläge der Patentliteratur beziehen sich auf andere Kontaktsubstanzen, die vorherige Reinigung der Gase und andere Dinge. Sie betrifft z. B. das D. R. P. 276 720 des Österreichischen Vereins für chemische Produkte in Aussig die Reinigung des Ammoniaks von Kontaktgiften (Acetylen, Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff), das D. R. P. 280 499 der Badischen Anilin- und Soda-fabrik die Ausschaltung von Staubkörnchen von Kupfer und Eisen durch Filtration und die Verwendung von Leitungen aus Nickel und Nickellegierungen, welche auch Ostwald im D. R. P. 207 154 empfiehlt.

Wie angegeben, hatten schon Schönbein und Liebig darauf hingewiesen, daß auch andere Substanzen außer Platin zur Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure als Kontaktsubstanzen dienen können; ebenso hatte Ostwald in seinen Patenten eine Reihe verschiedener Metalle und Metalloxyde angeführt; auch von anderer Seite sind später noch weitere Vorschläge gemacht worden. So verwenden z. B. Friedr. Bayer & Co. (D. R. P. 168 272)<sup>23)</sup> Eisen- und Kupferoxyd. Sie erhielten mit einem Ammoniak-Luftgemisch mit 4—5 Vol.-% Ammoniak fast ausschließlich salpetrige Säure. Frank und Caro (D. R. P. 224 329) nehmen Thoroxyd, auch in Mischung mit Ceroxyd und anderen seltenen Erden; bei 150—200° sollen angeblich Ausbeuten bis zu 90% damit erhalten werden können. Die Bad. Anilin- und Soda-fabrik (D. R. P. 283 824) fand, daß die Wirksamkeit der Metalle der Eisengruppe durch Zusatz von Wismut und dessen Verbindungen stark erhöht wird; bei 700° wurden regelmäßig Stickoxydausbeuten über 90% erhalten. Anwesenheit von Phosphorsäure, Kieselsäure und Borsäure wirkt ver-giftend auf die Kontaktsubstanz. Das D. R. P. 284 815 derselben Firma bezieht sich auf die Vorbehandlung der Oxyde. Nach ihrem D. R. P. 287 009 sollen auch Gemische aus Eisenoxyd-Yttriumoxyd, Ceroxyd-Wismutoxyd, Manganoxyd-Eisenoxyd-Didymoxyd usw. gut wirkende Katalysatoren sein. Wendelin<sup>24)</sup> schlug Uran als Kontaktsubstanz vor und will bei 400—500° fast theoretische Ausbeuten erreicht haben, Orlov<sup>25)</sup> benutzt ein Kupferdrahtnetz.

Auch andere Einzelheiten der Umwandlung sind in den Patentschriften berührt. Meister, Lucius und Brüning (D. R. P. 286 751) finden im Gegensatz zu Ostwald, daß die theoretisch höchste Konzentration von Ammoniak in Luft bei einem Verhältnis von 4 NH<sub>3</sub>: 5 O<sub>2</sub> liegt, d. h. bei 14,38 Vol.-% Ammoniak, während Ostwald das Verhältnis 4 NH<sub>3</sub>: 7 O<sub>2</sub>, d. h. 10,74% NH<sub>3</sub> im Gemisch als Höchstgrenze ansieht.

Bei großen Ammoniakkonzentrationen kann soviel Wärme entstehen, daß zur Innehaltung einer Reaktionstemperatur von 550 bis 650° eine Kühlung des Reaktionsrohres notwendig ist, oder daß man (Zus.-Pat. 289 562) Stickstoff beimengt. Nach Angaben derselben Firma (D. R. P. 289 563) soll man auch mit noch höheren Ammoniakkonzentrationen arbeiten können, wenn man ein mit Sauerstoff angereichertes Luftgemisch verwendet. Ein Gemisch von 40 NH<sub>3</sub>: 60 O<sub>2</sub> ist zwar explosiv, ersetzt man aber die Hälfte der Verbrennungsluft durch Sauerstoff, so besteht die Explosionsgefahr nicht mehr. Washburn (Amer. Pat. 1 206 062/63, 1 217 247) will immer etwas Ammoniak in den Oxydationsgasen erhalten, wodurch der Zerfall der Stickoxide verringert werden soll. Landis (Amer. Pat. 1 193 798) findet, daß ein Gemisch von 1 Vol. NH<sub>3</sub> mit 7½ Vol. Luft das günstigste sei; bei einem Verhältnis von 1: 10 muß Wärme zugeführt werden; er erhitzt deshalb den Katalysator elektrisch. Später (Amer. Pat. 1 242 958) hat er es vorteilhafter gefunden, den Sauerstoffgehalt der Luft durch freien Sauerstoff auf 30% zu bringen, dann genügt die Reaktionswärme zur Durchführung des Verfahrens.

Der Gegenstand hat auch von mehreren Seiten in mehr oder weniger eingehender Weise wissenschaftliche Bearbeitung gefunden.

Zuerst stellten Schmidt und Böckeler<sup>26)</sup> einige Versuche mit Platin und Platinasbest an. Sie führten das Gasgemisch, welches etwa 4—5% Ammoniak enthielt, mit ca. 4 l/st. Geschwindigkeit bei eben sichtbarer Rotglut über die Kontaktsubstanz. Sie bestimmten nur die Menge der entstandenen salpetrigen Säure (mit Permanaganat) und erhielten bei Verwendung von Platinasbest mit Sauerstoff im Mittel 70,3%, mit Luft 74,5% Ausbeute; mit der erhitzten Platinspirale fanden sie mit Luft bei derselben Temperatur im Mittel 73%, bei höherer Temperatur 65% Umsetzung; daneben stellten sie

aber auch die Bildung von Salpetersäure wie den Zerfall zu Stickstoff fest.

Wehrheim<sup>27)</sup>, der sich mit der Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Cyan beschäftigte, benutzte Platinblech als Kontaktmetall, er hat namentlich die Wirksamkeit der verschiedenen Platinoberflächen (blankes, graues, Schwamm, Moor) und den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches näher untersucht. Er arbeitete bei Temperaturen von 300—450° und erzielte bestenfalls Ausbeuten von 76—82%. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden später im Anschluß an unsere Untersuchungen noch näher besprochen werden.

Eingehender beschäftigten sich Reinders und Cats<sup>28)</sup> mit der Sache. Sie untersuchten als Kontaktsubstanzen Platinasbest, platiniertes Glas, platiniertes Kupfer, Eisenoxyd auf Asbest, oxydiertes Eisendrahtnetz und Thorium auf Bimsstein; sie arbeiteten mit sehr armem Gasgemischen von etwa 5% NH<sub>3</sub> bei Temperaturen von 450—700° und fanden als beste Ausbeuten für Platinasbest bei 600° 80—85%, für Eisenoxyd bei 650—700° etwa 92% Umsetzung. Auch diese Ergebnisse werden später zum Vergleich mit herangezogen werden.

Eine weitere Untersuchung der Ammoniakoxydation stammt von Menghin<sup>29)</sup>. Als Kontakt diente zunächst eine Platinspirale, welche elektrisch geheizt wurde, und deren Temperatur er aus dem Energieverbrauch berechnete. Auffällig ist seine Bestimmungsmethode der Reaktionsprodukte. Er benutzte bei den Platinversuchen ein Gemisch mit 14—15 Vol.-% Ammoniak. In den Austrittsgasen bestimmt er mit Natriumhydrosulfit den Sauerstoffüberschuß und schließt daraus auf den Prozentsatz der Umsetzung, was, wie sich später zeigen wird, unrichtig ist; außerdem weisen seine Ergebnisse sämtlich noch einen konstanten Rechenfehler auf, so daß seine Zahlen mit den Ergebnissen anderer Forscher nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Er arbeitete außer mit der Platinspirale noch mit Pyritabbrand, Eisenoxyd, Braunstein, Chromoxyd, Ceroxyd und Gemischen seltener Erden und mit Gasgeschwindigkeiten von etwa 20 l/st.

Weiter sind noch von Wengen und Urfe<sup>30)</sup> einige Versuche veröffentlicht worden, die aber eigentlich zu anderen Zwecken unternommen wurden. Es wurden Ammoniak mit der doppelten Menge Sauerstoff über Platinasbest oder mit der vierfachen Sauerstoffmenge über Rhodium verbrannt. Sie fingen die Produkte in Normalnatronlauge auf, bestimmten die salpetrige Säure durch Permanaganat und die Salpetersäure indirekt durch Titration der unverbrauchten Natronlauge. Sie fanden mit Platin und Sauerstoff bei ca. 550° angeblich 97,7% Umwandlung, mit Rhodium bei 650° 69,5%.

Versuche von Smith<sup>31)</sup> über die Ammoniakoxydation sind mehr qualitativer Art.

Die Ergebnisse der verschiedenen Forscher gehen nun ziemlich weit auseinander; auch sind die Arbeitsbedingungen sowohl hinsichtlich der Ammoniakentwicklung, der Kontaktsubstanz, der Gaszusammensetzung, der Gasgeschwindigkeit, der Art der Absorption und der Bestimmung der Reaktionsprodukte so verschieden, daß sich die Ergebnisse zweier Forscher kaum vergleichen lassen. Auch aus der Technik ist nichts Näheres öffentlich bekannt gegeben worden. Wir haben deshalb einige weitere Versuchsreihen angestellt, deren Ergebnisse nachstehend mitgeteilt sind.

#### Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in einem Quarzrohre ausgeführt und zwar in einem stehend angeordneten, da in einem liegenden Rohr, wie es z. B. Wehrheim benutzt, sich an den kühleren Enden Wasser und Säure kondensieren, die dann nicht völlig in die Vorlage zu bringen sind; bei stehenden Rohren, in denen die Gase von unten eingeleitet werden, läuft etwaiges Kondensat nach der heißen Mitte des Ofens und verdampft wieder. Das Quarzrohr war in einen Platin-Widerstandsofen eingebaut und konnte auf beliebige Temperatur geheizt werden. Durch den unteren Gummistopfen war ein enges Quarzrohr eingeführt, welches bis in die Mitte des Ofens heraustrichtete. Bei den Versuchen mit Platin als Kontaktsubstanz war die obere etwas erweiterte Öffnung des Röhrens mit einem ganz feinmaschigen Drahtnetz verschlossen, bei den Versuchen mit

<sup>27)</sup> Dissertation, Darmstadt 1910.

<sup>28)</sup> Chem. Weekbl. 9, 47 [1912].

<sup>29)</sup> Gazz. Ital. 42, I, 126 [1912]; 43, I, 81 [1913].

<sup>30)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 23, 97 [1918].

<sup>31)</sup> Proceed. Chem. Soc. 22, 39 [1906].

<sup>23)</sup> Franz. Pat. 335 229; Chem.-Ztg. 28, Rep. I, 531 [1904].

<sup>24)</sup> Angew. Chem. 23, 2097 [1910].

<sup>25)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, II, 1499.

<sup>26)</sup> Ber. 39, 1366 [1906].

oxydischen Kontaktsubstanzen war das Röhrchen oben als becherförmiges Gefäß von 9 cm Länge und 1 cm Durchmesser ausgebildet, um die Kontaktsubstanz aufzunehmen. Um die im Reaktionsraume herrschende Temperatur zu messen, war ein Platin-Platinrhodium-Pyrometer durch den oberen Stopfen eingeführt, das bis unmittelbar an die Kontaktsubstanz heranreichte.

#### Das Gasgemisch.

Es bereitete einige Schwierigkeiten, einen Strom von Luft mit genau bestimmten Ammoniakmengen längere Zeit durch den Ofen zu schicken, ohne daß das Mischungsverhältnis sich ändert. Schmidt und Böcker, ebenso Reinders und Cats ließen die Luft durch eine erwärmte Ammoniaklösung treten; sie titrierten den Ammoniakgehalt vor und nach dem Versuche, sie konnten also wohl die durchgegangene Gesamtmenge an Ammoniak feststellen, aber ziemlich sicher ist es, daß bei dieser Methode das Gasgemisch am Anfang reicher an Ammoniak war als nach 1—2 Stunden. Etwas besser war die Methode von Meneghini, welcher Luft in einem stehenden Rohre einem Ammoniakregen entgegen schickte und so mit Ammoniak belud.

Wehrheim tropfte Ammoniumsulfatlösung in siedende Natronlauge und ließ einen mit der Gasuhr gemessenen Luftstrom durch das Kochgefäß treten; er sagt jedoch selbst: „Diese Anordnung verbürgt allerdings keine ideale Mischung; es war aber nicht möglich, ein bestimmtes Quantum des sich so leicht in Wasser lösenden Ammoniakk-gases ohne Verlust durch das Verbrennungsrohr zu treiben.“ Wir haben diese Methode auch versucht. Die Schwierigkeit besteht darin, daß es sich nur um sehr kleine Ammoniakmengen, teilweise unter 500 ccm in der Stunde, handelt, und daß solche geringe Mengen von Salzlösungen aus Hähnen und Capillaren mit ständig abnehmender Geschwindigkeit tropfen. Wir haben versucht, mit der Hand aus einer Bürette alle 15 Sek.  $\frac{1}{4}$  ccm eintropfen zu lassen, das geht zwar, ein gleichmäßiger Gasstrom wurde hierdurch aber auch nicht erreicht, da die siedende Natronlauge trotz Zugabe von Siedekörpern stark stößt und somit das Luft-Ammoniakgemisch stoßweise über den Katalysator führte. Am einfachsten und sichersten war die Entnahme des gasförmigen Ammoniaks aus einer großen, noch ziemlich vollen Bombe. Das Gas passierte eine Waschflasche mit ammoniakalischer Kupferlösung zur Absorption evtl. vorhandenen Acetylen; gleichzeitig wurde Luft, die durch eine Gasuhr gemessen wurde, von einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur gesaugt. Nach dem Durchgang durch die Uhr und eine Waschflasche trat die Luft mit dem Ammoniak zusammen und ging durch ein horizontal liegendes 47 cm langes, 3 cm weites, mit Glaswolle und Ätznatron beschicktes Mischrohr, welches etwa 360 ccm Gas faßte. Ein Dreieckwegehahn am Ende des Mischrohrs vermittelte einerseits den Eintritt der Gase in den Ofen, er gestattete andererseits auch die Entnahme einer Gasprobe zur Feststellung des Ammoniakgehaltes im Gasgemisch. Zu diesem Zwecke wurden 100 ccm in eine trockene, mit Quecksilber gefüllte Hempelbürette abgezogen, das Gas in eine mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Heimpipette gefüllt, und nach Absorption des Ammoniaks die übrig bleibende Luftmenge zurückgemessen. Strömt in 1 Stunde die Luftmenge A durch die Gasuhr und wird der Prozentgehalt an Ammoniak im Gasgemisch gleich b gefunden, so ist die angewandte Ammoniakmenge gleich x,

$$\frac{A}{100 - b} = \frac{x}{b}, \quad x = \frac{A \cdot b}{100 - b}$$

Im allgemeinen wurden die Zusammensetzungen so lange geändert, bis das Gasgemisch etwa 7—8% Ammoniak enthielt.

Um absolut sicher zu gehen, daß in jedem Zeitschnitt die gleiche Gasmenge durch den Ofen ging, wurde das Gasgemisch durch eine Wasserstrahlpumpe durch den Ofen gesaugt, welche nicht an der allgemeinen Wasserleitung hing, sondern von einer besonders angelegten, 5 m höher liegenden Überlaufeinrichtung betätigt wurde.

#### Die Reaktionsprodukte.

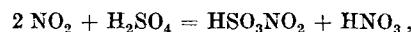
Bei der Verbrennung von Ammoniak mit Luft entstehen je nach den Bedingungen weiße Nebel von Ammonnitrit und -nitrat, braune Stickoxyddämpfe oder farbloser Stickstoff und Wasserdampf. Geht der Umsetzungsprozeß richtig vor sich, so treten nur rotbraun gefärbte Gase auf. Für die analytische Bestimmung handelt es sich also in erster Linie darum, ein sicheres Absorptionsmittel für die Ammoniumsalze und die verschiedenen Stickoxyde zu finden. Von Absorptionsmitteln sind zur Verwendung gekommen: Natronlauge,

auch Sodalösung, ferner Schwefelsäure verschiedener Konzentration, Permanganat usw. Reinders und Cats benutzten zur Absorption 3 Peligotröhren, von denen zwei mit Kalilauge, die dritte mit Schwefelsäure gefüllt war; bei großen Gasgeschwindigkeiten gingen aber weiße Nebel noch unabsoorbirt durch. Meneghini absorbierte Ammoniak in Schwefelsäure, dann die Stickoxyde in Natronlauge und bestimmte in den Restgasen den Sauerstoff mit Natriumhydrosulfit. Schmidt und Böcker absorbieren in Natronlauge und bestimmen hierin in einem Teile nach De w a r d a die Stickoxyde, in einem anderen Teile mit Permanganat die salpetrige Säure; Reinders und Cats bestimmten außerdem noch in einem Teile das Ammoniak durch Destillation. Wengeler und Urfer absorbieren in normaler Natronlauge, treiben überschüssiges Ammoniak aus und titrieren in einem Teile die nicht zur Bindung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_2$  verbrauchte Natronlauge zurück, in einem anderen Teile mit Permanganat die  $\text{HNO}_2$  und erfahren so die Menge der gebildeten Salpetersäure.

Wehrheim absorbierte die Stickoxyde in konzentrierter Schwefelsäure, und zwar benutzte er zwei Absorptionsgefäß mit je vier Kugeln. Baumann<sup>32)</sup> gibt an, daß auch in der Technik für die Aubeutebestimmung Schwefelsäure benutzt wird, die beiden von ihm benutzten Waschtürmchen scheinen aber nicht ausreichend zu sein, denn er schaltete noch ein solches mit Permanganat dahinter. Wir benutzten zwei hintereinander geschaltete Zehnkugelrohre, um alle Gase sicher zu absorbieren.

Nach unseren Beobachtungen ist konzentrierte Schwefelsäure das beste Absorptionsmittel, viel besser wie Natronlauge, aber man muß konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 verwenden, da schon bei wenig schwächerer Säure, z. B. einer 78% igen, unabsoorbire Dämpfe durch die beiden Zehnkugelrohre hindurch gingen.

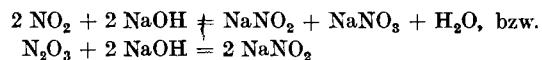
Über die Aufnahmefähigkeit der konz. Schwefelsäure für die verschiedenen Stickoxyde sind wir genau unterrichtet, da diese Verhältnisse bei der Schwefelsäurefabrikation eine große Rolle spielen. Namentlich Lung<sup>33)</sup> hat sich eingehend mit dem Gegenstand beschäftigt. Stickoxyd NO löst sich nur in Spuren in konz. Schwefelsäure, bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich aber aus  $2 \text{NO} + \text{O}$  Stickstofftrioxyd  $\text{N}_2\text{O}_3$ , das von Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure leicht aufgenommen wird.  $\text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{HSO}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Stickstofftrioxyd löst sich um so leichter in Schwefelsäure, je konzentrierter diese ist; 1 ccm Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. nimmt wenigstens 55,34 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  auf. Stickstoffdioxyd wird von konz. Schwefelsäure ebenfalls sehr leicht aufgenommen:



ohne daß sich die Schwefelsäure färbt. Stickstoffdioxyd ist nun bekanntlich ein Gemisch von  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ , wovon bei Zimmertemperatur etwa 80%  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit 20%  $\text{NO}_2$ , bei  $64^\circ$  annähernd gleiche Teile von beiden im Gleichgewicht sind, während bei  $150^\circ$  nur noch  $\text{NO}_2$ -Moleküle vorhanden sind.

Bei  $150^\circ$  beginnt das Stickstoffdioxyd bereits in  $\text{NO} + \text{O}$  weiter zu zerfallen, die Spaltung ist bei  $620^\circ$  vollständig. Praktisch dürfte jedoch die Abkühlung der Gase bis zur Absorption so weit fortgeschritten sein, daß die Spaltung auf Null zurückgedrängt ist; jedenfalls haben wir bei unseren Versuchen hinter den beiden Zehnkugelrohren bei normalen Versuchen NO in den durchgehenden Gasen nicht nachweisen können.

Natronlauge, welche öfter für die Zwecke der Absorption der Stickoxyde verwandt worden ist, ist wenig geeignet, weil  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  nicht ohne Verlust gelöst werden. Neben der Reaktion



tritt nämlich eine geringe Spaltung der  $\text{HNO}_2$  in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  ein.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung wurde am Schluß der Versuche der Inhalt der beiden Zehnkugelrohre mit reiner konz. Schwefelsäure in einen Meßkolben gespült und auf 250 ccm aufgefüllt. Hierzu wurden 10 oder 20 ccm im Lung'schen Nitrometer untersucht und der NO-Gehalt festgestellt. Zur direkten Ermittlung der vorhandenen  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{HNO}_2$ -Menge wurde ein anderer Teil der erzeugten Nitrose mit  $\frac{1}{10}$  Permanganat titriert und zwar so, daß man die Nitrose tropfenweise in die Permanganatlösung fließen ließ.

<sup>32)</sup> Chem.-Ztg. 43, 466 [1919].

<sup>33)</sup> Handb. d. Schwefelsäurafabr. 1919, Bd. 1, S. 361 u. f.

Zur Bestimmung unzersetzten Ammoniaks wurde, wie folgt, verfahren. 10 oder 20 ccm Nitrose wurden durch Schütteln mit Quecksilber von Stickoxyd befreit, die zurückbleibende Schwefelsäure vorsichtig unter Kühlung neutralisiert und nach Zusatz von etwas Schwefelnatrum und überschüssigem Ätznatron das Ammoniak in vorgelegte  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure abdestilliert.

Hierbei soll auch gleich noch die Frage erörtert werden, ob nicht vielleicht im Zehnkugelrohr das von der Schwefelsäure aufgenommene Ammoniak auf die Nitrosylschwefelsäure einwirken kann, wobei freier Stickstoff und Wasser entstehen würde; in der Technik wird ja auch Ammoniumsulfat zum Denitrieren von Schwefelsäure benutzt. Diese Umsetzung geht nur in der Wärme vor sich. Bei unseren Versuchen erwärmt sich aber bei der Absorption die Schwefelsäure kaum merklich, so daß die oben genannte Umsetzung nicht eintritt; Wehrheim hat das außerdem durch direkte Versuche bewiesen.

Aus der Menge des angewandten Ammoniaks, des in der Schwefelsäure wieder gefundenen Ammoniaks und der NO-Menge, läßt sich dann leicht der prozentische Anteil 1. des unzersetzten Ammoniaks, 2. des in Stickoxyde umgewandelten und 3. des in freien Stickstoff zerfallenen Anteils berechnen. Dagegen muß die Methode von Meneghini als direkt falsch bezeichnet werden, welcher in den Reaktionsgasen nur den Sauerstoffüberschuß bestimmt, denn letzterer sagt über die Menge der gebildeten Stickoxyde gar nichts aus, da auch für die Verbrennung des Ammoniaks zu Stickstoff Sauerstoff notwendig ist. Das Irrige der Meneghini'schen Rechnung zeigt folgendes Beispiel. Wehrheim verbrannte mit einer 8 cm langen Platin-Quarzschiicht bei 54° das ganze Ammoniak zu Stickstoff und Wasserdampf; nach Meneghini's Bestimmungsmethode würde sich hier eine annähernd 50%ige Umsetzung zu Stickoxyden herausrechnen.

#### Oxydationsvorgänge.

Leitet man Luft und Ammoniak durch ein Rohr mit einer Kontaktsubstanz und erhitzt, so treten bei mäßiger Erwärmung weiße Nebel von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat auf. Von etwa 300° ab erscheinen rotbraune Dämpfe von Stickoxyden, denen bei hohen Temperaturen mehr und mehr freier Stickstoff und Wasserdampf beigemischt ist.

Die hauptsächlichsten Umsetzungen, welche eintreten können, sind folgende:

1.  $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O} + 215,6 \text{ Cal.}$
2.  $2 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{HNO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 153,7 \text{ Cal. gel.}$
3.  $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 80,9 \text{ oder } 95,3 \text{ Cal.}$
4.  $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 302 \text{ Cal.}$
5.  $4 \text{NH}_3 + 7 \text{O}_2 = 4 \text{NO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 269,5 \text{ Cal.}$
6.  $4 \text{NH}_3 + 6 \text{NO} = 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 431,6 \text{ Cal.}$

Die Oxydation von Ammoniak führt also letzten Endes zu Stickstoff und Wasser, sie verläuft aber über verschiedene unbeständige Zwischenphasen, nämlich die Stickoxyde, auf deren Gewinnung hier gerade das Hauptgewicht gelegt wird. Man muß also bei der Umwandlung von Ammoniak in Salpeter- und salpetrige Säure die Kontaktsubstanzen und die Versuchsbedingungen so wählen, daß dem Weiterzerfall der unbeständigen Phasen in die beständigen Endprodukte entgegen gearbeitet wird. Lange Schichten wirksamer Katalysatoren, wie Platinmohr, Platinschwamm, Platinasbest usw. führen auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Oxydation des Ammoniaks direkt bis zu Stickstoff, wenn man der Einwirkung der Kontaktsubstanz auf die Gase genügend Zeit läßt. Die Länge der Kontaktsschicht oder die Schnelligkeit des Gasstromes werden also von großem Einfluß auf das Ausbringen an Stickoxyden sein.

Oxydiert man Ammoniak nicht mit Sauerstoff, sondern mit Luft, so würde nach obigen Formeln der Sauerstoff der Luft theoretisch eben ausreichen, wenn das Gasgemisch nach Gleichung 1) 14,38, nach 2) 12,28, nach 3) 9,50, nach 4) 21,87, nach 5) 10,72 Vol.-% Ammoniak enthält. Daraus geht hervor, daß man bei der Oxydation von Ammoniak mit Luft mit keinen Gemischen arbeiten darf, die mehr als 14% Ammoniak enthalten, und auch in solchen reicht der Sauerstoff nur bis zur Oxydation zu NO aus, für die Bildung von  $\text{HNO}_3$  berechnet sich ein Luft-Ammoniakgemisch mit höchstens 9% Ammoniak.

Es liegt nun natürlich der Gedanke sehr nahe, ammoniakreichere Gemische zu verwenden und diese mit Sauerstoff statt mit Luft zu oxydieren, der Erfolg ist in den meisten Fällen aber kein erfreulicher,

denn es steigt die Reaktionswärme im Gemisch so hoch an, daß die Umsetzung mehr im Sinne der Gleichung 6) verläuft und mehr und mehr Stickstoff statt Stickoxyd liefert. So gibt Meneghini an, daß er bei Verwendung von Sauerstoff mit seiner Platinspirale eine Temperatur von 350—400° gar nicht halten konnte, sie stieg sofort auf über 600°, und dabei trat reichlich Stickstoff in den Gasen auf. Wenger und Urfer behaupten allerdings, bei Benutzung von Sauerstoff (1 Vol.  $\text{NH}_3$ : 2 Vol.  $\text{O}_2$  entsprechend Gleichung 3) mit Platin-schwarz (Asbest) bei 533 und 562° eine Umsetzung von 97,7% erhalten zu haben, bei Verwendung von Rhodiumschwarz führte dasselbe Mischungsverhältnis aber bei 400—450° direkt zum Erlöschen der Masse und zur Explosion, erst durch weitere Zumischung von Sauerstoff (1 Vol.  $\text{NH}_3$ : 4 Vol.  $\text{O}_2$ ) ließ sich die Reaktion mildern, die Umsetzung wurde damit aber auch wesentlich schlechter und betrug nur noch 69,7% bei 620°. Bei großen Sauerstoffüberschüssen wurden immer schlechte Ausbeuten erzielt.

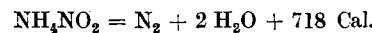
Welche von den oben angeführten Reaktionen bei der Ammoniakoxydation wirklich auftreten, soll nachstehend erörtert werden. Der Eintritt der Reaktion 1—3 und 5 ist ohne weiteres gegeben. Daß NO das erste Reaktionsprodukt ist, ist eigentlich selbstverständlich, Schmidt und Böcker haben es aber auch noch experimentell nachgewiesen. Stickoxyd geht nun mit vorhandenem Sauerstoff auch bei rascher Absorption sogleich in  $\text{N}_2\text{O}_3$ , zu geringem Teile auch in  $\text{NO}_2$  über. Der Anteil der entstehenden salpetrigen Säure beträgt bei Oxydation mit Luft nach unseren Beobachtungen über 90% der gesamten Oxydationsprodukte. Bei Oxydation mit Sauerstoff jedoch ist die Menge der gebildeten salpetrigen Säure gegenüber der Salpetersäure viel geringer und beträgt nach Wenger und Urfer nur noch 20—30% der Gesamt-oxydationsprodukte.

Die Verbrennung zu Stickstoff nach der Reaktion Nr. 4, läuft ständig neben den anderen Reaktionen her, sie wird um so lebhafter, je höher man mit der Temperatur hinauf kommt. Auch durch zu große Mengen Kontaktsubstanz oder durch zu geringe Strömungsgeschwindigkeit der Gase kann diese Reaktion gefördert werden; sie ist natürlich für den Zweck der Erzeugung von Salpetersäure schädlich.

Der in den Endprodukten auftretende Stickstoff könnte allerdings auch einer ganz anderen Reaktion entstammen, nämlich dem Zerfall des anfangs gebildeten NO in N und O. Diese Annahme hat jedoch sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn der NO-Zerfall beginnt erst bei 700° merklich zu werden; auch geht nach Jellinek<sup>34)</sup> der Zerfall so langsam vor sich, daß bei 627° erst in 123 Stunden die Hälfte des NO zerfallen ist. Bei der kurzen Erhitzungsdauer dürfte also der NO-Zerfall kaum in Betracht kommen, außerdem liegt das Optimum der Temperatur bei Platin bei 450 bis 500°, und nur bei Eisenoxyd steigt er bis auf 670—700°; dabei ist in letzterem Falle der Gehalt an freiem Stickstoff nur ebenso groß, wie bei Platin.

Sehr wesentlich dagegen für das Auftreten von Stickstoff ist die Einwirkung von NO auf  $\text{NH}_3$  nach Gleichung 6); sie ist offenbar schon wirksam bei Temperaturen, bei welchen eben erst die Umwandlung von Ammoniak in Stickoxyd beginnt. Reinders und Cats konnten feststellen, daß schon bei 260° beim Durchleiten eines Gasgemisches mit 5%  $\text{NH}_3$  und NO im Verhältnis von  $\text{NH}_3 : \text{NO} = 1 : 10$  durch ein leeres Porzellanrohr 60% des Ammoniaks, beim Kontakt mit Platin-Quarz oder oxydiertem Eisennetz 80% des Ammoniaks zersetzt waren. Der bei allen Versuchen unterhalb des Optimums auftretende freie Stickstoff ist unserer Meinung nach in der Hauptsache auf diese Reaktion zurückzuführen.

Auch die bei niedrigen Temperaturen stets auftretenden weißen Nebel von  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  zerfallen sehr leicht<sup>35)</sup> unter Wärmeentwicklung nach der Gleichung



Diese Reaktion liefert also auch bei niedriger Temperatur Stickstoff und trägt zu der gleich anfangs einsetzenden Reaktionswärme bei. Da auch alle die oben genannten Reaktionen 1—6 exothermisch sind, so steigt sich die Temperatur in den Reaktionsgasen sehr schnell, sobald eine derselben eingetreten ist.

(Fortsetzung folgt.)

<sup>34)</sup> Z. anorg. Chem. 49, 229 [1906]; 50, 100.

<sup>35)</sup> Z. anorg. Chem. 7, 33 [1894].