Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie ihre Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet.

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Neunter Band

Salpeter — Tinonfarbstoffe

Mit 345 Textfiguren

1932

Zusammenfassende Übersicht

der im neunten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Salpetersäure ✦ Dr. *C. Beck*, Ludwigshafen.
Salzsäure ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Santonin - Saponine ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Sauerstoff ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Hausen*, München, und Dr. *F. Pollitzer* Großhesselohe bei München.
Säureheber - Säureverteiler ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Schädlingsbekämpfung ✦ Reg.-Rat Dr. *W. Trappmann*, Berlin.
Schieferöl ✦ Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. *E. Graefe*, Dresden.
Schiffsbodenfarben ✦ Dr. *F. Fritz*, Berlin.
Schleifmittel ✦ Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin.
Schmiermittel ✦ Dr. *F. Böttger*, Berlin.
Schuhcreme und Schuhwichse ✦ Dr. *C. Lüdecke*, Mailand.
Schutzmasken ✦ Dr. *H. Pick*, Karlsbad.
Schwefel - Schwefelchloride ✦ Dr. *E. Thieler*, Homburg v. d. H.
Schwefeldioxyd ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Salze der schwefligen Säure ✦ Dr. *A. Wirsing*, Chemnitz.
Schwefelfarbstoffe ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.
Schwefelkohlenstoff ✦ Dr. *Hubert Schulz*, Potsdam.
Schwefelsäure ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Kontaktverfahren, Geschichtliches und Theorie ✦ Prof. Dr. *H. Ditz*, Prag.
Schwefelsäureanhydrid ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Schwefelwasserstoff ✦ Dr. *E. Thieler*, Homburg v. d. H.
Seide ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Seife ✦ Dr. *Justus Wolff*, Kobe (Japan).
Selen ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Senf ✦ Dr. *H. Wüstenfeld*, Berlin.
Serumherstellung ✦ Dr. *E. Strauß*, Frankfurt a. M.
Sikkative ✦ Direktor Dr. *F. Zimmer*, Berlin.
Silber ✦ Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann*, Clausthal im Harz.
Silberverbindungen ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Silicium - Siliciumcarbid - Siliciumlegierungen ✦ Prof. Dr. *H. Danneel*, Göttingen.
Siliciumverbindungen ✦ Dr.-Ing. *Kuno Wolf*, Berlin.
Solanaceenalkaloide ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Speisefette und Speiseöle ✦ Dr. *A. Eisenstein*, Wien.
Stärke ✦ Prof. Dr. *H. Pringsheim*, Berlin.
Technische Darstellung ✦ Dr. *Ottomar Wolff*, Berlin.
Stärkezucker ✦ Dr. *Ottomar Wolff*, Berlin.
Staubexplosion ✦ Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
Stearinsäure ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Steinholz ✦ Prof. Dr. *R. Grün*, Düsseldorf.
Steinkohle ✦ Dr. *R. Heinze*, Halle a. d. S.
Steinkohlenteer ✦ Prof. Dr. *H. Mallison*, Berlin.
Sterine ✦ Dr. *B. Rewald*, Hamburg.
Stickstoff ✦ Dr. *F. Pollitzer*, Großhesselohe bei München.
Vorkommen, Stickstoffbindung auf chemischem (nichtbiologischem) Wege, Stickstoffbindung durch Bakterien ✦ Dr. *R. Lucas*, Ludwigshafen a. Rh.
Wirtschaftliches, Kapazität der synthetischen Anlagen u. s. w. ✦ Dr. *H. Rötger*, Berlin.

Stickstoffoxyde • Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Stroh und Strohzellstoff • Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Eberswalde.
Strontium • Geh. Reg.-Rat Dr. *F. Regelsberger*, Nürnberg.
Strontiumverbindungen • Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Strophanthin - Strychnosalkaloide • Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Sublimation • Ing. *P. Hadamovsky*, Berlin.
Sulfurierung • Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Supercel Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
Suppenwürzen • Dr. *W. Schellens*, Berlin.
Tabak • Direktor Dr. *R. Kißling*, Bremen.
Tannin Dr. *A. Wirsing*, Chemnitz.
Tantal • Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Teere • Techn. Chem. *E. J. Fischer*, Berlin.
Tellur • Dr. *M. Speter*, Berlin.
Temperaturmessungen • Dr. *E. Lax* und Prof. Dr. *M. Pirani*, Berlin.
Tetrachlorkohlenstoff • Dr. *J. Voigt*, Bitterfeld
Textil- und Textilseifen • Prof. Dr. *E. Kistenpart*, Chemnitz.
Thallium • Dr. *M. Speter*, Berlin.
Thiazine • Dr. *A. Krebser*, Basel.
Thionsäuren • Dr. *M. Speter*, Berlin.
Thorium • Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin.
Verarbeitung von Monazitsand auf Thoriumnitrat • Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Prof. Th.-Ing. *B. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

S

(Fortsetzung)

Salpeter ist die Bezeichnung für Kaliumnitrat (s. Bd. VI, 368).

Salpetersäure, HNO_3, *Mol.-Gew.* 63,02, früher vielfach als **Scheidewasser** bezeichnet, weil sie zur Scheidung des Goldes von Silber und den unedlen Metallen dient, auch Aqua fortis genannt oder Spiritus nitri acidus, acidum nitri, auch Spiritus nitri fumans Glauberi, ist eine im reinen Zustande farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, vom *spez. Gew.* 1,52 bei 15°, *Schmelzp.* −47° (BERTHELOT) und *Kp* 86°. Sie zersetzt sich jedoch bereits bei gewöhnlicher Temperatur am Licht, indem sie Sauerstoff abspaltet, die hierbei sich bildende Untersalpetersäure löst und hierbei gelb oder selbst braun wird: $4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$. Bei der Siedetemperatur tritt in der Dampfphase eine Zersetzung von mehr als 5% ein. Leitet man den Dampf der Salpetersäure über rotglühenden Bimsstein, so findet völliger Zerfall in Stickstoff, Sauerstoff und Wasser statt: $4\,HNO_3 = 2N_2 + 2\,H_2O + 5\,O_2$. Die *konz.* Salpetersäure raucht an der Luft, indem ihre Dämpfe Feuchtigkeit aufnehmen. Durch Verdünnung mit Wasser ändert sich der Siedepunkt, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Spez. Gew.	% HNO_3	*Kp*	*Spez. Gew.*	% HNO_3	*Kp*	*Spez. Gew.*	% HNO_3	*Kp*
1,15	25	104°	1,35	55,8	117°	1,48	86	115°
1,20	32	108°	1,40	65,3	119°	1,50	94	99°
1,30	47,5	113°	1,42	69,8	123°	1,52	99,7	86°

Der höchste Siedepunkt ist 126°. Dieser Siedepunkt stellt sich stets ein, wenn eine verdünnte Säure destilliert wird, indem zuerst Wasser übergeht. KÜSTER und MÜNCH (*Ztschr. anorgan. Chem.* 43, 350 [1905]) haben durch fraktionierte Kühlung Salpetersäuremonohydrat darzustellen gesucht, jedoch gefunden, daß dieses nur unterhalb −41° im krystallisierten Zustande besteht, während bei höherer Temperatur Anhydrid aus der Säure abdampft und Wasser zurückgehalten wird. Von LUNGE und REY ist eine Tabelle für chemisch reine Salpetersäure bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ($N = 14{,}01$), ausgearbeitet worden (s. S. 2).

Zwischen 13° und 17° ist eine Korrektur nach folgender Tabelle anzubringen:

Vol.-Gew.	Korrektur für ±1°	*Vol.-Gew.*	Korrektur für ±1°	*Vol.-Gew.*	Korrektur für ±1°
1,000 – 1,020	0,0001	1,162 – 1,200	0,0007	1,366 – 1,400	0,0013
1,021 – 1,040	0,0002	1,201 – 1,245	0,0008	1,401 – 1,435	0,0014
1,041 – 1,070	0,0003	1,246 – 1,280	0,0009	1,436 – 1,490	0,0015
1,071 – 1,100	0,0004	1,281 – 1,310	0,0010	1,491 – 1,500	0,0016
1,101 – 1,130	0,0005	1,311 – 1,350	0,0011	1,501 – 1,520	0,0017
1,131 – 1,161	0,0006	1,351 – 1,365	0,0012		

Enthält die Salpetersäure **Untersalpetersäure**, so ist zuerst nach der Tabelle, S. 2, das Gewicht bei 15° festzustellen, sodann nach folgender Tabelle (nach LUNGE und MARCHLEWSKI, *Ztschr. angew. Chem.* **1892**, 10) die Änderung abzuziehen.

Bei Säuren von 1,4960 *Vol.-Gew.* $\frac{15}{4}$°Grad muß man die folgenden Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen HNO_3 entsprechende Volumgewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_2O_4 vorhanden sind:

% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*
0,25	0,00050	2,50	0,01425	4,75	0,03050	7,00	0,04650	9,25	0,06160	11,50	0,07600
0,50	0,00075	2,75	0,01625	5,00	0,03225	7,25	0,04720	9,50	0,06325	11,75	0,07750
0,75	0,00150	3,00	0,01800	5,25	0,03365	7,50	0,05000	9,75	0,06500	12,00	0,07850
1,00	0,00300	3,25	0,01985	5,50	0,03600	7,75	0,05165	10,00	0,06600	12,25	0,08050
1,25	0,00475	3,50	0,02165	5,75	0,03775	8,00	0,05325	10,25	0,06815	12,50	0,08200
1,50	0,00675	3,75	0,02350	6,00	0,03950	8,25	0,05500	10,50	0,06975	12,75	0,08350
1,75	0,00775	4,00	0,02525	6,25	0,04175	8,50	0,05660	10,75	0,07135		
2,00	0,01050	4,25	0,02690	6,50	0,04300	8,75	0,05825	11,00	0,07300		
2,25	0,01250	4,50	0,02875	6,75	0,04475	9,00	0,06000	11,25	0,07450		

Tabelle der *spez. Gew.* von Salpetersäure bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°), nach LUNGE und REY, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ($N = 14{,}01$).

NB. Diese Tabelle gilt nur für chemisch reine, auch von Untersalpetersäure freie Salpetersäure.

Vol.-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grad *Bé*	Grade des Densimeters	100 *Gew.-Tl.* enthalten		1 *l* enthält *kg*		*Vol.-Gew.* bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grad *Bé*	Grade des Densimeters	100 *Gew.-Tl.* enthalten		1 *l* enthält *kg*	
			N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3				N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3
1,000	0	0	0,08	0,10	0,001	0,001	1,310	34,2	31	42,04	49,05	0,551	0,643
1,005	0,7	0,5	0,85	1,00	0,008	0,010	1,315	34,6	31,5	42,74	49,88	0,562	0,656
1,010	1,4	1	1,62	1,90	0,016	0,019	1,320	35,0	32	43,45	50,69	0,574	0,669
1,015	2,1	1,5	2,39	2,80	0,024	0,028	1,325	35,4	32,5	44,15	51,51	0,585	0,683
1,020	2,7	2	3,17	3,70	0,033	0,038	1,330	35,8	33	44,86	52,34	0,597	0,696
1,025	3,4	2,5	3,94	4,60	0,040	0,047	1,3325	36,0	33,25	45,23	52,77	0,603	0,703
1,030	4,1	3	4,71	5,50	0,049	0,057	1,335	36,2	33,5	45,59	53,19	0,609	0,710
1,035	4,7	3,5	5,47	6,38	0,057	0,066	1,340	36,6	34	46,32	54,04	0,621	0,725
1,040	5,4	4	6,22	7,26	0,064	0,075	1,345	37,0	34,5	47,05	54,90	0,633	0,738
1,045	6,0	4,5	6,97	8,13	0,073	0,085	1,350	37,4	35	47,79	55,76	0,645	0,753
1,050	6,7	5	7,71	8,99	0,081	0,094	1,355	37,8	35,5	48,54	56,63	0,658	0,767
1,055	7,4	5,5	8,43	9,84	0,089	0,104	1,360	38,2	36	49,32	57,54	0,671	0,783
1,060	8,0	6	9,14	10,67	0,097	0,113	1,365	38,6	36,5	50,10	58,45	0,684	0,798
1,065	8,7	6,5	9,86	11,50	0,105	0,122	1,370	39,0	37	50,88	59,36	0,697	0,813
1,070	9,4	7	10,56	12,32	0,113	0,132	1,375	39,4	37,5	51,66	60,27	0,710	0,829
1,075	10,0	7,5	11,26	13,14	0,121	0,141	1,380	39,8	38	52,49	61,24	0,724	0,845
1,080	10,6	8	11,95	13,94	0,129	0,151	1,3833	40,0	–	53,05	61,89	0,734	0,856
1,085	11,2	8,5	12,63	14,73	0,137	0,160	1,385	40,1	38,5	53,32	62,21	0,738	0,862
1,090	11,9	9	13,30	15,52	0,145	0,169	1,390	40,5	39	54,17	63,20	0,753	0,878
1,095	12,4	9,5	13,98	16,31	0,153	0,179	1,395	40,8	39,5	55,04	64,22	0,768	0,896
1,100	13,0	10	14,66	17,10	0,161	0,188	1,400	41,2	40	55,94	65,27	0,783	0,914
1,105	13,6	10,5	15,33	17,88	0,169	0,198	1,405	41,6	40,5	56,89	66,37	0,799	0,932
1,110	14,2	11	15,99	18,66	0,177	0,207	1,410	42,0	41	57,83	67,47	0,815	0,951
1,115	14,9	11,5	16,66	19,44	0,186	0,217	1,415	42,3	41,5	58,80	68,60	0,832	0,971
1,120	15,4	12	17,33	20,22	0,194	0,226	1,420	42,7	42	59,80	69,77	0,849	0,991
1,125	16,0	12,5	17,99	20,99	0,202	0,236	1,425	43,1	42,5	60,81	70,95	0,867	1,011
1,130	16,5	13	18,65	21,76	0,211	0,246	1,430	43,4	43	61,83	72,14	0,884	1,032
1,135	17,1	13,5	19,31	22,53	0,219	0,256	1,435	43,8	43,5	62,86	73,35	0,902	1,053
1,140	17,7	14	19,97	23,30	0,228	0,266	1,440	44,1	44	63,97	74,64	0,921	1,075
1,145	18,3	14,5	20,63	24,07	0,236	0,276	1,445	44,4	44,5	65,09	75,94	0,941	1,097
1,150	18,8	15	21,28	24,83	0,245	0,286	1,450	44,8	45	66,20	77,24	0,960	1,120
1,155	19,3	15,5	21,93	25,59	0,253	0,296	1,455	45,1	45,5	67,33	78,56	0,980	1,143
1,160	19,8	16	22,59	26,35	0,262	0,306	1,460	45,4	46	68,51	79,94	1,000	1,167
1,165	20,3	16,5	23,24	27,11	0,271	0,316	1,465	45,8	46,5	69,74	81,38	1,022	1,192
1,170	20,9	17	23,89	27,87	0,280	0,326	1,470	46,1	47	71,01	82,86	1,044	1,218
1,175	21,4	17,5	24,53	28,62	0,288	0,336	1,475	46,4	47,5	72,34	84,41	1,067	1,245
1,180	22,0	18	25,17	29,37	0,297	0,347	1,480	46,8	48	73,71	86,01	1,091	1,273
1,185	22,5	18,5	25,82	30,12	0,306	0,357	1,485	47,1	48,5	75,13	87,66	1,116	1,302
1,190	23,0	19	26,46	30,87	0,315	0,367	1,490	47,4	49	76,75	89,56	1,144	1,334
1,195	23,5	19,5	27,08	31,60	0,324	0,378	1,495	47,8	49,5	78,47	91,56	1,173	1,369
1,200	24,0	20	27,72	32,34	0,333	0,388	1,500	48,1	50	80,59	94,04	1,209	1,410
1,205	24,5	20,5	28,34	33,07	0,341	0,398	1,501	–	–	81,03	94,55	1,216	1,419
1,210	25,0	21	28,97	33,80	0,351	0,409	1,502	–	–	81,46	95,03	1,224	1,427
1,215	25,5	21,5	29,59	34,53	0,360	0,420	1,503	–	–	81,85	95,50	1,230	1,435
1,220	26,0	22	30,22	35,26	0,369	0,430	1,504	–	–	82,24	95,95	1,237	1,443
1,225	26,4	22,5	30,86	36,01	0,378	0,441	1,505	48,4	50,5	82,57	96,34	1,243	1,450
1,230	26,9	23	31,51	36,76	0,388	0,452	1,506	–	–	82,88	96,71	1,248	1,456
1,235	27,4	23,5	32,15	37,51	0,397	0,463	1,507	–	–	83,20	97,08	1,254	1,463
1,240	27,9	24	32,80	38,27	0,407	0,475	1,508	48,5	–	83,52	97,45	1,259	1,470
1,245	28,4	24,5	33,45	39,03	0,416	0,486	1,509	–	–	83,81	97,79	1,265	1,476
1,250	28,8	25	34,11	39,80	0,426	0,498	1,510	48,7	51	84,03	98,05	1,269	1,481
1,255	29,3	25,5	34,76	40,56	0,436	0,509	1,511	–	–	84,22	98,27	1,273	1,485
1,260	29,7	26	35,42	41,32	0,446	0,521	1,512	–	–	84,40	98,48	1,276	1,489
1,265	30,2	26,5	36,07	42,08	0,456	0,532	1,513	–	–	84,57	98,68	1,280	1,493
1,270	30,6	27	36,73	42,85	0,466	0,544	1,514	–	–	84,72	98,85	1,283	1,497
1,275	31,1	27,5	37,39	43,62	0,477	0,556	1,515	49,0	51,5	84,86	99,02	1,286	1,500
1,280	31,5	28	38,05	44,39	0,487	0,568	1,516	–	–	84,98	99,16	1,288	1,503
1,285	32,0	28,5	38,71	45,16	0,497	0,580	1,517	–	–	85,09	99,29	1,291	1,506
1,290	32,4	29	39,37	45,93	0,508	0,592	1,518	–	–	85,20	99,41	1,293	1,509
1,295	32,8	29,5	40,03	46,70	0,518	0,605	1,519	–	–	85,29	99,52	1,296	1,513
1,300	33,3	30	40,69	47,47	0,529	0,617	1,520	49,4	52	85,38	99,62	1,298	1,514
1,305	33,7	30,5	41,35	48,24	0,540	0,630							

Eine Salpetersäure mit 2,93% Untersalpetersäure- und 89,56% wirklichem Salpetersäuregehalt würde ohne diese Umrechnung 97,21% angeben. Hierbei ist der gesamte Gehalt an Untersalpetersäure (N_2O_4), die z. B. für Nitrierzwecke schädlich bzw. unwirksam ist, außer acht gelassen. Ist jedoch z. B. die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen, so müßte die Mitte zwischen obigen Zahlen gerechnet werden. Starke Salpetersäure mit wesentlichem Untersalpetersäuregehalt nennt man rote rauchende Salpetersäure, worauf später zurückgekommen wird.

Sehr starke Salpetersäure leitet den elektrischen Strom gut und entwickelt an der Anode Sauerstoff, während sie sich in der Nähe der Kathode erst gelb, dann rot färbt und schließlich Stickoxyd entbindet. Verdünnte Salpetersäure liefert am negativen Pol Wasserstoff, u. zw. umso reichlicher, je stärker der Strom und je verdünnter die Säure ist. Unter geeigneten Bedingungen kann man durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure Hydroxylamin in einer Ausbeute von 80% der Theorie gewinnen. *Konz.* Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel. Fein verteilten Schwefel oxydiert sie zu Schwefelsäure, Selen zu Selendioxyd, Jod zu Jodsäure, Phosphor in 2 Phasen erst zu phosphoriger Säure, dann zu Phosphorsäure, Bor zu Borsäure, Arsentrioxyd zu Arsensäure, Ferrosulfat zu Ferrisulfat u. s. w. Glimmende Kohle und Terpentinöl werden von Salpetersäure zur Entflammung gebracht. Auch Graphit wird oxydiert. Wasserstoff verbrennt im Dampf der Salpetersäure mit heller Flamme. In Gegenwart von Platinmohr wird *konz.* Salpetersäure durch Wasserstoff rasch zu salpetriger Säure reduziert, verdünnte Säure auch zu Ammoniak. Von Schwefelwasserstoff wird reine, von Stickstofftetroxyd freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, während bei Anwesenheit von Stickstofftetroxyd Umsetzung zu Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak, Schwefelsäure und Schwefel eintritt.

Die meisten Metalle werden von Salpetersäure energisch oxydiert und weiterhin in Nitrate verwandelt. Nur Gold, Platin, Rhodium und Iridium widerstehen der Säure. Auch Aluminium wird von kalter *konz.* Salpetersäure nicht nennenswert gelöst. (Weiteres über das Verhalten von Aluminium zu Salpetersäure s. Bericht der ALUMINIUM-BERATUNGSSTELLE, Berlin W 8, März 1926, Bd. Nr. 861—26, Nachtrag 4.) Eisen und Chrom werden von ihr passiviert, d. h. — wohl durch Bildung einer Sauerstoffschicht, die an der Oberfläche des Metalls adsorbiert wird — gegen den Angriff der Säure gefeit. Von verdünnter Salpetersäure wird Eisen aber glatt gelöst. Quecksilber liefert mit verdünnter Säure Mercuronitrat, mit *konz.* Mercurinitrat; in ähnlicher Weise gibt Zinn Stanno- und Stanninitrat. Kupfer löst sich zu Nitrat, wird aber nicht gelöst, wenn man (durch Zusatz von etwas Harnstoff und Einleiten von Kohlendioxyd) die Bildung von salpetriger Säure verhindert. Es sei bemerkt, daß unreine Metalle und Legierungen sich vielfach anders als reine Metalle gegen die Säure verhalten. Besonders beachtenswert ist das Verhalten bestimmter Chromstähle und Chromnickelstähle (V 2 A-Legierungen von KRUPP) und Eisen-Silicium-Legierungen, die von Salpetersäure so wenig angegriffen werden (s. Bd. **IV**, 181), daß sie als Konstruktionsmaterialien für Salpetersäureapparaturen verwendet werden (s. technische Herstellung, Transport und Aufbewahrung). Organische Verbindungen werden von Salpetersäure entweder oxydiert oder nitriert (s. Verwendung).

Geschichtliches. Die Säure des Salpeters (s. Natriumnitrat, Bd. **VIII**, 70) ist seit langer Zeit bekannt. Anscheinend haben bereits die Ägypter Salpetersäure zum Auflösen von Silber verwendet, wie man aus der Untersuchung der Mumien schließt. Doch ist die Kenntnis der Salpetersäure im Laufe der Zeit verlorengegangen. Im 8. Jahrhundert erwähnt GEBER ihre Darstellung aus Salpeter, Kupfervitriol und Alaun. Sie war ebenfalls dem Alchimisten RAYMUNDUS LULLUS im 13. Jahrhundert bekannt, der auf Salpeter Ton einwirken ließ. Von LAVOISIER ist sie für eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Sauerstoff erklärt worden, und CAVENDISH wies in ihr Stickstoff nach, indem er sie aus feuchtem Sauerstoff und Stickstoff vermittels des elektrischen Funkens darstellte. Erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts jedoch ist ihre Zusammensetzung festgestellt worden. Man hat sie früher vielfach mit der Untersalpetersäure verwechselt, infolge der braunen Dämpfe, welche sich bei der Einwirkung auf verschiedene Substanzen bilden. Die reine 100%ige Salpetersäure ist in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zur wissenschaftlichen Untersuchung gekommen.

Die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure gab GLAUBER in der Mitte des 17. Jahrhunderts an, indem er Kaliumnitrat mit Schwefelsäure

in einer Glasretorte erhitzte und die Dämpfe in Vorlagen auffing, welche mit Luft oder Wasser gekühlt wurden. Die erhaltene Säure war stets mehr oder weniger braun gefärbt, herrührend von beigemischter Untersalpetersäure. Die fabrikmäßige Darstellung begann mit der Verwendung gußeiserner Retorten und mit dem Ersatz des Kalisalpeters durch den billigeren Natronsalpeter (Chilesalpeter). Der Prozeß wurde möglichst so geführt, daß die entstehende Salpetersäure frei von Verunreinigungen und möglichst hochgrädig erhalten wurde. *Griesheim* hat dies zuerst erreicht; VALENTINER war der erste, welcher im großen die Zersetzung mit Vakuum vollzog, ÜBEL zerlegte den Destillationsprozeß in 3 räumlich getrennte Kessel, die *BASF* verteilte die Operation auf 5 Gefäße und machte sie zugleich kontinuierlich.

Eine neue Epoche begann mit der Entwicklung der Verfahren zur chemischen Bindung des Luftstickstoffs. Man glaubte, feststellen zu müssen, daß die Salpeterlager in Chile in absehbarer Zeit so weit erschöpft sein würden, daß eine lohnende Salpetergewinnung nicht mehr möglich sei[1], und suchte daher nach Verfahren, die es ermöglichten, den in unerschöpflichen Mengen vorhandenen Luftstickstoff chemisch zu binden. Von den zahllosen Vorschlägen zur Verwirklichung dieses Gedankens haben in der Hauptsache 3 technische Bedeutung erlangt: die direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff im elektrischen Lichtbogen, die Bindung von Stickstoff mittels Calciumcarbids als Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) und die Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff. Das erste der genannten Verfahren liefert direkt Salpetersäure. Aus dem Kalkstickstoff des zweiten Verfahrens kann Ammoniak hergestellt werden, und dieses kann ebenso wie das direkt gewonnene Ammoniak des dritten Verfahrens durch Oxydation mit Sauerstoff oder Luft an Katalysatoren in Stickoxyd und weiter in Salpetersäure verwandelt werden. Besonders das letztgenannte Verfahren, die Gewinnung von Salpetersäure durch Ammoniakoxydation, hat in den letzten 15 Jahren einen ungeheuren Aufschwung erlebt und ist im Begriff, die anderen technischen Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure, die Zersetzung von Natronsalpeter und das Lichtbogenverfahren, zu verdrängen. In Deutschland liegen die Verhältnisse so, daß praktisch alle Salpetersäure durch Ammoniakoxydation hergestellt wird, deren Menge gegen früher ungeheuer gewachsen ist, da heute die Salpetersäure das Ausgangsmaterial für die besonders in der Landwirtschaft als Düngemittel verbrauchten Nitrate ist. In anderen Ländern, besonders Amerika, wird die Zersetzung von Natronsalpeter noch neben der Ammoniakoxydation ausgeführt. Das Lichtbogenverfahren ist infolge seines hohen Bedarfs an elektrischer Energie heute nicht mehr konkurrenzfähig, was seinen Ausdruck findet in der Tatsache, daß die NORSK-HYDROELEKTRISK-KVAELSTOFF-AKTIESELSKAB in Norwegen, die die Wiege und klassische Heimstätte des Lichtbogenverfahrens war, ihre Betriebe auf die Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff umgestellt hat.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, dagegen in Form von Salzen, gebunden an Ammoniak, Natrium, Calcium, Kalium, und verdankt ihre Entstehung den atmosphärischen Erscheinungen (besonders der Blitz- und Hagelbildung) und der Verwesung organischer Stoffe. Ihre Entstehung kann künstlich gesteigert werden durch Berührung ammoniakhaltiger Luft mit Kalk oder Kreide, die mit Kalilauge befeuchtet ist. Infolge der leichten Löslichkeit der Salpetersäuresalze werden diese durch den Regen in die Erde geleitet und gelangen so in das Grund- und Quellwasser, machen dieses hierdurch aber für viele Zwecke unbrauchbar. Auf die großen Ablagerungen in Chile (s. Natriumnitrat, Bd. VIII, 70) mag hier nur hingewiesen werden.

[1] Besonders CROOKES war es, der in einem Vortrag in Bristol im Jahre 1898 einen vernehmlichen Alarmruf erschallen ließ und zugleich auf eine Möglichkeit der Lösung des Problems durch die Chemie hinwies (CROOKES, The wheat problem. 3. Aufl., 1917).

Die technische Herstellung der Salpetersäure erfolgt: I. durch Oxydation von Ammoniak; II. aus Luft (Verbrennen ihres Stickstoffs) mittels des elektrischen Lichtbogens nach verschiedenen Verfahren; III. durch Zersetzung von Nitraten mit Schwefelsäure.

I. Die Oxydation von Ammoniak.

Ammoniak kann bereits in wässeriger Lösung, also bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, durch sauerstoffabgebende Substanzen wie Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd (WEITH, *B.* **1874**, 1481, 1745) oxydiert werden, wobei Ammoniumnitrit und -nitrat (SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 85103; *Chem.-Ztg.* **20**, 204 [1896]) entstehen. Technische Anwendung haben diese Verfahren ebensowenig gefunden wie die Methode von LIEBIG (*B.* **7**, 1481, 1745 [1874]), der die Oxydation mit glühendem Eisenoxyd vornimmt, und von H. SCHWARZ (*Dinglers polytechn. Journ.* **218**, 219), der ein Ammoniak-Luft-Gemisch über ein erhitztes Gemisch von Braunstein und Natronlauge leitet, wobei etwa 50% der Theorie an Salpetersäure erhalten werden. Durch die Arbeiten von HENRY (Ann. Phil. **25**, 416 [1825]), DÖBEREINER (*A.* **1**, 29 [1832]), KUHLMANN (*A.* **29**, 281 [1839]), SCHÖNBEIN (*Journ. prakt. Chem.* **70**, 129 [1859]) und KRAUT (*A.* **136**, 69 [1856]) wurde erkannt, daß die Oxydation von Ammoniak mittels atmosphärischer Luft durch Katalysatoren, wie Kupfer, Eisen, Nickel und besonders Platin, beschleunigt wird. Auch Permanganate, Bleichromat üben nach den Untersuchungen von TESSIÉ DU MOTAY (*B.* **4**, 891 [1871]) und SCHWARZ (s. o.) eine ähnliche Wirkung aus.

Die katalytischen Verfahren wurden zuerst von WILHELM OSTWALD und später, besonders seit 1915, hauptsächlich von den heute in der *I. G.* zusammengeschlossenen Firmen der chemischen Großindustrie technisch durchgebildet und in größtem Maßstabe durchgeführt. Zur Zeit wird in Deutschland fast die gesamte Salpetersäure durch Verbrennen von Ammoniak hergestellt.

Der technischen Bedeutung der Ammoniakoxydation zur Herstellung von Salpetersäure und Nitraten entsprechend ist die Zahl der Veröffentlichungen in der Literatur, besonders in der Patentliteratur, über diesen Gegenstand sehr groß. Der Prozeß, die eigentliche Ammoniakoxydation und die daran anschließende Absorption der nitrosen Gase, ist nach allen denkbaren Richtungen und Variationsmöglichkeiten untersucht worden; für die technische Durchführung sind die verschiedensten Vorschläge gemacht und zum Teil auch ausgeführt worden. Aber trotzdem ist das Verfahren seit seiner ersten technischen Durchführung durch OSTWALD in großen Zügen dasselbe geblieben. Die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak und Sauerstoff läßt sich durch die folgenden 3 Reaktionsgleichungen darstellen:

$$2\,NH_3 + 2{,}5\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O + 108\,Kcal.,\quad 2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 + 33{,}4\,Kcal.,\quad 2\,NO_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O + xH_2O = 2\,HNO_3 + xH_2O + 38\,Kcal.$$

Diese sollen nichts aussagen über den Reaktionsmechanismus der Ammoniakoxydation, der in den letzten Jahren besonders von ANDRUSSOW in mehreren Abhandlungen (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 321 [1926]; **40**, 166 [1927]; **41**, 205, 262 [1928]; *B.* **59**, 458 [1926]; **60**, 536, 2005 [1927]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **166**, 60 [1927]), BODENSTEIN (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 174 [1927]) und RASCHIG (Schwefel- und Stickstoffstudien und *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1183 [1927]; **41**, 207 [1928]) erörtert wurde. Sie sollen nur die Hauptstufen kennzeichnen, die tatsächlich durchlaufen werden und insofern von einer gewissen technischen Bedeutung sind, als es möglich ist, den Prozeß bei jeder einzelnen zu unterbrechen. Ferner ist daraus ersichtlich, daß es sich um einen stark exothermen Prozeß handelt, dessen technische Durchführung natürlich ohne jede Zufuhr irgend welcher Energie von außen erfolgt, der im Gegenteil als bedeutende Energiequelle (Dampferzeugung) ausgestaltet werden kann. Und endlich ist bekannt, daß die Oxydation von NO zu NO_2 mit Sauerstoff eine bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck

verhältnismäßig langsam verlaufende Reaktion ist (mit negativem Temperaturkoeffizienten), so daß zu ihrer technischen Durchführung relativ große Räume notwendig sind (vgl. BERL, *Ztschr. angew. Chem.* 36, 86 [1923] und BODENSTEIN, *Ztschr. angew. Chem.* 22, 1153 [1909]; *Ztschr. Elektrochem.* 24, 183 [1918]).

Der allgemeine Gang der technischen Ammoniakoxydation ist folgender: Ammoniakgas, wie man es, direkt verwendbar, bei der HABER-BOSCH-Synthese oder, nach Reinigung, aus Kalkstickstoff oder Kokereiammoniakwasser gewinnt, wird mit der 10—12fachen Menge Luft über einen 600—800° heißen Katalysator geleitet, an dem die Oxydation zu *NO* und Wasserdampf erfolgt. Die Reaktion wird durch Vorheizen des Katalysators eingeleitet und bleibt dann durch ihre eigene Reaktionswärme in Gang. Das Ammoniak-Luft-Gemisch, das möglichst staubfrei sein muß, wird in Wärmeaustauschern bzw. durch Strahlung von der Katalysatoroberfläche auf 250—350° vorgeheizt und reagiert am Katalysator unter Bildung

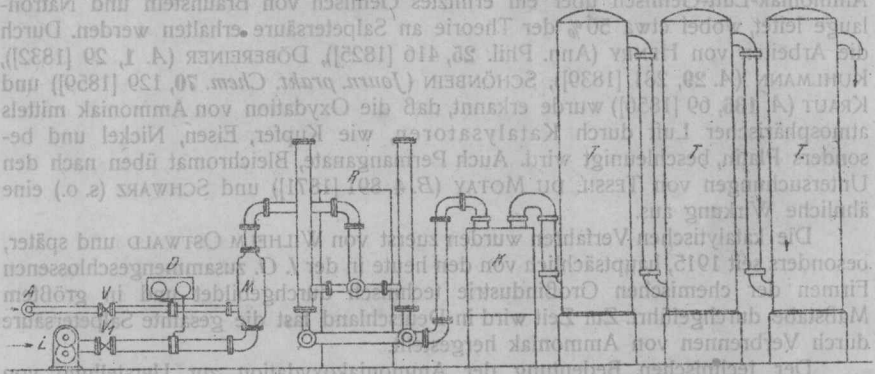

Abb. 1. Schema einer Anlage zur katalytischen Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure nach OSTWALD.
A Ammoniakleitung; *L* Luftleitung; *VV* Regulierventile; *D* Differentialmanometer; *M* Mischapparat; *R* Reaktionsapparat; *K* Säurekühler; *T* Oxydations- und Waschtürme.

von Stickoxyd und Wasserdampf bei sehr kurzer Berührungsdauer. Wenn der Prozeß richtig geleitet wird, werden 94—97% des eingeführten Ammoniaks in *NO* umgesetzt. Die heißen Reaktionsgase werden häufig zunächst zur Dampferzeugung verwendet; dann passieren sie die Wärmeaustauscher, in denen das Ammoniak-Luft-Gemisch vorgewärmt wird. Von hier aus gehen sie zur Absorption. Die Absorption kann unter Gewinnung der verschiedensten Produkte: Nitrite, Nitrate, Nitrosylschwefelsäure (s. d.) und Salpetersäure (oder mehrerer dieser Produkte gleichzeitig) durchgeführt werden. Unter allen Umständen müssen die Reaktionsgase bzw. die Reaktionsflüssigkeiten zur Abführung der Absorptions- und Oxydationswärme gut gekühlt werden. Die Absorption zur Gewinnung von Salpetersäure erfolgt in großen mit Füllkörpern angefüllten Türmen aus säurebeständigem Material (Granit, Sandstein, säurebeständige Kunststeine), die mit Wasser bzw. wässeriger Salpetersäure berieselt werden. Die Berieselungsflüssigkeit der Türme (wässerige Salpetersäure von stufenweise ansteigender Konzentration), die, durch die Oxydations- und Absorptionswärme erhitzt, besonders aus den vorderen Türmen heiß abläuft, wird vor dem erneuten Aufgeben gekühlt. Man erhält so je nach den Ausmaßen der Absorptionstürme und der Kühler eine 40—50%ige Salpetersäure, die für ihr hauptsächlichstes Verwendungsgebiet, die Herstellung der Nitrate zu Düngezwecken und technischen Zwecken, ohne weiteres verwendbar ist. Bei Benutzung eines genügend großen Absorptionsraumes kann bei guter Kühlung die Absorption der nitrosen Gase nur mit Wasser unter Gewinnung von Salpetersäure durchgeführt werden. In der Regel wird aber da, wo die Salpeter-

säure zur Herstellung von Nitraten (Natrium- und Calciumnitrat) verwendet wird, die Absorption der letzten Reste der Nitrose (bis zu 10% der Gesamtmenge) mittels alkalischer Lösungen (Sodalösung, Kalkmilch) durchgeführt, wobei sich zunächst Lösungen von Nitrit-Nitrat-Gemischen bilden, aus denen sowohl die Nitrite als auch die Nitrate gewonnen werden können. FRISCHER absorbiert die letzten Reste der nitrosen Gase mit Schwefelsäure von 60° *Bé* und darüber und denitriert in kleinen Denitriertürmen (s. auch Natriumnitrit, Bd. VIII, 80, Natriumnitrat, Bd. VIII, 70, Calciumnitrat, Bd. III, 47).

Die Gewinnung von Natriumnitrit aus den Lösungen der alkalischen Endabsorption mittels Soda ist nur dann wirtschaftlich, wenn in diesen Lösungen, die kein freies Natriumcarbonat oder

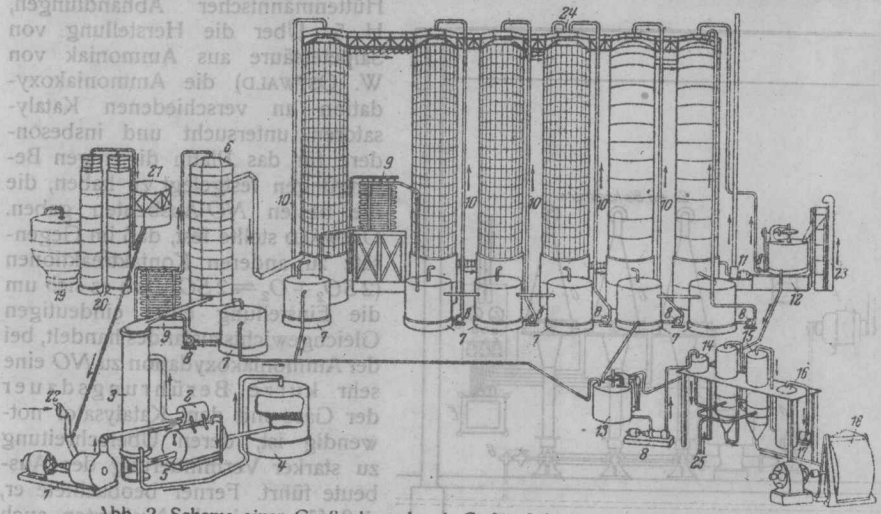

Abb. 2. Schema einer Großanlage der *I. G.* für Salpetersäure und Natriumnitrat.
1 Turbogebläse; *2* Vorwärmer; *3* Regenerator; *4* Kontaktofen; *5* Abwärmedampfkessel; *6* Kühlturm; *7* Ablaufgefäß; *8* Säure- bzw. Laugepumpe; *9* Kühler; *10* Absorptionsturm; *11* Gebläse; *12* Sodalösegefäß; *13* Rührgefäß; *14* Hochbehälter; *15* Verdampfer; *16* Kondensator; *17* Vakuumpumpe; *18* Zentrifuge; *19* Ammoniakwasserbehälter; *20* Destillierkolonne; *21* NH_3-Gasbehälter; *22* Lufteintritt; *23* Becherwerk für Soda; *24* Wasserzufuhr; *25* Dampfzufuhr.

-bicarbonat mehr enthalten dürfen, das Verhältnis von Natriumnitrit zu Natriumnitrat mindestens 4 : 1 ist. Man kann aus solchen Lösungen durch fraktionierte Krystallisation reines Natriumnitrit abscheiden, bis in den Mutterlaugen ein Verhältnis von Natriumnitrit zu Natriumnitrat etwa 3 : 1 erreicht ist. In diesen Mutterlaugen oder auch in den Absorptionslösungen direkt kann durch Behandeln mit Salpetersäure das Natriumnitrit in Natriumnitrat verwandelt werden, das dann nach Neutralisation der Lösungen mit Soda durch Eindampfen gewonnen werden kann. Die bei der Behandlung mit Salpetersäure frei werdenden nitrosen Gase können der Salpetersäureabsorption zugeführt oder zur Erzeugung von *konz.* NO_2 (s. Salpetersäurekonzentration) verwendet werden.

Die Abgase der Salpetersäureabsorption (nicht diejenigen der alkalischen Absorption mittels Carbonate) können zur Stickstoffgewinnung für die Ammoniaksynthese verwendet werden (s. Ammoniak, Bd. I, 383). Nach *D. R. P.* 286 751 von *M. L. B.* wird zu diesem Zwecke das Ammoniak-Luft-Verhältnis für die Oxydation so gewählt, daß nach der Salpetersäurebildung aller Sauerstoff verbraucht ist und nur noch Stickstoff übrig bleibt. Nach *A. P.* 1 487 647 von FAUSER kann man auch mit Luftüberschuß oxydieren und den geringen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch Bindung an Wasserstoff als Wasser entfernen. Die letzten Spuren von *NO* in den Abgasen werden durch Behandeln mit Kupfer oder Nickel bei 450–600° zerstört.

Ein Vergleich der Abb. 1 und 2, von denen die erste ein Schema der ältesten technischen Ammoniakoxydationsanlage von OSTWALD, die zweite ein Schema einer modernen Großanlage der *I. G.* darstellt, zeigt, daß der oben geschilderte Fabrikationsgang der Salpetersäure grundsätzlich gleichartig in beiden Anlagen durchgeführt ist: Gasmischvorrichtung, Verbrennungsofen mit Wärmeregeneration, Kühler, Absorptionstürme.

Dieser Fabrikationsgang hat nun in seinen verschiedenen Teilen eine Menge von Variationen erfahren. Außerdem sind die Mittel zu seiner technischen Durchführung durch die Entdeckung der salpetersäurebeständigen Eisenlegierungen (V2A-Stahl und Ferrosiliciumlegierungen) wesentlich verbessert worden.

Abgesehen vom Ammoniakpreis ist grundlegend für die Wirtschaftlichkeit der Ammoniakoxydation die Stickoxydausbeute am Katalysator, bezogen auf das eingeführte Ammoniak. Sie kann dadurch beeinträchtigt werden, daß die Reaktion nicht unter Bildung von *NO* und Wasserdampf, sondern unter Bildung von elementarem Stickstoff und Wasserdampf erfolgt. WILHELM OSTWALDS Verdienst ist es, in eingehenden Studien zusammen mit BRAUER (Sammlung Berg- und Hüttenmännischer Abhandlungen, H. 5: Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak von W. OSTWALD) die Ammoniakoxydation an verschiedenen Katalysatoren untersucht und insbesondere für das Platin diejenigen Bedingungen festgelegt zu haben, die die besten *NO*-Ausbeuten gaben. OSTWALD stellte fest, daß im Gegensatz zu anderen Kontaktreaktionen ($2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$), wo es sich um die Einstellung eines eindeutigen Gleichgewichtszustandes handelt, bei der Ammoniakoxydation zu *NO* eine sehr kurze Berührungsdauer der Gase mit dem Katalysator notwendig ist, deren Überschreitung zu starker Verminderung der Ausbeute führt. Ferner beobachtete er, daß für maximale Ausbeuten auch eine ganz bestimmte Oberflächenbeschaffenheit des Platins erforderlich ist. OSTWALD hat diese Erkenntnisse in verschiedenen Patenten (*E. P.* 698 und 8300; *F. P.* 317544; *A. P.* 858904) niedergelegt. Er hat darin verschiedene Verwendungsformen für die Platinmetalle (Folien, Drahtnetz, gewellte Streifen) neben der Verwendungsmöglichkeit von anderen Schwermetalloxyden als Katalysatoren (*Pb, Mn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Co* u. a.) erwähnt. Die Möglichkeit der Verwendung von Kontaktträgern wird angegeben (Porzellankörper). Endlich wird die Vorwärmung des Gasgemisches im Wärmeaustauschverfahren beschrieben. Das von OSTWALD und BRAUER ausgearbeitete Verfahren wurde in Deutschland seit 1908 hauptsächlich auf der Zeche Lothringen in Gerthe bei Bochum (heute CHEMISCHE WERKE LOTHRINGEN, zur *I. G.* gehörig) in großtechnischem Maßstabe ausgeführt. Die OSTWALDsche Ofenkonstruktion: 2 vertikale, ineinandergeschobene Eisenrohre, von denen das innere oben den Kontakt (Spirale aus gewelltem Platinblech) trägt, ist dort neben neueren Konstruktionen heute noch im Betrieb. Das Gasgemisch durchstreicht zunächst von unten nach oben den ringförmigen Raum zwischen beiden Rohren und wird darin vorgewärmt, passiert dann von oben nach unten den Platinkontaktkörper am oberen Ende des inneren Rohres bei etwa 700° und wird dann bis zum Verlassen des Ofens durch Abgabe von Wärme an die Frischgase stark abgekühlt. Abb. 1 zeigt das Schema der OSTWALDschen Anlage.

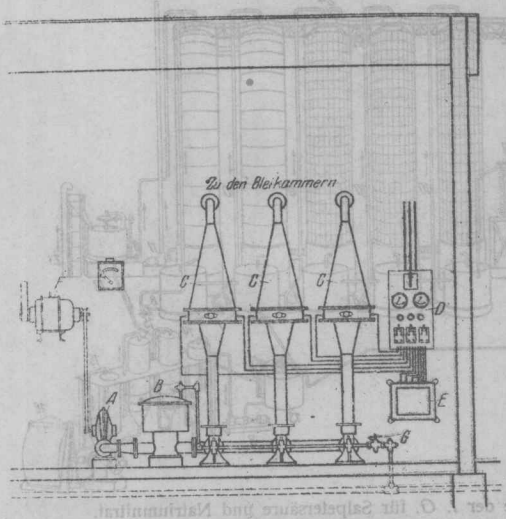

Abb. 3. Anlage zur Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniakwasser der *Bamag*.
A Ventilator; *B* Druckregler; *C* Verbrennungskammern; *D* Schalttafel; *E* Transformator; *F* Antriebsmotor; *G* Regulierhahn.

Die Ammoniakoxydation mit Luft an Platin als Katalysator hat noch eine Anzahl anderer technischer Ausführungsforn en gefunden als die OSTWALDsche. FRANK und CARO haben (*D. R. P.* 304 269) zusammen mit der *Bamag* (*D. R. G. M* 660 986) die Form des engmaschigen Platindrahtnetzes in mehreren Lagen eingeführt und einen Ofentyp ausgebildet, dessen Formen und Einrichtungen sich bis heute in der Technik erhalten haben. Die Abb. 3 und 4 zeigen 2 verschiedene Formen dieses Ofentyps. Aus Abb. 3 ist eine spezielle Anwendungsmöglichkeit dieses Ofens ersichtlich: die Erzeugung der Stickoxyde für Bleikammern.

Der Ofen, Abb. 4, der runden Querschnitt hat, besteht aus einem festen Teil *a*, in welchen durch den Stutzen *b* das Ammoniak-Luft-Gemisch eingeleitet wird, und dem abnehmbaren Teil *c*, der mit dem Ausgangsstutzen *d* in Verbindung steht. Der feste Teil *a*, der ebenso wie der Teil *c* röhrenförmig ausgestaltet ist, trägt einen mittleren Teil *e*, in welchen ein Brenner *h* mündet. Diametral diesem Brenner gegenüber befindet sich das Zündloch *i*, das durch einen Stopfen *m* verschlossen werden kann. Dieser mittlere Teil trägt die Platinnetze *n*, die von dem oberen Teil *c* in Stellung gehalten werden. Oberhalb der Netze besitzt der Teil *c* ein Schauglas *o*, durch das ihre Glut beobachtet werden kann. Der Teil *c* sitzt lose auf dem mittleren Teil *e* und wird hier von 2 Schrauben *r* gehalten. Diese sind vorteilhaft gelenkig an dem mittleren Teil *e* gelagert und fassen in entsprechende Schlitze des unteren Flansches *c'* des oberen Teiles *c* ein. Am oberen Ende, an dem der Teil *c* mit dem Stutzen *d* in Verbindung steht, wird er durch einen Bügel *s* am Platze gehalten. Durch Lösen des Bügels *s* und der Schrauben *r* kann mithin der obere Teil *c* von dem Mittelteil *e* schnell abgehoben werden, so daß die Platinnetze *n* nunmehr leicht nachgesehen und ausgewechselt werden können. Die Netze *n*, die, entsprechend der runden Gestalt der Kontaktvorrichtung, gleichfalls kreisrund geformt sind, sind an ihrem Rande zur Vermeidung des sonst so häufig vorkommenden Einreißens in Ringen gefaßt. Vorteilhaft werden sie in einen Ring *u* mit aufgebogenem Rande durch einen entsprechend bemessenen Ring *v* eingedrückt, worauf der Flansch des Ringes *u* über den Ring *v* niedergedrückt wird.

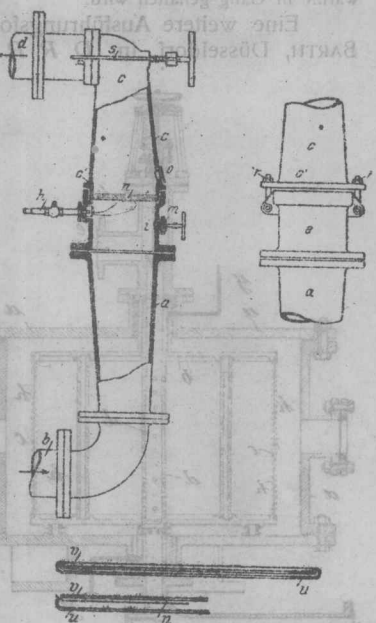

Abb. 4.
Kontaktvorrichtung zur Erzeugung von Stickoxydgasen aus Ammoniak der *Bamag* nach D. R. G. M. 660986.

Für eine Tagesleistung von ursprünglich 33 *kg* Ammoniak diente eine Netzfläche von 25 × 65 *cm*². Später wurde eine 6mal so große Einheit genommen, die also für 200 *kg* ausreichte. Endlich wurde für normal 750 *kg* Ammoniak eine Kreisfläche von 1 *m* Durchmesser verwendet. Die Netzfläche für 33 *kg* Ammoniak wog 70—80 *g*, die für 1000 *kg* 350 *g*. Die Maschenzahl für 1 *cm*² beträgt 3000. Bei noch größeren Flächen als 1000 *mm* Durchmesser muß das Gewebe gestützt werden, was keine Schwierigkeiten macht.

Während der untere Teil Eisenwandungen hat, hat man für den Abzug Aluminium genommen, aber auch Versuche mit Aluminiumbespritzung nach SCHOOP (s. Bd. VII, 529) gemacht, die sich aber nicht bewährt hat, da die Aluminiumdecke nicht vollkommen undurchlässig war. Infolgedessen lösten sich Stücke los, die das Netz gefährdeten. Zur möglichst gleichmäßigen Erwärmung des Gewebes auf dunkle Rotglut, die durch ein Schauloch beobachtet wird, war es ursprünglich erforderlich, die rechteckige Gestalt zu wählen, da nur diese durch elektrische Widerstandserhitzung auf gleichmäßiger Temperatur erhalten werden kann. Als man jedoch ohne elektrische Erhitzung auskam und nur bei Beginn des Arbeitens durch einen Wasserstoffpinsel, d. h. ein leicht bewegliches Rohr mit Wasserstoffflamme, die Vorwärmung bewirkte, ging man zu runden Kontaktflächen über. Diese sind übereinander angeordnet und gestatten eine erhöhte Geschwindigkeit des Ammoniak-Luft-Gemisches. Die an den Netzen auftretende Reaktionswärme sowie die von den Netzen ausgehende Strahlungswärme genügen für den weiteren Verlauf des Verfahrens. Auf der Austrittseite ist ein Blindflansch mit Rückschlagventil vorgesehen, damit im Falle des Stillstands keine Gase zurücktreten können. Das dünne Platinsieb darf durch die rein mechanische Bewegung des Gases nicht überanstrengt werden. Kleine Löcher im Sieb können mit Siebstücken überdeckt werden. Das Platinnetz wird im Laufe der Zeit brüchig und aufgerauht und muß dann eingeschmolzen und wieder neu hergestellt werden, am besten, nachdem es vollständig raffiniert ist. Die Verteilung des Gases in die einzelnen Verbrennungskammern erfolgt mit kalibrierten Drosselscheiben, deren Druckdifferenz als Maß gilt. Die durchschnittliche Umsetzung beträgt 90—92%. Die Gase müssen vollständig rein sein; besonders unangenehm ist ein Silicium- und Phosphorgehalt des Ammoniaks, was bei der Herstellung aus Cyanamid nicht ausgeschlossen ist. Nach *D. R. P.* 276 720 (AUSSIG) werden die Verunreinigungen durch Waschen mit kaustischen Alkalien beseitigt. Eine genauere Beschreibung findet sich von SCHUEPHAUS in *Metall u. Erz* 1916, 21. Zum Erhitzen des Platingewebes diente ein Strom von 120—150 *Amp.*, welcher

mittels Transformators auf 24—26 *V* Spannung gebracht wurde. Mitunter treten auf den Sieben Ablagerungen von Eisenoxyd ein, welche das Ausschalten erfordern. Die Reinigung des Gewebes wird behutsam mit Königswasser vorgenommen.

Die FRANK-CAROschen Anlagen sind zusammen mit JOST ausgearbeitet worden. Sie werden von der *Bamag* komplett hergestellt.

FAIRLIE gibt in *Chem. metallurg. Engin.* **20**, 8 [1919] eine ausführliche Beschreibung der nach Kriegsende stillgelegten Stickstoffanlagen der MUSCLE SHOALS NITRATE PLANT in den Vereinigten Staaten von Amerika, aus der hervorgeht, daß dort mehrere hundert Einheiten des FRANK-CAROschen Ofentyps zur Ammoniakoxydation verwendet wurden, wobei die Kontakte elektrisch geheizt wurden[1]. Ebenso ist die Ammoniak-Oxydationsanlage der *I. G.* im Werk Höchst mit einem ähnlichen Ofentyp ausgerüstet, wobei der Prozeß ohne elektrische Heizung des Kontakts durch die eigene Reaktionswärme in Gang gehalten wird.

Eine weitere Ausführungsform der Ammoniakoxydation mittels Platins gibt BARTH, Düsseldorf, im *D. R. P.* 298 951 und 301 352 an: das MANFRIED-Element (s. Abb. 5). Auch diese Vorrichtung wurde nach Angaben von PARSONS (*Chem. metallurg. Engin.* **20**, 502 [1919] und *Chem.-Ztg.* **1919**, 298) in Amerika wenigstens im Prinzip angewendet und sei daher etwas ausführlicher beschrieben.

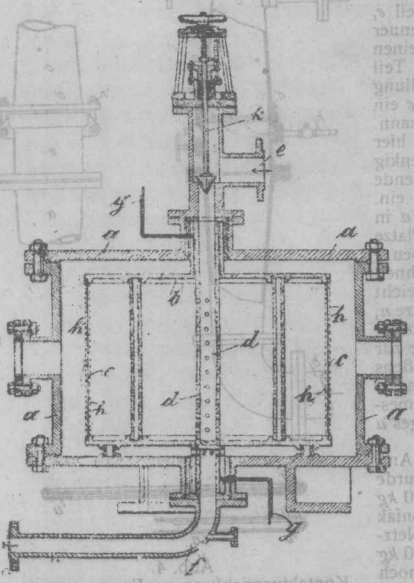

Abb. 5. MANFRIED-Element des *D. R. P.* 301 352 von S. BARTH, Düsseldorf.

Die Gase werden bei *e* durch ein zentrales Rohr *d* mit vielen Löchern zwischen 2 Scheiben *b* geführt, deren Ränder durch einen Siebstreifen *c* aus Platingewebe miteinander verbunden sind. Infolgedessen ist das Gas genötigt, sich in der so gebildeten Trommel gleichmäßig auszubreiten und über die Siebfläche zu verteilen. Diese Anordnung ist auch noch zu dem Zweck geschaffen worden, um mittels des elektrischen Stromes *g* (Stromzuführung) eine gleichmäßige Erhitzung zu erzielen, die aber nur zum Einleiten der Reaktion notwendig ist. Überhitzung der Gase vor und nach dem Kontakt wird durch besondere feinmaschige Drahtnetze *h* aus Aluminium, welche das Platinnetz auf beiden Seiten in einer Entfernung von 20 *mm* umgeben, verhindert. Hierdurch wird die Berührungszeit nach Möglichkeit abgekürzt. Zur Darstellung von 1000 *kg* Salpetersäure von 36° *Bé* in 24^h ist ein Platinnetz von 375 *g* Gewicht erforderlich. Während der Oxydation erscheint das Netz in dunkler Rotglut, und die Bildung freien Stickstoffs wird am besten durch Regelung des Mischungsverhältnisses von Ammoniak zur Luft sowie der Stromgeschwindigkeit mittels *k* verhindert.

Erwähnt sei hier auch die von JONES und PARSONS im *A. P.* 1 321 376, *E. P.* 132 551 und *F. P.* 490 208 beschriebene Anordnung, die vieles, insbesondere die trommelartige Form des Platinnetzes, mit derjenigen von BARTH gemeinsam hat.

Ganz andere Wege zur Verwendung von Platin als Katalysator geht *Griesheim* in ihrem *E. P.* 13954 [1907] und *F. P.* 380 884 [1907], indem sie das Platin in dichter Oberfläche auf silicathaltige Träger aufbringt, die bis zum Sintern erhitzt werden. Diese Form des Kontaktes wird heute noch verwendet.

Ebenso wie die Platinmetalle für sich, wurden auch ihre Legierungen unter sich oder mit Gold für die Ammoniakoxydation vorgeschlagen (z. B. FAHRENWALD, *A. P.* 1 388 995 [1918]; DECARRIÈRE, *Bull. Soc. chim. France* **37**, 412 [1925]; *Du Pont*, *A. P.* 1 706 085 [1928]; *E. P.* 306 382 [1928]; *F. P.* 657 467 [1928]). Von diesen Legierungen scheint besonders diejenige von Platin und Rhodium infolge besserer *NO*-Ausbeuten beim Umsatz von Vorteil zu sein.

[1] PARTINGTON, The Alkali Industry **1925**, 270 ff., gibt eine Beschreibung der Anlage von *M. I. B.*, IMISON und RUSSELL schildern die Anlage der UNITED ALKALI CO. (*Journ. Soc. chem. Ind.* **41**, 37 T [1922]), und PARSONS (*Journ. Ind. engin. Chem.* **19**, 789 [1927]) beschreibt amerikanische Anlagen, die mit Platin arbeiten. Ausführliche Angaben finden sich ferner im Buch von P. PASCAL, s. Literatur, S. 120 ff. In diesen Veröffentlichungen sollen sich zahlreiche unrichtige Angaben vorfinden (ULLMANN).

Erwähnt sei hier noch eine Arbeit von CAMPBELL im *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 468 [1919], über Gewicht, Zwischenraum und aktive Oberfläche von Platindrahtnetzen verschiedener Maschenweite.

Die von OSTWALD schon erwähnte Verwendung von Oxyden der unedlen Metalle als Katalysatoren für die Ammoniakoxydation (s. S. 8) war längere Zeit ohne technische Bedeutung. FRANK und CARO beschrieben im *D. R. P.* 224 329 [1907] die Verwendung von Thoroxyd allein oder im Gemisch mit anderen Oxyden der seltenen Erden. REINDERS und CATS untersuchten (*Chem. Weekbl.* **9**, 47 [1912]) den Einfluß der Katalysatormenge außer an Platin auch beim Kupfer, Thoroxyd und Eisenoxyd. Bemerkenswert ist die Form des Drahtnetzes, in der sie das Eisen anwandten. Sie erzielten damit im kleinen verhältnismäßig gute *NO*-Ausbeuten. Die Situation änderte sich sehr rasch, als die *BASF* im Anschluß an die technische Durchführung der Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH sich auch mit der Ammoniakoxydation befaßte. Es wurden auf Grund der Erfahrungen mit Katalysatoren für die Ammoniaksynthese und für die Herstellung von Wasserstoff durch Umsetzung von Wassergas mit Wasserdampf in der *BASF* (BOSCH, MITTASCH und C. BECK) hochwirksame Katalysatoren für die Ammoniakoxydation in Form von Gemischen verschiedener Schwermetalloxyde gefunden, von denen die Kombination der Oxyde der Metalle der Eisengruppe (speziell diejenige des Eisenoxyds und Manganoxyds) mit Wismut eine besondere technische Bedeutung erlangt hat[1]. Die Ergebnisse der Arbeiten der *BASF* zur Auffindung brauchbarer Katalysatoren für die Ammoniakoxydation sind in den folgenden *D. R. P.* niedergelegt:

D. R. P. 283 824, Metalle der Eisengruppe oder deren Oxyde, gemischt mit Wismut; *D. R. P.* 287 009, Zusatz zu 283 824, Ersatz der Metalle der Eisengruppe oder deren Oxyde oder des Wismuts durch Sauerstoffverbindungen der seltenen Erden; *D. R. P.* 298 912, Zusatz zu 283 824, Wismut oder Tellur oder deren Verbindung in Kombination mit Metallen, die nicht zur Eisengruppe oder den seltenen Erden gehören; *D. R. P.* 303 241, Zusatz zu 283 824, Ersatz von Wismut und seinen Verbindungen ganz oder teilweise durch Blei oder Tellur; *D. R. P.* 301 362, Kupferoxyd mit geringen Mengen aktivierender Sauerstoffverbindungen des Mangans oder Bleis; *D. R. P.* 334 975 und 337 568, Kombination von Platin mit Katalysatoren aus feuerfesten Verbindungen unedler Metalle.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhange auch das *D. R. P.* 304 232 der *BASF*, wonach Kontaktmassen, die in ihrer Wirkung nachgelassen haben, neu aktiviert werden, indem man den aktivierenden Stoff (z. B. Wismut) in feiner Verteilung dem im Reaktionsraum befindlichen Katalysator zuführt. Ferner sei genannt das *D. R. P.* 284 815 der *BASF*, wonach als Katalysatoren die Oxyde der Metalle der Eisengruppe in Form einer Anzahl getrennter Stücke verwendet werden, durch deren Vorbehandlung eine nachträgliche Sinterung unmöglich gemacht wird. Es werden Oxyde verwendet, die durch Zerkleinern von aus dem Schmelzfluß erstarrten Massen erhalten werden, oder Stücke, die aus Hydroxyden oder Salzen durch passende Formung hergestellt sind. Identisch mit den hier aufgeführten *D. R. P.* sind die folgenden Auslandspatente: *Schw. P.* 69950, 69951, 72690; *E. P.* 13687, 13297, 13298; *F. P.* 516 881; *A. P.* 1 207 706, 1 207 707, 1 207 708, 1 379 387 von C. BOSCH, A. MITTASCH und C. BECK; *Ö. P.* 88 279.

Nach NEUMANN und ROSE (*Ztschr. angew. Chem.* **33**, I, 53 [1920]) wird die Reaktionstemperatur des Eisenoxyds durch Zusatz von ungefähr 4% Wismutoxyd von 700° auf 550—600° erniedrigt, während die Umsetzung gleichzeitig auf 95%

[1] Bekanntlich wurde dieses Verfahren von Ende 1914 bis Frühjahr 1915 zuerst im Werk Oppau der *BASF* ausgebildet und später auch an andere Stellen zur Ausführung in großem Maßstabe übertragen. (HABER, Die chemische Industrie und der Krieg; *Chemische Ind.* **1920**, 350; vgl. auch v. KÉLER, *Ztschr. angew. Chem.* **1916**, I, 208.) Nur durch die Ausbildung dieses nicht auf Platin angewiesenen Verfahrens war es möglich gewesen, den Munitionsbedarf Deutschlands und seiner Verbündeten im Kriege rasch genug und reichlich genug zu befriedigen.

steigt. Vgl. auch MITTASCH, *Ztschr. f. Elektrochem.* **36**, 569 [1930]. Nach SCOTT (*Ind. engin. Chem.* **16**, 74 [1924]) soll ein Katalysator aus 97% Kobaltoxyd und 3% Wismutoxyd sehr gute Resultate geben. Der Katalysator wird anscheinend auch in Amerika benutzt.

Wie schon oben (S. 11) erwähnt, veranlaßt die Verwendung von Katalysatoren aus unedlen Metallen keine grundsätzliche Änderung im Gange der Ammoniakoxydation. Es kann nur ganz allgemein gesagt werden, daß die Gewichtseinheit eines Katalysators aus unedlen Metallen wesentlich weniger Ammoniak umzusetzen vermag in der Zeiteinheit als die Platinmetalle. Daher sind die Kontaktöfen, die mit solchen Katalysatoren betrieben werden, wesentlich voluminöser für dieselbe Leistung als diejenigen mit Platinmetallkatalysatoren, was aus dem Fabrikationsschema Abb. 2 und noch deutlicher aus der Abb. 6 eines Ofenraumes der

Abb. 6. Ofenraum der Ammoniakoxydationsanlage der *I. G.* im Werk Oppau.

Ammoniakoxydationsanlage der *I. G.* in Oppau hervorgeht. Den größeren Kosten für den größeren Apparat bei Verwendung von Katalysatoren aus unedlen Metallen stehen aber die erheblichen Anschaffungskosten für den teuren Katalysator bei Verwendung von Platinmetalikatalysatoren gegenüber. Bei Verwendung guter Katalysatoren und richtiger Überwachung der Reaktion, Einhaltung einer gleichmäßigen Ammoniak-Luft-Mischung, Vorheizungs- und Katalysatortemperatur, Gasgeschwindigkeit und Belastung der Kontaktfläche ist in der *NO*-Ausbeute zwischen Platinmetallen und Oxyden unedler Metalle kein nennenswerter Unterschied.

Die Kontaktöfen (vgl. Fabrikationsschema S. 7), in denen die Ammoniakoxydation mittels Eisenoxydkatalysatoren durchgeführt wird, sind eiserne, feuerfest ausgemauerte, aufrecht stehende Zylinder von 5,5 *m* Höhe und 3 *m* Lichtweite. Ungefähr in der halben Höhe des Zylinders ist eine feuerfeste, siebartig durchlöcherte Platte angebracht, die auf einer Unterlage von Schamottebrocken den Katalysator in einer Schichthöhe von etwa 10 *cm* trägt. Der Katalysator besteht aus einzelnen Stückchen unregelmäßiger Gestalt von 5–8 *mm* Durchmesser. Das Ammoniak-Luft-Gemisch tritt oben in den Ofen ein; die heißen *NO*-haltigen Gase treten unten aus und gelangen zunächst in einen Dampfkessel und weiterhin in die Wärmeaustauscher.

Zur Kontrolle der erwähnten Reaktionsbedingungen verwendet man nach Möglichkeit registrierende Instrumente (vgl. Bd. V, 328ff.). Zur Überwachung der gleich-

mäßigen Belastung des Katalysators sind an den Öfen in der Regel Schaulöcher angebracht, durch die die ganze dunkelrot glühende Fläche beobachtet werden kann. Fast sämtliche technischen Typen von Ammoniakverbrennungsöfen werden durch Anheizen mittels meist fest eingebauter Gasbrenner in Betrieb gesetzt. Für die wirtschaftliche Durchführung der Ammoniakoxydation ist eine ständige Kontrolle der *NO*-Ausbeute unerläßlich, um schlecht arbeitende Katalysatoren rechtzeitig erneuern zu können. Die Kontrolle erfolgt entweder durch Vergleich des *NO*-Gehalts der Verbrennungsgase mit dem Ammoniakgehalt der Frischgase oder durch Vergleich des *NO*-Gehalts mit dem Sauerstoffgehalt der Restgase. Die erste Methode liefert meist die zuverlässigeren Werte, wenn das Gasgemisch gleichmäßig ist und die Probenentnahme gleichzeitig erfolgt.

Außer den bisher genannten Katalysatoren aus unedlen Metallen werden in der Patentliteratur noch eine beträchtliche Zahl anderer Katalysatoren, meist Gemische verschiedener Metalloxyde, genannt, über deren technische Verwertung nichts bekannt geworden ist. Die Mehrzahl von ihnen gibt vermutlich mindestens bei Ammoniakoxydationsversuchen in kleinem, laboratoriumsmäßigem Umfange durchaus befriedigende Ausbeuten. Es soll aber hier erwähnt werden, daß es häufig nicht gelingt, dieselben guten Ergebnisse, die man bei Versuchen in kleinem Ausmaß erzielt, ohne weiteres bei Übertragung in technische Verhältnisse im Dauerbetrieb zu erhalten.

Silber allein mit und ohne Trägersubstanz (Bimsstein) verwenden MANCHOT und HAAS (*D. R. P.* 300 651). Silberchromit oder -chromat, ev. in Verbindung mit Manganverbindungen, auch unter Verwendung basischer Trägersubstanzen (Magnesia), beschreibt CLASSEN im *D. R. P.* 302 514. ELLIS erwähnt im *A. P.* 1 237 884 außer den letztgenannten Kombinationen Silbermolybdat, -vanadat und -phosphat. GENERAL CHEM. COMP. stellt Katalysatoren, bestehend aus einer Mischung von Kobalt- und Aluminiumoxyd (100 Tl. *Co* + 25 – 30 Tl. *Al*), her (*D. R. P.* 350 157; *E. P.* 136 158; *F. P.* 527 445; *A. P.* 1 399 807). Die PERMUTIT-GES., Berlin, will Schwermetallsilicate (Natriumchromitsilicat, Chromvanadatsilicat) als Katalysatoren verwenden (*D. R. P.* 298 981). KASSNER empfiehlt im *D. R. P.* 414 141 Kontaktkörper, bestehend 1. aus sauerstoffübertragenden Stoffen, wie die Kombination der Oxyde von *Pb-Mn*, *Pb-V*, *Pb-Mo*, *Pb-Cr* u. a., 2. aus Erdalkalimetallverbindungen, welche befähigt sind, bei niederen Temperaturen die sauren Oxydationsprodukte (N_2O_3) in Form von Salzen zu binden und sie bei höheren Temperaturen wieder abzugeben. Die besten Ergebnisse sollen erzielt werden mit einem Katalysator, der neben Sauerstoff auf 1 Atom *Pb* 1 Atom *Mn* und 2 Atome Erdalkalimetall enthält (Nitroxan). Dieser Katalysator soll schon bei Temperaturen von 250° die Ammoniakoxydation in die Wege leiten. KASSNER beschreibt das Nitroxanverfahren ziemlich ausführlich in *Ztschr. angew. Chem.* 37, 373 [1924]. Mit dieser Aufzählung sind die tatsächlich gemachten Vorschläge keineswegs erschöpft. Sie soll nur dazu dienen, ihre Mannigfaltigkeit zu illustrieren. Erwähnt sei hier noch die Arbeit von NEUMANN und ROSE (*Ztschr. angew. Chem.* 33, 41, 45 und 51 [1920]), die neben einem geschichtlichen Überblick über die Ammoniakoxydation umfassende Zusammenstellungen von Laboratoriumsversuchen mit Platin einerseits und Oxyden unedler Metalle (hauptsächlich Eisen) andererseits als Katalysatoren wiedergibt. Sie fanden, daß auch bei zu niedriger Temperatur freier Stickstoff entsteht, wenn das hierbei gebildete Stickoxyd auf Ammoniak einwirkt. Die bei niedrigen Temperaturen stets auftretenden weißen Nebel von Ammoniumnitrit zerfallen sehr leicht in Stickstoff und Wasser. Die Gasgeschwindigkeit zeigte sich am günstigsten bei 20 *l* pro Stunde, wenn die bestrichene Platindrahtnetzfläche (3000 Maschen auf 1 cm^2) 3,32 cm^2 betrug. Die Konzentration des Gasgemisches erwies sich am geeignetsten bei einem Gehalt von 7—9% Ammoniak. Nach der Gleichung $4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$ berechnet sich der Ammoniakgehalt auf 14,4%, falls die Oxydation zu Stickoxyd stattfindet, dagegen nach der OSTWALDschen Gleichung $4\,NH_3 + 7\,O_2 = 4\,NO_2 + 6\,H_2O$ auf-

10,75%, da die Oxydation zu Untersalpetersäure zugrunde gelegt ist. Bei dem Ammoniakgehalt von 7—9% ist genügender Sauerstoffüberschuß vorhanden. Die günstigste Reaktionstemperatur ergab sich bei etwa 500°. Der Stickstoff des Ammoniaks wurde hierbei zu 89% in salpetrige Säure, zu 7% in Untersalpetersäure und zu 4% in freien Stickstoff verwandelt. Man kann annehmen, daß zuerst Stickoxyd gebildet wird, welches bei der Abkühlung mit dem überschüssigen Sauerstoff in salpetrige Säure und Untersalpetersäure übergeht, u. zw. je länger der Weg ist bzw. je größer die Oxydationsräume, umso größer der Anteil an Untersalpetersäure bzw. Salpetersäure ausfällt. Die Umsetzung mit Eisenoxyd als Kontaktsubstanz verläuft ähnlich; nur sind die Temperaturen höher; während bei Platin die Reaktion mit 300° beginnt setzt sie bei Eisenoxyd erst mit 500° ein.

MAXTED stellt in einer Abhandlung über die Ammoniaksynthese und -oxydation in *Journ. Soc. Chem. Ind.* **36**, 780 [1917] Material über den Einfluß der Berührungszeit der Ammoniak-Luft-Mischung mit dem Katalysator bei 700° zusammen. Unter einer ganzen Anzahl Kombinationen von Eisen mit andern Metallen ergibt diejenige von Eisen mit Wismut das Ausbeutemaximum mit über 95%.

Eine Veröffentlichung über die katalytische Oxydation von Ammoniak, die sich an Laboratoriumsversuche anschließt, ähnlich wie diejenige von NEUMANN und ROSE, rührt von ZAWADZKI und WOLMER in Roczniki Chemji **2**, 145—183 [1922] (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1163 und 1164) her. Auch auf die Arbeiten und Veröffentlichungen von MALJAREWSKY und MALJAREWSKAJA (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1113 [1925]), von PASCAL (*Bull. Soc. chim. France* **27/28**, 585 [1920]), PASCAL und DECARRIÈRE (*Bull. Soc. chim. France* **25**, 489 [1920]), DECARRIÈRE (*Ann. Chim.* **18**, 312 [1922]), L. DUPARC, P. WENGER, C. H. URFER (*Helv. chim. Acta* **11**, 337) und eine ganze Anzahl Veröffentlichungen in der englisch-amerikanischen Literatur (besonders in *Chem. metallurg. Engin.*) sei nur hingewiesen. Alle Laboratoriumsuntersuchungen über die optimalen Bedingungen der Ammoniakoxydation mit verschiedenen sog. guten Katalysatoren sind für die Technik von untergeordneter Bedeutung, weil sie die Frage nach der Wirkung eines Katalysators während längerer Zeit (Wochen und Monate) ungelöst lassen. Und diese Frage ist für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von großer Wichtigkeit.

Oben wurde schon erwähnt, daß für einen wirtschaftlich befriedigenden Verlauf der Ammoniakoxydation eine gleichmäßige Zusammensetzung und Mischung der Gase (Luft und Ammoniak) vor dem Katalysator notwendig ist. Zu diesem Zweck kuppelt die *Bamag* nach *D. R. P.* 286 991 die Regulierorgane für Ammoniak und Luft, so daß man nach Belieben durch Drosseln am einen oder andern Gasstrom die Gasgeschwindigkeit regeln kann, ohne dadurch das Mischungsverhältnis zu ändern. Die *BASF* bringt nach *D. R. P.* 366 715 in einiger Entfernung vom Kontakt einen Verteilungskörper (Siebplatte) an, um die Gleichmäßigkeit der Gaszuführung zu garantieren. GENERAL CHEM. COMP., New York, erwähnt im *E. P.* 124 759 als Mischvorrichtung für Ammoniak und Luft eine Kammer mit einer Reihe perforierter Platten. PAULING stellt nach *D. R. P.* 491 961 (*E. P.* 292 830; *F. P.* 645 269) eine gleichmäßige Ammoniak-Luft-Mischung her, indem er das NH_3 in einer zirkulierenden Flüssigkeit absorbiert und mittels des Luftstromes wieder austreibt. Derselbe beschreibt im *D. R. P.* 482 502 eine Diffusorplatte mit düsenförmig sich verjüngenden Kanälen zwecks gleichmäßiger Verteilung des Gasgemisches auf die Katalysatoroberfläche.

Der Ammoniakgehalt der für die Technik zweckmäßigen Ammoniak-Luft-Mischung für die Ammoniakoxydation wird mit 7—10 *Vol-%* NH_3 angegeben. *Bayer* schlägt im *D. R. P.* 299 643 den Zusatz von 2—6% Wasserdampf zum Gasgemisch vor, um dadurch die Belastungsfähigkeit des Katalysators zu vergrößern und die *NO*-Ausbeute zu verbessern. FRANK und CARO wollen nach *D. R. P.* 482 345 (*E. P.* 274 099; *Norw. P.* 24543) durch Zusatz von 10% Wasserstoff zum Gas-