



Abb. 20.

Ca-Dampf liefert. Ähnlich gibt  $Al_2O_3$  mit Si flüchtiges  $SiO_2$ , und Al, welch letzteres mit Si Silicid bildet, solange Si im Überschuß da ist.

Auch das schwer flüchtige Eisen eignet sich zum Freimachen von allerlei unedleren, flüchtigeren Elementen aus ihren Verbindungen.

#### Schluss.

Im vorstehenden wurde zwar nur ein Überblick über die Mannigfaltigkeiten des Geschehens im Gebiet

hoher Temperaturen gegeben, aber er dürfte genügen als Beweis für die Behauptung, daß die Reaktionen in höherer Temperatur von denjenigen in tieferer prinzipiell nicht verschieden sind, und daß die Grundgesetze, welche für tiefere Temperaturen gelten, ihre Geltung auch bei den höheren behalten.

Der Formenreichtum der Stoffwelt wird zwar allmählich geringer, aber der Ersatz der Moleküle durch Atome, Ionen und Elektronen bringt als neue interessante Fragen die nach der Art und Beständigkeit der letzten Molekülfarben. Daß wir von diesen zurzeit erst wenig wissen, hat uns z. B. A. S. T. O. N. Kanalstrahlenanalyse gelehrt, die das Erscheinen von Gruppen wie  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  in elektrischen Entladungsrohren bei niedrigen Drucken erwiesen hat. Auch die reaktionskinetischen Arbeiten der jüngsten Zeit rechnen mit derartigen Radikalen als rasch vergänglichen Zwischenprodukten. Der Schluß liegt nahe, daß solche und ähnliche Einheiten auch im Gebiet hoher Temperaturen eine Rolle spielen und die dieses Gebiet kennzeichnende Armut an Formen etwas verbessern. Die Bruchstücke der Moleküle, die Atome, Ionen und Elektronen werden in dem ihnen eigenen Temperaturgebiet neue stabile Formen bilden, entsprechend der Forderung des Grundgesetzes, daß jedes Stoffsysteem demjenigen Gleichgewichtszustand zustrebt, der seiner Umgebung gegenüber ein Minimum an freier Energie aufweist. [A. 92.]

## Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie in den Jahren 1927—1931. III\*).

(Eingeg. 29. Oktober 1932.)

Von Ing.-Chem. ADOLF BRÄUER, Patentanwalt Dr. JOSEF REITSTÖTTER und Dr. HEINZ SIEBENEICHER, Berlin.

Inhalt: Ammoniaksynthese (Wirtschaftliches, Charakterisierung neuer Verfahren, Gasreinigung, Katalysatoren, Apparaturen), Nebenproduktenammoniak. — Cyan, Cyanwasserstoff, Alkali- und Erdalkalicyanide.

Die relativ junge Industrie des synthetischen Ammoniaks, die in so kurzer Zeit einen außergewöhnlichen, weltbeherrschenden Aufschwung genommen hat, bietet in vieler Hinsicht wirtschaftlich interessante Tatsachen, und es soll daher in Erweiterung zu unseren früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> diesmal auch auf wirtschaftliche Fragen mehr als bisher eingegangen werden. Es ist interessant, daß wir über die einzelnen Verfahren in technischer Hinsicht recht gut unterrichtet sind<sup>2)</sup>, und zwar durch Veröffentlichungen in der in- und ausländischen Literatur, es fehlen aber überraschenderweise in Deutschland objektive Veröffentlichungen über wirtschaftliche Fragen, abgesehen von einigen Ausnahmen<sup>3)</sup>, fast vollständig<sup>4)</sup>. Die ausländische Literatur, vor allem die britische wie auch die amerikanische, bringt, ganz abgesehen von den Berichten im Wirtschaftsteil der Tageszeitungen, die wir natürlich auch im Inland finden, vor allem auch spezielle Berichte in den Fachzeitschriften. Um so müssen auch wir vor allem auf diese Quellen zurückgreifen, was wir zu bemerken für wichtig halten, damit der Leser die von uns angegebenen Tatsachen nicht ohne weiteres auf Verhältnisse im Inlande übertrage.

Mit dem Anwachsen der Industrie des synthetischen Ammoniaks wurde die chilenische Industrie des natürlichen Salpeters

auf das stärkste bedroht, und es sind daher die verschiedenen Bemühungen der diese Industrie finanzierenden Unternehmergruppen (Guggenheim) um eine Verständigung mit den Wirtschaftsmächten der synthetischen Stickstoffindustrie nur zu gut verständlich. Durch mehrfache Kontingentierungen ist versucht worden, der Schwierigkeiten Herr zu werden, ohne daß jedoch durch diese Maßnahme, wie uns scheint, diese Frage gelöst ist.

Fast alle Länder suchten sich nach dem Kriege eine unabhängige Stickstoffwirtschaft zu schaffen. Dieses Bestreben legt den außereuropäischen Ländern wegen ihrer großen Raumausdehnung (Amerika) oder wegen ihrer abgelegeneren Lage (Japan) und einer gewissen Bewegungsfreiheit gegenüber den Nachbarländern trotz der Einflüsse auf die Weltwirtschaft weniger Bindungen auf, während in Europa gewisse Schwierigkeiten durch das enge Beieinander zahlreicher Großmächte bedingt sind. Zudem sind die einzelnen Länder mehr und mehr bestrebt, nicht nur eine eigene Stickstoffindustrie aufzubauen, sondern auch sich frei zu machen von anderen Ländern im Bau der Apparaturen usw. Die Bemühungen um eine rein europäische Stickstoffvereinigung sind als gescheitert zu betrachten<sup>5)</sup>.

So konnte z. B. Großbritannien, früher Großproduzent von nur Nebenproduktenammoniak, durch die Errichtung eigener synthetischer Ammoniakfabriken seine Ausfuhr an Ammoniumsulfat von 265 325 tons (1927) auf 393 422 tons (1928) und weiterhin in den ersten zehn Monaten 1929 auf 426 730 tons steigern. Was die Verkaufspreise von Produkten der anorganisch-chemischen Industrie selbst anlangt, sei auf die äußerst interessanten Ausführungen von E. M. Allen<sup>6)</sup> verwiesen, nach denen der Verkaufspreis für wasserfreies Ammoniak, Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren und von Soda nach dem Solvay-Prozeß 2½- bis 3mal so hoch liegt wie der Gestehungs-

\* Bericht II (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) vgl. Angew. Chem. 45, 727 [1932].

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 406 [1931]; Angew. Chem. 45, 727 [1932].

<sup>2)</sup> G. Claude, Ztschr. angew. Chem. 43, 417 [1930]. Anonym, Amer. Fertilizer 74, 24 [1931]. D. Epstein, Journ. chem. Ind. 8, 929 [1931]. G. Fauser, Giorn. Chim. ind. appl. 13, 361 [1931]. Anonym, Chem. Age 16, 330 [1927]. F. Müller, Glückauf 64, 105 [1928].

<sup>3)</sup> Siehe insbesondere H. Großmann u. P. Weicksel, Die Stickstoffindustrie der Welt (Berlin 1930).

<sup>4)</sup> Hingewiesen sei auf die wirtschaftlichen Betrachtungen in B. Waesers: „Die Luftstickstoffindustrie“ (2. Auflage), die erst nach Drucklegung des vorliegenden Berichtes erschien.

<sup>5)</sup> Times, July 17 [1931].

<sup>6)</sup> Ind. Engin. Chem. 20, 1131 [1928].

preis; durch die Wirtschaftskrise dürfte sich allerdings die Verdienstspanne verringert haben<sup>6</sup>.

Wie sich die unheilvolle Entwicklung der Wirtschaft in Wirklichkeit darstellt, ergibt sich aus folgendem. Die Stickstoffproduktion der Welt hat sich von 1921 bis 1926 etwa verdoppelt. Auf Grund dieser Entwicklung hat 1928 F. C. O. Speyer, der Generalmanager und Direktor der *Nitram Ltd.*<sup>7</sup>), eine Vorausschau auf die Weltproduktion bis 1930/31 gegeben, die wir den wirklichen Produktionszahlen gegenübergestellt haben:

	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
Vorhersage . . . . .	1 627 000	2 037 000	2 267 000	2 332 000
Wirkl. Produktion . . .		2 113 000	2 203 540	1 694 228

Um die großen Produktionsüberschüsse unterzubringen, wurde auf der zweiten internationalen Stickstoffkonferenz vom 30. April bis 8. Mai 1928 eine Resolution gefaßt, deren wesentlicher Inhalt in Übereinstimmung mit früheren ähnlichen Entschließungen steht und deren Auswirkung sich im Anstieg des Verbrauches an stickstoffhaltigen Düngern in g/qm<sup>8</sup>) nach folgender Tabelle zeigt:

	1927	1928
Niederlande . . . . .	4,282	4,808
Belgien . . . . .	3,531	3,968
Deutschland . . . . .	1,457	1,637
Dänemark . . . . .	0,975	1,098
Großbritannien . . . . .	0,796	0,887
Frankreich . . . . .	0,482	0,605
Japan . . . . .	1,098	1,288
U. S. A. . . . .	0,202	0,224

Diese Tabelle darf naturgemäß nicht überbewertet werden, da sich daraus einmal kein allein sicherer Schluß auf das tatsächliche Anwachsen der Düngemenge auf den Quadratmeter ergibt, denn es ist nicht gesagt, ob nicht jeweils neue Gebiete der Landwirtschaft erschlossen wurden und darauf ein Anwachsen der Düngemittelmenge zurückzuführen ist, und zum anderen sind die Zahlen auf das Gesamtflächengebiets der einzelnen Staaten bezogen, so daß sich die Reihenfolge bei alleiniger Betrachtung der Landwirtschaft dienenden Gebiete ebenfalls nochmals verschieben dürfte.

#### Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Ammoniak.

Die wissenschaftlichen Pionierarbeiten auf dem Gebiete der Ammoniaksynthese sind lange vor dem Kriege von F. Haber und seinen Mitarbeitern geleistet worden<sup>9</sup>). Späterhin hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die technische Ausbildung unter der Leitung von Bosch übernommen. Das Verfahren arbeitet bekanntlich bei etwa 200 at und ungefähr 500°. Die großtechnische Durchführung fällt in die Kriegszeit, als Deutschland von aller Rohstoffeinfuhr abgeschnitten war. (Nach Kriegsausbruch wurde die 1913 36 000 t Ammoniumsulfat betragende Produktionskapazität auf 300 000 t erhöht. Die Großanlage in Merseburg wurde am 19. Mai 1916 begonnen und bereits am 27. April 1917 in Betrieb genommen.) In den anderen Ländern beginnt erst während dieser Zeit die Untersuchungs- und Probierperiode, und erst nach dem Kriege, im Anfang der zwanziger Jahre, sind größere technische Fortschritte in den außerdeutschen Staaten zu verzeichnen. In Frankreich wurde das Claude-Verfahren<sup>10</sup>) entwickelt, welches auf Grund der Erkenntnisse aus dem Massenwirkungsgesetz bei einem höheren

6) Über die Herstellungskosten für Ammoniak und Ammoniakprodukte in Amerika gibt außerordentlich klar Aufschlüsse R. S. Tour, Trans. Amer. Inst. Chem. Engin. 20, 213 [1927] und Chem. metallurg. Engin. 35, 89/162 [1928]; vgl. auch Th. M. Switz, Chem. metallurg. Engin. 37, 9 [1930], auf die wir weiter unten in anderem Zusammenhang noch zurückkommen werden, vgl. insbes. auch G. P. Pallit, Gesamtber. II. Weltkraftkonf. Bd. 2, 145 [1930]. 7) Chem. Trade Journ. 82, 575 [1928].

8) Times Trade Eng. Suppl., Nov. 26, S. 3 [1927].

9) Vgl. Bräuer-D'Ans, Handbuch I/2, 1618 ff.

10) Siehe Anmerkung 2; vgl. auch Bräuer-D'Ans, Handbuch II/1, 895, und das Amer. Pat. 1 686 799.

Druck als das Haber-Bosch-Verfahren, nämlich bei 1000 at, aber bei derselben Temperatur arbeitet. Hierdurch wäre es möglich, ohne Kreislaufführung des Prozesses zu arbeiten, da beim einmaligen Überleiten des Gasgemisches schon genügend Ammoniak gebildet wird. Nach neueren Angaben soll jedoch auch die *L'Air Liquide*, die die technische Durchführung des Claude-Prozesses in Händen hat, in einem Kreisprozeß arbeiten. Ob der Vorteil der Verkleinerung der Apparatur — durch den hohen Druck — so groß sein wird, daß der Nachteil der Kostspieligkeit des zu verwendenden Materials für die Apparate nicht in Erscheinung tritt, bleibt abzuwarten.

In Frankreich und in Italien wird weiterhin die Schaffung einer eigenen Synthesestickstoffindustrie auf Grund von Angaben von Fauser<sup>11</sup>) und Casale angestrebt. Als wesentlichstes Merkmal des Fauserverfahrens ist eine Elektrolysezelle zur Erzeugung von Wasserstoff und eine besondere Art der Gasvorwärmung und Gasführung im Kontakt Raum anzusehen. Die Versuchsbedingungen sind ebenfalls 250 at Druck und 500° Arbeitstemperatur. Casale arbeitet bei 800 at Druck und versucht das durch die Druckerhöhung bedingte starke Ansteigen der Reaktionswärme — ein Übelstand, an dem auch das Claude-Verfahren leidet — durch Zumischung von Ammoniakgas zu den Reaktionsgasen wieder zu kompensieren.

Während also in Frankreich und Italien versucht wird, durch Druckerhöhung einen wirtschaftlichen Herstellungsprozeß zu gestalten, versucht die amerikanische *Atmospheric Nitrogen Corp.*, die Lebensdauer des Katalysators durch Arbeiten bei einem Druck von unter 100 at zu verlängern. Es sollen nach diesem Verfahren 6 bis 9% Ammoniak bei einmaligem Passieren des Katalysators zu erhalten sein.

Ähnliche Gedanken liegen einem auf der Zeche *Mont Cenis* ausgearbeiteten Verfahren zugrunde. Dort wird bei einer Temperatur von 400° und einem Druck von 90 at je nach der Strömungsgeschwindigkeit eine Ausbeute von 10 bis 20% Ammoniak erhalten.

Bei allen genannten Verfahren ist die rationelle Herstellung des Wasserstoffes bzw. eines Wasserstoffstickstoffgemisches der Kernpunkt zur Verbildigung des Ammoniaks. Bereits im ersten Bericht<sup>12</sup>) ist die Herstellung von Wasserstoff behandelt worden, doch sollen an dieser Stelle noch einige Ergänzungen eingefügt werden. Als Wasserstoffquellen kommen in Frage das Wassergasverfahren der *B. A. S. F.*, das Tiefkühlverfahren von *Linde-Bronn* (ausgehend von Kokereigasen), das Verfahren der *Gesellschaft für Kohletechnik* (ebenfalls mit Kokereigasen als Ausgangsstoff) und die Wasserelektrolyse.

Ernst und Sherman<sup>13</sup>) machen über den Anteil der verschiedenen Wasserstoffgewinnungsverfahren an der Ammoniakweltproduktion die folgenden Angaben:

Wassergaskontaktverfahren . . . . .	70%
Elektrolytwasserstoff . . . . .	15%
Koksofengaszerlegung . . . . .	12%
Nebenproduktwasserstoff . . . . .	3%

Über den Kubikmeterpreis für Wasserstoff liegen die verschiedensten Angaben vor, die wir ohne Kritik nebeneinanderstellen wollen. B. F. Dodge<sup>14</sup>) gibt für 1 m<sup>3</sup> Wasserstoff (gereinigt) die Zahl von 2,7 Pf., gleichgültig, ob nach dem Wassergasverfahren oder nach dem Koksofengasverfahren die Herstellung vorgenommen wurde. Borchard<sup>15</sup>) errechnet nach dem *Linde-Bronnschen*-Verfahren die Kosten für reinen Wasserstoff zu 3,5 Pf. Ingenieur Besteckhorn von der *Gesellschaft für Kohletechnik* macht über das Kohletechnikverfahren folgende Angaben<sup>16</sup>): Wasserstoff mit einem Methangehalt von 1 bis 1,5% kostet 3,35 Pf., mit weniger als 0,1% Methan 3,70 Pf., bei einem Koksofengaspreis von 1,5 Pf./m<sup>3</sup>. Wird an Stelle von Koksofengas Methan verwendet, so stellen sich die Preise auf

11) Vgl. Bräuer-D'Ans, Handbuch III/2, 614. Amer. Pat. 1 686 371. 12) Ztschr. angew. Chem. 44, 406 ff. [1930].

13) Ind. Engin. Chem. 1927, 196.

14) Chem. metallurg. Engin. 33, 416 [1926].

15) Gas- u. Wasserfach 70, 562/1183 [1927].

16) Ber. Ges. Kohletechn. 3, 211 [1931].

2,3 Pf. mit einem Methangehalt von 0,5% und auf 2,6 Pf. bei einem Methangehalt von weniger als 0,1% unter Zugrundelegung eines Methanpreises von 1 Pf./m<sup>3</sup>. Nach einer anderen Mitteilung soll sich der Wasserstoffpreis nach dem Verfahren der Kohletechnik mit einem Gehalt von 87% Wasserstoff, 12,8% Stickstoff und 0,05% Kohlenoxyd ohne Amortisation auf 5 Pf. stellen. Bei einer Gaszusammenstellung von 86% Wasserstoff, 13,2% Stickstoff und 0,05% Kohlenoxyd sollen die Wasserstoffkosten ohne Amortisation beim *I. G. Konverterverfahren* 5,8 Pf. betragen. Weitere Angaben haben wir erhalten über das *Bamag-Schacht-Verfahren*. Bei einer Gaszusammensetzung von 98% Wasserstoff, 1,6% Stickstoff und 0,3% Kohlenoxyd ergibt sich der Wasserstoffpreis zu 4 Pf. Neuerdings hat die *Bamag* eine elektrolytische Zelle, System *Zdansky*<sup>17)</sup> geschaffen, die durch geringen Elektrodenabstand und geringen Widerstand aufweisende Diaphragmen nur einen sehr geringen Spannungsabfall innerhalb der Zellen und damit geringe Stromverluste hat. In einer Anlage für täglich 60 000 m<sup>3</sup> Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,9% ergibt sich bei einem Kilowattstundenpreis von 1 Pf. der Kubikmeter Wasserstoff zu 5 Pf. (ohne Amortisation). Nach amerikanischen Angaben<sup>18)</sup> stellt sich in einer Anlage zur Erzeugung von 10 000 m<sup>3</sup> Wasserstoff/Stunde dieser nach dem Wassergasverfahren zu 6,18 Pf. und durch Elektrolyse auf 6,85 Pf., wobei die Amortisationsbeträge mit in Rechnung gesetzt wurden.

Wasserstoffpreise in Pfennigen pro Kubikmeter (nach verschiedenen Angaben).

Wassergas- verfahren	Koksofengas- verfahren	Bamag- Schacht	Elektrolyse
2,7 <sup>14)</sup>	2,7 <sup>14)</sup>		
5,6 <sup>9)</sup>	3,5 Linde-Bronn <sup>15)</sup>		
5,8 (Bamag)	3,35—3,7 Kohle- technik (Aus- gangsmaterial Koksofengas) <sup>16)</sup>	(Bamag) 4,0	(Bamag-Zdansky) <sup>17)</sup> 5,0
6,0 <sup>9)</sup>	5,0 Kohle- technik (Aus- gangsmaterial Koksofengas-Bamag)		6 85 (amerik. Anlage) <sup>18)</sup>
6,18 <sup>18)</sup>	2,3—2,6 Kohle- technik (Aus- gangsmaterial Methan) <sup>18)</sup>		

Es bestehen also zwischen den Angaben von den verschiedenen Seiten sehr große Unterschiede, nicht zuletzt infolge der jeweiligen örtlichen Verhältnisse — Stromkosten, Kohlepreise, Arbeitslöhne usw. —, vor allem infolge der Verschiedenheiten in der Größe der Anlage, z. B. wird der Kostenzuwachs für die Apparaturen und die Installation zwischen einer kleineren und einer größeren Anlage bei einer Elektrolyse viel größer als bei einer Konverteranlage sein, während die Wartungskosten, d. h. also Löhne für Bedienungspersonal, bei der Konverteranlage immer höher sein dürften als bei einer Elektrolyse.

Technische Herstellung von Wasserstoff und Wasserstoffstickstoffgemischen für die Ammoniaksynthese<sup>19)</sup>. Dem neuen Verfahren der Gesellschaft für Kohletechnik<sup>20)</sup> liegen folgende Gleichungen zugrunde:

1.  $C_nH_m + nH_2O = nCO + (n + m/2)H_2$ .
2.  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ .
3. Entfernung des  $CO_2$  mit gebranntem natürlichen Dolomit<sup>21)</sup>.

<sup>17)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 406 [1931], Anm. 52, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76, 420 [1932], und Ztschr. kompr. flüss. Gase 29, 53 [1931].

<sup>18)</sup> Vgl. auch R. S. Tour, Trans. Amer. Inst. Chem. Engin. 20, 213 [1927], und Chem. metallurg. Engin. 35, 89 [1928].

<sup>19)</sup> Die einzelnen Verfahren sind bereits im ersten Fortschrittsbericht abgehandelt worden, Ztschr. angew. Chem. 44, 406 ff. [1931]; vgl. auch H. Pincass, Die industrielle Herstellung von Wasserstoff, Dresden 1933.

<sup>20)</sup> W. Gluud u. Mitarbeiter, Ber. Ges. Kohletechn. 3, 211—370 [1931].

<sup>21)</sup> H. Bomke u. Bergwerksverband, Brit Pat. 279 128.

Das Verfahren wurde für die Technik entwickelt auf einer Großversuchsanlage der *Zeche Viktoria* in Lünen, die eine Produktion von 400 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h erzeugen kann.

Neuere Mitteilungen über den Brönn-Linde-Connardia-Prozeß<sup>22)</sup> sind in der ausländischen Literatur zu finden<sup>23)</sup>. Auch sind neuere Ergebnisse über die Verwendung von Koksofengasen, Erdgas und der gleichen Gegenstand der Untersuchung im Ausland gewesen. *Lazote Inc.*<sup>24)</sup> verwendet zur Umsetzung von Methan mit Dampf bei 400 bis 700° Katalysatoren aus Nickel-Ceroxyd-Aluminiumoxyd. Eine besondere Anordnung des Katalysators auf übereinander gestapelten Horden hat die *Du Pont Ammonia Corp.*<sup>25)</sup> für zweckmäßig gefunden. Einen recht interessanten Vorschlag machen *D. Tyrer* und die *Imperial Chemical Industries*<sup>26)</sup> zur Verarbeitung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die durch geschmolzenes Eisen geleitet werden, wobei Wasserstoff frei wird. Der frei gemachte Kohlenstoff verbindet sich mit dem Eisen und wird später mit Luft zu CO<sub>2</sub> verblasen. Gasförmige Kohlenwasserstoffe als Quelle für die Wasserstoffherstellung schlagen weiterhin *R. Williams*<sup>27)</sup>, *I. G. Farbenindustrie*<sup>28)</sup> und *R. Battig*<sup>29)</sup> vor.

Auch die anderen bereits bekannten Verfahren der Wasserstoffgewinnung haben einen weiteren Ausbau erfahren. *R. J. A. Grenier*<sup>30)</sup> bringt CO bzw. Wassergas mit Dampf bei 375° an Holzkohle als Katalysator zur Umsetzung. *Casale-Sacchi*<sup>31)</sup> leiten Gemische aus O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mit Stickstoff oder ohne über auf 1000° erhitzte kohlehaltige Brennstoffe. Das entstehende CO wird mit Dampf bei Anwesenheit eines Katalysators entfernt. *E. E. Arnold*<sup>32)</sup> verbrennt Abgase von Hochöfen mit Luft zur Umwandlung des CO mit H<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Der Verbrennung folgt eine Waschung mit Ammoniakwasser. *I. G. Farbenindustrie*<sup>33)</sup> setzt Gasgemische aus O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> unter Dampfzusatz in einem Generator derart um, daß das den Generator verlassende Gasgemisch nach der Entfernung des Kohlenoxyds das für die Synthese richtige Mischungsverhältnis aufweist. Für Großanlagen besonders geeignet fand die *Du Pont Ammonia Corp.*<sup>34)</sup> folgendes Verfahren: Dampf wird mit 30 bis 50% Wassergas gemischt, auf 420° erhitzt, über Katalysatoren geleitet, die abströmenden Gase wieder mit Wassergas gemischt und das ursprüngliche Arbeitsverfahren wieder angewendet. Hierbei soll die CH<sub>4</sub>-Bildung verkleinert und die Abscheidung von Kohlenstoff in den Reaktionskammern verringert werden. Um beim Wassergasgeneratorverfahren über Eisenoxyd- oder Chromoxydkatalysatoren die Temperatur nicht zu hoch, d. h. nicht über 500°, ansteigen zu lassen, ist nach Angaben der *Chemical Engineering Corp.*<sup>35)</sup> auf einen genügend großen Wasserdampfzusatz zu achten. Um eine Ansammlung inerter Gase, wie Argon, Methan oder dgl., in zirkulierenden Gasgemischen bei der Synthese zu vermeiden, können die Gase mit einem nichtflüchtigen Lösungsmittel wie Kerosin unter Druck ausgewaschen werden<sup>36)</sup>. Ölnebel werden nach einem Vorschlage der

<sup>22)</sup> Siehe auch Ztschr. angew. Chem. 44, 406 [1931], Anmerkung 33 und 34.

<sup>23)</sup> Chem. u. Ind. 1929, 858. Vgl. auch Gesamtber. II. Weltkraftkonferenz, 2, 134 [1930].

<sup>24)</sup> Amer. Pat. 1 713 325.

<sup>25)</sup> Amer. Pat. 1 736 065.

<sup>26)</sup> Brit. Pat. 328 048.

<sup>27)</sup> Amer. Pat. 1 673 032.

<sup>28)</sup> Brit. Pat. 267 535, 291 244.

<sup>29)</sup> Brit. Pat. 271 483.

<sup>30)</sup> Brit. Pat. 271 523.

<sup>31)</sup> Brit. Pat. 297 135.

<sup>32)</sup> Amer. Pat. 1 611 401.

<sup>33)</sup> Amer. Pat. 1 666 694.

<sup>34)</sup> Amer. Pat. 1 756 934.

<sup>35)</sup> Amer. Pat. 1 765 535.

<sup>36)</sup> Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd. u. J. Hughes, Brit. Pat. 293 138.

I. G. Farbenindustrie<sup>37)</sup>) vor dem Zurück- bzw. Zuleiten zum Kontakttraum durch Überleiten über feste Adsorptionsmittel, z. B. Aktivkohle oder Silicagel, beseitigt. Die Druckelektrolyse des Wassers hat sich nach A. Menzel<sup>38)</sup> für die Ammoniaksynthese als zweckmäßig erwiesen, da die Kompressorarbeit fortfallen kann<sup>39, 40)</sup>.

Alle Herstellungsverfahren, mit Ausnahme der Elektrolyse, erfordern eine gründliche Gasreinigung, und es sind eine Reihe neuer Vorschläge zu verzeichnen. Kohlendioxyd wird durch Waschen mit Wasser unter Druck<sup>41)</sup> von 200 at ausgewaschen, worauf in einem zweiten Arbeitsgang nach Angabe von I. G. Delay und Atmospheric Nitrogen Corp.<sup>42)</sup> eine Waschung mit Cuprammoniumlösung zur Entfernung von CO folgt. H. J. Kruse und H. C. Hetherington fanden<sup>43)</sup>, daß eine 22%ige Ammonnitratlösung zur Entfernung von CO<sub>2</sub> zweckmäßigerweise zur Anwendung gelangt als reines Wasser oder, wie früher bereits vorgeschlagen, 48- bis 50%ige Ammonsulfatlösungen. I. G. Farbenindustrie entfernt das CO<sub>2</sub><sup>44)</sup> durch Waschung in mit Raschigringen gefüllten, mit Wasser und Ammoniak serieseltenen Türmen. Überschüssiges Ammoniak wird mit Schwefelsäure entfernt. Völlig neuartig erscheint der Vorschlag von H. A. Humphry<sup>45)</sup>, der Gasgemische, z. B. CO<sub>2</sub>, von H<sub>2</sub> in einem Zentrifugalapparat trennt, dessen peripherer Umlaufgeschwindigkeit 600 m/sec beträgt, so daß eine der Komponenten, unter deren kritischer Temperatur gearbeitet wird, sich in flüssiger Form ausscheidet. Es soll nach diesem Verfahren möglich sein, eine Trennung von nahezu 100% zu erreichen.

Eine gleichzeitige Befreiung der Synthesegase von CO und CO<sub>2</sub> ist schon häufig versucht worden, doch scheint bisher noch kein derartiger Vorschlag restlos befriedigt zu haben. Atmospheric Nitrogen Corp.<sup>46)</sup> will neben der Kohlenoxydentfernung auch eine solche des Kohlendioxyds durch Waschung mit einer ammoniakalischen Kupfercarbonatlösung unter hohem Druck erreichen.

Zur Feinreinigung werden Hydride vorgeschlagen<sup>47)</sup>. Die Anwendung findet nach den Angaben Müllers unter Druck bei Temperaturen von 200° und höher statt. Zur Erhöhung der Aktivität können zweckmäßig anorganische Substanzen dem Hydrid beigemischt werden. Die Untersuchungen von W. Gump und J. Ernst<sup>48)</sup> lieferten als Ergebnis, daß sich als ausgezeichnetes Adsorptionsmittel für CO Kupfer-Ammonium-Lactat eignet, und zwar in einer Zusammensetzung von 13 g Kupferoxyd, 25 g Milchsäure und 85 cm<sup>3</sup> Ammoniak (d = 0,910) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Lazote Inc. und R. Williams<sup>49)</sup> wandeln das CO durch katalytische Umsetzung mit Zinkcarbonat in Methylalkohol um. Der verflüssigte Alkohol wirkt gleichzeitig als Lösungsmittel für Verunreinigungen.

Zur Beseitigung von Wasser behandelt Chem. Eng. Corp.<sup>50)</sup> die Wasserstoff-Stickstoff-Mischungen, die Ammoniak enthalten, mit CO<sub>2</sub>, und zwar mit einer Menge, die 50% des vorhandenen Ammoniaks nicht übersteigt.

<sup>37)</sup> Franz. Pat. 688 927.

<sup>38)</sup> Brit. Pat. 356 645.

<sup>39)</sup> Vgl. auch F. Lawaczeck, Amer. Pat. 1 815 410.

<sup>40)</sup> Über Druckelektrolyse siehe: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 373 [1928]; Chem. Fabrik 1, 721 [1928]; Chem. metallurg. Engin. 35, 421 [1928].

<sup>41)</sup> K. Gordon und Imperial Chemical Industries, Brit. Pat. 311 299.

<sup>42)</sup> Amer. Pat. 1 698 718.

<sup>43)</sup> Engin. Chem. 19, 208 [1927].

<sup>44)</sup> Brit. Pat. 271 852.

<sup>45)</sup> Brit. Pat. 276 557

<sup>46)</sup> Amer. Pat. 1 739 217.

<sup>47)</sup> F. Jost, Amer. Pat. 1 681 702, und K. Müller, Brit. Pat. 261 388.

<sup>48)</sup> Ind. Engin. Chem. 22, 382 [1930].

<sup>49)</sup> Brit. Pat. 258 887; vgl. auch Amer. Pat. 1 820 417.

<sup>50)</sup> Amer. Pat. 1 794 903.

Bei der Kompression bildet sich Ammoncarbonat, welches die Feuchtigkeit und Schwebestoffe mit sich reißt<sup>51)</sup>. Nach der Arbeitsweise der Soc. Chim. de la Grande Paroisse<sup>52)</sup> wird genau ebenso gearbeitet, nur wird, um eine Abscheidung des Ammoncarbonats in fester Form zu vermeiden, noch etwas Dampf zugesetzt. Die Gasverarbeitungsgesellschaft<sup>53)</sup> entfernt Spuren von Wasser durch Zumischung geringer Mengen von Ammoniak und Abkühlen auf — 25 bis — 70°. Behandelt man das Gasgemisch vor der Kompression nach einem Vorschlag von L. C. Jones und der Chem. Eng. Corp.<sup>54)</sup> mit 0,2% Ammoniak, so enthält das wässrige Kondensat sämtliche Verunreinigungen. Ein Zusatz von Ammoniak zu den durch Waschung mit Wasser vom Reaktionsprodukt befreiten und stark abgekühlten Gasen ist für die Trocknung von Vorteil<sup>55)</sup>. Stickoxyde, die immer nur in geringeren Mengen vorhanden sind, können beseitigt werden durch Überleiten der Gase über rotglühende Körper<sup>56)</sup> oder bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur über reduzierende Metalle, wie etwa Eisen, welches bei der synthetischen Herstellung von Ammoniak als Katalysator diente<sup>57)</sup> oder aber es können oxydische Bestandteile ganz allgemein durch auf 700 bis 850° erhitztes Chrom nach C. J. Smithells<sup>58)</sup> entfernt werden.

Organische Verunreinigungen können nach einem Vorschlag der Mont Cenis<sup>59)</sup> durch katalytische Umsetzung unter Druck an oxydischen Katalysatoren, denen Erdalkalioxyde beigegeben wurden, zu CO<sub>2</sub> umgewandelt werden, oder aber die Gase werden nach einem anderen Vorschlag derselben Gesellschaft<sup>60)</sup> zunächst von sauren Bestandteilen durch Waschung mit alkalischen Substanzen, insbesondere einer Soda brühe von 5 bis 10%, befreit und dann bei erhöhter Temperatur von 150 bis 450° und erhöhtem Druck von 70 bis 800 at über einen Katalysator geleitet, an dem CO in Methan und Wasser umgesetzt wird<sup>61)</sup>.

Um auch beim Arbeiten unterhalb 500° gute Ammoniakausbeuten zu erzielen, muß eine vollständige Befreiung der Reaktionsgase vom Sauerstoff erfolgen<sup>62)</sup>, was durch Überleiten über erhitztes gekörntes Nickel oder auf Eisenschwamm niedergeschlagenes Nickel erzielt werden kann. Weiter recht störend sind organische Schwefel-, Phosphor- und Arsenverbindungen, die an Katalysatoren, welche ein Metall mit einem Atomgewicht von 51 bis 65, ausgenommen Kupfer und ein Leichtmetall, enthalten, wobei statt der Metalle selbst auch deren Oxyde zur Anwendung gelangen können<sup>63)</sup>. Norsk Hydro läßt auf das Gasgemisch zur Reinigung in flüssigem Ammoniak suspendierte anorganische Stoffe, wie NaCN, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, u. dgl. einwirken<sup>64)</sup>. Eine zweckmäßige Gasführung bei der Gasreinigung, zur Erzielung einer hohen Wärmeökonomie, gibt die Soc. Chimique de la Grande Paroisse, Azote et Produits Chimiques<sup>65)</sup> an.

<sup>51)</sup> Vgl. auch das D. R. P. 510 711 der Nitrogen Engineering Corp.

<sup>52)</sup> Franz. Pat. 693 712.

<sup>53)</sup> Brit. Pat. 293 361, Schw. Pat. 140 085; vgl. auch Amer. Pat. 1 760 013.

<sup>54)</sup> Amer. Pat. 1 765 934.

<sup>55)</sup> D. R. P. 531 499, Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd.

<sup>56)</sup> L'Air Liquide, Brit. Pat. 281 675.

<sup>57)</sup> L'Air Liquide, Brit. Pat. 267 577.

<sup>58)</sup> Brit. Pat. 284 808.

<sup>59)</sup> Brit. Pat. 276 687.

<sup>60)</sup> Brit. Pat. 276 668.

<sup>61)</sup> Vgl. auch Anmerkung 34 und 47.

<sup>62)</sup> Norsk Hydro, Franz. Pat. 625 582.

<sup>63)</sup> Patentverwertungs A.-G. „Alpina“, Holl. Pat. 23 987.

<sup>64)</sup> Brit. Pat. 266 689.

<sup>65)</sup> Franz. Pat. 687 408 und 687 409.

**Katalysatoren<sup>66)</sup>.** Von den Katalysatoren haben die größte Bedeutung heute die Eisen- und Eisenoxydkatalysatoren<sup>67)</sup>, insbesondere mit aktivierenden Zusätzen, die Molybdänkatalysatoren<sup>68)</sup> und die Cyanidkatalysatoren. Neue Vorschläge sind in der letzten Zeit nicht zu verzeichnen, vielmehr war das Augenmerk vor allem auf die Aktivierung gerichtet.

**Eisenkatalysatoren.** Um die strukturellen Verhältnisse der Katalysatoren zu klären, hat man sich in letzter Zeit der Röntgenanalyse bedient<sup>69)</sup>.

Eine vergleichende Untersuchung über die Wirksamkeit der Aktivität von Eisen, Wolfram, Molybdän, Nickel und Kobalt bei 450° bis 500° und einem Druck von 30 at haben A. T. Larson und A. P. Brooks<sup>70)</sup> angestellt und Eisen am wirksamsten gefunden, mit allerdings schnell nachlassender Wirksamkeit, die aber verbessert werden kann durch Aktivierung mit Kieselsäure, Tonerde oder Thorerde.

Zur Hyperdrucksynthese nach Claude lässt die *L'Air Liquide*<sup>71)</sup> auf zur Weißglut erhitztes Eisen einen Sauerstoffstrahl einwirken und führt weiterhin eine Überoxydation der geschmolzenen Masse durch Einblasen eines starken, aufrührenden Sauerstoffstrahles herbei. Zur Überoxydation setzt die Ammonia Casale den Eisenoxyden Stoffe von so hoher Verbrennungswärme zu, daß sie beim Verbrennen der Masse mit überschüssigem Sauerstoff diese auf eine Temperatur nahe oder gleich der Siedetemperatur bringen<sup>72)</sup>. Während nach dem Verfahren gemäß vorstehendem Patent als Zusatz Dolomit vorgeschlagen wird, setzt *Office National Industriel de l'Azote*<sup>73)</sup> zum selben Zwecke Aluminium der Schmelze zu<sup>74)</sup>. H. Harter und G. Oehrich<sup>75)</sup> schmelzen Eisen im Knallgasgebläse, tragen bestimmte Mengen Eisenoxyd (auf 30 bis 50 Teile Eisen 10 bis 30 Teile Eisenoxyd) in die Schmelze, erhitzen weiter und versetzen mit 5 bis 15 Teilen metallischem Wolfram und bis zur Sättigung mit Ammoniumwolframat.

Zur Herabminderung des Gaswiderstandes wird die Katalysatormasse zweckmäßig in Form von Preßlingen angewendet, die durch eine Wärme- und Druckbehandlung (500 bis 750° und 800 bis 1100 at) erzeugt werden<sup>76)</sup>. Ein hochreaktionsfähiges Eisen erhält Schröter durch die Reduktion eines aus einer Ferro-Ferrisalzlösung mit Alkali gefällten Eisenverbindung<sup>77)</sup>. Lazote Inc. hat sich einen Katalysator aus Eisen-, Kalium- und Magnesiumoxyd und dessen Herstellung (Reduktionstemperatur 300 bis 700°) durch verschiedene Patente schützen lassen<sup>78)</sup>. Auf derselben Basis steht ein von A. T. Larson und der *Du Pont Ammonia Corp.*<sup>79)</sup> vorgeschlagener

<sup>66)</sup> Wer sich für die Geschichte der Katalyse interessiert, sei auf das schöne Buch von *Mittasch und Theiß*, Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse, Berlin 1932, hingewiesen. Eine Patentzusammenstellung ist zu finden bei O. Kausch, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure, Halle 1931.

<sup>67)</sup> P. H. Emmett, Journ. chem. Education 7, 2571 [1930].

<sup>68)</sup> E. Kuß u. E. Keunecke, Chem.-Ztg. 54, 444 [1930], und A. Mittasch u. E. Keunecke, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 574 [1931].

<sup>69)</sup> O. Eisenhut u. E. Kaupp, Ztschr. physikal. Chem. 133, 456 [1928]. <sup>70)</sup> Ind. Engin. Chem. 18, 1305 [1926].

<sup>71)</sup> D. R. P. 476 380, vgl. auch Franz. Pat. 29 659 der *Soc. Chim. de la Grande Paroisse*.

<sup>72)</sup> D. R. P. 487 306. <sup>73)</sup> Franz. Pat. 700 032.

<sup>74)</sup> Vgl. auch L. H. Greathouse, Amer. Pat. 1 618 004.

<sup>75)</sup> D. R. P. 482 679.

<sup>76)</sup> D. R. P. 498 732, W. Schultze. <sup>77)</sup> D. R. P. 547 173.

<sup>78)</sup> Amer. Pat. 1 667 322, 1 667 323, 1 667 482, Can. Pat. 290 819 und 292 186. <sup>79)</sup> Amer. Pat. 1 771 130.

Katalysator, der aber außerdem als Aktivator eines der Elemente Chrom, Titan, Vanadin, Lanthan, Tantal, Molybdän, Aluminium, Wolfram, Uran, Zirkonium, Mangan oder Bor enthält, oder aber nach einem weiteren Vorschlag<sup>80)</sup> Kieselsäure. Über die Aktivierung von Eisen durch Zusätze von As, B, P, oder Gemischen dieser Elemente gibt die *Ges. f. chem. Ind. Aufschlüsse*<sup>81)</sup>. Eisen-Nickel-Mischkatalysatoren, die bei 500 bis 600° hohe Wirksamkeit aufweisen, enthalten nach *Soc. d'Etudes Minières et Industrielles*<sup>82)</sup> 40% Lithiumnitrid oder Lithiumamid und 10% Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd oder Calciumoxyd; oder aber es werden Zusätze von Nitrid, Amid oder Imid des Lithiums zu einem Metall der Eisengruppe und einer Aluminiumverbindung gemacht<sup>83)</sup>.

**I. G. Farbenindustrie**, die in den letzten Jahren das Arbeitsgebiet der Carbonyle entwickelt und zu deren Verwendung neue Wege gewiesen hat<sup>83a)</sup>, fand, daß ein durch Zersetzung von Eisencarbonyl erhaltenes Eisen mit aktivierenden Zusätzen einen brauchbaren Ammoniakkatalysator ergibt<sup>84)</sup>. K. Müller hat<sup>85)</sup> den Gedanken von Ellis<sup>86)</sup>, Eisencarbide als Katalysatoren zu verwenden, wieder aufgegriffen.

Neben der Zusammensetzung der Katalysatoren ist, wie die röntgenographische Analyse gelehrt hat, der molekulare Aufbau und weiterhin aber auch die Anwendungsform von Wichtigkeit. Die *I. G. Farbenindustrie* erhält hochaktive Katalysatoren<sup>87)</sup> durch Dispergieren oder Verdampfen und Niederschlagen auf gekühlten Oberflächen unter gleichzeitiger Anwendung eines gasförmigen Stabilisierungsmittels. Es wird z. B. ein Fe-Mo-W-Katalysator dadurch hergestellt, daß Eisen und Kochsalz verdampft und auf einem Drahtnetz aus Mo, W oder Pt niedergeschlagen werden. Als eine günstige Anwendungsform für Katalysatoren gibt die *Soc. An. Ind. Ammoniaca*<sup>88)</sup> Dreh- oder Feilspäne an.

**Eisencyanidkatalysatoren** haben in neuerer Zeit Bedeutung erlangt<sup>89)</sup>. Eine erste Andeutung dieser Katalysatoren ist in zwei Patenten<sup>90)</sup> der Farbenfabriken vorm. *Bayer & Co.* aus dem Jahre 1914 zu erblicken. Während des Krieges sind vor allem in Amerika mit diesem Beschleunigern Versuche angestellt worden<sup>91)</sup>. F. Uhde stellt zunächst in wäßrigem Medium einen Niederschlag durch Umsetzung von Ferrocyanikum und Eisenchlorid her, der später dann mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wird<sup>92)</sup>. Eine Behandlung von Alkali- oder Erdalkaliferro- oder Ferricyaniden mit starken, schwer zersetzbaren Säuren und Eindampfung des Reaktionsproduktes schlägt die *Gasverarbeitungs G. m. b. H.*<sup>93)</sup> vor. Die Cyanidkatalysatoren zeigen eine besondere Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, weswegen es zweckmäßig erscheint, von vornherein

<sup>80)</sup> *Du Pont de Nemours*, Amer. Pat. 1 844 963.

<sup>81)</sup> Franz. Pat. 718 417.

<sup>82)</sup> Brit. Pat. 253 540, Schw. Pat. 125 867.

<sup>83)</sup> Franz. Pat. 32 056, 604 532, Brit. Pat. 274 023, Amer. Pat. 1 767 780, 1 737 953.

<sup>83a)</sup> Vgl. insbesondere die Monographie von L. Schlecht in Bräuer-D'Ans, Handbuch III/3, 907 ff. <sup>84)</sup> Brit. Pat. 267 554.

<sup>85)</sup> Brit. Pat. 271 482, Schw. Pat. 128 724.

<sup>86)</sup> Amer. Pat. 1 273 772.

<sup>87)</sup> Franz. Pat. 694 076.

<sup>88)</sup> Franz. Pat. 654 804.

<sup>89)</sup> A. Mittasch, E. Kuß u. O. Emert, Ztschr. anorg. allg. Chem. 170, 193 [1928]. <sup>90)</sup> D. R. P. 285 698 und 286 719.

<sup>91)</sup> *Balfour-Gulhrie-Investment Co.*, Amer. Pat. 1 306 862. *Nitrogen Corp.*, Amer. Pat. 1 363 392, 1 439 291/2.

<sup>92)</sup> D. R. P. 493 793. Vgl. auch Brit. Pat. 253 122, 247 225, 272 930 und 273 735, Franz. Pat. 636 874, Schw. Pat. 125 006, 136 641, Amer. Pat. 1 750 551, 1 685 734.

<sup>93)</sup> Belg. Pat. 353 762.

bei der Herstellung unter Ausschluß von Wasser zu arbeiten. Die Patentverwertungs-Gesellschaft „Alpina“ verwendet daher flüssiges Ammoniak als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel<sup>94)</sup>). Unter Verwendung von Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen, die Schwefelverbindungen enthalten<sup>95)</sup>, sind bei 90 at, 450°, und einer Gasgeschwindigkeit von 500 l/h Ammoniakausbeuten von 8 Vol.-% nach Angaben von K. Müller zu erzielen. Ähnlich gute Ergebnisse hat A. Hurter<sup>96)</sup> mit einer Doppelverbindung, entstanden durch Umsetzung von Zirkonoxychlorid und Ferrocyanid, erhalten.

Neben Eisencyanverbindungen haben sich auch noch andere Cyanide, z. B. Mangancyanide<sup>97)</sup> und Chromo- oder Chromicyanide in Verbindung<sup>98)</sup> mit Mangancyaniden als geeignet zur Beschleunigung der Ammoniabildung erwiesen.

Die Selden Co. und A. O. Jaeger haben ihre bei der Erforschung von Schwefelsäurekatalysatoren gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Ammoniakkatalyse angewendet und in den verschiedensten Staaten, mit bisheriger Ausnahme von Deutschland, Patente zur Verwendung von Ein- und Mehrfachzeolithen erhalten<sup>99)</sup>. Nickel-Chromoxydkatalysatoren sind Gegenstand eines Patentes der Soc. An. Comp. de Bethune<sup>100)</sup>). Für die Anordnung von Metall- (Platin-) Drahtnetzen verschiedener Maschenweite finden sich Angaben bei der „Azogeno<sup>101)</sup>“.

Schließlich bleibt zu erwähnen ein, wenn auch nicht völlig neuer Vorschlag<sup>102)</sup> der I. G. Farbenindustrie<sup>103)</sup>, den Katalysator durch vorherige Bestrahlung mit kurzweligen Strahlen, z. B. Röntgenstrahlen, zu aktivieren.

**Apparaturen.** Die neuen Vorschläge rein apparativer Natur sind wieder recht zahlreich und lassen sich in verschiedene Hauptklassen leicht einreihen. Einmal wird versucht, die Wärmeökonomie durch zweckmäßige Ausbildung von Wärmeaustauschern zu verbessern, zum anderen beziehen sich die neuen Vorschläge auf die Kreislaufführung der Gase, und letztlich bietet die Zuführung der Frischgase und die Abführung des Reaktionsgutes noch mancherlei Anregungen zur Vollkommenung. Die Beschreibung der einzelnen Ausführungsformen der verschiedenen Vorschläge würde weit über den Rahmen unserer orientierenden Übersicht gehen, und so müssen wir uns damit bescheiden, mehr eine Aufzählung als eine Charakterisierung zu geben. Für zweckmäßige Wärmeaustauscher, deren jeweilige Ausbildung von den im einzelnen Falle gegebenen örtlichen Verhältnissen zum großen Teile bedingt ist, meist also nicht eine Lösung grundlegender Art darstellt, sind folgende Vorschläge zu verzeichnen: F. H. Bramwell und Synthetic Ammonia<sup>104)</sup>, M. Casale-Sacchi<sup>105)</sup>, F. Uhde<sup>106)</sup>, Imperial Chem. Ind.<sup>107)</sup>, Alpina<sup>108)</sup>, Gasverarbeitungs G. m. b. H.<sup>109)</sup>, Nitrogen Eng. Corp.<sup>110)</sup>, Office National Industriel de l'Azote<sup>111)</sup>.

<sup>94)</sup> Siehe auch Norsk Hydro u. W. Cederberg, Amer. Pat. 1 570 333. <sup>95)</sup> D. R. P. 502 041. <sup>96)</sup> Brit. Pat. 305 753.

<sup>97)</sup> D. R. P. 525 998, Alpina. <sup>98)</sup> D. R. P. 532 123, Alpina. <sup>99)</sup> Amer. Pat. 1 765 352, Brit. Pat. 307 457, 309 583, 313 153, 342 202, Can. Pat. 296 918/19/21.

<sup>100)</sup> Franz. Pat. 632 259, Tschechoslow. Pat. 28 684.

<sup>101)</sup> Brit. Pat. 337 680.

<sup>102)</sup> Vgl. insbes. Tilche, Franz. Pat. 611 139.

<sup>103)</sup> D. R. P. 554 855, Brit. Pat. 315 900.

<sup>104)</sup> D. R. P. 496 143 und 502 788; vgl. auch Franz. Pat. 618 460 und Holl. Pat. 22 673.

<sup>105)</sup> D. R. P. 499 653, Brit. Pat. 289 661, Öst. Pat. 113 981.

<sup>106)</sup> D. R. P. 502 228, Schw. Pat. 128 726, Amer. Pat. 1 745 730.

<sup>107)</sup> D. R. P. 482 925 und 523 032.

<sup>108)</sup> D. R. P. 524 328 u. 539 096. <sup>109)</sup> Brit. Pat. 307 027.

<sup>110)</sup> Amer. Pat. 1 707 417. <sup>111)</sup> Franz. Pat. 700 033.

Für die Gasführung im Kreislauf in gekoppelten Rohrsystemen macht R. Rohde<sup>112)</sup> Angaben. Ammonia Casale<sup>113)</sup> scheidet kontinuierlich die Verunreinigungen mit dem flüssigen Ammoniak ab<sup>114)</sup>.

Ebenfalls im Kreisprozeß arbeitet Ammonia Casale<sup>115)</sup>, wobei die Gaszirkulation durch Injektion hochkomprimierten Gases aufrechterhalten wird. H. Harter speist hintereinander geschaltete, gegeneinander gasdicht abgeschlossene Reaktionskammern aus einer gemeinsamen Gaszuleitung und führt die Reaktionsprodukte auch wieder in eine gemeinsame Gasabführung<sup>116)</sup>). Weitere Vorschläge für die Gaszufuhr und -abfuhr sind zu finden bei R. S. Richardson<sup>117)</sup>, I. W. Cederberg und Alpina<sup>118)</sup>, F. Uhde<sup>119)</sup>, S. E. Lokey<sup>120)</sup>, Nitrogen Eng. Corp.<sup>121)</sup> und I. G. Farbenindustrie<sup>122)</sup>.

Für den Bau solcher Teile der Apparatur, die mit heißen Ammoniakgasen in Berührung kommen, sollen sich Siliciumlegierungen als besonders brauchbar erwiesen haben<sup>123)</sup>. Das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak erfolgt in Gefäßen, welche aus Kupfer oder Nickel enthaltenden Materialien bestehen, in Gefäßen aus zinkfreien Bronzen, in eisernen Gefäßen, deren Innenfläche mit Edelblei überzogen oder emailliert ist, oder in Gefäßen aus gewissen natürlichen oder künstlichen Kautschukarten<sup>124)</sup>. Auswechselbare Heiz- und Kühlvorrichtungen schlagen C. T. Morgan und H. Tongue<sup>125)</sup> vor. Zur Schmierung der Apparate benutzen F. A. Ernst und Ch. H. Young<sup>126)</sup> flüssiges Ammoniak. Für eine gleichmäßige Aufteilung der Gase sorgt die I. G. Farbenindustrie<sup>127)</sup> durch Anbringung poröser Wände innerhalb des Reaktionsraumes und zwar quer zur Strömungsrichtung der Gase. Zum gleichen Zwecke führt die Soc. Chim. de la Grande Paroisse<sup>128)</sup> die Frischgase durch zickzackförmige innerhalb des Kontaktraumes angeordnete Röhren, die am Ende siebartig durchlöchert sind.

#### Verschiedene Verfahren.

Schließlich bleibt noch hinzuweisen auf neuere Versuche, ein Hoch- und ein Niederdruckverfahren zur Gewinnung von Ammoniak zu koppeln<sup>129)</sup>.

Neben den vorstehend behandelten Verfahren der Drucksynthese des Ammoniaks sei noch auf einige andere Verfahren zur Ammoniaksynthese verwiesen. H. Eicheler<sup>130)</sup> hat einen elektrolytischen Apparat zur Bildung von Ammoniak und Salpetersäure bzw. deren Salzen ausgebildet, in dem Sauerstoff-Stickstoffgemische zusammen mit dem Elektrolyten strömend an den Elektroden vorbeigeführt werden. Eine Ammoniaksynthese aus den Elementen mittels elektrischer Entladungen, vorausgewisse Glimmentladungen, schlägt das Institut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M.<sup>131)</sup> vor. E. Baerwald und H. Goldmann<sup>132)</sup> ver-

<sup>112)</sup> D. R. P. 478 313.

<sup>113)</sup> D. R. P. 479 714.

<sup>114)</sup> Vgl. auch die Arbeitsweise K. Müllers im D. R. P. 499 928, nach der die in den Kreislaufprozeß zurückgeführten, nicht umgesetzten Gase mit flüssigem Ammoniak gewaschen werden.

<sup>115)</sup> D. R. P. 500 222.

<sup>116)</sup> D. R. P. 516 249.

<sup>117)</sup> Amer. Pat. 1 750 649, 1 765 541.

<sup>118)</sup> Amer. Pat. 1 673 966.

<sup>119)</sup> Brit. Pat. 272 929.

<sup>120)</sup> Amer. Pat. 1 669 943.

<sup>121)</sup> Amer. Pat. 1 704 214, Poln. Pat. 11 094.

<sup>122)</sup> Brit. Pat. 329 079.

<sup>123)</sup> I. G. Farbenindustrie, Brit. Pat. 325 557.

<sup>124)</sup> I. G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 707 632.

<sup>125)</sup> Brit. Pat. 325 678. <sup>126)</sup> Amer. Pat. 1 739 957.

<sup>127)</sup> D. R. P. 539 387. <sup>128)</sup> Franz. Pat. 626 491 u. 626 501.

<sup>129)</sup> H. Harter u. G. Hartmann, D. R. P. 462 722 und 478 455.

<sup>130)</sup> D. R. P. 503 701 und Schw. Pat. 127 519.

<sup>131)</sup> D. R. P. 537 915, Franz. Pat. 693 641, Brit. Pat. 340 862.

Vgl. auch die älteren Patente: D. R. P. 179 300, 289 795, 299 751, 300 741, 438 309; Amer. Pat. 940 972; Brit. Pat. 1700/1880, 123 760; Franz. Pat. 368 585.

<sup>132)</sup> D. R. P. 521 338.

einigen die Komponenten Wasserstoff und Stickstoff in pulsierenden Hochfrequenzentladungen.

Während des Krieges spielte die Ammoniakgewinnung durch Zersetzung von Kalkstickstoff eine wichtige Rolle. Heute hat die Kalkstickstoffzersetzung ihre Bedeutung verloren und wird nur noch vereinzelt durchgeführt. Neue Vorschläge auf diesem Gebiet verdanken wir *M. Buchner*<sup>133</sup>), der den Kalkstickstoff mit den zur restlosen Bindung des Kalkes an Fluor erforderlichen Mengen Alkalifluorid in wäßrigem Medium umsetzt und erhitzt, und *H. Wittek*<sup>134</sup>), der den Kalkstickstoff, nach vorheriger Behandlung mit Eisencarbonyl, mit Wasserstoff zusammenbringt. Die *International Industrial and Chemical Co., Ltd.*, erhitzt ein Gemisch aus Bariumcarbonat, Kohle und Dinatriumsilicat und azotiert die erhaltene Masse. Das Ammoniak wird nach bekanntem Verfahren durch Wasserdampf frei gemacht und der Rückstand nach Zugabe von Kohle wieder in den Kreisprozeß zurückgeführt<sup>135</sup>).

**Nebenproduktenammoniak.** Unter Nebenproduktenammoniak versteht man die Ammoniakgewinnung bei der Verkokung der Kohle. Vor der großtechnischen Entwicklung der synthetischen Ammoniakverfahren deckte man die Ammoniakproduktion aus den Gasanstalten und Kokereien den Kohlepreis zu 20%, jetzt jedoch nur noch zu 5%, was aus der Preisgestaltung der Ammoniakprodukte, wie sie in folgender Tabelle dargestellt ist, sinnfällig wird. Preise pro Tonne Ammoniak<sup>136</sup>:

1919/20 . .	23 £ 15 s 3 d,	25,34% Ammoniak
1923/24 . .	13 £ 5 s 11 d,	25,34% Ammoniak
1926/27 . .	9 £ 16 s 1 d,	21,1 % Ammoniak

Nach statistischen Erhebungen betrug der Anteil des Nebenproduktenammoniaks an der Gesamtproduktion Ende April 1927 25%. Die Schwierigkeit der konkurrenzfähigen Preisgestaltung des Nebenproduktenammoniaks ist nicht zuletzt in der Eigenart bedingt, daß viel kleinere und kleinste Kokereien über das gesamte Land verteilt sind und die Investition in den Apparaten für die Ammoniakverarbeitung relativ hoch sind. Es sind daher besonders in Großbritannien Versuche zu einer Zusammenfassung der Gaswasserverarbeitung in wenigen Fabriken zu verzeichnen. Nach *C. J. Ramsberg*<sup>137</sup>) ist der rationellste Weg der Verarbeitung des Nebenproduktenammoniaks (für britische Verhältnisse) die Konversion in Ammonsulfat. Mit der Untersuchung der physikalischen chemischen Prinzipien der Ammoniakwiedergewinnung haben sich *E. Terres* und *W. Schmidt*<sup>138</sup>), mit der Reinigung von Gaswasser *T. L. Baily*<sup>139</sup>) befaßt.

An neueren Verfahren zur Nebenproduktenammoniakgewinnung, welchen Begriff wir hier in unserem Bericht weiter als gewöhnlich fassen wollen, sind nur wenige Vorschläge in der Berichtszeit gemacht worden. *Les Nouvelles Industries Chimiques*<sup>140</sup>) führen eine trockene Destillation von mit 50% ihres Gewichtes an Erdalkalibasen versetzter Schlempe bei Anwesenheit inerter Gase durch. Ein Verseifung von organischen Abfallprodukten aller Art mit Dampf in Gegenwart von Stickstoffbindungsprodukten schlägt *S. Coulier*<sup>141</sup>) vor. Um eine restlose Entfernung des Ammoniaks aus den Brennstoffdestillationsgasen zu erreichen, wäscht *E. Chur*<sup>142</sup>) die Gase fraktioniert mit Dampf aus und kondensiert<sup>143</sup>). Eine besondere Anordnung zum Abtreiben des Ammoniaks aus Teer durch Dampfeinleitungen beschreibt *S. A. des Usines Gustav Boël*<sup>144</sup>). Zu einer

<sup>133</sup>) D. R. P. 490 560 und 498 431. <sup>134</sup>) D. R. P. 528 896.

<sup>135</sup>) Brit. Pat. 353 390. <sup>136</sup>) Gas World 87, 629 [1927].

<sup>137</sup>) Ind. Engin. Chem. 20, 1139 [1928].

<sup>138</sup>) Gas- u. Wasserfach 70, 309—725 [1927].

<sup>139</sup>) Chim. et Ind. 1927, 719.

<sup>140</sup>) D. R. P. 489 843.

<sup>141</sup>) D. R. P. 492 228.

<sup>142</sup>) D. R. P. 457 230.

<sup>143</sup>) Vgl. auch Brit. Pat. 322 049 von *D. Tyrer* und *Imperial Chem. Ind.*

<sup>144</sup>) D. R. P. 494 109.

Verwertung der bei der Gaswäsche anfallenden Abfallnatrionalauge (Reinigung von flüssigen Kohlenwasserstoffen) gelangt *H. Schmidt*<sup>145</sup>) durch Zusatz derselben zu den in der Ammoniakwäsche verwendeten Waschwässern. *Pittsburg Plate Glass Co.* behandelt<sup>146</sup>) noch fixe Ammoniakverbindungen enthaltendes Gaswasser im Gegenstrom mit gepulvertem gebrannten Kalk, der noch Carbonat enthält. Zur Gewinnung des Ammoniaks aus Koksofengasen vgl. die Vorschläge von *J. Becker* (*Koppers Co.*)<sup>147</sup>) und der *Barrett Co.* und *St. P. Miller*<sup>148</sup>).

### Cyan.

Die Cyanverbindungen können gewonnen werden einmal durch direkte Synthese, und zwar im elektrischen Bogen oder aus den Elementen mit Alkalikoks als Bindemittel. Es lassen sich nach diesen Verfahren neben Cyanwasserstoff auch der größte Teil der Cyanide herstellen.

Eine weitere Quelle für die Gewinnung von Cyanverbindungen stellt die Verschmelzung der Kohle zu Leuchtgas dar, wenn nur die Zersetzungstemperatur hoch genug ist. Über die einzelnen Verwendungsgebiete der Blausäure und der Cyanverbindungen bleibt nicht viel zu sagen, da sie ganz allgemein bekannt sind. Lediglich auf den großen Verwendungsbereich der Cyanide für die Schädlingsbekämpfung, die in den letzten Jahren recht große Ausmaße angenommen hat, sei in diesem Zusammenhang verwiesen. Die Blausäuredurchgasungen zur Schädlingsbekämpfung werden mit Cyanwasserstoff oder solchen abspaltenden Präparaten durchgeführt, wobei ein Zusatz von Chlorpikrin sich als zweckmäßig erwiesen haben soll<sup>149</sup>).

Die elektrische Lichtbogensynthese hat in der Technik zur Herstellung von Cyan bzw. Cyaniden eine größere Rolle bisher nicht zu spielen vermocht.

Von Neuerungen sei hier lediglich auf ein Verfahren der *Carbide & Carbon Chemicals Corp.*<sup>150</sup>) hingewiesen. Mehr wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Gebiete sind im *Kaiser Wilhelm-Institut für Kohleforschung* in Mülheim a. d. Ruhr von *K. Peters* und *H. Küster* ange stellt worden<sup>151</sup>).

Dagegen werden vielfach andere „synthetische“ Wege zur Herstellung von Cyanidverbindungen eingeschlagen. Von den wichtigsten technischen Verfahren sei die neuere Entwicklung nachstehend gekennzeichnet.

Die *I. G. Farbenindustrie*, welche seit längerer Zeit die Umsetzung von Ammoniak und Kohlenoxyd als technische Reaktion durchführt, hat als besonders geeigneten Katalysator glasige Tonerde gefunden<sup>152</sup>).

*G. Bredig* und *E. Elöd* haben bei ihren sehr umfangreichen Untersuchungen über die Bildung von Cyanwasserstoff<sup>153</sup>) festgestellt, daß ein Zusatz von Wasserstoff bei der Umsetzung von Ammoniak mit Kohlenoxyd an Katalysatoren, wie Thoriumoxyd, Zirkinoxid und Ceroxyd oder deren Gemische, sich als zweckdienlich erwiesen hat<sup>154</sup>).

Zu den hierhergehörigen Verfahren kann auch eine Arbeitsweise der *I. G. Farbenindustrie*<sup>155</sup>) gezählt

<sup>145</sup>) D. R. P. 510 487.

<sup>146</sup>) Amer. Pat. 1 781 987.

<sup>147</sup>) Amer. Pat. 1 746 616.

<sup>148</sup>) Amer. Pat. 1 826 561.

<sup>149</sup>) *O. Hecht*, Naturwiss. 16, 17 [1928]. S. auch *Roeßler & Haßlacher Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 780 196/97 und D. R. P. 498 845 und 517 631.

<sup>150</sup>) Amer. Pat. 1 731 331.

<sup>151</sup>) Brennstoff-Chem. 12, 122 [1931]; 12, 329 [1931], und Naturwiss. 19, 402 [1931].

<sup>152</sup>) D. R. P. 449 730, 454 353, 460 134 und Brit. Pat. 300 369. Vgl. dagegen *A. R. Frank* und *N. Caro*, Schw. Pat. 136 642 und auch *I. G. Farbenindustrie*, Schw. Pat. 133 792, ebenso *Carpmael*, Brit. Pat. 316 647.

<sup>153</sup>) Ztschr. f. Elektrochem. 36, 991 [1930]; 37, 2 [1931].

<sup>154</sup>) D. R. P. 522 253.

<sup>155</sup>) D. R. P. 460 613. Vgl. auch *Franz*, Pat. 656 810.

werden, wonach Alkyformate mit Ammoniak umgesetzt werden.

Neuerdings hat die *I. G. Farbenindustrie* durch *Eisenhut, Frankenburger* und Mitarbeiter eine photochemische Synthese durchführen lassen, die insbesondere auch zur Blausäureherstellung geeignet ist<sup>158)</sup>.

Schon lange wird die Entwässerung von Formamid für die Blausäureherstellung in der Technik benutzt. Die *Imperial Chemical Industries* verwendet<sup>157)</sup> Aluminiumoxyd, Thoroxyd oder Ceroxyd als Dehydratationskatalysatoren, die durch Erhitzen auf 1000° zweckmäßig vorher aktiviert werden. *Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd.*<sup>158)</sup> bringt die oxydischen Katalysatoren auf einem Messingdrahtnetz an. Die *I. G. Farbenindustrie* hat die Oxyde der Erdalkalien oder des Magnesiums oder große Wasserbindekräft besitzende Halogenide, Carbonate oder Silicate, insbesondere natürliche und künstliche Zeolithe oder aktive Kohle für die Entwässerung von Formamid als zweckdienlich gefunden<sup>159)</sup>. Die Formamidzersetzung kann bei 400° in sehr kurzer Zeit stattfinden<sup>160)</sup> an den oben gekennzeichneten Katalysatoren oder aber an Metallkatalysatoren<sup>161)</sup> im Gemisch mit Ammoniak bei Temperaturen unter 400°<sup>162)</sup>, wobei man auch vom Ammoniumformiat mit oder ohne Zusatz von Ameisensäure ausgehen kann<sup>163)</sup>, und wobei die Anwesenheit von inerten Gasen zuweilen zweckmäßig ist<sup>164)</sup>.

Weiterhin ist durch die Arbeiten der *Gesellschaft für Kohletechnik*, des *Bergwerksverbandes*, von *Gluud* und Mitarbeitern die Ammoniumrhodanidoxydation als Herstellungsweise für Cyanwasserstoff neu aufgegriffen und durchgeführt worden. Über diese Arbeiten ist von den betreffenden Stellen ausführlich berichtet worden<sup>165)</sup>. Der technische Niederschlag dieser Arbeiten ist in einer Reihe von Patenten niedergelegt. Es kann die Oxydation mit feinzerstäubten, nichtflüchtigen Rhodanverbindungen vorgenommen werden<sup>166)</sup>, wobei Aluminium oder Aluminiumverbindungen<sup>167)</sup> als Katalysatoren dienen. Als Oxydationsmittel für Rhodanammoniumlaugen geben die Verfasser Salpetersäure<sup>168)</sup> an. Noch zweckmäßiger kann das Verfahren gestaltet werden durch vorherige Überführung des Rhodanammoniums in Rhodanwasserstoff<sup>169)</sup>. Die Zersetzung von Rhodanwasserstoff kann auch nach Angaben derselben Gesellschaft durch Glimmentladungen vorgenommen werden<sup>170)</sup>.

Neben diesen großen Gruppen von Verfahren sind noch einige abseitige Herstellungsverfahren zu nennen, obwohl damit kein irgendwie abfälliges Urteil über die Verfahren selbst gefällt werden soll. *California Cyanide Co.*<sup>171)</sup> lassen Dampf zur Zersetzung auf Alkalicyanide einwirken. Ebenfalls eine Zersetzung von Alkalicyaniden nimmt *F. H. Edde*<sup>172)</sup> vor, wobei die erforderliche Hitze durch Verdünnen der verwendeten Mineralsäuren entsteht. Als schwache Säure wird von der *I. G. Farbenindustrie*<sup>173)</sup> die Kohlensäure benutzt, die

<sup>158)</sup> D. R. P. 457 563, 458 756, 485 951, 513 461.

<sup>159)</sup> D. R. P. 498 733, Brit. Pat. 305 816, Franz. Pat. 668 995.

<sup>160)</sup> Brit. Pat. 292 749.

<sup>161)</sup> D. R. P. 475 556, Brit. Pat. 279 530 und Amer. Pat. 1 712 297. <sup>162)</sup> D. R. P. 476 662 und Brit. Pat. 269 166.

<sup>163)</sup> D. R. P. 477 437.

<sup>164)</sup> D. R. P. 485 989, Franz. Pat. 33 225/606 843.

<sup>165)</sup> D. R. P. 510 407.

<sup>166)</sup> D. R. P. 511 517.

<sup>167)</sup> Ber. d. Ges. f. Kohletechnik 3, 395/420 [1931].

<sup>168)</sup> D. R. P. 488 271.

<sup>169)</sup> D. R. P. 489 182.

<sup>170)</sup> D. R. P. 509 935 und D. R. P. 528 968.

<sup>171)</sup> D. R. P. 530 821.

<sup>172)</sup> D. R. P. 526 716.

<sup>173)</sup> D. R. P. 497 096, Amer. Pat. 1 761 433, Franz. Pat. 662 569, Brit. Pat. 299 019.

<sup>174)</sup> D. R. P. 526 767, Franz. Pat. 685 633. Vgl. auch Brit. Pat. 305 860.

in Form von überschüssigem Natriumcarbonat als Zusatz zum Alkalicyanid zur Anwendung gelangt. Calciumcyanid, welches unter dem Einfluß der Atmosphärierilien in Calciumhydroxyd bzw. -carbonat und Cyanwasserstoffsaure zerfällt, kann durch Zusatz von Ammoniumcyanid rascher zersetzt gemacht werden<sup>174)</sup>. Weiterhin können auch Cyanate durch Reaktion mit Kohlenoxyd bei 700° Cyanide liefern<sup>175)</sup>.

Ein technisches Problem, für dessen Lösung die verschiedenartigsten Vorschläge bereits gemacht worden sind, ist das Haltbarmachen von Blausäure bzw. Blausäurelösungen. Die *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt*<sup>176)</sup> vermischt die Blausäure mit saugfähigen, insbesondere körnigen Stoffen, mit Ausnahme von Kohle, nachdem die Stoffe vorher von schädlichen Begleitstoffen befreit wurden.

Gemäß einem anderen Verfahren derselben Gesellschaft kann die Blausäure auch dadurch haltbar gemacht werden, daß unter Ausschluß von Reizstoffen als Stabilisatoren solche organischen Halogenverbindungen benutzt werden, welche unter den gegebenen Bedingungen Säurereste abspalten<sup>177)</sup>. Das Aufbewahren und der Transport von Blausäure in Blechbüchsen geschieht nach *Heerdt-Lingner*<sup>178)</sup> unter Ausschluß von Sauerstoff und oxydierenden Gasen.

Alkalicyanide werden nach den alten bekannten Verfahren der Cyanisierung von kohlehaltigen Stoffen mit stickstoffhaltigen Gasen nach wie vor im größten Maßstabe hergestellt, wobei sich die neuen Vorschläge auf einen Reaktionsofen für die Reduktionsarbeit bei hohen Temperaturen beziehen<sup>179)</sup>, auf die Herstellung eines reaktionsfähigen Alkalikokses durch Verschmelzung von Alkaliphenolaten<sup>180)</sup> aus fossilen oder rezenten Pflanzenmaterialien<sup>181)</sup>, von Briketts aus Kohle und Alkali oder Erdalkali, die im Gegenstrom zu einem Stickstoffstrom durch ein hoherhitztes Rohr aus Chromnickel oder dgl. geleitet werden<sup>182)</sup>. Als Cyanisierungs-gase wendet *S. Coulier*<sup>183)</sup> die stickstoffhaltigen Gase der trockenen Destillation an.

Für die Absorption von Cyanwasserstoff in Mischungen von Kalk und Alkalisulfat sind zweckmäßig niedrige Temperaturen nach den Ergebnissen der *Gold- und Silber-Scheideanstalt*<sup>184)</sup> einzuhalten, wobei man mit einem Überschuß von Cyanwasserstoff bis zur Bildung von Calciumcyanid forschreiten kann<sup>185)</sup>.

Die bei der Zersetzung mit Kohlendioxyd frei werdende Cyanwasserstoffsäure absorbiert die *I. G. Farbenindustrie* in Atzalkalilauge<sup>186)</sup>. Auch die weiter oben behandelte Zersetzung von Formamid zur Bildung von Cyanwasserstoff kann gleich zur Herstellung von Alkali-

<sup>174)</sup> Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 533 937.

<sup>175)</sup> I. G. Farbenindustrie, Brit. Pat. 307 778.

<sup>176)</sup> D. R. P. 490 355. Vgl. auch D. R. P. 447 913, Bräuer-d'Ans, Handb. Bd. III, 693.

<sup>177)</sup> D. R. P. 517 918, Amer. Pat. 1 792 103. Vgl. auch das Franz. Pat. 672 205 von *A. N. Galardi*, der schweflige, Essig-, Ameisen- oder Oxalsäure als Stabilisierungsmittel zusetzt. Vgl. auch Can. Pat. 276 019, 276 027, Brit. Pat. 254 747, Franz. Pat. 615 479, Amer. Pat. 1 780 198.

<sup>178)</sup> D. R. P. 529 877, Franz. Pat. 681 887.

<sup>179)</sup> D. R. P. 463 718, N. V. Stickstoffbindingsindustrie „Nederland“; Amer. Pat. 1 697 529, 1 699 362, H. B. Kipper.

<sup>180)</sup> D. R. P. 468 728, Gas-Industrie A.-G., Schw. Pat. 126 193, Amer. Pat. 1 727 261.

<sup>181)</sup> D. R. P. 498 734, Franz. Pat. 629 801 der N. V. Nederlandse Mijnbouw.

<sup>182)</sup> O. Stalhane, Brit. Pat. 318 547.

<sup>183)</sup> D. R. P. 504 535.

<sup>184)</sup> D. R. P. 484 456.

<sup>185)</sup> D. R. P. 488 758. Über die Zersetzung von Cyaniden mit Säuren vgl. auch Amer. Pat. 1 702 761.

cyanid benutzt werden durch Anwesenheit von Ätzalkalien und inerten Gasen<sup>187)</sup>. Schließlich mag verwiesen sein auf die in obigem Zusammenhange behandelte Herstellung von Cyanwasserstoff durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Ammoniak nach den Vorschlägen der I. G. Farbenindustrie, wobei zur Bildung von Alkalicyaniden auch hier Alkalihydroxyde anwesend sein können, und wobei die Temperaturen zweckmäßig zwischen 400 und 800° eingestellt sind<sup>188)</sup>.

Um ein Cyanid hoher Reinheit zu erhalten, kann man mit Vorteil Blausäure nach einem Vorschlage der *Dessauer Zuckerraffinerie*<sup>189)</sup> auf Formate einwirken lassen.

Die Umsetzung von Calciumcyanamid mit Natriumbicarbonat kann nach Vorschlägen der *Stickstoffwerke G. m. b. H.* bei 500 bis 700° unter Behandlung mit Wasserstoff<sup>190)</sup> oder Kohlenoxyd<sup>191)</sup> stattfinden, wobei *Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse* eine Erhitzung mit Calciumcarbid auf 450 bis 550° vornimmt<sup>192)</sup>, unter Ausschluß jeglicher Spur von Feuchtigkeit bereits bei den Ausgangsmaterialien.

Neben den Alkalicyaniden haben insbesondere noch die Erdalkalicyanide und weiterhin die Alkalieisen-cyanide besonderes technisches Interesse.

Erdalkalicyanide können nach Angaben der *California Cyanide Co.* durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumcarbid erhalten werden<sup>193)</sup>, wobei die Gegenwart von Ammoniumbromid, Calciumbromid, Zinkchlorid oder -bromid, Rhodanammonium, Ammoniumjodid oder Benzoesäure von Vorteil ist<sup>194)</sup>. In

<sup>187)</sup> D. R. P. 489 844 der *I. G. Farbenindustrie*.

<sup>188)</sup> D. R. P. 512 700, Schw. Pat. 136 819, Franz. Pat. 644 778.

Vgl. auch Brit. Pat. 301 565 u. Ztschr. angew. Chem. 43, 551 [1930].

<sup>189)</sup> D. R. P. 479 845.

<sup>190)</sup> D. R. P. 478 946.

<sup>191)</sup> D. R. P. 480 905.

<sup>192)</sup> D. R. P. 482 678.

<sup>193)</sup> D. R. P. 465 497, Brit. Pat. 261 722.

<sup>194)</sup> Amer. Pat. 1 642 694.

der Schädlingsbekämpfung hat man naturgemäß ein Interesse daran, daß die Produkte bei Zusammenbringen mit Feuchtigkeit leicht Blausäure abspalten, möglichst ohne jegliche Zusätze. Ein zweckentsprechendes Produkt beschreibt *California Cyanide Co.*<sup>195)</sup>, die ein Cyanwasserstoff abspaltendes Produkt in flüssigem Ammoniak durch Zusammenbringen eines Calciumsalzes mit cyanwasserstoffsäurem Salz oder Cyanwasserstoffsäure herstellt<sup>196)</sup>. Zur Herstellung von Calciumsalzen der Cyanwasserstoffsäure läßt die *I. G. Farbenindustrie* Cyanwasserstoff und Ammoniak oder Amine auf Calciumsalze einwirken<sup>197)</sup>. Zur Erzeugung der entsprechenden Magnesiumsalze finden die gleichen Umsetzungen mit Magnesiumsalzen statt<sup>198)</sup>. Über Calciumcyaniddiammoniakat arbeitet die *I. G. Farbenindustrie*<sup>199)</sup>, und zwar führt sie eine Trocknung durch Waschen mit organischen, wasseraufnehmenden Flüssigkeiten durch, und zerlegt das Ammoniakat daraufhin in Calciumcyanid und Ammoniak. *Union Chimique Française* glüht zur Erzeugung von Bariumcyanid ein Gemenge von Bariumcarbonat und Kohle in Gegenwart von Stickstoff bei 1100 bis 1400°<sup>200)</sup>.

Für die Herstellung von Ferricyanverbindungen durch Oxydation von Ferrocyanverbindungen<sup>201)</sup> siehe die geschützten Verfahren von *J. Schröter*<sup>202)</sup> sowie jenes der *Stickstoffwerke*<sup>203)</sup>.

[A. 96.]

<sup>195)</sup> D. R. P. 490 710. Vgl. auch Brit. Pat. 320 733.

<sup>196)</sup> Vgl. auch dazu *K. F. Couper*, Amer. Pat. 1 754 148.

<sup>197)</sup> D. R. P. 505 208 und Schw. Pat. 135 738, 142 733 und 143 206. Vgl. auch Franz. Pat. 665 037.

<sup>198)</sup> D. R. P. 525 185 und Schw. Pat. 141 748.

<sup>199)</sup> D. R. P. 532 177. Vgl. auch D. R. P. 505 208 und 538 449, Schw. Pat. 135 738, 139 066 und Brit. Pat. 300 349.

<sup>200)</sup> Franz. Pat. 686 686.

<sup>201)</sup> Siehe die Unters. von *Paweck* und *Hirsch*, Ztschr. Elektrochem. 34, 684 [1928].

<sup>202)</sup> D. R. P. 502 883 und 504 501, Brit. Pat. 314 956. Vgl. auch Amer. Pat. 1 732 117. <sup>203)</sup> D. R. P. 534 365.

## Über eine Methode zur Herstellung von Kolloiden und zur Hydrierung mit atomarem Wasserstoff.

Von Dr. St. v. BOGDANDY, Prof. Dr. M. POLANYI und Dr. G. VESZI, (Eingeg. 1. November 1932.) Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Es ist bereits vor einigen Jahren in der Patentliteratur<sup>\*</sup>) eine Einrichtung bekanntgegeben worden, die es ermöglicht, Flüssigkeiten mit atomaren Gasen oder Dämpfen in einer solchen Weise zusammenzubringen, daß neuartige Wirkungen eintreten. In den nachfolgenden Aufzeichnungen sind eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, die unter Benutzung derartiger Apparaturen gemacht worden sind und einen vorläufigen Versuch darstellen, die hierdurch gegebenen Möglichkeiten abzutasten. Da die Arbeit auf diesem Gebiet aus äußeren Gründen seit einiger Zeit eingestellt worden ist und vielleicht nicht bald wieder aufgenommen werden kann, erscheint es zweckmäßig, das bisher Gewonnene zu veröffentlichen, um eventuell für weitere Untersuchungen von anderer Seite Anhaltspunkte zu bieten.

Wir haben mit den in Rede stehenden Einrichtungen verschiedene Arbeitsgebiete behandelt, insbesondere die Herstellung kolloidaler Metallösungen und die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf organische Flüssigkeiten. Die Apparaturen, die zu diesen beiden Gruppen von Versuchen benutzt wurden, weisen natürlich, entsprechend der Verschiedenheit der Verwendungszwecke, konstruk-

tive Abwandlungen auf, sie basieren jedoch grundsätzlich auf demselben Prinzip. Wir werden diese Apparatur, entsprechend einem in unserem Institut eingebürgerten Sprachgebrauch, als „Molekül-Vermenger“ (M.V.) bezeichnen, welcher Ausdruck lediglich als eine lässige, abgekürzte Redeweise verstanden werden soll.

### Prinzip des „Molekül-Vermengers“.

Das Prinzip des M.V. besteht darin, daß ein Strahl eines atomaren Gases oder Dampfes auf eine Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird, die sich ständig so rasch erneuert und fortbewegt, daß jeder Teil der Oberfläche höchstens mit einer unimolekularen Schicht beschlagen werden kann, so daß also jedes Element des Dampfstrahls auf eine frische, unbedeckte Flüssigkeitsoberfläche auftreift. Hierdurch wird die Möglichkeit geboten, Gase oder Dämpfe in besonders feiner Verteilung zu einer besonders innigen Vermengung mit Flüssigkeiten zu bringen.

Dieses Prinzip wird konstruktiv in folgender Art verwirklicht (s. Abb. 1). In einem doppelwandigen Gefäß, welches durch einen Deckel luftdicht abgeschlossen wird und evakuiert werden kann, rotiert eine becherförmige Trommel, deren Boden an der Unterseite eine kleine Zentrifugalpumpe trägt. Diese saugt die zu beaufschlagende Flüssigkeit aus dem unteren Teil des Gefäßes an und drückt sie in die Trommel hinein, in welcher sie infolge der Zentrifugalkraft an den Wänden hochsteigt und oben in seitlicher Richtung herausgeschleudert wird,

<sup>\*</sup> D. R. P. 528 041.