

## Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu nitrosen Gasen und zu Salpetersäure.

Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Katalysatoren.

Von Prof. Dr. GEORG KASSNER, Münster i. W.

(Eingeg. 7/4. 1924.)

Das wirtschaftlich wichtige Problem der verlustlosen Überführung von Ammoniak in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen hat zumal in den letzten Jahren eine Bearbeitung durch zahlreiche Forscher und Techniker erfahren. Eine der besten Publikationen, welche anschauliches, durch Kurventafeln erläutertes, experimentelles Beobachtungsmaterial bietet, ist die von Bernhard Neumann und Herta Rose<sup>1)</sup>. Diese Veröffentlichung enthält auch eine Übersicht der wesentlichsten Literaturangaben über die Vorschläge und Verfahren zur Lösung des Problems, angefangen von Fourcroy, der um 1800 durch Verpuffung von Ammoniak mit überschüssigem Sauerstoff Stickoxyde erhielt, bis zur Publikation von Wenger und Urfer im Jahre 1918 und der Notiz von Baumann im Jahre 1919 über das beste Absorptionsmittel für Stickoxyde. Ich will mich daher darauf beschränken, auf diese Literaturzusammenstellung hiermit hinzuweisen.

Aus dem Inhalte der Arbeit von Neumann und Rose seien zunächst die wichtigsten Ergebnisse aufgezählt. Als bester Katalysator wurde wie auch von anderen Forschern das Platin festgestellt. Als nahezu ebenso wirksam erwies sich Eisenoxyd in Mischung mit 3—4 % Wismutoxyd, etwas weniger wirksam Eisenoxyd, für sich allein, Mischungen von Eisenoxyd mit anderen Oxyden wie Kupferoxyd, Thoroxyd und Ceroxyd ergaben wesentlich geringere Ausbeuten. Ebenso lieferten Vanadiumoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd für sich allein niedrigere Ziffern.

Neben der Natur des Katalysators kommt als wesentlicher Faktor für die Höhe der Oxydation die Geschwindigkeit in Betracht, mit der man die Mischung von Ammoniak mit Luft über den Katalysator streichen läßt, also die Dauer der Berührung mit ihm. Hierbei stellte sich ferner heraus, daß verschiedene Beschaffenheiten des Katalysators verschiedene Wirkungsgrade besitzen, diese aber durch die Wahl einer jeweils geeigneten Strömungsgeschwindigkeit ausgeglichen werden können.

Während z. B. Neumann und Rose mit ihrem feinmaschigen Platindrahtnetz als Katalysator, von welchem 3000 Maschen auf 1 qcm kamen, das Optimum der Wirkung bei 20 l/st Gasgeschwindigkeit erhielten, bedurften Reinders und Cats mit ihrem noch wirksameren Platinschwarzbest 25,8 l/st und Wehrmann mit dem am wenigsten wirksamen Platinblech nur 11,9 l/st zur Hervorrufung desselben Effekts. Es gibt also für jeden Katalysator eine bestimmte Geschwindigkeit, um das Maximum der Ausbeute zu erzielen, doch kann man, da die Berührungszeit etwa umgekehrt proportional der Porosität der Kontaksubstanz ist, auch die Länge der Katalysatorschicht ändern, um bei gleicher Gasgeschwindigkeit dieselben Oxydationsziffern zu erhalten. Bei zu hoher Geschwindigkeit wird unangegriffenes Ammoniak zu den Oxydationsprodukten mit hinübergerissen.

Als fernere wichtige Bedingung des Gelingens ist der Ammoniakgehalt des Gemisches zu nennen, welcher nicht über 9 % hinausgehen sollte, da wohl bei niedrigen Ammoniakgehalten bessere, bei höheren aber schlechtere Ausbeuten erhalten werden.

Vor allem aber ist die Höhe der Reaktionstemperatur von Einfluß, diese aber hängt wieder von der Art des Katalysators ab.

Bei Platin werden z. B. schon bei 350° 60 % des Ammoniaks oxydiert, wobei freilich aus dem unoxydierten Ammoniak mit den erzeugten Stickoxyden etwas Ammoniumnitrit entsteht, das dann infolge der Wärme alsbald in Stickstoff und Wasser zerfällt. Dies ist eine der Ursachen des Ammoniakverlustes.

Auch die bei unvollkommener Oxydation mögliche Reduktion von Stickoxyd durch Ammoniak  $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist nur bei niedriger Temperatur und infolgedessen geringer Oxy-

dationsgeschwindigkeit möglich; sie bildet eine zweite Ursache der Ausbeuteverluste<sup>2)</sup>.

Mit der Zunahme der Temperatur wächst nun die Geschwindigkeit der Oxydation, so daß Hand in Hand damit die Mengen unoxydierten Ammoniaks abnehmen und damit auch die Verluste infolge obiger beiden Reaktionen.

Das Optimum der Wirkung zeigt nun Platin, und zwar nach Neumann und Rose bei 500°, bei welcher Temperatur dieser Katalysator eine Ausbeute von 96 % zu liefern vermochte, während unoxydiertes Ammoniak schon von 450° ab verschwunden war.

Geht man über Temperaturen von 500° hinaus, so fällt die Ausbeute wieder, und zwar bei 550° auf 92,65 %, bei 625° auf 81,66 % (Neumann und Rose), während Wenger und Urfer unter Anwendung von Platinasbest und Sauerstoff bei 533° eine Ausbeute von 97,6, bei 610° eine solche von 91,7 % erhielten.

Dieser Abfall der Ausbeuten mit steigender Temperatur ist ebenfalls durch Bildung von Stickstoff unter Zerstörung von Ammoniak veranlaßt, aber hier bei höheren Temperaturen, wie Neumann und Rose ganz richtig hervorheben, durch eine direkte Oxydation  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , da hier eine Reaktionsmöglichkeit zwischen nicht mehr vorhandenem Ammoniak und Stickstoffoxyden fortfällt. Diese direkte und durch den Katalysator offenbar beschleunigte Verbrennung des Ammoniaks ohne Auftreten nützlicher Produkte ist demnach die dritte Ursache von Ammoniakverlusten<sup>3)</sup>. Das reine Eisenoxyd zeigte die beste Umwandlung bei 670—700°, also bei einer rund 200° höheren Temperatur als Platin und lieferte dabei gemäß Neumann und Rose eine Ausbeute von bestenfalls 90 % (Reinders und Cats erzielten 78 %, Maxted 83 %).

Das durch Zusatz von 3—4 % Wismutoxyd in seiner Wirkung gesteigerte Eisenoxyd zeigte die Eigentümlichkeit, erst von 480° ab die Oxydation zu vermitteln, welche von 500° ab jedoch rapide ansteigt, um das Maximum der Wirkung bei etwa 600°, also immer noch um 100° höher als bei Platin zu geben.

Die Ausbeute hierbei betrug nach Neumann und Rose 95 %, bei 720° 91,5 %, bei 760° 88,3 %, bei 815° 84,3 %.

Der Abfall beträgt somit für eine Steigerung der Temperatur um 200°, vom Maximum abgerechnet, beim Eisenoxyd-Wismutoxydkatalysator etwa 12 %, während er beim Platin sich auf etwa 19 % beziffert. Die Kurve des ersteren verläuft daher flacher, was auch ein Vorteil ist, während das Erfordernis höherer Temperatur dem Platin gegenüber wieder als ein weniger günstiger Umstand anzusehen sein dürfte.

Nach Neumann und Rose ist demnach das Eisenoxyd-Wismutgemisch ein ebenso guter Katalysator als Platin; die Angaben des D. R. P. 283 824 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik werden durch den Befund von Neumann und Rose bestätigt, daß mit diesem Katalysator „bei 700° regelmäßig Stickoxyd-Ausbeuten von über 90 % erhalten werden“.

Immerhin ist die Erreichung so günstiger Ergebnisse mit den genannten Katalysatoren von der genauen Beobachtung aller zusammengehörigen Bedingungen: der richtigen Strömungsgeschwindigkeit, des geeigneten Mischungsverhältnisses zwischen Ammoniak und Luft und der erforderlichen Höchsttemperatur abhängig.

Bei Änderung nur einer dieser Größen werden sofort die Resultate schlechter, und zwar wegen Zerstörung von Ammoniak zu Stickstoff in unkorrigierbarer Weise.

Es möge die Mitteilung der Ergebnisse mit vorstehenden drei Katalysatoren genügen, da die übrigen noch von Neumann und Rose genannten Katalysatoren sämtlich ungünstigere Ausbeuten ergaben und somit für die Praxis kaum in Betracht kommen können.

Es hat sich herausgestellt, daß das beste Mischungsverhältnis zwischen Ammoniak und Luft das ist, wenn auf 1 Teil des ersteren

<sup>2)</sup> Zawadzki u. Wolmer (durch C. 1924, I, 1163/64) bestreiten in ihrer Arbeit in Roczniki Chemji 2, 145—183 [1922] die Möglichkeit dieser Reaktion unterhalb 550°, was der Vollständigkeit halber erwähnt sei. Ich möchte sie aber doch wenigstens für die Bedingungen meiner Versuche gelten lassen.

<sup>3)</sup> Zawadzki u. Wolmer (l. c.) führen den Verlust bei höheren Temperaturen auf den Zerfall von gebildetem NO zurück, eine Auffassung, der man nicht beitreten kann.

9–10 Teile der letzteren kommen. Es ist also damit ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden, wenn als Reaktionsprodukt  $N_2O_3$  angesehen wird, da die Gleichung  $4NH_3 + 6O_2 = 2N_2O_3 + 6H_2O$  nur ein Verhältnis von 1:7,1 erfordert.

Bei Steigerung des Ammoniakgehaltes in der Mischung mit Luft ist nämlich die Gefahr vorhanden, daß die Reaktionstemperatur zu hoch wird, und dann besonders leicht die schädliche Verbrennung  $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$  eintritt.

Es ist von Neumann und Rose auch gezeigt worden, daß es für die Prüfung des Verfahrens zweckmäßiger ist, von gasförmigem Bombenammoniak auszugehen, als das Gas aus seinen Lösungen auszutreiben oder aus seinen Salzen mit Alkalien abzuscheiden. Sie bedienen sich eines sehr zweckmäßigen Apparats, welcher mittels einer durch Überfallrohr von 5 m Höhe betriebenen Saugpumpe einen ganz gleichmäßigen Zutritt der Luft gestattet, deren Messung durch eine Gasuhr erfolgt. Das jeweilig vorhandene und genau einstellbare Mischungsverhältnis zwischen Ammoniak und Luft läßt sich dabei jederzeit durch die Analyse einer genommenen Probe nach der Formel  $\frac{100-b}{A} = b:x$  und daraus  $x = \frac{Ab}{100-b}$  feststellen, worin A die in der Stunde durch den Apparat gegangene Luftmenge und b den Ammoniakgehalt der Mischung bedeutet.

Wenn nun auch nach obigen Mitteilungen an den Ergebnissen der Arbeit von Neumann und Rose, welche eine sehr wertvolle Bereicherung der Literatur über die Ammoniakoxydation darstellt, sowohl nach ihrer theoretischen Seite als auch nach der praktischen, nichts von Belang auszusetzen ist, muß doch die Frage aufgeworfen werden, ob nun wirklich mit der durchgeführten wissenschaftlichen Begründung der Wirkungsweise der bisher beschriebenen besten Katalysatoren, Platin oder Eisenoxyd in Kombination mit Wismut, die Entwicklung der Technik der Ammoniakoxydation abgeschlossen sei.

Nun lassen ja allerdings schon die Genannten in ihrer Arbeit durchblicken, daß es ein Fortschritt sein würde, wenn man die Oxydation so leiten könnte, daß man statt NO oder  $N_2O_3$  als Hauptprodukt Stickstoffdioxid erzielt, wie es Wenger und Urfer in ihren Versuchen mit Platinasbest und reinem Sauerstoff statt Luft gelang. Es käme also darauf an, einen neuen Katalysator aufzufinden, welcher diese Aufgabe auch schon mit bloßer Luft zu leisten vermag.

Aber abgesehen davon erscheint es mir auch wünschenswert und möglich, die Kondensation der Stickoxyde mit Hilfe von Wasser und Luft zu Salpetersäure zu vereinfachen und zu verkürzen. Denn der Hauptübelstand der bisherigen technischen Oxydationsverfahren liegt doch wohl in der Notwendigkeit, eine Reihe großer Oxydationstürme benutzen zu müssen, deren Anlage und Betrieb keineswegs billig und einfach ist.

Wenn es nun außerdem gelänge, die durchschnittliche Ausbeute der Technik von etwa 80 % auf nahezu 100 % zu bringen, also nicht mehr 20–30 % des Ammoniaks, wie es wohl meist bisher der Fall ist, zu wertlosem Stickstoff zu verbrennen, könnte das Problem als gelöst gelten.

Von diesem Standpunkte aus möchte ich einen Beitrag zur Frage der Ammoniakoxydation liefern.

Wenn auch die von mir seit jeher angewendete analytische Methode der Kontrolle meiner Versuche durch die von Neumann und Rose benutzte übertroffen wird, so läßt sich doch auch schon mit ihr der Nachweis führen, daß mit meiner prinzipiell neuen Oxydationsmethode bessere Resultate, als sie bisher in der Technik erzielt wurden, erhalten werden können.

#### Das neue Oxydationsprinzip.

Schon mehrere Jahre vor Ostwalds Patenten hatte ich bei der Ausführung von Versuchen, welche darauf abzielten, Bariumorthoplumbat zu reduzieren, die Beobachtung gemacht, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf  $Ba_2PbO_4$  in der Rotglut braune Dämpfe von Stickoxyden entstanden.

Ich dachte schon damals an eine kontinuierliche Reduktion und Oxydation dieses Plumbats mit Hilfe einer Mischung von Luft und Ammoniak. Allein die quantitative Bestimmung der Oxydationsprodukte ergab trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen keine ermutigenden Resultate. Allerhöchstens wurde eine Ausbeute von 50 % des aufgewendeten Ammoniaks gefunden, meistens blieben die Ergebnisse noch darunter; ja in einzelnen Fällen war bei zu hoher Temperatur infolge zu hoher Konzentrationen des Ammoniakgehaltes in der Mischung fast alles Ammoniak zu Stickstoff verbrannt.

Es war damals eben noch nichts bekannt über den Einfluß der Beschaffenheit der Oxydationskatalysatoren, über den der Strömungsgeschwindigkeit, der Ammoniakgehalte in der Luftmischung, worüber

erst Neumann und Rose u. a. in ihrer Arbeit so überzeugende Beispiele gebracht hatten.

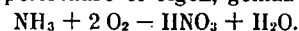
Nach vielen vergeblichen Versuchen verzichtete ich meinerseits auf die Lösung des Problems, bis es in den Jahren des Weltkrieges durch den zeitweisen Mangel an Salpetersäure auch für mich wieder aktuell wurde. Doch gelang es erst in den letzten Jahren, eine befriedigende Arbeitsweise zu finden. Voran ging ihr die Aufstellung einer Arbeitshypothese, in deren Verfolgung schließlich das erwünschte Resultat erreicht wurde.

Nachdem ich schon früher<sup>4)</sup> beim Studium des Plumboxanverfahrens erkannt hatte, daß in diesem, zum ersten Male eine glatte Zerlegung von Luft in reinen Sauerstoff und reinen Stickstoff ermöglichenden Verfahren<sup>5)</sup>, das Wechselspiel von Bleisäure und Mangansäure unter Mitwirkung von Wasserdampf eine ausschlaggebende Rolle spielt, übertrug ich die dort beobachteten Verhältnisse auch auf die Oxydation von Ammoniak.

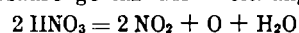
Ich stellte mir vor, es müsse das im Plumboxanprozeß beobachtete wahre Bleiperoxyd ( $Pb_2O_5$ ) oder sein Salz, ehe es in Sauerstoff und Plumbit zerfalle, für die Oxydation des Ammoniaks kräftige oxydierende Wirkung äußern können. Seine beständige Neubildung aus dem Sauerstoff des Manganats und dem durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht aus Plumbit zu regenerierenden Plumbat könnten dann vielleicht dazu führen, die gedachte und gewünschte Ammoniakoxydation zu einer quantitativ vollständigen zu machen.

Wie man sieht, schließt diese für die experimentelle Prüfung aufgestellte Hypothese auch bereits eine Erklärung der Wirkungsweise des Katalysators ein. Würden die auf Grund dieser Hypothese vorgenommenen Versuche gute Ergebnisse haben, so könnte man sagen, daß in der Tat der Oxydationsvorgang im Sinne dieser Hypothese vor sich gehe.

Es kam aber noch ein weiterer Gedanke für das zu erreichende Ziel in Betracht und zur Anwendung. Die Oxydation des Ammoniaks könnte vielleicht auch qualitativ eine vollkommenere sein, als sie die Technik bei den bisher von ihr benutzten Katalysatoren kennt, sie könnte möglichst hoch hinaufgehen; vielleicht bald, und zwar direkt bis zur Stufe der Salpetersäure erfolgen, gemäß der Gleichung:



Dies könne aber nur dadurch erreicht werden, daß man der eigentlich katalysierenden Substanz eine Base zumischt, welche die Aufgabe hat, das erzeugte Stickoxyd zu Nitrat zu binden, oder aber es aus diesem durch bloße Erhitzung, jetzt aber wesentlich als Stickstoffdioxid, wieder freizugeben. Ihre Wirkung würde dann unter geeigneten Temperaturbedingungen darauf hinauskommen müssen, alle gasförmigen Reaktionsbestandteile so zu orientieren, daß erstens eine quantitative Oxydation des Ammoniaks ohne nennenswerten Verlust an Stickstoff vor sich gehen, zweitens die Bildung möglichst nur von Stickstoffdioxid als dem Zerfallsprodukt der Salpetersäure gemäß der Gleichung



erfolgen könne.

In letzterem Falle würde der sekundäre, in der Technik bekanntlich gewaltige Räume und mechanische Behandlung erfordernde Kondensationsvorgang der Stickoxyde zu Salpetersäure abgekürzt sein; der betreffende Katalysator würde also nicht bloß ein Katalysator für Oxydation von Ammoniak mittels Luftsauerstoffs zu Stickoxyd, sondern gleichzeitig auch ein solcher zur Überführung von Stickoxyd zu Stickstoffdioxid sein.

Daß als eine diesen Zielen dienende Base nicht ein Alkali, sondern nur ein Erdalkali in Betracht kommen könne, ist aus dem Verhalten dieser Basen gegenüber Salpetersäure oder aus dem Verhalten ihrer Nitrate beim Erhitzen zu entnehmen. So entstand denn die von mir für die Oxydationskatalyse des Ammoniaks gewählte neue Kombination, neu in bezug auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung, neu ferner in Hinsicht auf die von ihr geforderte Wirkungsweise und somit auch neu im Hinblick auf den technischen Effekt einschließlich des Arbeitszieles.

Mein Katalysator besteht aus Blei, Mangan, Erdalkalimetall und Sauerstoff derart, daß genau oder annähernd immer auf 1 Atom Blei 1 Atom Mangan, 2 Atome Erdalkalimetall und soviel Sauerstoff, d. h. theoretisch 7 Atome, kommen, soviel, daß damit die Bildung von metaeisausem Erdalkali und mangansaurem Erdalkali möglich ist.

Es ist daher gleichgültig, ob man von vornherein diese letzten beiden Salze in äquimolekularem Verhältnisse mischt, ob man

<sup>4)</sup> Archiv der Pharmazie 251, 596 [1913]; D. R. P. 233 383.

<sup>5)</sup> Dessen Wirkung durch kein anderes chemisches noch physikalisches Verfahren (Luftverflüssigung) erreicht wird.

orthobleisäures Erdalkali mit Mangandioxyd in ebensolchem Verhältnisse mischt, oder wie man sonst die Ausgangsmaterialien und das Herstellungsverfahren wählt; wenn nur das Zahlenverhältnis der Metallatome gewahrt bleibt, die richtige Verbindung und Verkettung stellt sich im Betriebe des Katalysators bei Zutritt von Sauerstoff in der Hitze und mit der Zeit von selbst ein, z. B. auch bei einer ganz oder teilweise aus Nitraten zusammengesetzten Ausgangsmischung.

Als geeignetstes Erdalkalimetall habe ich Barium gefunden — unter bestimmten Bedingungen ist auch Calcium und Strontium verwendbar. Ich verwandte meist als Ausgangssubstanz eine Mischung von möglichst hochprozentigem Bariumorthophosphat mit Mangandioxyd, welche beim Erhitzen an der Luft in eine Mischung oder eine Verbindung wesentlich von der Zusammensetzung ( $\text{BaPbO}_3 \cdot \text{BaMnO}_3$ ) übergeht.

Ich nenne diesen Körper bzw. auch die zu ihm führenden Substanzgemische und analogen Körper, auch die mit den andern beiden Erdalkalien an Stelle von Baryt hergestellten, Nitroxan und bezeichne das mit seiner Hilfe durchführbare katalytische Verfahren der Ammoniakoxydation zum Unterschied von anderen demnach als Nitroxanverfahren<sup>6)</sup>.

Ich nahm also an, es könnten vielleicht mit diesem Katalysator, welcher zwei oxydierend wirkende Stoffe enthält, etwa folgende Reaktionen vor sich gehen:

- 1)  $\text{Ba}_2\text{PbO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{O} = \text{BaPbO}_3 + \text{BaMnO}_3$ .
- 2)  $2 \text{BaPbO}_3 + \text{NH}_3 + 2 \text{BaMnO}_3 = \text{HNO}_3 + 2 \text{BaO}_2\text{Pb} + 2 \text{BaMnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 3)  $\text{BaO}_2\text{Pb} + \text{O} : \text{O} + \text{BaMnO}_3 = \text{BaPbO}_3 \cdot \text{BaMnO}_3$ .

Wäre die zur Reaktion erforderliche Hitze niedrig genug, um das durch Bindung von Barium aus dem Katalysator mit Hilfe der gebildeten Salpetersäure entstandene Bariumnitrat bestehen zu lassen, so müßte sich dieses dann in gewissem Betrage in der Reaktionsmasse vorfinden, bedurfte es dagegen höherer Hitzegrade, welche über den Existenzbereich dieses Salzes hinausgehen, so müßten seine gasförmigen Zersetzungsprodukte, also vorwiegend Stickstoffdioxyd und Salpetersäuredämpfe in den Reaktionsgasen enthalten sein.

In diesem letzteren Falle wäre also nur eine Orientierung der Atome, eine Richtungsgebung zur schemenhaften Existenz der Salpetersäure oder des Bariumnitrats dem Erscheinen seiner Zersetzungsprodukte vorangegangen.

Hiernach war es zunächst meine Aufgabe, festzustellen, ob in der Tat der Reaktionsverlauf bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen kann, und dann zu ermitteln, bei welcher Temperatur etwa der eine, und bei welcher der andere Vorgang erfolgen kann.

#### A. Versuche bei höherer Temperatur.

Der von mir benutzte Apparat bestand aus einer weiten Glasröhre (innerer Durchmesser 14 mm) (B), welche an dem vorderen Ende mit einem Kolben (A) verbunden war, an welcher sich weiter eine Vorrichtung zur Beseitigung von Kohlensäure aus der durch den Kolben in die Glasröhre und damit also durch den ganzen Apparat hindurchgesogenen Luft befand. Das andere Ende der Glasröhre war mit drei hintereinandergeschalteten Waschflaschen (C, D und E) verbunden; hinter E war als Saugvorrichtung eine genau regulierbare Wasserstrahl-Luftpumpe angebracht.

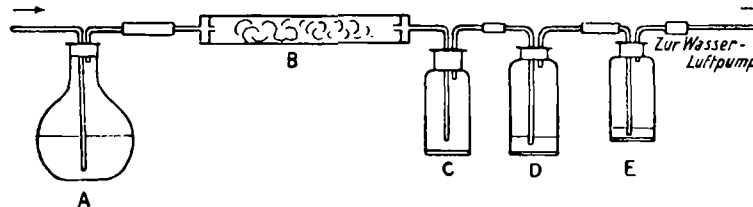
Die Waschflasche C wurde zumeist leer gelassen, zuweilen wurden in dieselbe einige Kubikzentimeter Wasser gegeben. Sie diente zur Aufnahme der gebildeten Salpetersäure. Bei Versuchen, welche bei verhältnismäßig niedriger Temperatur stattfanden und somit den Übergang noch unoxydierten Ammoniaks in nennenswerter Menge erwarten ließen, wurde in die Waschflasche C ein gemessenes Volumen Normalsäure einpipettiert. Sonst aber wurden kleine Mengen nach C hinübergerissenen Ammoniaks nach bewirkter Titration der gebildeten Salpetersäure durch Auskochen mit Kalilauge und Auffangen in titrierter Säure bestimmt.

In die Waschflasche D wurde zur Bindung der aus den Resten von Stickstoffdioxyd entstehenden Salpetersäure und salpetrigen Säure ein gemessenes Volumen Normalkalilauge eingefüllt.

Die Waschflasche E war ursprünglich für die Aufnahme noch ungenügend oxydierten Stickstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure vorgesehen, welche am Schlusse des Versuchs mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung titriert wurde; vielfach wurde E auch nur mit Normalkalilauge versehen, denn der Betrag an Stickoxyd war meist so gering, daß seine Bestimmung namentlich bei den zum Zwecke der Orientierung vorgenommenen Versuchen unterblieb. In den Kolben (A) wurde nun beim Beginn des Versuchs ein gemessenes Volumen Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt eingefüllt, und nach dem Versuch wurde das verbliebene Volumen genau zurückgemessen, und sein dann noch vorhandener Gehalt an Ammoniak durch Titration festgestellt. Die Differenz zeigte dann also das in den Apparat und über den Katalysator geleitete und mit Luft gemischte Quantum Ammoniak an.

Der Katalysator war vorher in die Glasröhre (B) eingefüllt worden, in welcher er in einem Verbrennungssofen auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden konnte. Ein unter die Glasröhre gelegtes Thermoelement ließ die jeweilige Versuchstemperatur annähernd genau bestimmen.

Der Katalysator wurde erst in Mengen von 10–20 g und in pulverförmigem Zustande verwendet, später, als der schädliche Einfluß des Glases bei höheren Temperaturen erkannt worden war, benutzte ich ein Rohr aus Quarzglas von 13 mm innerem Durchmesser und bediente mich auch geringerer Mengen des Katalysators, welcher dann vielfach



in komprimiertem Zustande, in Form von Briketts, verwendet wurde.

Aus vorstehendem ist zu ersehen, daß die Mischung des Ammoniaks mit Luft niemals so gleichmäßig zusammengesetzt sein konnte, vom Anfange bis zum Ende des Versuchs, welcher meist zwei Stunden in Anspruch nahm, als wenn nach dem Beispiele von Neumann und Rose in der von diesen gewählten Betriebsweise gasförmiges Bombenammoniak mit genau dosierbarer Luftmenge gemischt worden wäre.

Bei meinen Versuchen fiel der Ammoniakgehalt des Luftgemisches mit dem Sinken der Tension seiner wässerigen Lösung infolge Konzentrationsveränderung langsam ab; indessen ist der Unterschied ersichtlich nicht groß. Mir kam es im wesentlichen darauf an, die Ausbeute an nutzbaren Produkten festzustellen, wofür die Bestimmung der absoluten Menge verbrauchten Ammoniaks genügt.

Dafür war auch der von mir benutzte Apparat wesentlich einfacher.

Aus der Reihe der Versuche seien nun einige mit den entsprechenden Zahlen vorgeführt.

In das Glasrohr B wurden 12 g pulverförmiger Katalysator gebracht und bei etwa 600° etwa zwei Stunden lang flott Luft durch den Apparat gesogen.

Es befanden sich

vor dem Versuch in	nach dem Versuch in
A 97,5 ccm Ammoniaklösung, von denen 2 ccm durch 8,2 ccm n. HCl gesättigt wurden,	A etwa 96 ccm Ammoniaklösung, von welcher 2 ccm äquivalent 7,2 n. HCl waren,
C nichts,	C eine stark saure Flüssigkeit ( $\text{HNO}_3$ ), welche zur Neutralisation 26,2 ccm n. KOH verbrauchte,
D 20 ccm normale Kalilauge,	D eine fast neutrale Lösung, da sämtliche Kalilauge durch die Oxydationsprodukte gesättigt war,
E 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure,	E diese 12 ccm Schwefelsäure wurden mit $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert, von welcher 1 ccm 0,004 Fe zu oxydieren vermochte. Es wurden 61,2 ccm dieser $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht, welche 4,34 ccm n. KOH äquivalent sind.

Es stehen sich also gegenüber

$$\begin{array}{r} 8,2 \quad 7,2 \\ 49 \quad 48 \\ \hline 401,8 - 345,6 = 56,2 \text{ ccm und } 26,2 + 20 + 4,34 = 50,54 \text{ ccm} \\ \text{verbrauchte norm.} \quad \text{norm. Kalilauge für die} \\ \text{Ammoniaklösung} \quad \text{Bindung der erhaltenen} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Produkte} \end{array}$$

Ausbeute also  $56,2 : 50,54 : 100 = x = 89,9$  oder rund 90 %.

Da ich aber bald fand, daß der pulverförmige Katalysator bei langsamerer Luftzufuhr weniger gute Resultate gab, und außerdem die Substanz des Glases durch Austausch des Bariums gegen Natrium ungünstig auf den Katalysator wirkt, wurde der Katalysator durch eine Presse unter starkem Druck in die Form von Briketts gebracht. Außerdem wurde statt des Glasrohres ein Quarzrohr benutzt.

In allen diesen Versuchen und vielen weiteren (vgl. Tabelle), welche noch ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß der Säuregehalt in der ersten, dem Katalysator folgenden Waschflasche C quantitativ und unter Umständen erheblich größer war, als in D und E.

Dies schon allein spricht für ein Überwiegen von  $\text{NO}_2$  oder Salpetersäuredämpfen in den gasförmigen Oxydationsprodukten, welche sich unter Mitwirkung des aus der Reaktion stammenden Wasserdampfes und des Überschusses von Sauerstoff schnell zu flüssiger Salpetersäure verdichteten.

<sup>6)</sup> D. R. P. angemeldet.

Tabellarische Zusammenstellung der Versuche 2—11.

Nr. des Versuchs	Menge u. Art des Katalysators	Angewandte Menge u. Konzentration der Ammoniaklösung	Es wurden hiervon verbraucht, entsprechend ccm Normalammoniak	Davon wiedergefunden			Oxydiert u. wiedergefunden in % des angewandten Ammoniaks	Temperatur	Dauer des Versuchs Stunden	Bemerkungen
				als Ammoniak in ccm Normallösung	oxydiert in ccm Normallösung	in Summa				
2	5 g in Form von Briketts	93 ccm, von denen 2 ccm = 8,2 ccm n. HCl	52	0,5	45,3	45,8	88	etwa 600°	4	Zur Bestimmung des übergegangenen Ammoniaks wurde der Inhalt von C, D und E vereinigt, mit überschüssiger Kalilauge destilliert und alkalimetrisch bestimmt. Die kleinen Mengen gebildeten Stickoxyds wurden nicht bestimmt.
3	dsgl.	100 ccm, 2 ccm = 8,75 ccm n. HCl	30,8	0,6	27,6	28,2	91,5	etwa 600°	1	
4	20 g pulverförmiger Katalysator aus Ba <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> und MnO <sub>2</sub> erhalten.	84 ccm, 2 ccm = 5,9 ccm n. HCl	11,3	0,5	11,1	11,6	102,6	400   600	2 1/2	
5	25 g pulverförmiger Katalysator aus PbO, BaO <sub>2</sub> und MnO <sub>2</sub> hergestellt.	150 ccm, 2 ccm = 7,8 ccm n. HCl	30,0	0,4 i. Periode 1	28,3	28,7	95,6	250—300° in Periode 1 etwa 600° in Periode 2	etwa 3	Der Katalysator wurde zuerst (Periode 1) 2 Stunden lang bei 400° mit Ammoniakluftgemisch behandelt, dann in Periode 2 auf etwa 600° erhitzt, während langsam gereinigte Luft über den Katalysator geleitet wurde. Das zu gute Resultat erklärt sich durch die bei kleinem Verbrauch stärker ins Gewicht fallenden Versuchsfehler.
6	Der schon im vorigen Versuch benutzte Katalysator.	99 ccm, 2 ccm = 10,5 ccm n. HCl	30,25	8,7 i. Periode 1	9,6	18,3	60,5	420—430° in Periode 1 etwa 700° in Periode 2	etwa 2 1/2	
7	23 g pulverförmiger Katalysator aus Ba <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> und präzipitiertem Brauneisen gemischt.	98 ccm, 2 ccm = 6,9 ccm n. HCl	24,5	1,9	1,7	3,6	14,6	300°	1	
8	Der schon im vorigen Versuch benutzte Katalysator mit Zusatz von Baryt	97 ccm, 2 ccm = 8,1 ccm n. HCl	36,6	1,75	13,4	15,15	41,4	360° stieg bis auf 400°		Auch hier ist das etwas zu hohe Resultat durch kleine Versuchsfehler zu erklären. Auf jeden Fall ist bei diesem Versuch keine Zerstörung von NH <sub>3</sub> mehr erfolgt.
9	dsgl.	93 ccm, 2 ccm = 7,5 ccm n. HCl	25,65	1,8	13,0	14,8	57,8	370°		
10	dsgl.	91 ccm, 2 ccm = 6,95 ccm n. HCl	16,97	4,0	11,3	15,3	90,1	370—380°		
11	dsgl.	83 ccm, 2 ccm = 6,7 ccm n. HCl	23,85	8,8	15,5	24,3	101,8	350—380°		

Die alkalische Lauge in D und E bewirkte die weitere Zurückhaltung der Produkte, so zwar, daß sich in D und E auch etwas salpetrigsaures Salz neben Nitrat vorfand. Kleine Mengen von Stickoxyd haben sich aber offenbar der Kondensation entzogen.

Um sie zu bestimmen, wäre zweckmäßig noch ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure zugeschaltet worden, damit würden die Ausbeuteziffern natürlich noch günstiger geworden sein. Indessen lag mir daran, wesentlich die schnell kondensierbaren Oxydationsprodukte festzustellen und damit den Beweis für das Überwiegen von NO<sub>2</sub> und höheren Oxydationsprodukten in den ersteren zu erbringen, was meines Erachtens gelungen ist.

Weitere, auch von anderer Seite anzustellende Versuche und Nachprüfungen werden die von mir zunächst erhaltenen Resultate ohne Zweifel bestätigen und ergänzen.

Mit der Feststellung der Tatsache, daß mit Hilfe des neuen Katalysators Nitroxan eine überwiegende Bildung von NO<sub>2</sub> oder von

Salpetersäuredampf erfolgt, ist auch die eine Seite der oben aufgestellten Arbeitshypothese als zutreffend erkannt, daß sich nämlich während der Oxydationsreaktion die reagierenden gasförmigen Bestandteile in und mit dem Katalysator gewissermaßen zu Nitrat gruppieren, bevor sie als dessen Zerfallsprodukte oder als Austreibungsprodukt erscheinen.

Diese Ermittlung dürfte für die Technik von besonderem Werte sein, da als Folge dieser Wirkungsweise des neuen Katalysators eine viel vollkommenere und schnellere Kondensation und Absorption der nitrosen Gase erfolgen muß, als sie bei der Verwendung anderer Katalysatoren möglich ist.

Aus der qualitativen Beurteilung und der quantitativen Bestimmung der in der Hitze erhaltenen Oxydationsprodukte dürfte sich schon einigermaßen der Schluß ziehen lassen, daß der von mir aufgestellten

Arbeitshypothese eine gewisse Berechtigung innewohnt. Die Richtigkeit meiner Annahme über den Verlauf der Oxydationskatalyse mittels Nitroxan wird sich aber noch viel zwingender aus den weiter folgenden Resultaten der Versuche bei niedrigeren Temperaturen ergeben.

Schon während des Betriebes bei höheren Temperaturen (600° und darüber) hatte ich die Beobachtung gemacht, daß einzelne in den Raum hinter der Katalysatorschicht hineinragende Teile des Katalysators, welche niedrigere Temperatur besaßen als der erhitzte vordere Teil, sich heller färbten und nach dem Erkalten mit weißem Nitrat vollgepfropft erwiesen.

Es war also aus dem Ammoniak durch Oxydation sofort Salpetersäure entstanden, mit Überspringung aller Zwischenstufen, und diese Salpetersäure war durch die im Katalysator vorhandene Base zu Nitrat gebunden worden.

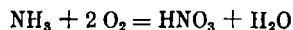
Es galt nun die Bedingungen zu erforschen, unter welchen die direkte Salpetersäurebildung vor sich geht, und die Frage zu beantworten, ob sie erstens quantitativ vor sich geht, und ob sie zweitens geeignet ist, unter Erhaltung der fortdauernden Wirksamkeit des Katalysators die Grundlage für eine technische Verwertung zu geben.

## B. Versuche bei niedrigen Temperaturen.

### Betriebsweise in zwei Perioden.

Da mir für einen günstigen Effekt der direkten Nitratbildung eine poröse Beschaffenheit des Katalysators, also eine recht große Oberfläche desselben, vorteilhaft erschien, kehrte ich wieder zu dem schon anfangs benutzten Nitroxanpulver zurück, brachte etwa 20 g davon, welche eine etwa 16–20 cm lange Schicht bildeten, in eine im Verbrennungssofen liegende und darin zu erhitzende Röhre B aus schwer schmelzbarem Glase. Die vor- und hintergeschalteten Teile waren dieselben wie früher, also Kolben A, Vorlage C, D und E.

Ich gedachte zunächst die nach der Reaktion



entstehende Salpetersäure bis zu seiner Sättigung im Nitroxan zu fixieren und sie dann durch Erhitzen auf höhere Temperatur immer wieder auszutreiben, also einen periodischen Betrieb einzurichten.

Wohl bekam ich in einzelnen Versuchen recht gute Ausbeuteziffern; die Mehrzahl der Versuche ergab jedoch schlechte Resultate, indem häufig noch weit unter 50 % Oxydationsumsatz des Ammoniaks gefunden wurde und, was die Hauptsache ist, direkte Verbrennung des größten Teils des Ammoniaks zu wertlosem Stickstoff.

Woran konnte dies liegen?

Zunächst war offenbar auch hier wieder der Einfluß des Glases bemerkbar, welcher sich zwar nicht in der Periode der Fixierung der Salpetersäure, wohl aber jedesmal in der des Austreibens äußern konnte und mußte, da hier Temperaturen bis 700° und darüber zur Anwendung kamen, wodurch der Austausch eines Teils des Baryts gegen Alkalien des Glases bewirkt wurde, welche als Katalysatortgifte für Nitroxan erkannt wurden. Eine zweite Fehlerquelle konnte die bei reinem Bariumnitrat bekanntlich nicht quantitativ verlaufende Zerlegungsreaktion



bringen, indem sich den Gasen durch Zerfall von Stickstoffdioxid etwas Stickstoff beimischt. Da indessen die in Gegenwart von höheren Oxyden des Bleis und Mangans verlaufende Nitratspaltung infolge der säurenaustreibenden Wirkung der Mangan- und Bleisäure bei niedrigerer Temperatur vor sich geht als ohne diese hier als Schutzstoffe anzusprechenden Oxyde, kann der auf einer unvollkommenen Zersetzungsspaltung (Dissoziation) des Nitrats beruhende Verlust, wenn er überhaupt vorhanden ist, nicht erheblich sein. Die dritte und größte Fehlerquelle liegt offenbar in einer unvollkommenen und zerstörenden Oxydation des Ammoniaks in der ersten Periode.

Nach langwierigen Versuchen kann jetzt die hierin liegende Schwierigkeit als überwunden gelten, wenn auch vielleicht im einzelnen noch kleine Verbesserungen der Betriebsweise möglich sind.

Maßgebend ist nämlich vor allem die während der ersten, der Fixierungsperiode, innezuhaltende Temperatur und die Zusammensetzung (Beschaffenheit) des Katalysators während derselben.

Wenn man das Nitroxan bei Temperaturen zwischen 350 und 500° mit einem Ammoniakluftgemisch behandelt, wie solches beim Durchleiten von Luft durch Salmiakgeist von 6–10 % Ammoniakgehalt entsteht, beobachtet man je nach den Umständen früher oder später das Verschwinden des Ammoniakgeruchs, und es macht sich das Auftreten von geringen Mengen Stickoxyd bemerkbar; unter Umständen bleibt aber auch der Geruch des Ammoniaks in dem den

Katalysator passierenden Gasgemisch bestehen. Ermittelt man nach einiger Zeit — meist dauerten die Fixierungsperioden zwei Stunden — die Ausbeute an erhaltenen Stickoxyden, indem nach Abstellung des Ammoniakluftstroms ein schwacher Strom reiner kohlenstofffreier Luft durch den Apparat geschickt wird, während man die Temperatur auf etwa 700° erhöht, so sieht man zwar dunkle braune Gase längere Zeit in die Vorlage C und in die mit Normalkalilauge versehenen Vorlagen D und E eintreten, das analytische Ergebnis bleibt aber oft weit hinter der Theorie zurück.

Der Katalysator ändert in der Periode der Fixierung sein Aussehen nicht; er bleibt von dunkler schwarzer bis bräunlicher Färbung.

Nur in einigen Fällen wurden merkwürdige Farbänderungen beobachtet, und zwar war ein mal der Katalysator im ersten Drittel des Rohrinhaltes rötlich-braun, fuchsrot von der Farbe der Chinarinde oder zimtfarben geworden. Andererseits erhielt ich wiederholt aus dem schwarzbraunen Nitroxan eine Masse von schmutzgelber, lehm gelber Farbe. Zu dieser war entweder der ganze Rohrinhalt umgewandelt worden oder nur der vordere, dem Ammoniakluftgemisch zuerst ausgesetzt gewesene Teil, oder aber es fanden sich lehm gelbe Inseln in der im übrigen schwarz gebliebenen Grundmasse vor.

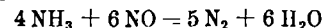
Das zimtfarbene Aussehen war erhalten worden, als bei sehr niedriger Temperatur, nämlich bei etwa 250° und wenig darüber das Ammoniakluftgemisch (aus Salmiakgeist erzeugt, von welchem 2 ccm = 7,8 ccm n. HCl waren) geleitet war. Hier liegt offenbar eine Bildung und Existenz des wahren Bleiperoxydes ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ) oder seines Salzes vor, von dem ich früher<sup>7)</sup> gezeigt habe, daß es ein Körper von zimtfarbenem Aussehen ist, welcher um 250° herum aus wasserhaltigem Erdalkaliplumbat (Calciumplumbat) entsteht und wenig über 300° bereits wieder zerfällt. In die lehm farbene Masse war der schwärzliche Katalysator verwandelt worden, als man Ammoniakluftgemische aus stärkerem Salmiakgeist (etwa 2 ccm = 12,7 ccm oder darüber n. HCl) bei Temperaturen wesentlich über 400° (etwa 420–450°) auf das Nitroxan wirken ließ.

Das Auftreten des lehm farbigen Körpers ist sicher auf eine zu weitgehende Reduktion des Katalysators, durch welche sich hellfarbiges Bariumplumbit  $\text{Ba} < \overset{\text{O}}{\text{O}} > \text{Pb}$  aus Plumbat bilden muß, zurückzuführen, bei gleichzeitigem Mangel an Sauerstoff, der ja in höher konzentriertem Ammoniakluftgemisch eintreten muß.

Beide Erscheinungen, besonders die letztere, boten willkommene Anhaltspunkte für die Erklärung der Wirkungsweite des Katalysators und hellen die Vorgänge auf, welche sich in und mit ihm bei der Katalyse abspielen. Es wird weiter unten noch davon die Rede sein.

Daß nun alle Versuche, bei denen das Nitroxan zu einem lehm gelben Körper wird, keine befriedigenden Resultate liefern können, leuchtet ohne weiteres ein, da in ihnen das Gefüge des wirksamen Katalysators zerstört ist.

Daß aber auch keine guten Ergebnisse erhalten werden können, wenn trotz anscheinend normalen Aussehens des Katalysators in den Gasen, welche ihn passiert haben, bei niederen Temperaturen Stickoxyd auftritt, wird ebenfalls verständlich sein. Denn hier muß ja zwischen gebildetem NO und überschüssigem Ammoniak die so schädliche Reaktion



verlaufen. Es muß also, wenn anders die Fixierung des Stickstoffs erfolgreich sein soll, die Oxydation des Ammoniaks sofort bis zur Stufe der Salpetersäure vor sich gehen.

Aber nur von einem normal zusammengesetzten und eingearbeiteten Katalysator kann diese Aufgabe geleistet werden. Daher sind auch Beimengungen mancher Art, selbst solche von gewissen indifferenten Substanzen schädlich. So fand ich z. B., daß bereits Asbest schon von 400° ab kleine und mit der Temperatur langsam steigende Mengen Ammoniak bei Gegenwart von Luft zu zerstören vermag.

Ganz besonders aber erfolgt schädliche Oxydation zu Stickstoff, wenn freies Mangandioxid zugegen ist, welches ja in frischen Katalysatormischungen anfangs meist noch vorhanden ist. Als ich z. B. reinen präzipitierten Braunstein erst im Luftstrom bei 300° von Wasser befreite und alsdann bei derselben Temperatur ein aus Salmiakgeist (2 ccm = 6,5 ccm n. HCl) erhaltenes Ammoniakluftgemisch darüber leitete, nahm ich weitgehende Zerstörung des Ammoniaks unter Sauerstoffverbrauch wahr. Die durchgeleitete und durch Säure von Ammoniak befreite Gas Mischung enthielt statt 20,6 nur 16,6–16,2 % Sauerstoff; es war also schon bei 300° rund ein Fünftel derselben zur schädlichen Oxydation des Ammoniaks verbraucht worden. Daraus ergibt sich, daß darauf gesehen werden muß, das in der rohen Katalysatormischung enthaltene Mangan erst in enge Bindung mit der Bleisäure oder mit dem Barium zu bringen,

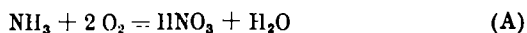
<sup>7)</sup> Archiv der Pharmazie 237, 409 [1899] u. 238, 449–458 [1900].



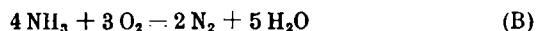
ehe mit der Katalyse begonnen werden kann. Viele ungünstige Resultate aus der vor der Erkenntnis dieser Tatsache liegenden Versuchszeit sind auf die Gegenwart ungebundenen Mangans zurückzuführen.

Die richtige Bindung erkennt man leicht daran, daß der Katalysator schon beim Eintragen in kalte verdünnte Essigsäure eine tiefviolettrote Flüssigkeit gibt, daß er sogar schon mit bloßem Wasser gekocht, letzterem violette Färbung erteilt, daß er auf feuchtes Lakmuspapier gebracht, blaue Flecke erzeugt, vor allem aber an dem Sauerstoffgehalt der Gasgemische ( $\text{NH}_3 + \text{Luft}$ ), welche ihn bei der Reaktionstemperatur passiert haben oder durch Kontrolle der Reaktionsgase.

Damit komme ich auf einen wichtigen Umstand zu sprechen. Berechnet man den Restsauerstoffgehalt der Gase, welche nach Verlauf der einzig geforderten und erstrebten Reaktion



und der schädlichen Reaktion



unter der Annahme, daß alles Ammoniak im Sinne dieser Reaktionen verbraucht wird, so zeigen sich erhebliche Unterschiede.

Aus einem Gemisch von bleiben an Volumprozenten Sauerstoff übrig

Ammoniak + Luft	nach Reaktion A	nach Reaktion B
9 : 91	1,0	13,4
8 : 92	3,9	14,39
7 : 93	6,5	15,2
6 : 94	9,0	16,06

Bleibt freilich, was besonders bei niedrigen Temperaturen vorkommen kann, ein Teil Ammoniak unoxydiert, so läßt sich nur dann aus den Sauerstoffgehalten der verbrauchten Reaktionsgase ein sicherer Schluß auf den Gang der Katalyse ziehen, wenn das Verhältnis des ungebunden gebliebenen zum gebundenen Ammoniakbetrage bekannt ist oder ermittelt werden kann.

Aus der großen Zahl der Versuche seien die in der Tabelle kurz zusammengefaßten Versuche 3—5 hervorgehoben.

Es zeigte sich in den Versuchen 1—5, daß das Verhältnis der in der Vorlage C enthaltenen Menge Oxydationsprodukte zu der in D sich etwa verhält wie 3 : 1, d. h. die aus B abgetriebenen Gase bestanden wesentlich aus leicht und schnell kondensierbarem Stickstoffdioxid, was bei den Versuchen 4 und 5 nicht anders zu erwarten war, da sie aus dem Zerfall des primär in B entstandenen Nitrats stammen.

Doch nicht in allen Fällen verliefen die Versuche mit so guten Resultaten, wie sie die letzten beiden Beispiele zeigen. Es sei daher auch ein mißglückter Versuch aufgeführt und die Ursache des Mißerfolges auseinandergesetzt.

Versuch 6. Im Glasrohr B befand sich derselbe Katalysator wie in Versuch 2. Da aber inzwischen gefunden wurde, daß in der 1. Periode wechselnde Mengen Ammoniak unoxydiert übergehen können, wurde vor dem Versuch in die Vorlage C Normalsäure eingefüllt, um das übergegangene  $\text{NH}_3$  direkt bestimmen zu können; es wurde so ein Verbrauch von 8,7 ccm Normalsäure ermittelt. Die Temperatur betrug 420—430° während der Periode 1, nachher in Periode 2 beim Abtreiben etwa 700°. Oxydiert und wiedergefunden wurden hier nur 60,5 % des angewandten Ammoniaks.

Allmählich wurde erkannt, daß ein an sich brauchbarer Katalysator, wenn er mehrmals hintereinander benutzt wird, in der Weise, wie es die eben aufgezählten Beispiele zeigen, also im periodischen Betrieb, mehr und mehr an seiner Wirksamkeit einbüßt und schließlich einen guten Teil des aufgewendeten Ammoniaks nutzlos zu Stickstoff verbrennen läßt.

So wurden z. B. in einzelnen Versuchen wiedergefunden 40 %, 37 % und noch geringere Beträge an Oxydationsprodukten des zur Oxydation gelangten Ammoniaks einschließlich unoxydiert gebliebener Anteile. Obwohl diese Ausbeutezahlen wegen nicht gleicher Fixierungstemperatur nicht ohne weiteres vergleichbar sind, zeigen sie doch eine schrittweise und erhebliche Abnahme der Oxydationskraft. Umgekehrt gelang es mir später in einer modifizierten Betriebsweise, die Wirkungswerte ein und desselben Katalysators von 14,6 % Ausbeute über 41,4 % auf 57,8 %, 90,1 % und schließlich sogar bis 100 % zu heben, das wiedergewonnene Ammoniak mitgerechnet.

Der Rückgang der Wirkung ist nun ohne Zweifel außer auf die in den ersten Fällen nicht immer zweckmäßig gewählte Temperatur während der Fixierungs- oder Oxydationsperiode auf die schädliche Wirkung des Überhitzens des Katalysators in der 2. Periode zurückzuführen. Hier wird einerseits mit jeder Wiederbenutzung des Nitroxans mehr und mehr schädliches Alkali aus dem Glase aufgenommen, anderseits wird durch zu starke Hitze während der Periode des Abtreibens auch das Gefüge des Katalysators verändert und gestört oder derselbe in einen passiveren Zustand versetzt.

Diese Erfahrungen führten mich dazu, das Nitroxan in einer andern Betriebsweise zu erproben.

Versuche bei nur einer Temperatur, also Betriebsweise in einer Periode, aber unter Abtrennung des Oxydationsproduktes auf nassem Wege.

Es wurde nunmehr der Katalysator vor der eigentlichen Periode der Oxydation des Ammoniaks innerhalb des Glasrohres zunächst mit einem Strome reiner Luft behandelt, und zwar bei Temperaturen von etwa 300°, bevor das Ammoniakluftgemisch auf ihn wirken gelassen wurde, da ich gefunden hatte, daß das Nitroxan schon beim ruhigen Liegen zwischen zwei Versuchen mehr oder weniger Sauerstoff verliert. Dieser mußte ihm wieder zugeführt werden. Durch die Analyse entnommener Luftproben wurde die völlige Wiederherstellung festgestellt, wenn nämlich der gefundene Sauerstoff mit dem in der Luft theoretisch vorhandenen übereinstimmte. Erst nach dieser Vorbehandlung wurde das Ammoniakluftgemisch über das Nitroxan geführt, und auch während der eigentlichen Oxydationsperiode, d. h. der Periode der Fixierung des Ammoniaks, wurde durch Feststellung des Sauerstoffgehalts der Reaktionsluft der Gang der Katalyse kontrolliert.

Nach Beendigung dieses Abschnittes wurden noch einige Blasen reiner Luft durch den Apparat geschickt, um die in dem Vorraum und in den Zuleitungsröhren enthaltenen Ammoniakreste ganz zu beseitigen. Als Vorlage war bei der neuen Betriebsweise nur die Vorlage C vorgeschaltet, in welcher sich zum Festhalten der in der Fixierungsperiode etwa unoxydiert gebliebenen Anteile Ammoniak gemessene Mengen Normalsalzsäure befanden. Da Auftreten von Stickoxyd bei Ammoniaküberschuß nicht beobachtet wurde, kam eine Vorlage mit konzentrierter Schwefelsäure für NO-Bindung nicht in Betracht.

Das Resultat wurde nun jedesmal dadurch ermittelt, daß der Katalysator nach dem Erkalten aus dem Rohr in ein Becherglas geschüttet und in ihm mit destilliertem Wasser ausgekocht wurde. Die Lösung wurde abfiltriert, der Rückstand quantitativ ausgewaschen und das Filtrat einschließlich Waschwässer in einem Maßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm oder auch die ganze Lösung wurden in tarierter Schale bis zur Trockne abgedampft, im Exsiccator stehen gelassen und gewogen. Die Gewichtszunahme entsprach dem gebildeten Bariumnitrat. Das Produkt sah in allen Fällen schneeweiß aus und war ein sehr reines Präparat, insbesondere frei von jeder Spur von Blei und Mangan.

Das ausgewaschene Nitroxan wurde in der Regel mit etwas mehr als den durch die Nitratbildung verlorengegangenen Mengen pulverisierten geschmolzenen Bariumhydrats gemischt und zu neuer Katalyse verwendet, welche immer wieder in der beschriebenen Weise vor sich ging.

Es wird daher besonders lehrreich sein, wenn ich nicht mit einem durchaus gelungenen Versuch beginne, sondern mit einem solchen, bei welchem ein unvollkommen wirkender, noch nicht eingearbeiteter Katalysator benutzt wurde, und wenn ich dann in den folgenden Versuchen zeige, wie dieser Katalysator schrittweise immer bessere Resultate lieferte. Bei einem von vornherein guten reaktionsfähigen Nitroxan mit richtigem Gefüge seiner in ihm wahrscheinlich zu einer komplexen Verbindung gelagerten Komponenten sind natürlich die Resultate schon von Anfang an gut und sind auch die Mengen unoxydiert gebliebenen Ammoniaks sehr gering.

Versuch 7. Im Rohr B befanden sich 23,4 g eines aus Bariumorthoplumbat und künstlich gewonnenem Braunstein gemischten Nitroxans. Temperatur 300°. Dauer der Einwirkung des Katalysators etwa eine Stunde. Während der Oxydationsperiode zeigten hinter C in etwa gleichen Zwischenräumen entnommene Proben der Reaktionsluft folgende Gehalte von Sauerstoff: 16,2, 15, 14,8, 16,2, 16 und 16 %. Aus diesen Zahlen läßt sich im Hinblick auf die gewählte Ammoniakkonzentration schon erkennen, daß die Oxydation des Ammoniaks eine unvollkommene, eine schädliche war. Die ganze durch Auslaugen des Katalysators gewonnene neutrale Lösung gab nach dem Verdampfen zur Trockne nur 0,22 g Bariumnitrat. Wiedergefunden und oxydiert wurden nur 14,6 % des verbrauchten Ammoniaks.

Versuch 8. Der vom vorigen Versuch zurückgebliebene ausgelagte Katalysator wurde getrocknet, mit 1 g kristallisiertem Bariumhydrat gemischt und bis zum Austreiben des Wassers erhitzt, zerrieben in das Glasrohr B gebracht. Temperatur: 360° beim Beginn, stieg bis auf 400°.

Die Luftproben ergaben während der Katalyse hinter C folgende Sauerstoffgehalte: 11,8, 13,2, 11,8 und 12 %. Wenn auch die Ammoniakkonzentration in diesem Versuch größer war als im vorigen und daher auch Mehrverbrauch an Sauerstoff stattfinden mußte, so sind doch die Differenzen der Sauerstoffzahlen in Vergleichung mit denen vorher doch sehr erheblich; die hier erhaltenen Zahlen zeigen eben eine schon gebesserte Katalyse an, d. h. das Nitroxan fängt an sich einzuarbeiten.

Das in beschriebener Weise gewonnene Bariumnitrat wog 1,75 g: Ausbeute und Wiedergewinn betrug hier 41,4 % des angewandten Ammoniaks.

Versuch 9. Das vom vorigen Versuch zurückgebliebene Nitroxan wurde nach dem Trocknen mit 3,5 g, also einer über den Verlust hinausgehenden Menge, kristallisierten Bariumhydrats innig gemischt und innerhalb des Glasrohres B langsam im Luftstrome entwässert. Temperatur im Hauptversuch etwa 370°.

Die bei der Vorbehandlung in kurzen Zeiträumen entnommenen Luftproben ergaben folgende Sauerstoffgehalte; die im

Augenblicke der Probenahme abgelesenen Temperaturen sind in Klammer beigefügt: (230°) 19,8 %, (260°) 17,7 %, (290°) 17,8 %, (320°) 18 %, (350°) 18,8 %, (360°) 19,5 %. Man sieht deutlich, daß zur Wiederbelebung des Katalysators, der offenbar beim Auskochen und Trocknen Sauerstoff verloren hatte, nicht unbeträchtliche Mengen davon bei dieser Vorbehandlung wieder aufgenommen werden.

Die während der katalytischen Oxydation entnommenen Proben der Reaktionsluft ergaben folgende Sauerstoffgehalte: 14,2, 10,8, 11,6, 11,3, 12, 12,2 und 12,5 %.

Das aus dem Nitroxan ausgelaugte Bariumnitrat wog 1,7 g entsprechend 57,8 % des angewandten Ammoniaks. Es wurden wiedergewonnen und oxydiert 57,8 % des angewandten Ammoniaks.

Versuch 10. Der vom vorigen Versuch zurückgebliebene Katalysator wurde mit 4,5 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O vermischt und so verfahren wie vorher. Temperatur im Hauptversuch 370–380°.

Die bei der Vorbehandlung mit reiner Luft entnommenen Luftproben ergaben folgende Sauerstoffgehalte, welche ebenfalls wieder die allmähliche Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Katalysator anzeigen: (260°) 20,2 %, (275°) 19,2 %, (290°) 15,6 % (!), (310°) 17,6 %, (360°) 17,8 %, (350°) 19 %, (380°) 19,5 %.

Die während der Oxydationsperiode entnommenen Luftproben ergaben folgende Sauerstoffgehalte: 13,4, 12, 12,3, 13, 12,8 und 13,5 %.

Das aus dem Nitroxan ausgelaugte und getrocknete Bariumnitrat wog 1,48 g. Es wurden wiedergewonnen und oxydiert 90,1 % des angewandten Ammoniaks.

Versuch 11. Das vom vorigen Versuch zurückerhaltene Nitroxan wurde mit 5 g (also einem größeren Überschuß) entwässertem und feingepulvertem Bariumhydrat gemischt, in das Glasrohr (B) gebracht und so verfahren wie vorher. Temperatur 350–380°.

Die während der Vorbehandlung entnommenen Luftproben ergaben folgende Sauerstoffgehalte: (275°) 17 %, (300°) 18,4 %, (300°) 18,6 %, (310°) 18,5 %, (315°) 19,4 %, (320°) 20 %.

Die während der Oxydationsperiode entnommenen Luftproben ergaben folgende Sauerstoffgehalte: (350°) 15,8 %, 18,2 % (hier war die Zufuhr des Ammoniakluftgemisches stürmisch gewesen), 13,2 %, 13 %, 13 % 14 %, 13,4 %, (370°) 12,4 %, 13 %, 12,6 %, 13 %, 13 %, (380°) 13,2 %, 13,6 %, 13,8 %, 13,8 % und nach dem Absperren des Ammoniakzutritts 19 %.

Die Katalyse zeigt also, wie aus den Zahlen ersichtlich, einen sehr gleichmäßigen Gang.

Das aus dem Katalysator ausgelaugte und von noch reichlich vorhandenem Bariumhydrat befreite Bariumnitrat wog getrocknet 2,03 g. Es wurden vom angewandten Ammoniak wiedergewonnen und oxydiert 101,8 %.

Die letzte Versuchsreihe (von Versuch 7–11) liefert den erfreulichen Beweis, daß der Katalysator Nitroxan durch fortgesetzte Benutzung unter den für seine Wirksamkeit günstigen Bedingungen seine Oxydationskraft nicht nur behält, sondern, falls sie durch unzureichende Herstellung oder Behandlung verlorengegangen war, wiedererlangt.

Das in der zuletzt beschriebenen Betriebsweise in feuchter Behandlung erhaltene Nitroxan sieht in seinem wirkungsvollsten Zustande mehr braun als schwarz aus, zeigt einen Stich ins Purpurne oder Violette. Mit verdünnter Essigsäure gibt es sofort Permanganatfarbe und mit viel Wasser gekocht ebenfalls violette Lösung. Es enthält demnach das Mangan in der Stufe der Sechswertigkeit, nämlich als Manganat.

Deshalb erklärt es sich, daß die aus bloßem Braunstein gemischten Präparate anfänglich und solange ungenügende Oxydation zeigen, bis das Mangan zur Stufe der Sechswertigkeit gelangt ist.

Es hat sich bei der Durchführung zahlreicher Versuche gezeigt, daß die Katalyse neben andern Umständen auch eine Funktion der Temperatur ist, indem mit der Temperatur steigend größere Mengen Sauerstoff durch das Nitroxan auf das Ammoniak übertragen werden.

So entsprechen z. B. in einem Versuche mit Ammoniak (2 ccm = 8,0 ccm n. HCl) immer den vorstehend eingeklammerten Temperaturen annähernd folgende Volumenprozent Sauerstoff in der durch den Apparat gegangenen Reaktionsluft: (320°) 18,6 %, 18,3 %, (330°) 17,5 %, (340°) 17,4 %, (350°) 16,6 %, 16,8 %, (360°) 16 %, (380°) 14,8 %, 14,4 % und in einem andern Falle (2 ccm Ammoniaklösung = 12,7 ccm n. HCl): (350°) 9,6 %, (360°) 8,2–8–8–8,2 %, (380°) 7 %, (400°) 5,4 % (!), (410°) 4,5 %, 4,6 %, 4,6 % (420°) 6,5 % (!).

Daß aber auch Sprünge möglich sind, zeigen die in der letzten Reihe mit einem ! versehenen Zahlen. Zeigen sich solche springhafte Abweichungen in der Richtung nach einem Mehrverbrauch an Sauerstoff in einer im übrigen normal verlaufenden stetigen Zahlenreihe, so muß aus ihnen auf eine bessere Einstellung des Katalysators geschlossen werden, so daß weniger Ammoniak unoxydiert denselben passiert; umgekehrt aber muß aus einem plötzlichen erheblichen Sinken des Sauerstoffverbrauchs auf eine Störung des Vorgangs gefolgert werden.

Somit sind die gasanalytischen Befunde des Sauerstoffgehalts der verbrauchten Luft von erheblichem Wert für die Kontrolle des Oxydationsvorganges.

Um zu sehen, wie weit man etwa mit der Anhäufung von Bariumnitrat im Katalysator durch katalytische Oxydation von Ammoniak gehen kann, ohne seine Wirkung wesentlich zu schwächen, wurden 35 g eines mit nahezu 100%iger Ausbeute in bezug auf Ammoniak betriebenen Nitroxans in zwei gleiche Teile geteilt; die eine Hälfte (17,5 g) wurde ausgelaugt und ergab 2,609 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = rund 15 %; von der andern Hälfte wurden 1/10 mit 3,0 g pulverisiertem, entwässertem Bariumhydrat vermischt und weiter mit Ammoniakluftgemisch bei Temperaturen zwischen 320 und 380° behandelt. Sein Gewicht betrug schließlich 19,35 g und lieferte nach dem Auskochen und der Beseitigung noch überschüssigen Bariumhydrats mittels Kohlensäure in 20 ccm des auf 100 ccm gebrachten Filtrats 0,76 g chemisch reines Bariumnitrat, woraus sich für die ganze Menge von 19,35 g ein Gehalt von 3,8 g oder von 19,6 % der Substanz ergibt. Es ist also der Gehalt an nutzbarem Salz noch um rund 5 % gesteigert worden. Bei weiterer geeigneter Behandlung des Nitroxans konnten sogar noch höhere Beträge an Nitrat erzielt werden, z. B. bis 26 %, jedoch ist eine derartige Steigerung des Gehalts nicht ohne Nachteile für die Schnelligkeit und den quantitativen Stoffumsatz durch den Katalysator. Als ich das erhaltene Reaktionsprodukt (Katalysator samt Nitrat nebst überschüssigem Bariumhydrat und etwas durch Luftkohlensäure entstandenem Bariumcarbonat) mit wenig Wasser auskochte, erhielt ich eine heißgesättigte Lösung von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, welche beim Abkühlen reichliche Mengen kleiner Kristalle lieferte. Es wird sich somit das Oxydationsprodukt auch im technischen Betriebe bei systematischem Auslaugen unschwer als reines Salz und in guter Ausbeute gewinnen lassen.

Interessant ist das Aussehen des Reaktionsproduktes, d. h. des nitratthaltigen Katalysators unter dem Mikroskop. Dasselbe erscheint durchaus einheitlich, von geringfügigen Mengen farbloser Körper (BaCO<sub>3</sub>) abgesehen. Unter Alkohol betrachtet zeigen sich die Einzelgebilde homogen, von schwarzgrauer Farbe, an der Peripherie mit Zacken, pyramidenartigen Auswüchsen versehen. Sie stellen also kristallinische Gebilde, offenbar einer Komplexverbindung, dar, in welcher das erzeugte Bariumnitrat eingeschlossen zu sein scheint. Mit Wasser übergossen nimmt das Produkt eine mehr ins Braune spielende Farbe an. Das in ihm enthaltene Bariumnitrat geht in Lösung, und Wasser tritt, offenbar unter Rückbildung wirksamer Hydroxylgruppen, wieder in die Substanz des Katalysators ein. Sobald das Bariumnitrat aus dem Katalysator ausgewaschen ist, beginnt das Waschwasser violette Färbung anzunehmen, d. h. es entsteht durch weitere hydrolytische Spaltung aus dem im Komplex vorhandenen Bariummanganat übermangansaures Salz.

#### Theorie über die Wirkungsweise des Nitroxans bei sogenanntem „kalten Arbeitsgange“ (Temperatur etwa 260–450°).

Die Katalyse kommt durch eine Kette rasch aufeinanderfolgender Reaktionen zustande, in denen die vorübergehende Existenz verschiedener Zwischenkörper eine wichtige Rolle spielt.

Es mögen zunächst in Kürze (des Raumangels wegen) die wichtigsten Tatsachen als Grundlage einer Theorie zusammengestellt werden.

1. Nur ein hinreichend mit Wasser aufgeschlossener, d. h. hydratisierter Katalysator vermag bei niedrigen Temperaturen von etwa 260–450°, wobei das Optimum etwa in der Mitte liegt, eine verlustlose Ammoniakoxydation bei Luftzutritt auszuüben.

2. In einem hydratisierten Katalysator findet eine nachweisbare Adsorption oder Bindung von Ammoniak, vermutlich infolge von Salzbindung, vermöge der sauren Natur des Metaplumbats statt.

3. Ein wichtiger und nachweisbarer Bestandteil des Katalysators ist Bariummanganat, desgleichen auch Bariummanganit, sobald Sauerstoff durch irgendwelche Umstände abgetreten oder verlorengegangen ist; ein Überschuß von freiem Manganat neben der hauptsächlich wirksamen Verbindung von Manganat und Plumbat ist für eine wirtschaftliche Katalyse schädlich; desgleichen das Vorhandensein nicht an Erdalkali gebundener Manganoxyde.

4. Die normale Arbeit des Katalysators ist bedingt durch eine gewisse, in ihm von vornherein enthaltene Menge hydrolytisch abspaltbaren Bariumhydrats, welche in einem Betrage von etwa ein Viertel der Gesamtmenge für die Nitratbildung zur Verfügung steht; aber ein den dritten Teil des zusammen an Mangan und Bleisäure gebundenen Erdalkalis wesentlich überragender Gehalt jeweils vorhandenen oder zugesetzten freien und auswaschbaren Bariumhydrats verzögert die Oxydationskatalyse, setzt also die Geschwindigkeit der Reaktion herab.

5. Desgleichen verzögert und beeinträchtigt ein zu großer Gehalt des im Katalysator aufgestapelten Oxydationsproduktes Bariumnitrat den Oxydationsvorgang.

6. Das gebildete Bariumnitrat ist als solches nicht direkt unter dem Mikroskop in dem Katalysator sichtbar; das Wachstum der Partikelchen des letzteren während des Betriebes unter drusenförmiger

\*) Die Zahlen können natürlich nicht genau sein, da sich die Zeiten der Probenahme und Analyse und der Reaktion nicht ganz entsprechen.

Begrenzung ihrer Oberflächen durch deutliche Ausbildung von kristallinen Flächen und Spitzen (Pyramiden?) verrät indes die Aufnahme des Bariumnitrats in die Substanz des Katalysators. Vermutlich wirken Partialvalenzen bei der Entstehung einer derartigen komplexen, graubraun gefärbten Verbindung mit, welche durch Wasser leicht in das Nitrat und wieder gebrauchsfähigen Katalysator zerlegt wird.

7. Die in 6 hervorgehobene Tatsache des Wachsens der Partikelchen des Katalysators unter Aufnahme von Bariumnitrat beweist die Durchdringbarkeit und gegenseitige Löslichkeit von Katalysator und seinem Produkt zu einer homogenen Verbindung oder festen Lösung mit Kristallisationsvermögen, in welche während des Betriebes außerdem die Gase Ammoniak und Sauerstoff eintreten und aus welcher umgekehrt als Folge der Reaktion Wasserdampf austreten muß.

8. In einem normal arbeitenden Katalysator ist das Blei nur im Zustande der Vierwertigkeit vorhanden und das Mangan in dem der Sechswertigkeit oder zeitweise in dem der Vierwertigkeit, in kleinen Mengen unter Umständen auch in dem der Siebenwertigkeit; ein solcher Katalysator besitzt eine schokoladenbraune Farbe mit einem Stich ins Purpurne oder Violette.

9. Bei fehlerhafter Katalyse findet sich das Blei mehr oder weniger in der Stufe der Zweiwertigkeit, also als Bariumplumbit. Gleichzeitig scheint dann auch Mangan als zweiwertiges Mangan vorzukommen. Ein derartig reduzierter, fehlerhafter Katalysator besitzt eine schmutziggelbe (lehmgelbe) Farbe und tritt an Wasser beim Auslagern große Mengen Blei und Erdalkalihydrat ab.

10. Ein normal zusammengesetzter und daher normale, d. h. wirtschaftliche Ammoniakoxydation bewirkender Katalysator wird in einen fehlerhaft zusammengesetzten und daher auch ungünstig arbeitenden übergeführt, wenn es an Sauerstoff in dem zu oxydierenden Gasgemisch fehlt, d. h. wenn mehr als 9 % Ammoniak in der Mischung mit Luft vorhanden sind. Aber auch weniger Ammoniak enthaltende Gemische können den auf niedrige Betriebstemperatur eingestellten Katalysator verderben, wenn man die Betriebstemperatur wesentlich über 420° hinausgehen läßt.

11. Gute katalytische Oxydation findet schon bei etwa 300° und darunter statt, die Geschwindigkeit der Ammoniakoxydation wird indes mit wachsender Temperatur schrittweise erhöht.

12. Bei gleichbleibender Zusammensetzung der zu oxydierenden Ammoniakluftmischung läßt sich durch gasanalytische Kontrolle der Restgase unter Bestimmung ihres noch vorhandenen Sauerstoffgehaltes der Gang der Katalyse gut verfolgen und überwachen.

13. Ist das ursprünglich aus dem Bariumorthoplumbat stammende, durch Hydrolyse zu einem gewissen Betrage zur Verfügung gestellte freie Bariumhydrat durch den Vorgang der Bariumnitratbildung im Katalysator verbraucht, so kann der Betrieb bis zu einer bestimmten Grenze nur durch weitere Hinzufügung und Anlagerung von Bariumhydrat aufrecht erhalten werden, falls man nicht vorzieht, zuvor das entstandene Nitrat auszulagern.

Unter Umständen ist auch Zusatz von Bariumplumbat, und zwar als Orthoplumbat, erforderlich oder zu empfehlen, wenn nämlich der Katalysator zur Aufspeicherung größerer Mengen von Bariumnitrat gebracht werden soll.

14. Ein Überschuß von Bariumplumbat oder von Blei über die normale Zusammensetzung des Katalysators ist nicht oder jedenfalls sehr viel weniger schädlich als ein solcher von Mangan.

15. Ein Überschuß von Mangan über die normale Zusammensetzung des Katalysators ist auf jeden Fall vom Übel, sei es, daß es in Form von Manganat oder Manganit oder einem seiner Oxyde vorhanden ist, am schädlichsten aber ist jedenfalls ein ungebundenes Manganoxyd; es ist die Hauptursache der verlustbringenden Verbrennung des Ammoniaks zu Stickstoff.

16. Der normal zusammengesetzte Katalysator zieht aus der Luft Kohlensäure und Feuchtigkeit an. Er verliert allmählich Sauerstoff, besonders beim Anheizen bis etwa 150°; bei weiterem Erhitzen auf etwa 280° nimmt er den verlorengegangenen Sauerstoff aus darübergeleiteter Luft wieder auf.

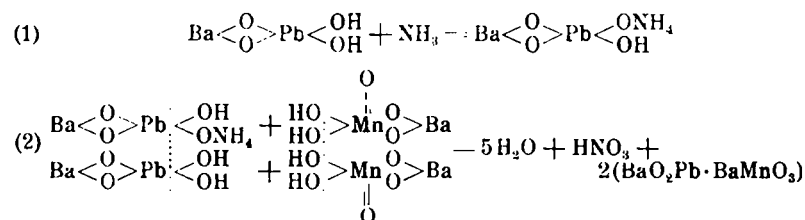
17. Mischungen von Bariummetaplumbat und Bariumhydrat können auf mehrere hundert Grad erhitzt werden, ohne daß sich Bariumorthoplumbat bildet, letzteres tritt erst bei stärkerem Erhitzen auf. Es besteht also bei niedrigen Temperaturen (bis etwa 450°) die Tendenz zur Bildung des Metaplumbats, bei höheren dagegen die zur Bildung des Orthoplumbats. Nur das Metaplumbat mit seiner Reaktionsfähigkeit ist das zur direkten Nitrat- und Komplexbildung in Betracht kommende Plumbat.

18. Eine Bildung von Stickoxyd ist bei der Verwendung des hydratisierten Katalysators und bei Temperaturen bis 450° nicht beobachtet worden, wenn der Katalysator normal zusammengesetzt ist.

Auf Grund der laut vorstehender Zusammenstellung von mir festgestellten Tatsachen läßt sich nun folgende Vorstellung vom Gange der katalytischen Oxydation des Ammoniaks durch Nitroxan gewinnen.

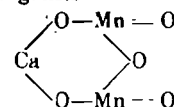
Sobald dieser Katalysator, die Verbindung von Bariummetaplumbat mit Bariummanganat, auf die Reaktionstemperatur von etwa 300° erhitzt worden ist und dabei den anfangs verlorenen (Punkt 16) Sauerstoff aus darübergeleiteter Luft wieder aufgenommen hat, wird als erste Reaktion die Adsorption von Ammoniak oder die Bildung eines Ammonsalzes eintreten, sobald das Ammoniak aus dem Ammoniakluftgemisch mit ihm in Berührung kommt. Dazu ist er vermöge der sauren Natur des in ihm enthaltenen Metaplumbats befähigt.

Wenn auch der Betrag des so festgehaltenen Ammoniaks bei der Temperatur von etwa 300° natürlich kein sehr großer sein kann, so genügt er doch, um aus der Substanz des Katalysators den darin in besonders wirksamem Zustande enthaltenen Sauerstoff auf sich zu ziehen. Es sind daher folgende Vorgänge anzunehmen:

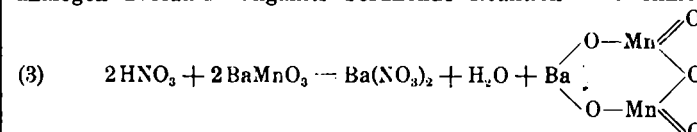


Es wird also das aufgenommene Ammoniak sofort zu Salpetersäure und Wasser oxydiert, indem sich die Wertigkeiten des Bleisäure- und Mangansäuresalzes je um zwei Einheiten vermindern. Diese Reaktion, gemäß welcher aus dem Nitroxan ein Gemisch von Bariumplumbit ( $\text{BaO}_2\text{Pb}$ ) und Bariummanganit ( $\text{BaMnO}_3$ ) entsteht, ist mit Temperaturerhöhung verbunden. Der Eintritt einer solchen Reaktion, bei welcher sowohl das Plumbat wie das Manganat, und zwar beide zugleich reduziert werden, ergibt sich aus dem sichtbaren Auftreten der gelben Mischung von Plumbit und Manganit bzw. noch sauerstoffärmerer Manganverbindung bei fehlerhafter Katalyse. Bei normaler Katalyse sind diese Reduktionsprodukte nicht sichtbar.

Die entstandene Salpetersäure wird sofort an Barium gebunden, in ebenfalls exothermischer Reaktion, und zwar ist anzunehmen, daß das zur Nitratbildung verwendete Barium aus dem Bariummanganit, dem fortwährend auftretenden Reduktionsprodukt des Manganats, stammt. Denn einerseits reagieren Manganite infolge hydrolytischer Spaltung stets alkalisch und andererseits ist ihre Fähigkeit, in Dimanganite überzugehen, bekannt, wie z. B. die Existenz des im Weldon-Schlamm vorhandenen Calciumdimanganits



beweist. Daher ist für die Nitratbildung die auf der Bildung des analogen Bariumdimanganits beruhende Reaktion anzunehmen.



Der im Katalysator von vornherein und bis zu einem bestimmten Punkt, dem Sättigungspunkt an Nitrat, infolge der beständigen Aufeinanderfolge von Reduktion und Oxydation jeweilig gebildete und zeitweise vorhandene Bestand an Bariummanganit stellt demnach eine Reserve an Barium oder Bariumoxyd dar, welche eben bis zu einem gewissen Betrage die Aufspeicherung von Bariumnitrat ermöglicht. Ist diese Reserve verbraucht, wobei die Abgabe der Base nicht unter den Bestand des Dimanganits herabgehen darf, so muß von außen frisches Bariumhydrat hinzugefügt und angelagert werden, wenn die Katalyse weiter im Gange bleiben soll. Es lassen sich somit primär Beträge bis etwa 15 % einschließlich vom Gewichte des Katalysators an Nitrat aufspeichern und sekundär, d. h. nach erfolgter Basenergänzung und -anlagerung sogar Beträge bis 25 % und darüber.

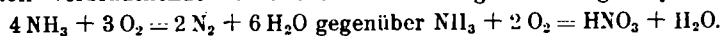
Wohl könnte auch das Bariummetaplumbat etwas Barium zur Sättigung der entstandenen Salpetersäure hergeben; es müßten dann aber doch die Mengen aufgespeicherten Nitrats noch größer werden können, als sie tatsächlich bei noch normalem Gange der Katalyse gefunden wurden. Und immer stellte sich heraus, daß beim Verschwinden oder starker Abnahme der Bariumreserve schädliche Verbrennungen des Ammoniaks zu Stickstoff eintreten, welche bei der Temperatur von 300–400° nicht durch Bariumplumbate, wohl aber durch nicht oder nicht mehr an Barium gebundene Manganoxyde verursacht werden.





hydratisiertem Nitroxan entsteht, wenn man es mit zu konzentrierten Ammoniakluftgemischen oder wesentlich über 400° hinaus, z. B. etwa bei 450°, behandelt.

Im ersten Falle fehlt es an der nötigen Menge Sauerstoff, um sofort das hydratisierbare Gemisch oder den Komplex der höchsten Blei- und Mangansauerstoffverbindungen zu geben. Das im normalen Betriebe nur vorübergehend auftretende Gemisch, das Zwischenprodukt  $\text{BaO}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \text{BaMnO}_3$ , wird dann stationär, ja der ganze Katalysator in dasselbe verwandelt. Es setzt alsdann die weniger Sauerstoff verbrauchende schädliche Verbrennung am Manganoxyd ein.



Im zweiten Falle, bei höherer Temperatur, ist die Fähigkeit des Plumbats, Wasser anzulagern, beeinträchtigt und damit wohl die Möglichkeit genommen, einen für Nitratbildung und Nitratspeicherung wirksamen Komplex zu bilden; ebenso scheint die Regenerierung des Metaplumbats aus dem Plumbit an einen bestimmten Wassergehalt gebunden zu sein.

#### Die Katalyse bei höheren Temperaturen.

Übertragen wir die Anschauungen, welche aus den bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 450°) erhaltenen Versuchsergebnissen und Beobachtungen gewonnen wurden, auf die Wirkungsweise des Nitroxans bei höheren Temperaturen (5–600° und darüber), so wird man zwar sagen müssen: die Bildung von Bariumnitrat ist jetzt, wo die Zersetzungstemperatur dieses Salzes überschritten ist, in nennenswertem Betrage nicht mehr möglich. Ebenso wenig vermag sich Wasser zur Hydratbildung an das Plumbat anzulagern, so daß also auch kein Ammoniumsalz entstehen kann.

Immerhin aber kann man sich vorstellen, daß der stöchiometrisch zusammengesetzte Komplex von Plumbat und Manganat eine orientierende Wirkung auf die Gase Ammoniak, Wasserdampf und Sauerstoff oder auf deren Atome ausübt, derart, daß gewissermaßen in statu nascendi die bei niedrigeren Temperaturen existierenden und beobachteten Verbindungen auch bei höheren auftreten und die Oxydationsprodukte des Ammoniaks als Zersetzungsprodukt des während der Katalyse sozusagen schemenhaft erscheinenden Nitrats gelten können. Zersetzbare Nitrats wie Blei-, Kupfer- und Bariumnitrat liefern nämlich beim Erhitzen neben Sauerstoff hauptsächlich Stickstoffdioxid als Spaltungsprodukt.

Auf diese Weise erklärt es sich gut, weshalb die bei wenig über der Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats vorgenommene Oxydationskatalyse des Ammoniaks reichlich Stickstoffdioxid, ja selbst Salpetersäuredampf und -nebel liefert und sich daher die mit Nitroxan erhaltenen nitrosen Gase mit Luft und Wasser leichter und schneller zu Salpetersäure kondensieren lassen, als wenn in der Hauptsache nur Stickoxyd gebildet wäre, wie es bei so vielen andern Katalysatoren der Fall ist.

Man könnte hiernach das Nitroxan auch als einen Katalysator für die Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxid, ja selbst zu Salpetersäure, wenn dampfförmiges Wasser zugegen ist oder gebildet wird, bezeichnen.

Im übrigen ist die Oxydationskraft und die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges bei höheren Temperaturen erheblich gesteigert.

Doch wird man mit Rücksicht auf die beste Ausbeute und möglichst hohen Gehalt an Salpetersäure und an Stickstoffdioxid im Ge-

menge der Oxydationsprodukte des Ammoniaks möglichst nahe an der Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats bleiben müssen, sie also wenig überschreiten dürfen.

Als günstiger Umstand kommt dabei noch in Betracht, daß innerhalb des Katalysators durch seine säureaustreibende Wirkung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes und der Reaktionsgase während des Betriebes die Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats niedriger liegt als die des reinen, nicht mit dem Katalysator gemischten Salzes.

Durch solche Nebenwirkung, welche gewissermaßen derjenigen der Schwefelsäure im Gemisch mit Salpeter vergleichbar ist, kann es erklärt werden, daß man schon dicht hinter dem Katalysator fertig gebildete Salpetersäure nachweisen, und daß man dieselbe durch hintergeschaltete trockene Absorptionsmittel wie Natronkalk, Kalkpulver, Soda u. dgl. in bedeutender Menge aus dem heißen Gasstrom abfangen kann.

#### Zusammenfassung.

Der neue Oxydationskatalysator Nitroxan, im wesentlichen eine Verbindung oder Mischung von Bariummetaplumbat und Bariummanganat, ist ein Katalysator für die Oxydation des Ammoniaks, indem er Sauerstoff aus Luft auf letzteres überträgt, und zwar in zwei verschiedenen Temperaturintervallen. Bei niedrigen Temperaturen von etwa 260–450° bildet er aus Ammoniak sofort Bariumnitrat, solange sein disponibler, hydrolytisch abspaltbarer Betrag an Bariumhydrat ausreicht; bei höheren Temperaturen (über 500°) oxydiert er das Ammoniak zu Salpetersäure und zu nitrosen Gasen, in denen der Gehalt an Stickstoffdioxid gegenüber dem an Stickoxyd um so mehr zunimmt, je näher die Betriebstemperatur an die Zersetzungstemperatur<sup>11)</sup> des Bariumnitrats (etwa 550°) heranreicht.

Demgemäß ist das Nitroxan in zweifacher Weise als Katalysator verwendbar, nämlich

1. in kontinuierlichem Betriebe, bei welchem bei höherer Temperatur Gemische von Ammoniak mit Luft oder sauerstoffreicherer Luft in Salpetersäure und nitrose Gase mit hohem Gehalt an Stickstoffdioxid übergeführt und letztere in bekannter Weise zu Salpetersäure verdichtet werden oder

2. in periodischem Betriebe, bei welchem bei niedrigen Temperaturen (von etwa 260–450°) das aufgeschlossene, d. h. hydratisierte Nitroxan mit Ammoniakluftgemischen behandelt wird. Das in ihm gebildete Bariumnitrat wird von Zeit zu Zeit aus dem nitrat-haltigen Katalysator durch Auslaugen (weniger empfehlenswert durch Ausglühen) entfernt, das verlorengegangene Barium durch Zusatz von Bariumhydratpulver ergänzt. Diese Ausführungsweise ermöglicht eine nahezu 100%ige Überführung des Ammoniaks in Nitrat, d. h. ohne Zerstörung zu Stickstoff.

Es wird schließlich eine durch die Beobachtung und den Nachweis der bei der Katalyse auftretenden Zwischenkörper gestützte Theorie über die Wirkungsweise des Nitroxans als eines Katalysators für Ammoniakoxydation sowie auch für Stickoxydoxydation aufgestellt und entwickelt. [A. 60.]

<sup>11)</sup> Die Zersetzungstemperatur des  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , innerhalb des Nitroxans und im Strome sauerstoffhaltiger Gase ist niedriger als die Schmelztemperatur des reinen Nitrats, welche Ramsay bei 575° liegend fand, was in Verbindung mit dem Umstande, daß in den Reaktionsgasen Salpetersäuredampf enthalten ist, ein Beweis für die säureaustreibende Wirkung des Hauptbestandteils des Katalysators ist.

## 37. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.

Rostock-Warnemünde, vom 11.–14. Juni 1924.

Die ursprünglich für Westdeutschland geplante Tagung mußte aus äußeren Gründen<sup>1)</sup> in letzter Stunde nach dem Norden verlegt werden. Diese Erschwerung der Organisation des Kongresses wurde durch das Geschick des Vorstandes und des Generalsekretärs sowie durch das Entgegenkommen der leitenden Rostocker Männer reibungslos überwunden. 768 Teilnehmer, darunter 150 Damen, fanden sich in Rostock und dem benachbarten Warnemünde zusammen. Das Ausland war durch je einen Fachgenossen aus Österreich, Schweden, Dänemark, Finnland, Holland und zwei aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika vertreten.

Den Ehrenausschuß bildeten die Herren: Staatsminister für Unterricht Lic. Stammer, Schwerin, Ministerialdirektor Geheimrat Dr. jur. h. c. Krause, Schwerin, Regierungsbevollmächtigter an der Universität Rostock Wirkl. Geheimrat Dr. v. Buchka, Se. Magnifizenz Prof. Dr. med. Rosenfeld, Rektor der Universität Rostock, Bürgermeister Dr. Heydemann, Fabrikbesitzer Dr. phil. und Dr. med. h. c. F. C. Witte, Rostock.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 210 [1924].

Im Ortsausschuß befanden sich: Prof. Dr. P. Walden, Vorsitzender, Prof. Dr. Störmer, die Assistenten Dr. R. Capobius und Dr. Klossmann, Dr. Danneel, Dr. S. Witte und Dr. A. Roß.

Die geschäftlichen Angelegenheiten erledigten am Mittwoch, den 11. Juni, im Hotel Kurhof (Warnemünde) vorm. der Vorstand, nachmittags die Vorstände der Fachgruppen und der Vorstandsrat<sup>2)</sup>. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. Quincke versammelte man sich im Kurhotel zum „Begrüßungsabend“. Prof. Dr. Walden bewillkommnete die Gäste, darunter insbesondere auch diejenigen, die übers Wasser und sogar übers große Wasser gekommen waren. Rostock habe im Laufe seiner Geschichte viele Anstürme über sich ergehen lassen müssen, dänische Seefahrer seien gekommen und hätten behalten, was ihnen gefiel. Diesmal komme der Ansturm von der Landseite, aber nicht ausgerüstet mit kriegerischen Waffen, sondern mit den Waffen des Geistes. Zuerst kam ein Kundschafter, scharf und schneidig, welcher die auftauchenden Bedenken zerstreute,

<sup>2)</sup> Die Protokolle dieser Sitzungen werden in einem der nächsten Hefte veröffentlicht; Protokoll der Vollversammlung s. S. 388.