

$\text{NO}_2$  fast bei allen Temperaturen derselbe bleibt, daß dagegen bei dem besten Ausbringen auch der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}_3$  am größten ist.

Unserer Meinung nach braucht das Verhältnis von  $\text{N}_2\text{O}_3$  zu  $\text{NO}_2$  in dem Enderzeugnis 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  $\text{NO}_2$  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 Rattentod“ gefressen habe. Neuestens wurde uns ein weiterer Fall bekannt, wo ein Hund in böswilliger Art durch Genuß von „Böttgers Rattentod“ 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 Rattentod“ ausdrücklich vermerkt: „Giftfrei“. — „Der Rattentod ist vollständig unschädlich für Menschen und Haustiere und wirkt nur für Nagetiere tödlich.“

Soweit ich aus der Literatur sehen 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. Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak, G. m. b. H., Wien.)

(Eingeg. 14./1. 1920.)

Es ist bekannt, daß Ammoniumsalze, besonders  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dann auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei der Behandlung mit 40% Formaldehydlösung in der Wärme unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  methyliert werden<sup>1)</sup>. So kann speziell aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  je nach den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Trimethylamin erhalten werden<sup>2)</sup>.

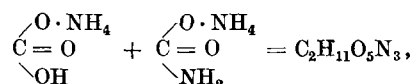
Da nun in der Literatur keine Angabe bezüglich des Verhaltens von Ammoniumcarbonat aufzufinden war, wurde die Einwirkung von Formaldehydlösung auf das käufliche Handelsprodukt, das Hirschhornsalz untersucht, das im wesentlichen ein Gemisch gleicher Teile des primären Salzes und carbaminsauren Ammoniums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

Überraschenderweise geht die Reaktion hier in ganz anderer Richtung, indem schon in der Kälte das Ammoniumcarbonat unter stürmischer Kohlensäureentwicklung in Lösung geht. Es darf hier übrigens im Gegensatz zur Einwirkung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gar nicht erwärmt werden, da sonst das Carbonat vollständig in seine Komponenten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt, und sich die Reaktion in diesem Falle auf die bekannte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Formaldehydlösungen reduzieren würde.

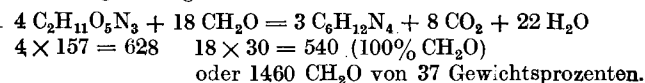
Destilliert man nun, nachdem das Ammoniumcarbonat in Lösung gegangen ist, das Lösungsmittel im Wasserbade unter vermindertem Druck ab, so erhält man in relativ guter Ausbeute Hexamethylentetramin. Offenbar ist dessen Bildungstendenz so stark, daß dem Ammoniumcarbonat vom Formaldehyd schon in der Kälte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

Da sich, wenn man die stöchiometrischen Verhältnisse einigermaßen einhält, wegen der meist schwankenden Zusammensetzung des Ammoniumsaccharcarbonats der Formaldehyd immer in geringem Überschuß vorfindet, 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 vermindertem Drucke im Wasserbade zur Trockne eindampfen. Ausbeute an Rohprodukt etwa 28 g entsprechend 66% der Theorie auf Formaldehyd gerechnet.

Durch Umkrystallisieren 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.]

<sup>1)</sup> Plöchl, Ber. **21**, 2117 [1888]; Eschweiler, Ber. **38**, 880 [1905].

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