

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 45—48

Aufsatzeil

24. Februar 1920

Die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HERTA ROSE.
(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

(Fortsetzung von S. 44.)

Experimenteller Teil.

A) Versuche mit Platin.

1. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches.

Die Strömungsgeschwindigkeiten, welche von den verschiedenen Autoren bei ihren Versuchen angewandt wurden, sind sehr verschieden. Ostwald hat schon sehr anschaulich auseinandergesetzt, daß man bei der beabsichtigten Erzeugung von Oxydationsprodukten des Stickstoffs nicht, wie sonst bei katalytischen Reaktionen, die Gase möglichst lange mit dem Katalysator in Berührung lassen darf, sondern daß man gerade umgekehrt diese möglichst schnell der Einwirkung des Katalysators entziehen muß, sobald die Bildung der Stickoxydverbindung eben fertig geworden ist. Er sagt: „Je schneller wir unser Gasgemisch durch unseren Apparat streichen ließen, um so besser wurde unsere Ausbeute. Schließlich bei so großer Geschwindigkeit, wie wir sie früher nie anzuwenden gedacht hatten, wurde die Ausbeute wieder geringer, gleichzeitig ließ sich freies Ammoniak nachweisen.“ Demnach gibt es also für jede Kontaktsubstanz eine gewisse Geschwindigkeit, mit der das Optimum der Ausbeute erreicht wird. Man kann natürlich ebenso gut bei gleicher Gasgeschwindigkeit die Länge der Kontaktsschicht ändern. So verbrannte bei Versuchen von Reinders und Cats bei einer Gasgeschwindigkeit von 50—400 ccm/Min. bei 400° in einem 1,4 cm weiten Rohr mit einer 20 cm langen Platinasbestschicht alles Ammoniak vollständig zu Stickstoff; bei einer Schichtlänge von 1,7 cm dagegen wurden bei 660° bei einer Gasgeschwindigkeit von 180 ccm/Min. 58,4%, bei 430 ccm/Min. 80,8%, bei 1330 ccm/Min. 63,1% Ausbeute an Stickoxyden erzielt.

Schmidt und Böcker haben diese Seite der Frage unberücksichtigt gelassen, und Meneghini gibt nur an, daß bei langsamem Gasstrom der Stickstoffanteil in den Reaktionsprodukten wächst. Wehrheim teilt dagegen folgendes mit. Er ließ 448 ccm NH₃ mit Luft bei 450° über ein 8 qcm großes Platinblech, welches mit wenig Platinschwamm überzogen und im Rohre quer gestellt war, streichen und fand:

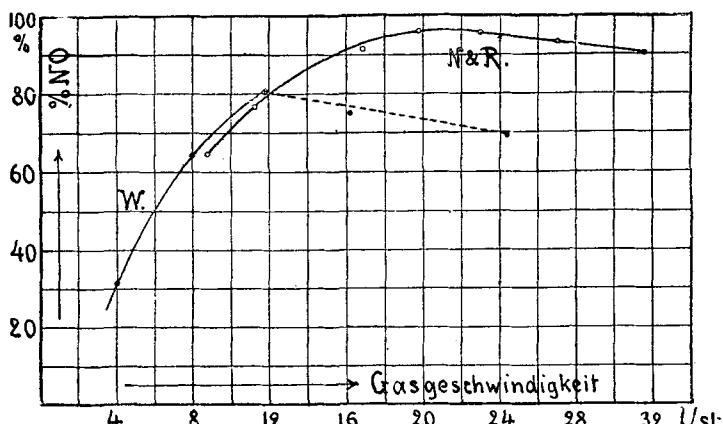
Geschwindigkeit des Gasgemisches ccm/Sek. = l/St.	Ausbeute an NO	
	%	
1,12	4,03	31,31
2,24	8,06	64,29
3,04	11,9	80,77
4,48	16,1	75,00
6,72	24,2	69,6

Bei der Geschwindigkeit von 16 l/St. trat bereits unzersetztes Ammoniak mit in die Vorlage über. Das Maximum der Ausbeute wurde hier bei rund 12 l Gasgeschwindigkeit in der Stunde erreicht.

Unsere eigenen Versuche wurden mit einem ganz engmaschigen Platindrahtnetz mit 3000 Maschen auf 1 qcm, wie es auch die Technik benutzt, angestellt, die bestrichene Fläche betrug 3,32 qcm. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Luft l/St. norm.	Vol.-% NH ₃ i. Gemisch	Ofen-Temp. °	Ver- suchs- dauer Min.	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ l/St.	Gefund. NO ccm norm.	NO/ l/St.	NO- Aus- beute %
7,80	7,5	450°	15	158,1	0,633	99,09	0,396	62,69
8,86	5,7	450°	15	172,4	0,689	111,2	0,445	64,51
11,30	7,0	450°	10	148,4	0,891	113,3	0,680	76,36
16,86	5,8	450°	10	166,0	1,050	160,9	0,965	91,22
19,80	6,0	450°	9	189,6	1,267	182,6	1,218	96,06
23,09	7,0	450°	10	296,4	1,738	277,4	1,665	95,80
26,98	5,8	450°	10	286,7	1,721	261,1	1,567	93,10
31,62	5,8	450°	10	324,2	1,991	286,5	1,680	90,40

Diese Versuche zeigen, ebenso wie die von Wehrheim und von Reinders und Cats, ein Ansteigen der Ausbeuten bis zu einem Maximum, dann ihr langsames Abfallen. Das Maximum liegt bei uns bei 20 l/St. Gasgeschwindigkeit, bei Reinders und Cats bei 25,8 l, bei Wehrheim bei 11,9 l. Diese Unterschiede liegen hauptsächlich in der Natur der Kontaktsubstanz. Am besten wirkte demnach der mit Platinschwarz bedeckte Asbest von Reinders und Cats, dem unser Platinnetz sehr nahe kommt, halb so gut nur wirkte das Wehrheim'sche Vollblech mit wenig grauem Platinschwamm. Die Ergebnisse unserer Versuche und die von Wehrheim sind auf dem Kurvenblatt 1 graphisch zur Darstellung gebracht. Wehrheim's Maximalgeschwindigkeit und sein Optimum liegen tiefer wie unsere Befunde, der Anfang seiner Kurve schließt sich aber ausgezeichnet an unsere Kurve an.



Tafel 1. Platin. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Sehr merkwürdig sticht von diesen experimentellen Feststellungen die Behauptung von Andersens³⁶⁾ ab, daß seine Versuche, die er aber nicht angibt, zeigen, daß eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von 1,15—0,18 Sek. Berührungszeit (= 3 bis 20 l/St.) keine Abweichung von der quantitativen (!) Ausbeute ergeben habe, und daß die Schwankungen auf Versuchsfehler (!) zurückzuführen sind. Da er außerdem noch behauptet, daß auch eine Variation der Temperatur von 227—727° keine Änderung der Ausbeute hervorbringt, so müssen die Versuchsfehler Andersens allerdings hahnebüchig groß gewesen sein.

Mit den Strömungsverhältnissen hängt auch die Beobachtung zusammen, welche die meisten Experimentatoren gemacht haben, daß nämlich auch bei sehr hohen Temperaturen bisweilen weiße Nebel auftreten, die durch alle Absorptionsgefäß hindurchgehen, deren Natur bisher aber nicht festgestellt werden konnte. Nach unseren Feststellungen bestehen diese weißen Dämpfe aus geringen Mengen Ammoniumnitrat; sie erscheinen nur bei zu großen Gasgeschwindigkeiten. Überhaupt muß man schließen, daß, wenn in den Reaktionsgasen bei ausreichender Luftbeimischung noch Ammoniak gefunden wird, wie z. B. bei allen Versuchen von Reinders und Cats, die Strömungsgeschwindigkeit zu groß bemessen war.

2. Einfluß der Ammoniakkonzentration.

Nach der Gleichung 1) $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ darf nicht mehr wie 14,38% Ammoniak im Luftgemisch sein, wenn der Sauerstoff für die Oxydation zu NO ausreichen soll. Ostwald verlangt ein Gasgemisch, welches nur 10,74% Ammoniak enthält, da er seiner Oxydation die Formel $4 \text{NH}_3 + 7 \text{O}_2 = 4 \text{NO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ zugrunde legt. Rechnet man nach den Formeln 2) und 3) direkt auf Bildung von HNO_3 oder HNO_4 , so darf der Höchstgehalt an Ammoniak im Gemisch 12,28% oder 9,53% NH_3 nicht übersteigen. Wir haben deshalb, um immer genügend Sauerstoffüberschuß zu haben, mit Gasgemischen mit 7—9% Ammoniak gearbeitet.

³⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 1916, 441.

Einige Vorversuche mit fein gelochten platinierten Platinhütchen, die allerdings schlechtere Ausbeuten ergaben als die späteren Versuche mit dem feinmaschigen Platindrahtnetz, zeigen, ebenso wie die letzteren, deutlich den Einfluß der wechselnden Ammoniakkonzentration im Gasgemisch.

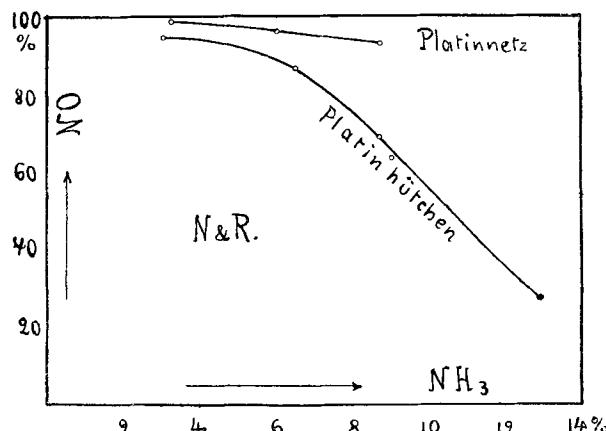
Versuche mit platinierten Platinhütchen.

Luft 1/Std. norm.	Vol.-% NH ₃ i. Ge- misch	Ofen- Temp.	Ver- suchs- dauer Min.	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ 1/Std.	Gefund. NO ccm norm.	NO 1/Std.	NO- Aus- beute %
16,98	3,0	450°	9	61,0	0,416	58,83	0,392	94,23
17,49	6,5	450°	9	186,6	1,216	157,8	1,052	86,50
17,46	8,7	450°	9	249,5	1,668	173,9	1,452	69,32
10,71	9,0	450°	9	158,8	1,059	100,4	0,669	63,20
9,19	12,9	450°	9	203,7	1,710	70,25	0,168	27,38

Versuche mit Platindrahtnetz.

19,95	3,22	450°	10	110,6	0,664	109,2	0,655	98,73
19,80	6,00	450°	9	189,6	1,267	182,6	1,218	96,06
23,22	8,65	450°	9	329,9	1,978	307,1	1,843	93,10

Die Tabellen und das beistehende Kurvenbild 2 weisen deutlich den Abfall der Stickoxydausbeuten mit steigendem Ammoniakgehalt im Gasgemisch unter sonst fast gleichen Bedingungen nach. Mit dem besseren Kontaktmaterial kommt der Einfluß der Ammoniakkonzentration aber weniger zur Geltung, und die Ausbeuten halten sich bis zu 9% Ammoniak stets über 90%.



Tafel 2. Platin. Einfluß der Ammoniakkonzentration.

3. Einfluß der Temperatur.

Die Literaturübersicht zeigte schon, daß zur Umwandlung von Ammoniak in Stickoxyde höhere Temperaturen notwendig sind. Die Temperaturangaben der verschiedenen Forscher schwanken aber je nach den verwendeten Katalysatoren, sie gehen aber auch bei denselben Kontaktsubstanzen ziemlich auseinander.

Schon Kuhlmann hat richtig erkannt, daß bei Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz eine Temperatur von wenigstens 300° anzuwenden ist, wenn die Umsetzung in der gewünschten Weise vor sich gehen soll. In Ostwalds Patenten findet sich als Temperaturangabe nur die Mitteilung: „Bei Rotglut“; auch Schmidt und Böcker arbeiteten bei „eben sichtbarem Rotglut“. Wehrheim benutzte Temperaturen von 300—450°, über 450° ging er nicht hinaus, da bei dieser Temperatur „kein unzersetztes Ammoniak mehr nachweisbar“ war. Die Versuche von Reinders und Cats mit Platinabest bewegen sich zwischen 500 und 660°, die von Meneghini mit der Platinspirale zwischen 350 und 680°, die von Wenger und Urfer mit Platin und Sauerstoff zwischen 357 und 610°, unsere Versuche erstreckten sich auf das Gebiet von 300—750°. Wenger und Urfer fanden das Optimum bei 550°, Reinders und Cats bei 600°, nach unseren Versuchen liegt das Optimum für Platin wesentlich tiefer, nämlich bei etwa 500°.

Bei anderen Kontaktsubstanzen brauchen natürlich die besten Temperaturen nicht dieselben zu sein wie bei Platin, sie sind ziemlich verschieden. Frank und Caro (D. R. P. 224 329) wollen mit Thoroxyd und seltenen Erden schon bei 150—200° Ausbeuten von 90% erhalten haben; andererseits ist in den Patenten der Bad. Anilin- und Soda-fabrik (D. R. P. 283 824) angegeben, daß mit Eisenoxyd und Wismut erst bei 700° Stickoxydausbeuten von 90% zu-

erzielen sind. Zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen schwanken die optimalen Temperaturen der verschiedenen Kontaktsubstanzen. Nach den Versuchen von Reinders und Cats, von Meneghini und auch nach den unseren beginnt aber weder bei Platin, noch bei den Oxyden die Umsetzung unter 300°, die Angabe von Frank und Caro, daß mit seltenen Erden bei 150—200° eine fast theoretische Umsetzung des Ammoniaks zu erreichen sei, ist also sicher unrichtig.

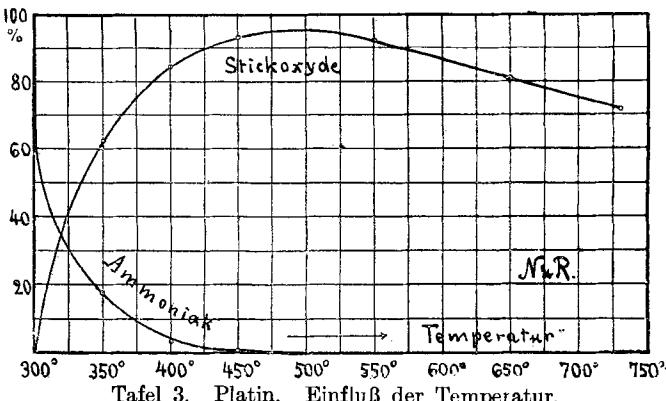
Bei Platin setzt die Reaktion bei 300° ein, die Temperatur läßt sich aber nicht auf 300° halten, sondern steigt durch die auftretende Reaktionswärme sofort auf 350° und höher, bei Verwendung von Sauerstoff ist der Anstieg noch bedeutender. Das Einsetzen der Reaktion bei 300° ist daran zu erkennen, daß weiße Nebel von Ammoniumnitrit und -nitrat auftreten, welche die unangenehme Eigenschaft haben, die Durchgänge der Glashähne zu verstopfen. Bei steigender Temperatur verschwinden die weißen Nebel, und die Färbung der Gase wird mehr und mehr gelbbraun, bei 350° ist die Umsetzung schon recht erheblich.

Nachstehende Tabelle zeigt die Umsetzung mit steigender Temperatur bei Verwendung des Platindrahtnetzes als Kontakt (3,3 qcm bestrichene Fläche).

Luft 1/Std. norm.	Vol.-% NH ₃ i. Ge- misch	Ofen- Temp.	Ver- suchs- dauer Min.	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ 1/Std.	Gefund. NO ccm norm.	NO 1/Std.	NH ₃ nicht oxyd. ccm
21,6	9,86	350°	10	393,8	2,363	237,3	1,430	69,75
23,66	9,88	400°	10	431,8	2,582	364,3	2,186	14,7
23,22	8,65	450°	9	329,9	1,978	307,1	1,843	3,56
22,54	9,05	550°	10	373,7	2,243	346,4	2,078	—
22,41	9,66	625°	10	399,2	2,396	326,0	1,912	—
21,62	9,90	730°	10	399,6	2,396	293,9	1,764	—

Ausbeute an NO %	Unzersetztes NH ₃ %	Stickstoff %
60,25	17,72	22,03
84,66	3,43	11,91
93,10	1,08	5,82
92,65	—	7,35
81,66	—	18,34
71,89	—	28,11

Ein Blick auf die Tabelle, wie auf das Kurvenbild 3 zeigt, daß schon bei 350° 60% des Ammoniaks oxydiert sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zwischen 300 und 400° außerordentlich stark zu. Das zunächst gebildete Ammoniumnitrit zerfällt bald und liefert den anfangs auftretenden freien Stickstoff. Die Ausbeute an Stickoxyden steigt mit der Temperatur an und erreicht bei 500° das



Maximum mit 91,73%, sie fällt nachher wieder. Während bei 350° noch 17,7% Ammoniak unzersetzt sind, nimmt die Menge mit steigender Temperatur ab, und über 450° ist alles Ammoniak verschwunden. Der Gehalt an Stickstoff in den Gasen zeigt ein merkwürdiges Verhalten, bei der besten Umsetzung ist er am geringsten, er wächst von da sowohl mit steigender, wie mit fallender Temperatur, seine Entstehung ober- und unterhalb des Temperaturoptimums ist aber auf ganz verschiedene Reaktionen zurückzuführen. Oberhalb 500° ist die Stickstoffbildung in der Hauptsache durch die Reaktion $4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ verursacht, unterhalb des Optimums hauptsächlich durch die Reaktion $4 \text{ NH}_3 + 6 \text{ NO} = 5 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ oder durch den Zerfall des bereits ge-

Temperatur	NH ₃ angew. ccm norm.	NO gefund. ccm	N ₂ O ₃ titriert ccm	N im angew. NH ₃ g	N im gefund. NO g	N im titriert. HNO ₂ g	NH ₃ übergeführt in HNO ₂ %	HNO ₂ : HNO ₃ %	NH ₃ umgewandelt in N ₂ O ₃ %	NH ₃ umgewandelt in NO ₂ %
350°	393,8	237,3	225,7	0,2464	0,1482	0,1410	57,31	95,1	54,37	5,88
400°	431,8	364,3	348,1	0,2898	0,2289	0,2174	80,58	95,4	76,50	8,16
450°	329,9	307,1	297,6	0,2063	0,1920	0,1859	90,11	96,9	87,12	5,98
550°	3,3,7	346,4	330,1	0,2332	0,2164	0,2062	88,33	95,3	84,01	8,64
625°	399,2	326,0	307,2	0,2497	0,2039	0,1919	76,91	94,2	72,16	9,50
730°	399,6	293,9	273,8	0,2500	0,1838	0,1710	68,51	93,0	65,13	6,76

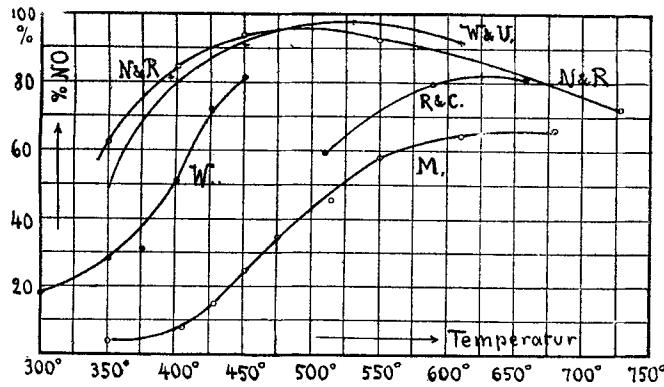
bildeten Ammoniumnitrits $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ein Zerfall von Stickoxyd NO in N und O ist bei diesen Temperaturen ausgeschlossen.

In dem Schaubild 3 ist graphisch die Abnahme des Ammoniaks und die Zunahme der Stickoxide mit steigender Temperatur eingezzeichnet.

Die nachstehende Tabelle und das Kurvenblatt 4 bringen zum Vergleich mit unseren Ergebnissen die von anderen Forschern bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Stickstoffausbeuten.

Neumann u. Rose Pt-Drahtnetz	Wehrheim Pt-Blech	Reinders u. Cats Pt-Asbest	Wenger u. Urfer Pt-Asbest (mit O ₂)	Meneghini Pt-Spirale
300° —	300° 18,00		357° 54,5	350° 3,7
400° 60,25	350° 28,36		396° 80,1	405° 7,6
450° 93,10	375° 39,86		450° 91,9	430° 15,0
500° 95,73	400° 50,85		533° 97,6	450° 24,7
550° 92,65	425° 72,52		562° 97,7	475° 34,7
625° 81,66	450° 80,77	510° 59,6	610° 91,7	515° 45,1
730° 71,89		590° 79,7		550° 58,2
		660° 80,8		610° 64,4
				680° 66,1

Wie die Tabelle und die Kurven zeigen, stimmen unsere Ergebnisse mit denen von W e n g e r und U r f e r , die jedoch mit Sauerstoff statt Luft ausgeführt sind, fast überein; bei letzteren wird die höchste Umsetzung bei etwa 530°, nach unseren Versuchen bei 500° erreicht.



Tafel 4. Platin. Ausbeuten verschiedener Forscher.

Die Wehrheim-Kurve zeigt im allgemeinen etwas schlechtere Ausbeuten. Wesentlich in das Gebiet der höheren Temperaturen verschoben sind die Ergebnisse von Reinders und Cats, bei denen auch ein auffällig großer Zerfall in Stickstoff beobachtet wurde. Die Zahlen von Meneghini sind zwar umgerechnet, sie können aber infolge der falschen Bestimmungsmethode keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen.

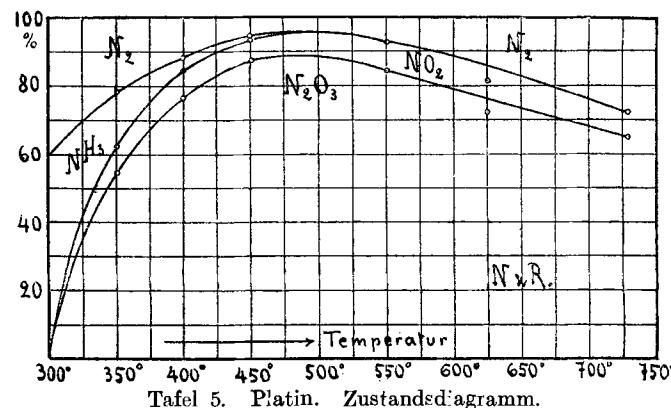
Die Gesamtausbeute an Stickoxiden wurde von uns und einigen anderen Autoren im Nitrometer bestimmt und in Tabellen als NO eingetragen, tatsächlich finden sich aber in den Reaktionsgasen die Stickoxide in Form von N₂O₃ und NO₂ vor. Um auch hier ein Bild der Verteilung der beiden Gase zu bekommen, wurde ein Teil der Absorptionsschwefelsäure mit Permanganat titriert, indem man die Nitrose vorsichtig unter Kühlung tropfenweise in die Permanganatlösung einfließen ließ. Auf diese Weise erhält man den Gehalt an salpetriger Säure in Gewichtseinheiten und kann leicht feststellen, wieviel Nitrat und Nitrit sich bildet, falls man die Gase in Laugen leitet. Diese Titration mit Permanganat ergibt aber nicht direkt das Volumverhältnis von N₂O₃ zu NO₂ in den Reaktionsgasen, denn beim Zusammentreffen von N₂O₃ mit Schwefelsäure bildet sich bekanntlich Nitrosylschwefelsäure, bei Einwirkung von NO₂ aber Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure $2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_3\text{NO}_2$

Aus dem eingeführten NH₃ entstehen also bei

	350°	400°	450°	500°	600°	700°
NH ₃	17,72%	3,43%	1,08%	—	—	—
N ₂ O ₃	54,37%	76,50%	87,12%	89,0%	81,0%	68,5%
NO ₂	5,88%	8,16%	5,98%	7,0%	8,0%	8,5%
N	22,03%	11,91%	5,82%	4,0%	11,0%	23,0%

+ HNO₃, die Nitrosylschwefelsäure zerfällt nun bei Gegenwart von Wasser in $\text{HSO}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$, es liefern also 2 Mol. NO₂ 1 Mol. HNO₃ und 1 Mol. HNO₂, was bei der Berechnung der Gaszusammensetzung nicht übersehen werden darf. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sind die Mengen von N₂O₃ und NO₂ in den Reaktionsgasen berechnet und in den obenstehenden Tabellen und in dem Diagramm 5 eingetragen.

Die Tabelle zeigt, daß von den Gesamtstickoxyden bei unseren Versuchsbedingungen fast gleichmäßig 93—97% als salpetrige Säure auftreten, und nur 3—7% als Salpetersäure vorhanden sind.



Dieser hohe Prozentsatz an salpetriger Säure steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren. S c h m i d t und B ö c k e r bestimmten ihre Ausbeuten nur durch Titration mit Permanganat und fanden bei eben sichtbarer Rotglut in verschiedenen Versuchsreihen im Mittel 74,43%, 74,57% und 80,45% Ausbeute an salpetriger Säure. W e n g e r und U r f e r fanden bei ihren Oxydationen mit reinem Sauerstoff einen wesentlich höheren Prozentsatz von HNO₃, wie folgende Übersicht zeigt:

Platin-Asbest 2 Vol. O₂: 1 Vol. NH₃

Temperatur	HNO ₂ %	HNO ₃ %	Gesamtumwandlung %
357°	14,8	39,7	54,5
396°	31,8	48,3	80,1
450°	31,3	59,8	91,1
533°	27,5	70,1	97,6
562°	22,3	75,4	97,7
610°	21,7	70,0	91,7

Rhodium-Asbest 4 Vol. O ₂ : 1 Vol. NH ₃
330° 2
380° 8,1
445° 12,0
560° 19,3
620° 22,2
662° 20,9
38,3
50,1
64,7
69,4
69,7

Die hohen Gehalte an salpetriger Säure fanden wir auch bei Verwendung anderer Kontaktsubstanzen. Unsere Versuche (vgl. das Schaubild 5) zeigen nun, daß in den Reaktionsgasen der Gehalt an

NO_2 fast bei allen Temperaturen derselbe bleibt, daß dagegen bei dem besten Ausbringen auch der Gehalt an N_2O_3 am größten ist.

Unserer Meinung nach braucht das Verhältnis von N_2O_3 zu NO_2 in dem Endergebnis durchaus nicht immer dasselbe zu sein, es dürfte mehr oder weniger von der angewandten Apparatur beeinflußt werden. Absorbiert man nämlich die Gase unmittelbar hinter dem Ofen wie bei unseren Versuchen, so erhält man hohe Ausbeuten an salpetriger Säure, gibt man den Gasen durch einen längeren Weg oder besondere Oxydationsräume Zeit zur Oxydation mit dem stets vorhandenen Sauerstoffüberschusse, so wird der Anteil an NO_2 oder Salpetersäure wachsen, was durch angereicherte Luft oder Sauerstoff noch weiter gefördert werden kann.

(Schluß folgt.)

Über etwaige Folgen bei Verwendung giftiger Baryumverbindungen zu Rattengift.

Von Dr. K. KRAFFT.

(Mitteilung des Vorstands des chemischen Laboratoriums des Württembergischen Medizinalkollegiums.)

Nach unseren Untersuchungsbefunden im Mai 1919 enthielt der Magen eines verendeten Schweines rund 3,9 g Baryum oder 5,6 g Baryumcarbonat. Schon 1917 wurden in den Eingeweiden zweier verendeter Hühner je rund 0,09 g Baryum oder 0,13 g Baryumcarbonat und 0,46 g Baryum oder 0,65 g Baryumcarbonat gefunden. Im ersterwähnten Fall war ermittelt worden, daß das Schwein ungefähr einen Tag vor seinem Ende etwa 45 g von „Böttgers Ratten-tod“ gefressen habe. Neuestens wurde uns ein weiterer Fall bekannt, wo ein Hund in böswilliger Art durch Genuß von „Böttgers Ratten-tod“ vergiftet worden sein soll. In beiden Fällen wurden uns Proben dieses Mittels, die je dem in Betracht kommenden Geschäft entnommen worden waren, zur Untersuchung übergeben. Das Ergebnis war, daß „Böttgers Rattentod“ in einem Fall 51%, im anderen 70% technisches, durch Sulfide und etwas Eisen verunreinigtes Baryumcarbonat unter einer Teigmasse enthielt, die in haselnußgroße, ziemlich harte, 10—12 g wiegende Stückchen geteilt war. Es besteht danach kaum ein Zweifel, daß die Haustiere durch den Genuß dieses Rattenvertilgungsmittels getötet wurden. Nichtsdestoweniger war auf den Originalpackungen von „Böttgers Ratten-tod“ ausdrücklich vermerkt: „Giftfrei“. — „Der Rattentod ist vollständig unschädlich für Menschen und Haustiere und wirkt nur für Nagetiere tödlich.“

Soweit ich aus der Literatur sehe kann, wird dort vielfach davon ausgegangen, daß nur lösliche Baryumverbindungen, also insbesondere Baryumchlorid, Baryumchlorat, Baryumnitrat und Baryumsulfid, giftig seien. Nicht aber zählt streng genommen hierzu außer dem carbonatfreien unlöslichen Baryumsulfat das schwerlösliche Baryumcarbonat. Unsere Untersuchungsergebnisse lassen jedoch keinen Zweifel, daß Baryumcarbonat ebenfalls tödliche Wirkung bei Haustieren, wahrscheinlich also auch beim Menschen, hervorruft. Wie erklärt sich nun diese giftige Wirkung des in Wasser unlöslichen Baryumcarbonats? Einerseits ist zu beachten, daß es sich nach unseren Untersuchungsergebnissen hier um technisches Baryumcarbonat handelte, das mit dem leicht löslichen und giftigen Baryumsulfid verunreinigt war — in der wässrigen Lösung der uns zuletzt eingesandten Probe „Böttgers Rattentod“ war allerdings kein Baryum nachzuweisen —, andererseits wird angenommen werden können, daß ein Teil des Baryumcarbonats durch die Salzsäure des Magensaftes in das sehr giftig wirkende Baryumchlorid umgesetzt wird. Es erscheint daher geboten, zur Vorsicht bei Verwendung von Baryumcarbonat oder Baryumsulfid und andere giftige Baryumverbindungen enthaltenden Mitteln zu mahnen. [A. 198.]

Über eine neue Bildungsweise von Hexamethylentetramin.

Dr.-Ing. WALTHER HERZOG.

(Wissenschaftl. Laboratorium d. Kunstrarzfabrik Dr. Fritz Pollak, G. m. b. H., Wien.)

(Eingeg. 14./1. 1920.)

Es ist bekannt, daß Ammoniumsalze, besonders NH_4Cl , dann auch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei der Behandlung mit 40% Formaldehydlösung in der Wärme unter Entwicklung von CO_2 methyliert werden¹⁾. So kann speziell aus NH_4Cl je nach den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Trimethylamin erhalten werden²⁾.

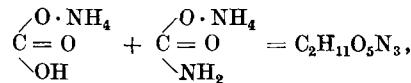
Da nun in der Literatur keine Angabe bezüglich des Verhaltens von Ammoniumcarbonat unter Einwirkung von Formaldehydlösung auf das käufliche Handelsprodukt, das Hirschhornsalz untersucht, das im wesentlichen ein Gemisch gleicher Teile des primären Salzes und carbaminsauren Ammoniums (neben geringen Mengen des neutralen Ammoniumcarbonats) vorstellt.

Überraschenderweise geht die Reaktion hier in ganz anderer Richtung, indem schon in der Kälte das Ammoniumcarbonat unter scharfer Kohlensäureentwicklung in Lösung geht. Es darf hier übrigens im Gegensatz zur Einwirkung des NH_4Cl gar nicht erwärmt werden, da sonst das Carbonat vollständig in seine Komponenten NH_3 , CO_2 und H_2O zerfällt, und sich die Reaktion in diesem Falle auf die bekannte Einwirkung von NH_3 auf Formaldehydlösungen reduzieren würde.

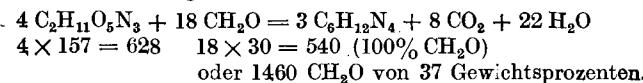
Destilliert man nun, nachdem das Ammoniumcarbonat in Lösung gegangen ist, das Lösungsmittel im Wasserbade unter verminderter Druck ab, so erhält man in relativ guter Ausbeute Hexamethylen-tetramin. Offenbar ist dessen Bildungstendenz so stark, daß dem Ammoniumcarbonat vom Formaldehyd schon in der Kälte das zur Hexamethylentetraminbildung nötige Ammoniak entzogen wird.

Da sich, wenn man die stöchiometrischen Verhältnisse einigermaßen einhält, wegen der meist schwankenden Zusammensetzung des Ammoniumsesquicarbonats der Formaldehyd immer in geringem Überschuß findet, ist im Rohprodukt meist der Geruch von Trimethylamin wahrzunehmen.

Auf dieses Verhalten läßt sich nun eine bequeme Methode zur Darstellung von Hexamethylentetramin gründen, die unter Berücksichtigung der ungefähren Zusammensetzung des Hirschhornsalzes:



zur Reaktionsgleichung führt:



Man wird demnach unter Einsatz eines 10% igen Überschusses von Ammoniumcarbonat (wegen dessen inkonstanter Zusammensetzung) z. B. 70 g des käuflichen Salzes in 146 g käuflicher Formaldehydlösung auflösen und hierauf die Lösung bei verminderter Drucke im Wasserbade zur Trockne eindampfen. Ausbeute an Rohprodukt etwa 28 g entsprechend 66% der Theorie auf Formaldehyd gerechnet.

Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol oder durch Vakuumsublimation erhält man das Hexamethylentetramin in reinem Zustande.

Bei Verwendung von Ammoniumsalzen anderer schwacher und flüchtiger Säuren blieb die Reaktion aus. [A. 10.]

¹⁾ Plöchl, Ber. 21, 2117 [1888]; Eschweiler, Ber. 38, 880 [1905].

²⁾ Brochet u. Cambier, Bl. [3] 13, 533, 536; C. r. 120, 557; Trillat, Bl. [3], 13, 689; Koeppe, Ber. 38, 882 [1905].