

Klavierdraht eingehängt, die auftretenden Erscheinungen beobachtet und die Potentiale gemessen. Alle 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgehebert und durch neues Wasser derselben Zusammensetzung ersetzt. In dem abgeheberten Wasser wurde das Eisen in Ferro- und Ferriform bestimmt.

Bei diesen Versuchen ergaben sich nun außerordentlich charakteristische Erscheinungen. Das aggressive Wasser wurde bald rosttrübe, nach jedem Wasserwechsel wurde es wieder rosttrübe. Immer waren beträchtliche Rostmengen im Wasser vorhanden. Der Rost war weich und fiel bei leichter Berührung des Gefäßes schon vom Drahte ab.

Ganz andere Resultate erhielten wir bei dem Wasser ohne aggressive Kohlensäure. Hier trat ebenfalls nach Einhängen des Drahtes Rosttrübung des Wassers auf. Schon das Wasser des zweiten Tages war aber viel weniger getrübt. Die Trübungen der täglich erneuerten Wasser wurden rasch geringer und verschwanden bald ganz. Der am Draht gebildete Rost hatte eine ganz andere Beschaffenheit als der Rost des anderen Drahtes aus dem Wasser mit aggressiver Kohlensäure. Jener war hellrot und fest auf dem Draht haftend, dieser dunkelbraun, weich und leicht abfallend. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß im zweiten Falle der Rost überall mit kohlensaurem Kalk durchsetzt war, der den Rost fest auf den Draht kittete.

Sehr bemerkenswert war auch der Befund, daß die gemessenen Potentiale in beiden Fällen die gleichen

waren. Sie lagen bei beiden Versuchen gleich unedel, bei etwa -700 Millivolt, gegen die Kalomelektrode gemessen. Das bedeutet, daß das Bestreben zu rosten bei dem Draht, in dem Wasser ohne aggressive Kohlensäure dasselbe war wie bei dem Draht im Wasser mit aggressiver Kohlensäure. Da aber in Wasser ohne aggressive Kohlensäure infolge der Ausbildung der Schutzschicht eine Berührung von Eisen mit Wasser kaum noch in Frage kommt, so kann sich in diesem Falle das Bestreben zu rosten nicht mehr betätigen.

Es bildet sich also bei Gegenwart von Sauerstoff in Wässern, die im Gleichgewicht von gebundener zu freier Kohlensäure sind, eine Schutzschicht von kohlensaurem Kalk und Rost auf dem Eisen aus, und darauf beruht es, daß der Angriff bald zum Stillstande kommt, derartige Wässer also unaggressiv gegen Eisen sind.

Der ganze Überschuß über die zugehörige Kohlensäure der Kurve ist dabei bedenklich. Da dieser Überschuß aber nicht selbst das Eisen angreift, sondern nur die Ausbildung des Rostschutzes verhindert, so nennen wir den Überschuß über die zugehörige Kohlensäure der Kurve die rostschutzverhindernde Kohlensäure.

Daß dieser Rostschutz bei Sauerstoffabwesenheit nicht zustande kommt, vielmehr nur bei Sauerstoffgegenwart eintritt, kann verschiedene Ursachen haben. Wir studieren eben den Mechanismus der Reaktion und werden über unsere Ergebnisse später berichten.

[A. 114.]

Untersuchungen über Ammoniak-Kohlensäure-Verbindungen (Hirschhornsalz), insbesondere Ammoniumbicarbonat als Triebmittel beim Backen¹⁾.

VON THEODOR PAUL

nach Versuchen mit MAX LANDAUER und FRIEDRICH KRÜGER.

(Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

(Eingeg. 19. August 1927.)

Inhalt: I. Allgemeines über Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. — II. Untersuchungen über die Dissoziation der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in der Gasphase. — III. Backversuche unter Verwendung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel. — IV. Die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ als Sammelbegriff für Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. a) Herstellung und Untersuchung der durch trockene Destillation von Hirschhorn gewonnenen Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen. b) Untersuchung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen des Handels (Hirschhornsalz). c) Schlußfolgerungen.

Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen finden als Triebmittel beim Backen umfangreiche Verwendung. Da es sehr verschiedene Verbindungen aus Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser gibt (vgl. Tab. 1), erschien eine Untersuchung über die Eignung der einzelnen Salze für Backzwecke wünschenswert. Im Handel befinden sich für den vorgenannten Zweck die Präparate unter der volkstümlichen Bezeichnung „Hirschhornsalz“, die von der Herstellung aus Hirschhorn und anderen tierischen stickstoffhaltigen Abfällen, wie z. B. Knochen, Horn, Hufen, Leder, in früheren Zeiten herrührt. Die Zusammensetzung des fabrikmäßig auf verschiedenen Wegen hergestellten „Hirschhornsalzes“ ist recht erheblichen Schwankungen unterworfen. In

vorliegender Untersuchung soll deshalb weiterhin die Frage geprüft werden, welchen Anforderungen ein als „Hirschhornsalz“ bezeichnetes Präparat zu

Tabelle 1.

Verbindungen aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser
(nach E. Terres und H. Weiser).

| Nr. | Bezeichnung der Verbindung | Formel | Berechnete Zusammensetzung. | | |
|-----|---|---|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | NH ₃ % | CO ₂ % | H ₂ O % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Ammoniumbicarbonat | NH ₄ HCO ₃ | 21,55 | 55,66 | 22,79 |
| 2 | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat . . | 2 NH ₄ HCO ₃ · (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O | 25,03 | 48,49 | 26,47 |
| 3 | Neutrales Ammoniumcarbonat . . | (NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O | 29,86 | 38,56 | 31,58 |
| 4 | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbammat . . | NH ₄ HCO ₃ · NH ₄ CO ₂ NH ₂ | 32,52 | 56,01 | 11,47 |
| 5 | Ammoniumcarbammat | NH ₄ CO ₂ NH ₂ | 43,64 | 56,36 | — |

¹⁾ Bei der Zusammenstellung des umfangreichen Versuchsmaterials und der Abfassung der vorliegenden Abhandlung erfreute ich mich der Mitwirkung meiner Assistenten, Privatdozent Dr. R. Dietzel und Dr. C. Wagner, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle bestens danke.

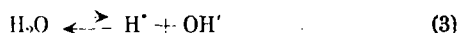
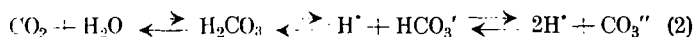
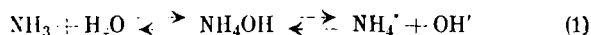
genügen hat. Die Klärung dieser Frage ist insofern von erheblicher praktischer Bedeutung, als sich infolge verschiedener Auslegungen des Begriffs „Hirschhornsalz“ gelegentlich Meinungsverschiedenheiten zwischen Herstellern, Vertretern des Handels, Verbrauchern und den

mit der Überwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln betrauten Nahrungsmittelchemikern ergeben haben.

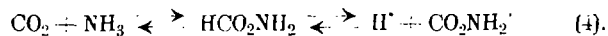
I. Allgemeines über Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen.

Von den verschiedenen Verbindungen aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser, die im Laufe der Zeit im Schrifttum beschrieben wurden, sind nach neueren sehr eingehenden Untersuchungen von E. Terres und H. Weiser²⁾ die in Tabelle 1 aufgeführten als einheitliche chemische Verbindungen in kristallisiertem Zustande anzunehmen. Nicht berücksichtigt wurde die hier eigentlich gleichfalls aufzuführende Verbindung: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Harnstoff).

In wäßriger Lösung ist außer dem Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation der Komponenten Ammoniak, Kohlensäure und Wasser:



auch die Bildung von Carbaminsäure und deren elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen:



Diese Gleichgewichte stellen sich bei 100° rasch ein, während die Einstellung bei Zimmertemperatur meßbare Zeiten erfordert³⁾. Die nichtdissoziierten Salz-molekeln können vernachlässigt werden, da nach den neueren Anschauungen für diese Salze als starke Elektrolyte praktisch vollständige Dissoziation anzunehmen ist.

Über die Existenz von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in der Gasphase lagen bisher noch keine Angaben vor; nach Dampfdichtebestimmungen von A. Naumann⁴⁾ ist das Ammoniumcarbaminat praktisch vollständig in seine Komponenten dissoziiert. Weitere diesbezügliche Untersuchungen über das Ammoniumbicarbonat sind in Abschnitt II der vorliegenden Arbeit mitgeteilt.

Für das heterogene Gleichgewicht zwischen den kristallisierten Verbindungen und wäßrigen Lösungen bei Temperaturen zwischen 0° und 60° sei insbesondere auf die schon erwähnte Arbeit von E. Terres und H. Weiser hingewiesen. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß nur beim Ammoniumbicarbonat in der gesättigten Lösung das Verhältnis der beiden Komponenten Kohlendioxyd und Ammoniak gleich demjenigen des Bodenkörpers ist ($1\text{NH}_3 : 1\text{CO}_2$), während in den gesättigten Lösungen der übrigen Salze jeweils ein größerer Überschuß der einen Komponente (Ammoniak) vorhanden sein muß, als der Zusammensetzung des Bodenkörpers entspricht. Das Existenzgebiet des Ammoniumcarbonats ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und des Doppelsalzes aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat $2(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reicht nur bis etwa 33°. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ existenzfähig zu werden. Die Gleichgewichte der Lösung mit den verschiedenen Salzen als Bodenkörpern stellen sich vielfach nur langsam ein.

²⁾ Ztschr. Elektrochem. 27, 177 [1921]; daselbst auch die frühere Literatur.

³⁾ Vgl. insbesondere C. Faulholt, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 120, 85 [1922] und Journ. Chim. physique 21, 400; 22, 1 [1924]; 8, 134 [1921].

⁴⁾ LIEBIGS Ann. 160, 1 [1871].

Untersuchungen über das heterogene Gleichgewicht zwischen kristallisierter Phase und Gasphase liegen nur für Ammoniumcarbaminat vor⁵⁾:



Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{CO}_2} = K \quad (6)$$

Sind die Komponenten in dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2 : 1$ in der Gasphase vorhanden, so ist der Gesamtdruck P:

$$P = \frac{3}{2} \cdot p_{\text{NH}_3} = 3p_{\text{CO}_2} = 3 \cdot \sqrt{\frac{1}{4} \cdot K} \quad (7)$$

Der Gesamtdruck P beträgt bei 20° 62 mm, bei 60° 770 mm Quecksilber; diese Temperatur ist somit die Zersetzungstemperatur des Ammoniumcarbaminats bei Atmosphärendruck. Diejenige für Ammoniumbicarbonat wird etwa ebenso angegeben⁶⁾.

Berthelot und André⁷⁾ konnten bei Zimmertemperatur allerdings keinen merklichen Dampfdruck des trockenen Salzes feststellen, was wahrscheinlich auf der sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichtes beruht⁸⁾.

Der Dissoziationsdruck in Gegenwart von Wasser bzw. der wäßrigen Lösungen ist bedeutend größer als derjenige der festen Salze, da Ammoniak in Wasser sehr leicht löslich, der Partialdruck in der Gasphase somit sehr klein ist und nach dem Massenwirkungsgesetz die Partialdrucke der beiden anderen Komponenten, insbesondere des Kohlendioxyds, dementsprechend groß sind. So beträgt nach den Untersuchungen von K. Nishizawa⁹⁾ bei 20° der Gleichgewichtsdruck für eine gesättigte Lösung von Ammoniumbicarbonat 1186 mm Quecksilber. Mit zunehmendem Gasvolumen sinkt der Druck rasch, da die Konzentration der in der Lösung befindlichen Kohlendioxydmolekeln infolge Abwanderung in die Gasphase abnimmt.

Zusatz von überschüssigem Ammoniak begünstigt die Bildung von Carbaminsäure, Carbaminat, Hydrocarbonat und Carbonat, vermindert daher die Konzentration der nichtdissoziierten Kohlensäure in der wäßrigen Lösung, somit aber auch den Partialdruck in der Gasphase. Da die Erhöhung des Partialdrucks des Ammoniaks seinem Absolutbetrage nach erst bei konzentrierten Lösungen erheblich wird, kommt es bei Steigerung der Ammoniakkonzentration im allgemeinen zunächst zu einer Verminderung des Gesamtdruckes.

II. Untersuchungen über die Dissoziation der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in der Gasphase.

Die Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in der Gasphase gründet sich darauf, daß bei gegebener Temperatur der Gasdruck einer gegebenen Menge Ammoniumbicarbonat

⁵⁾ A. Naumann, loc. cit.; A. Horstmann, LIEBIGS Ann. 187, 48 [1877]; M. Isambert, Compt. rend. Acad. Sciences 93, 731 [1881]; 97, 1212 [1883]; T. R. Briggs u. V. Migrdischian, Journ. physical Chem. 28, 1121 [1924].

⁶⁾ G. Lunge u. H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks II, 38 [1912].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 103, 669 [1886].

⁸⁾ Vgl. H. Pick, Ammoniumsalze in R. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, 3. Band, 3. Abteilung, Leipzig 1907, S. 334.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. Japan 23, 830; zitiert nach Bull. Soc. chim. France (4) 30, 1139 [1921]; vgl. auch C. Bonnier, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 685 [1923].

bei bekanntem Volumen gemessen und daraus der Dissoziationsgrad α berechnet wird. Es sei der Druck mit P , das Volumen mit V , die absolute Temperatur mit T , die eingewogene Menge Ammoniumbicarbonat mit m , dessen Molekulargewicht nach der Formel NH_4HCO_3 mit M und die Gaskonstante mit R bezeichnet. Sodann gilt für das Ammoniumbicarbonat als ternäre Verbindung die Beziehung:

$$P \cdot V = (1 + 2\alpha) \cdot \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (8).$$

Die Druck-Volumen-Messungen wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die der von C. Drucker und G. Ullmann¹⁰⁾ angegebenen nachgebildet war. Eine genau gewogene Menge Ammoniumbicarbonat (etwa 25 bis 40 mg = 0,3 bis 0,5 Millimol) wurde in einer evakuierten Röhre von etwa 300 ccm Rauminhalt verdampft, was etwa drei Stunden in Anspruch nahm. Sodann wurden bei wechselnden Volumen (250 bis 60 ccm) die zugehörigen Drucke gemessen. Sowohl die Verdampfung als auch diese Messungen wurden bei der Temperatur des siedenden Wassers unter dem jeweiligen Luftdruck (bei Münchener Barometerstand 98–99°) vorgenommen. Nach Korrektur für die in der Apparatur beim Evakuieren nicht vollständig entfernte Luft, die jedoch frei von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit war, erwies sich das Produkt aus Druck und Volumen bis auf etwa 1% als konstant. Der beobachtete Gang ist durch die Abweichungen der Komponenten von den idealen Gasgesetzen zwanglos zu erklären, da ein solcher auch beobachtet wird, wenn der Apparat mit reinem Kohlendioxyd oder Ammoniak gefüllt ist. Während der üblichen Dauer einer Messungsreihe von etwa 10 Minuten erwies es sich als gleichgültig, ob von größeren zu kleineren Volumina übergegangen wurde oder umgekehrt. Wurde das Gas hingegen längere Zeit bei kleinerem Volumen gehalten, so traten gewisse Abweichungen auf. Es muß zunächst unentschieden bleiben, ob diese lediglich auf die hierbei technisch unvermeidbare Erwärmung der zur Druckmessung benutzten Quecksilbersäule zurückzuführen sind oder teilweise auch auf einer Veränderung der Molekelzahl des Gases beruhen. Die mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Messungen ergaben innerhalb der Fehlergrenzen vollständige Dissoziation ($\alpha = 1,00 \pm 0,01$).

Eine große Reihe weiterer Versuche wurde unter Zusatz von 1 bzw. 2 Komponenten des Ammoniumbicarbonats durchgeführt. Kohlendioxyd und Ammoniak wurden als Gas vor der Verdampfung des Ammoniumbicarbonats, das Wasser als Flüssigkeit in einem Fläschchen von etwa 0,25 ccm Inhalt abgewogen und gleichzeitig mit dem Ammoniumbicarbonat in die Apparatur gebracht. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist durch einen Überschuß der Komponenten ein Rückgang des Dissoziationsgrades zu erwarten, so daß möglicherweise auch hierdurch der Nachweis der undissoziierten Molekeln geführt werden konnte. Tatsächlich wurden auch geringere Dissoziationsgrade als 1 beobachtet. Für die einzelnen Versuche erwiesen sich diese als annähernd konstant, obwohl bei entsprechender Einstellung des Gleichgewichts vom jeweiligen Volumen (etwa 60–250 ccm) stark abhängige Dissoziationsgrade zu erwarten gewesen wären. Daraus folgt, daß sich das Gleichgewicht innerhalb der Messungsdauer von etwa 10 Minuten nicht merklich einstellt. Die gemessenen Dissoziationsgrade sind daher für den mehrere Stunden dauernden Anfangszustand charakteristisch, d. h.

für die Bedingungen, unter denen das Ammoniumbicarbonat verdampft.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengestellt. Da Kohlendioxyd und Ammoniak die Dissoziation annähernd gleich stark zurückdrängen, ist zu folgern, daß am Aufbau der undissoziierten Verbindungen gleich viel Molekeln Kohlendioxyd und Ammoniak beteiligt sind, daß es sich also um Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3) handelt. Wasser drängt die Dissoziation scheinbar etwas stärker zurück. Die Annahme der Bildung einer Verbindung mit mehr als 1 Molekel Wasser erscheint kaum wahrscheinlich. Als Ursache für die scheinbar kleineren Dissoziationsgrade nach Zugabe von Wasser sind vielmehr die Abweichungen des Wasserdampfes vom Gasgrenzgesetz anzusehen, dessen Gültigkeit bei der Berechnung voraus-

Tabelle 2.

Bestimmung der thermischen Dissoziation von Ammoniumbicarbonat unter Zugabe wechselnder Mengen Kohlendioxyd bei 98 bis 99°.

Versuchsordnung: Ammoniumbicarbonat wurde in einem auf die Versuchstemperatur gebrachten Dissoziationsgefäß von etwa 300 ccm Inhalt in Gegenwart der angegebenen Menge Kohlendioxyd (berechnet aus dem Gasdruck bei gegebenem Volumen) verdampft, der Druck des Gasgemisches bei verschiedenen Volumina bestimmt und daraus der Dissoziationsgrad des Ammoniumbicarbonats berechnet.

| Nr. | Angewandte Mengen | | Temperatur °C | Dissoziations- grad α |
|-----|---------------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|
| | NH_4HCO_3 Millimol | CO_2 Millimol | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0,440 | 0,026 | 98,7 | 0,997 |
| 2 | 0,354 | 0,219 | 98,2 | 1,002 |
| 3 | 0,390 | 0,473 | 98,2 | 1,004 |
| 4 | 0,388 | 0,606 | 98,6 | 0,992 |
| 5 | 0,420 | 0,711 | 99,0 | 1,006 |
| 6 | 0,417 | 0,843 | 98,8 | 0,991 |
| 7 | 0,395 | 0,836 | 99,1 | 0,990 |
| 8 | 0,377 | 0,834 | 98,0 | 0,990 |
| 9 | 0,407 | 0,969 | 98,3 | 0,988 |
| 10 | 0,373 | 0,948 | 98,8 | 0,985 |
| 11 | 0,390 | 1,334 | 98,8 | 0,970 |
| 12 | 0,407 | 1,721 | 98,6 | 0,942 |
| 13 | 0,479 | 1,982 | 98,4 | 0,949 |
| 14 | 0,391 | 2,498 | 98,9 | 0,937 |
| 15 | 0,386 | 3,065 | 98,6 | 0,924 |
| 16 | 0,405 | 3,486 | 98,9 | 0,923 |

Tabelle 3.

Bestimmung der thermischen Dissoziation von Ammoniumbicarbonat unter Zugabe wechselnder Mengen Ammoniak bei 98 bis 99°.

Versuchsordnung: Ammoniumbicarbonat wurde in einem auf die Versuchstemperatur gebrachten Dissoziationsgefäß von etwa 300 ccm Inhalt in Gegenwart der angegebenen Menge Ammoniak (berechnet aus dem Gasdruck bei gegebenem Volumen) verdampft, der Druck des Gasgemisches bei verschiedenen Volumina bestimmt und daraus der Dissoziationsgrad des Ammoniumbicarbonats berechnet.

| Nr. | Angewandte Mengen | | Temperatur °C | Dissoziations- grad α |
|-----|---------------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|
| | NH_4HCO_3 Millimol | NH_3 Millimol | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0,501 | 0,583 | 98,2 | 1,002 |
| 2 | 0,437 | 1,168 | 98,0 | 0,963 |
| 3 | 0,502 | 1,455 | 98,3 | 0,945 |
| 4 | 0,522 | 1,946 | 98,9 | 0,938 |
| 5 | 0,559 | 2,924 | 98,1 | 0,929 |
| 6 | 0,481 | 3,316 | 98,4 | 0,927 |
| 7 | 0,483 | 3,754 | 97,8 | 0,912 |
| 8 | 0,473 | 3,680 | 98,4 | 0,912 |

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 74, 588 [1910].

Tabelle 4.

Bestimmung der thermischen Dissoziation von Ammoniumbicarbonat unter Zugabe wechselnder Mengen Wasser bei 98 bis 99°.

Versuchsordnung: Ammoniumbicarbonat wurde in einem auf die Versuchstemperatur gebrachten Dissoziationsgefäß von etwa 300 ccm Inhalt in Gegenwart der angegebenen Menge Wasser (abgewogen) verdampft, der Druck des Gasgemisches bei verschiedenen Volumina bestimmt und daraus der Dissoziationsgrad des Ammoniumbicarbonats berechnet.

| Nr. | Angewandte Mengen | | Temperatur °C | Dissoziations- grad α |
|-----|--|------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | NH ₄ HCO ₃ Millimol | H ₂ O Millimol | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0,548 | 0,571 | 98,6 | 0,986 |
| 2 | 0,369 | 0,727 | 98,8 | 0,952 |
| 3 | 0,526 | 1,154 | 98,4 | 0,945 |
| 4 | 0,382 | 1,449 | 99,1 | 0,916 |
| 5 | 0,393 | 1,671 | 99,0 | 0,916 |
| 6 | 0,387 | 2,376 | 99,3 | 0,904 |
| 7 | 0,419 | 2,909 | 98,8 | 0,986 |
| 8 | 0,377 | 3,147 | 99,0 | 0,893 |
| 9 | 0,388 | 3,247 | 98,9 | 0,900 |

Tabelle 5.

Bestimmung der thermischen Dissoziation von Ammoniumbicarbonat unter Zugabe von zwei Komponenten (Kohlendioxyd und Wasser bzw. Ammoniak und Wasser) bei 98 bis 99°.

Versuchsordnung: Ammoniumbicarbonat wurde in einem auf die Versuchstemperatur gebrachten Dissoziationsgefäß von etwa 300 ccm Inhalt in Gegenwart der angegebenen Mengen Kohlendioxyd und Wasser bzw. Ammoniak und Wasser verdampft, der Druck des Gasgemisches bei verschiedenen Volumina bestimmt und daraus der Dissoziationsgrad des Ammoniumbicarbonats berechnet.

| Nr. | Angewandte Mengen | | | | Temperatur °C | Dissoziations- grad α |
|-----|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | NH ₄ HCO ₃ Millimol | CO ₂ Millimol | NH ₃ Millimol | H ₂ O Millimol | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 0,436 | 1,899 | — | 1,760 | 98,6 | 0,871 |
| 2 | 0,396 | 1,495 | — | 3,164 | 98,6 | 0,850 |
| 3 | 0,453 | 3,435 | — | 1,837 | 98,5 | 0,849 |
| 4 | 0,428 | — | 2,029 | 1,737 | 98,7 | 0,856 |
| 5 | 0,424 | — | 1,963 | 2,581 | 98,3 | 0,837 |
| 6 | 0,412 | — | 1,366 | 3,308 | 98,3 | 0,846 |

gesetzt wurde. Nach Beobachtungen von A. Batelli¹¹⁾ ist die Dichte von Wasserdampf bei 100° und 160 bis 640 mm Druck um 1,2 bis 1,6% größer, als aus dem Gasgrenzgesetz berechnet wird. Die Korrekturenrechnung ergibt, daß Wasser die Dissoziation etwas weniger als Kohlendioxyd bzw. Ammoniak zurückdrängt. Von der Mitteilung der entsprechenden Korrekturen sei jedoch Abstand genommen, da auch solche für die Wechselwirkung zwischen Kohlendioxyd und Wasser sowie zwischen Ammoniak und Wasser erforderlich sein dürften und hierfür die experimentellen und theoretischen Grundlagen nicht ausreichend vorhanden sind. Infolgedessen wurde auch von einer weiteren Auswertung des Versuchsmaterials abgesehen.

Das Ergebnis der Versuche kann somit dahin zusammengefaßt werden, daß Ammoniumbicarbonat in der Gasphase bei 100° größtenteils in seine Komponenten zerfällt; daneben sind aber auch Molekeln von Verbindungen aus Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser, in erster Linie wahrscheinlich Ammoniumbicarbonat, anzunehmen.

¹¹⁾ Mem. Acc. di Torino (2) 43, 63 [1893].

III. Backversuche unter Verwendung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel.

Aus den vielen Angaben des Schrifttums geht hervor, daß die Frage der Triebkraft von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen bei deren Verwendung als Backpulver noch nicht genügend geklärt ist. Übereinstimmend wird jedoch die Haupttriebkraft dem Kohlendioxyd zugeschrieben. Klarheit besteht ferner darüber, daß ein zu hoher Gehalt an Ammoniak nachteilig sein kann, denn das Ammoniak wird zwar frei, entweicht aber unter Umständen nicht vollständig. Das Gebäck hat in diesem Falle einen mehr oder weniger scharfen Geruch und Geschmack nach Ammoniak. Deshalb werden ammoniumsalzhaltige Backpulver vorzugsweise für flache Kuchen oder kleineres Gebäck benutzt. In größeren Gebäckstücken vermindert ein Ausbacken bei höheren Temperaturen den Ammoniakgehalt soweit, daß er nicht mehr störend wirkt, beseitigt ihn aber nicht vollständig. Auch die angewandten Mengen dürfen nicht zu groß bemessen sein, weil sonst das Gebäck ebenfalls stärkeren Ammoniakgeruch und -geschmack aufweist.

K. Brauer¹²⁾ sowie E. Späth¹³⁾ führen aus, daß sich von den Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen das Ammoniumbicarbonat und nicht die ammoniakreicheren Präparate als Backmittel am besten eignen. Auch A. Fornet¹⁴⁾ beschreibt praktische Backversuche, nach denen das Ammoniumbicarbonat eine bessere Teiglockerungsfähigkeit zeigt.

Im folgenden seien einige vergleichende Backversuche unter Verwendung verschiedener Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel mitgeteilt. Es wurden benutzt: Ammoniumbicarbonat (NH₄HCO₃ mit etwa 22% NH₃), das Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat (NH₄HCO₃·NH₂CO₂NH₄ mit etwa 33% NH₃¹⁵⁾ sowie Ammoniumcarbaminat (NH₂CO₂NH₄ mit etwa 44% NH₃). Die Ergebnisse der in großer Zahl ausgeführten Versuche lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen. Das Ammoniumbicarbonat ist den übrigen ammoniakreicheren Verbindungen als Teiglockerungsmittel vorzuziehen. Seine Triebkraft erwies sich größer als diejenige des Doppelsalzes aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat sowie als diejenige des Ammoniumcarbaminates. Die Kuchen, die Ammoniumbicarbonat als Teiglockerungsmittel in hinreichender Menge (7,5 g auf 500 g Mehl) enthielten, zeigten eine kleinporeige Krume und waren von normaler Beschaffenheit. Sie wiesen fast keine Wasserstreifenbildung auf und waren im wesentlichen ohne „nasse Stellen“ (vgl. hierzu die Abbildungen 1 bis 3). Die mit dem Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat gebackenen Kuchen waren weniger gelockert und zeigten größere Hohlräume, zum Teil Risse und Wasserstreifen. Man kann hier nicht mehr von einer schönen engporigen Krume sprechen. Noch mehr treten diese Unterschiede bei den mit Ammoniumcarbonat gebackenen Kuchen hervor. Der Wassergehalt der Kuchen war bei den einzelnen Versuchsreihen annähernd gleich. Zur Beurteilung der Triebkraft wurden bestimmt: das Volumen, das spezifische Gewicht und der Lockerungsgrad des fertigen Gebäcks.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 41, 705 [1917].

¹³⁾ Pharmaz. Zentralhalle 60, 559 [1919].

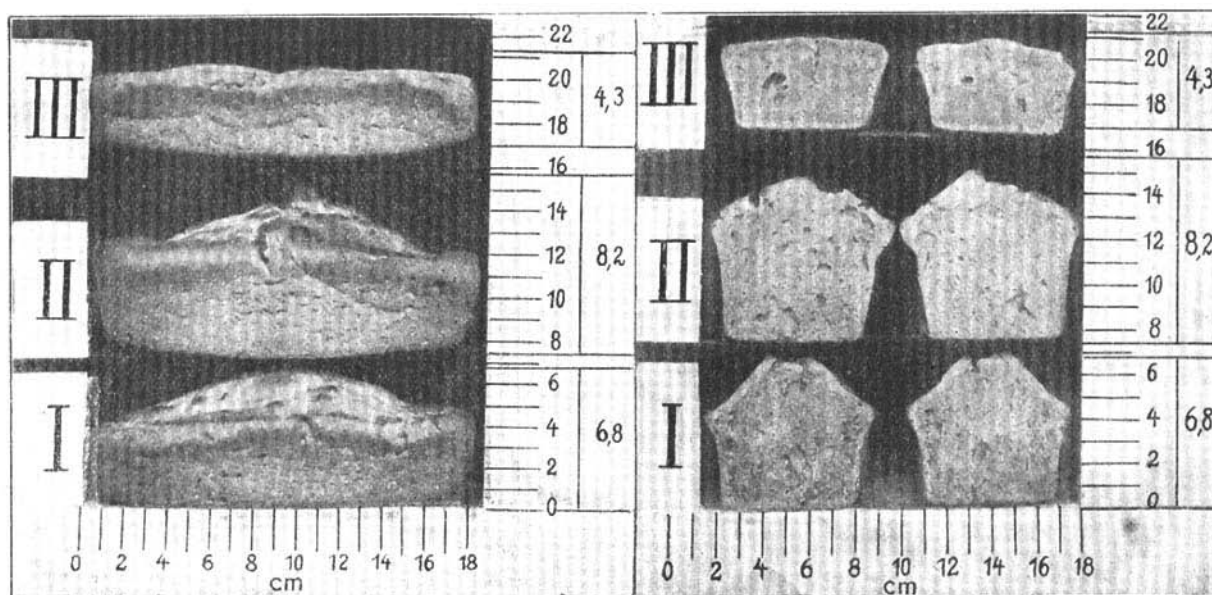
¹⁴⁾ Ztschr. ges. Getreidewesen 8, Heft 3 [1916].

¹⁵⁾ Das im Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe 1910, als Ammoniumcarbonat bezeichnete Präparat entsprach in der Zusammensetzung etwa diesem Doppelsalz. Über die Abänderung in der 6. Ausgabe (1926) vgl. weiter unten in Abschnitt IV.

Nähere Angaben finden sich in den Tabellen 6–8. Zur Volumenbestimmung wurde eine Glaschale mit abgeschliffenem Rand benützt. Aus einem großen Trichter wurde gleichmäßig und stets aus derselben Höhe Rübsamen (Rapskörner) in das Versuchsgefäß bis über den Rand geschüttet und der Überschuß an Rübsamen durch Abstreichen mittels einer Glas-

bäck hindurchgedreht, der ausgestanzte Zylinder samt Oberfläche und Bodenrinde in ein Wägegläschen gestoßen und gewogen. Der Rauminhalt des ausgestanzten Zylinders wird aus dem Radius der Grundfläche des Korkbohrers und aus der mit dem Zirkel gemessenen Höhe am nicht zusammengedrückten Gebäck berechnet. Als Lockerungsgrad L wird das Volumen in Kubik-

Abbildung 1.

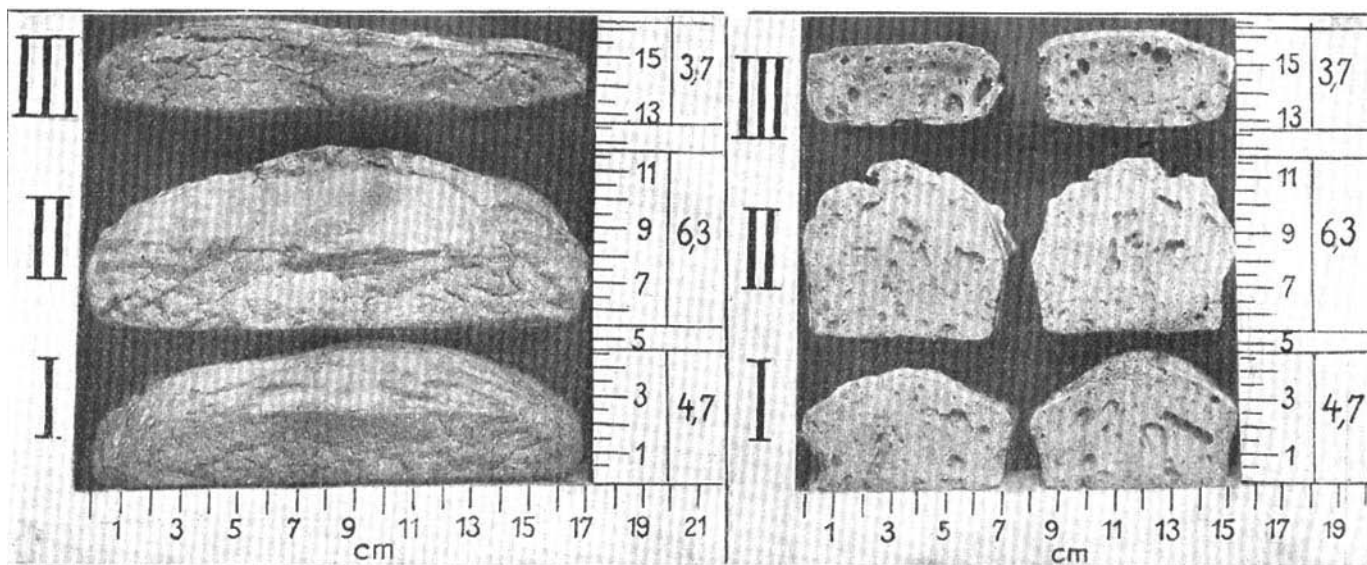


Triebmittel bei Kuchen I: Ammoniumcarbonat D. A. B. 5.

Triebmittel bei Kuchen II: Ammoniumbicarbonat.

Triebmittel bei Kuchen III: Ammoniumcarbaminat.

Abbildung 2.



Triebmittel bei Kuchen I: Ammoniumcarbonat D. A. B. 5.

Triebmittel bei Kuchen II: Ammoniumbicarbonat.

Triebmittel bei Kuchen III: Ammoniumcarbaminat.

scheibe entfernt. Nach Feststellung des Volumens des Glasgefäßes wurde der Kuchen in das Versuchsgefäß gegeben und das Restvolumen gemessen.

Der Lockerungsgrad wurde nach der von Haupt verbesserten Lehmannschen Methode¹⁹⁾ bestimmt, die bei der vorliegenden Kuchenform allerdings nur Annäherungswerte gibt. Nach diesem Verfahren wird zunächst die Höhe des durchgeschnittenen Gebäckes an seinem Scheitelpunkt mit einem Zirkel gemessen, dann ein größerer Korkbohrer durch das Ge-

zentimeter bezeichnet, das von 100 g Gebäck eingenommen wird:

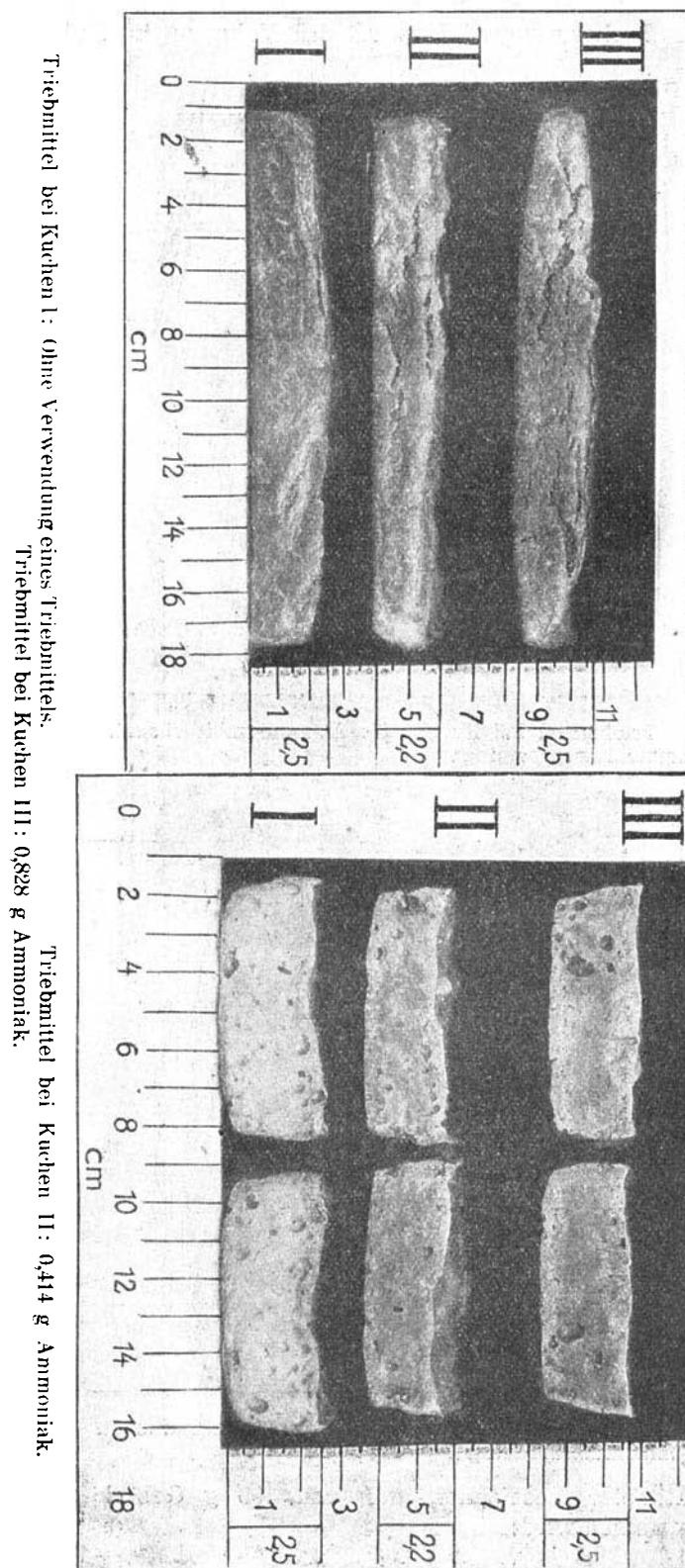
$$L = \frac{v}{g} \cdot 100.$$

Geruch und Geschmack waren nach den ausgeführten Kostproben bei dem mit Ammoniumbicarbonat gebackenen Kuchen weitaus am angenehmsten. Der Ammoniakgeruch war hier nur unmittelbar nach dem Anschneiden an den Schnittflächen bemerkbar und verschwand bald vollständig.

¹⁹⁾ Ztschr. öffentl. Chem. 23, 373 [1917].

Auch der Ammoniakgehalt der mit Ammoniumbicarbonat gebackenen Kuchen, der durch Vakuumdestillation ermittelt wurde, war niedriger als bei den übrigen. So betrug z. B. bei der Versuchsreihe A

belle 8). Bei dem Backprozeß entweicht der größte Teil des Ammoniaks als Gas. Trotzdem zeigten die mit ammoniakreicheren Präparaten gebackenen Kuchen eine schlechtere Lockerung. Diese Tatsache führt zu



(Tabelle 6) der Ammoniakgehalt der mit Ammoniumbicarbonat gebackenen Kuchen im Mittel 0,075%, der Ammoniakgehalt der mit dem Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat bzw. der mit Ammoniumcarbaminat gebackenen Kuchen im Mittel 0,096% bzw. 0,14%. In ungefähr demselben Verhältnis standen die Ammoniakgehalte bei den Versuchsreihen B (Tabelle 7) und C (Ta-

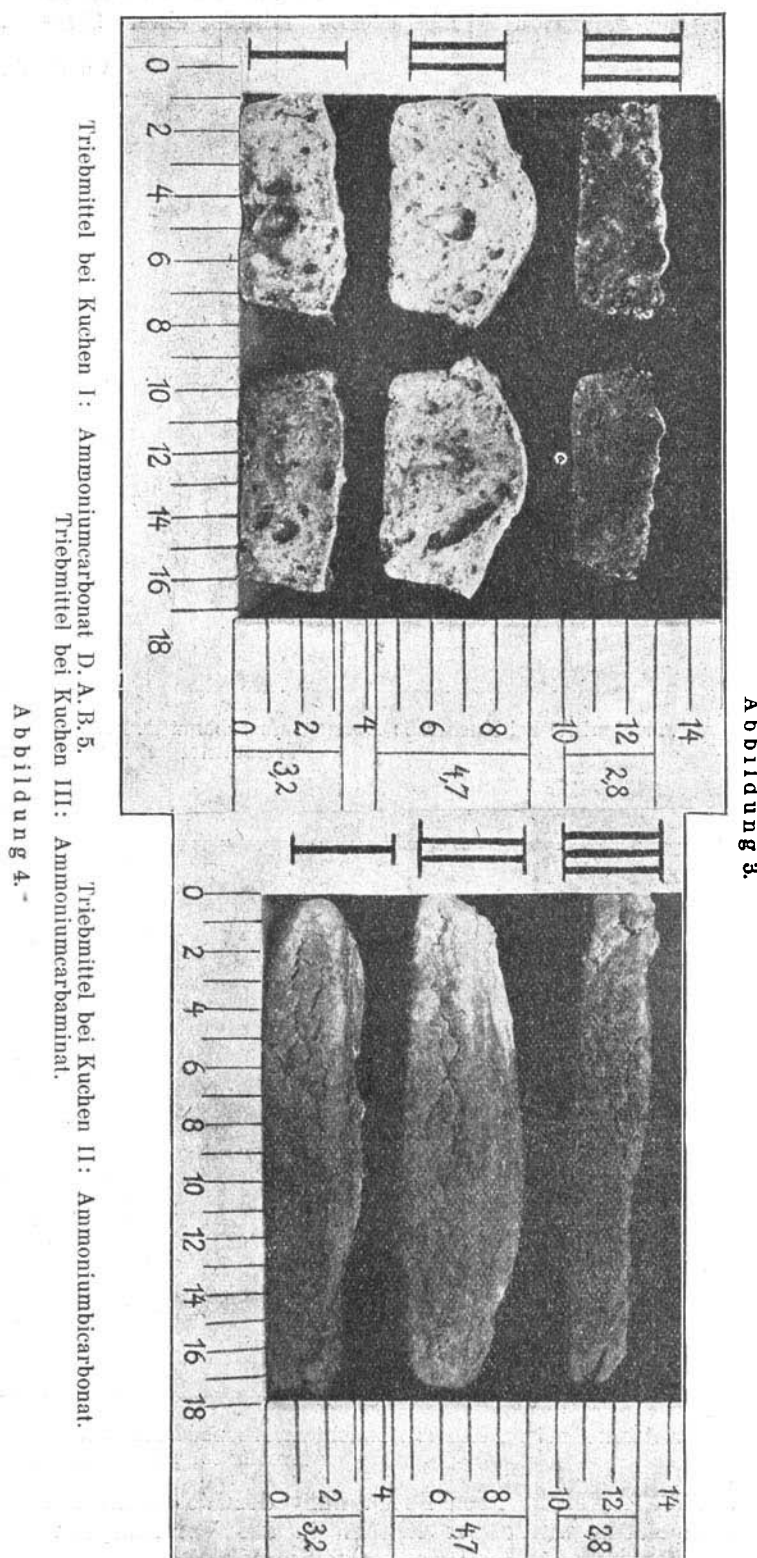


Abbildung 3.

dem Ergebnis, daß dem Ammoniak unter den Bedingungen des Backprozesses zwar eine gewisse teigtreibende Wirkung zukommt, daß diese jedoch durch entgegengesetzt wirkende Einflüsse aufgehoben wird. Die in der folgenden Versuchsreihe D (Tabelle 9) angeführten Backversuche, bei denen an Stelle der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen reine wäßrige Am-

moniaklösungen als Triebmittel benutzt wurden, bestätigen diese Annahme.

Da die unter Zusatz von wäßriger Ammoniaklösung hergestellten Kuchen sogar noch fester und schliffiger waren (vgl. Abbildung 4) als die nur mit Wasser und Mehl gebackenen, und die Porenbildung mit steigendem Ammoniakgehalt abnahm, ist der Schluß berechtigt, daß das Ammoniak beim Backprozeß hindernd auf den Trieb einwirkt.

Unter den Bedingungen des Backprozesses entweicht zwar das gesamte Kohlendioxyd, das in Form von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen zugegeben wird, bei ammoniakreicheren Präparaten findet jedoch die Hauptentwicklung von Kohlendioxyd erst bei höheren Temperaturen statt, da der Partialdruck des Kohlen-

Tabelle 6.

Vergleichende Backversuche mit Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel.

Versuchsreihe A.

Versuchsanordnung: Es wurde ein Teig hergestellt, dem das mit etwas Mehl vermischte Backpulver zugesetzt wurde. Zusammensetzung des Teiges: 540 g Mehl, 120 g Zucker, 145 g Fett, 1 Ei, 500 ccm Milch, 1 g Salz. Die Kuchen jeder der beiden Versuchsreihen wurden gleichzeitig bei derselben Temperatur (180–200°) in einem Gasbackofen gebacken.

| Nr. | Teiglockerungsmittel | Volumen des Kuchens ccm | Gewicht g | Spez. Gewicht | Lockungsgrad |
|-----|--|-------------------------|-----------|---------------|--------------|
| 1a | Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3) | 683 | 398 | 0,583 | 255 |
| 2a | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 515 | 403 | 0,782 | 216 |
| 3a | Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 410 | 382 | 0,932 | 157 |
| 1b | Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3) | 615 | 365 | 0,594 | 234 |
| 2b | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 475 | 365 | 0,768 | 172 |
| 3b | Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 405 | 376 | 0,930 | 128 |

Ergebnis: Ammoniumbicarbonat hat die größte Triebkraft.

Tabelle 7.

Vergleichende Backversuche mit Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel.

Versuchsreihe B.

Versuchsanordnung: Da auch Zugaben, wie Fett, Zucker, Ei und Milch, eine Lockerung des Teiges bedingen, wurde dieser Backversuch ohne Zutaten nur mit Wasser und Mehl ausgeführt. Zusammensetzung des Teiges: 540 g Mehl und 500 ccm Wasser. Die Triebmittel — je 3 g — wurden mit 20 g Mehl verrieben und mit je 280 g Teig vermengt. Die Kuchen wurden gleichzeitig bei derselben Temperatur (200–210°) in einem Gasbackofen gebacken.

| Nr. | Teiglockerungsmittel | Volumen des Kuchens ccm | Gewicht g | Spez. Gewicht | Lockungsgrad |
|-----|--|-------------------------|-----------|---------------|--------------|
| 1 | Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3) | 495 | 364 | 0,533 | 352 |
| 2 | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 375 | 258 | 0,688 | 245 |
| 3 | Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 287 | 271 | 0,944 | 129 |

Ergebnis: Ammoniumbicarbonat hat die größte Triebkraft.

Tabelle 8.

Vergleichende Backversuche mit Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen als Triebmittel.

Versuchsreihe C.

Versuchsanordnung: Der Teig wurde nur aus Wasser und Mehl bereitet, die Triebmittel — je 1,5 g — wurden mit 20 g Mehl verrieben und dann mit je 280 g Teig vermengt. Die Kuchen wurden gleichzeitig bei derselben Temperatur (200°) in einem Gasbackofen gebacken.

| Nr. | Teiglockerungsmittel | Volumen des Kuchens ccm | Gewicht g | Spez. Gewicht | Lockungsgrad |
|-----|--|-------------------------|-----------|---------------|--------------|
| 1 | Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3) | 390 | 253 | 0,649 | 178 |
| 2 | Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 275 | 263 | 0,956 | 133 |
| 3 | Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 210 | 275 | 1,31 | 95 |

Ergebnis: Ammoniumbicarbonat hat die größte Triebkraft.

Tabelle 9.

Vergleichende Backversuche mit reinen wäßrigen Ammoniaklösungen als Triebmittel.

Versuchsreihe D.

Versuchsanordnung: Es wurde eine Teigmasse hergestellt, die aus 600 g Mehl und 440 ccm Wasser bestand. Hiervon wurden drei gleiche Mengen Teig abgewogen und zu dem 1. Teil 20 ccm reines Wasser, zum 2. Teil 10 ccm reines Wasser und 10 ccm einer 0,414 g Ammoniak enthaltenden Lösung, zum 3. Teil 20 ccm einer 0,828 g Ammoniak enthaltenden Lösung hinzugegeben. Die Kuchen wurden gleichzeitig bei derselben Temperatur (210°) in einem Gasbackofen gebacken.

| Nr. | Teiglockerungsmittel | Volumen des Kuchens ccm | Gewicht g | Spez. Gewicht |
|-----|----------------------------|-------------------------|-----------|---------------|
| 1 | — g Ammoniak | 190 | 200 | 1,05 |
| 2 | 0,414 g Ammoniak | 126 | 185 | 1,47 |
| 3 | 0,828 g Ammoniak | 138 | 210 | 1,52 |

Ergebnis: Ammoniak allein wirkt hindernd auf den Trieb-

dioxyds über den wäßrigen Lösungen von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen mit zunehmendem Gehalt an Ammoniak sinkt, wie in Abschnitt I der vorliegenden Arbeit ausgeführt wurde. Eine unmittelbare Vergleichung der Verhältnisse in den wäßrigen Lösungen und im Teig ist allerdings nur mit Vorbehalt möglich, da auch die im Teig vorhandenen Wasserstoffion aufnehmenden und Wasserstoffion abgebenden Stoffe (Pufferung) zu berücksichtigen sind. Es ist möglich, daß die hemmende Wirkung des Ammoniaks auch mit einer Reaktionsverschiebung (Verminderung der Wasserstoffion-Konzentration) zusammenhängt.

Praktisch ergibt sich somit, daß als Triebmittel beim Backen das Ammoniumcarbonat gegenüber anderen Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen (Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat sowie Ammoniumcarbaminat) den Vorzug verdient, wie schon K. Brauer, E. Späth sowie A. Fornet angegeben haben. Die Teiglockerung ist besser und gleichmäßiger, und die zurückbleibenden Mengen Ammoniak sind kleiner.

IV. Die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ als Sammelbegriff für Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen.

Wie schon erwähnt, stammt die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ von der früheren Darstellung des Prä-

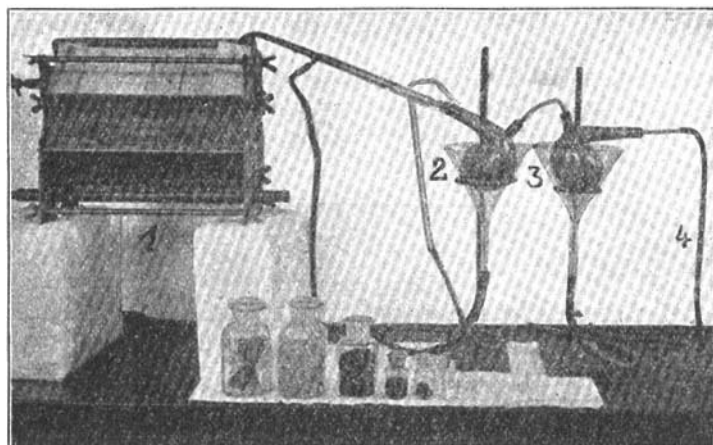
parates durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen tierischen Abfallstoffen (Hirschhorn, Lederabfälle u. dgl.). Da sich fast sämtliche näheren Mitteilungen im Schrifttum über die Eigenschaften des „Hirschhornsalzes“ und über seine Zusammensetzung auf die heutigen Darstellungsweisen und nicht auf diejenige aus tierischen Abfällen beziehen, wurde Hirschhornsalz aus Hirschhorn dargestellt¹⁷⁾ und analytisch untersucht.

a) Herstellung und Untersuchung der durch trockene Destillation von Hirschhorn gewonnenen Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen.

Trockenes Hirschhorn wurde in kleine Spähne gerspelt und zur trockenen Destillation in eine eiserne Retorte gefüllt. Als Vorlage für die Destillationsprodukte dienten zwei Glasretorten, zur Kühlung derselben sowie des Verbindungsrohres zwischen Destillationsgefäß und Glasretorten eine dem Liebig'schen Kühler ähnliche Vorrichtung. Die Versuchsanordnung ist aus der Abbildung 5 zu ersehen.

Im Anfang ging hauptsächlich Wasser mit etwas „Hirschhornöl“ vermengt über. Allmählich destillierte auch neben den genannten Produkten das „Hirschhornsalz“ heraus, das sich in dem Verbindungsrohr und an

Abbildung 5.



1. Erhitzungssofen.
2. Vorlage.
3. Vorlage.
4. Ableitungsrohr für nicht kondensierte Dämpfe.

den Wänden der ersten Retorte zu einer Kruste verdichtete. Bei stärkerem Erhitzen erhielt man dann das „schwere braune Öl“ und schließlich auch das „schwarze Öl“, beide noch vermengt mit „Hirschhornsalz“, das sich größtenteils als Kruste an den Wänden der Vorlage ansetzte. Nur eine geringe Menge blieb bei guter Kühlung in dem Öle gelöst. Schließlich wurde die Eisenretorte bis zur Rotglut erhitzt. Es war notwendig, zunächst

¹⁷⁾ Johann Schröders Arzneischatz (nebst D. Friedrich Hoffmanns darüber verfaßten Anmerkungen, in 5 Bücher eingeteilt), 5. Buch, 1. Klasse, Kapitel XVII, „Cervus“. Frankfurt u. Leipzig 1718. — D. Friedrich Albr. Carl Gren, Handbuch der Pharmakologie oder der Lehre von den Arzneimitteln II, 162 [1792]. — D. Kaspar Neumanns Chymiae Medicae Dogmatico-Experimentalis, Tomus tertius, S. 177, § 11. (Verlegung bey Johann Jakob Dendeler 1753). — Johann Carl Gottfried Jakobsons Technologisches Wörterbuch, 6. Teil. (Berlin und Stettin bei Friedrich Nicolai 1793). — Peter Josef Maquers, Chymisches Wörterbuch oder allgemeine Begriffe der Chymie, übersetzt und mit Anmerkungen von D. Johann Gottfried Leonhardi, III, 383, Leipzig 1788/91. — O. Dammmer, Handbuch der chemischen Technologie I, 509.

längere Zeit bei niedriger Temperatur zu destillieren, da sonst das Salz, das sich an den Wänden angesetzt hatte, bei der Kondensation des „Hirschhornöles“ mit weggespült wird. Bei langsamer Steigerung der Temperatur destillierte die größere Menge des Salzes erst bei stärkerem Erhitzen mit dem „schweren Öl“ über. Nach dem Erkalten wurde das am Boden der ersten Retorte angesammelte „Hirschhornöl“ in die zweite Retorte gegeben, an deren Wänden sich kein Salz mehr festgesetzt hatte. Das Salz, das sich im Verbindungsrohr angesetzt hatte, wurde in die erste Vorlage gestoßen und diese dann sofort luftdicht verschlossen. Nunmehr begann die Resublimation des durch anhaftendes „Tieröl“ verunreinigten Hirschhornsalzes. Zu diesem Zwecke wurde das Salz mit reiner Tierkohle innig gemengt und das Gemisch mit einer dünnen Schicht Kohle bedeckt. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde das rohe Hirschhornsalz in dichtverschlossener Apparatur bei 70° sublimiert. Daneben erfolgte die Sublimation auch ohne Zusatz von Wasser. Die Sublimation wurde solange fortgesetzt, bis sich ein rein weißes Salz ergab. Da bei Temperaturen über 70° eine teilweise Zersetzung des Salzes eintritt, wurde diese Temperatur nicht überschritten. Im ganzen wurden etwa 20 verschiedene Destillationen ausgeführt und das Rohsalz unter verschiedenen Bedingungen gereinigt und analysiert, um einen Überblick über die Zusammensetzung des reinen Salzes und seine Beständigkeit zu bekommen. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt etwa 5% rohes und 3% reines Salz, bezogen auf die angewandte Menge Hirschhorn.

Die Analysen von zwei Präparaten reinen Hirschhornsalzes, die ohne Zusatz von Wasser sublimiert wurden, ergaben Ammoniakwerte von 36,4% bzw. 36,0%. Wurde letzteres Salz unter Zusatz von Wasser noch einmal sublimiert, so ergab sich ein Ammoniakwert von 28,8% und bei weiterer Sublimation mit wenig Wasser ein solcher von 27,4%.

Wurde die Resublimation von vornherein unter Zusatz von Wasser vorgenommen, so ergaben sich bei vier Präparaten Ammoniakwerte von 32,5%, 30,5%, 33,3% und 32,8%. Dabei wurden die Aufbewahrungsgefäße entweder nur mit Glasstopfen verschlossen oder mit Paraffin gedichtet.

Die Ammoniakwerte, die vor allem für die Beurteilung der Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen in Betracht kommen, sind hauptsächlich von der Art der Resublimation abhängig. Führt man diese trocken unter Zusatz von Tierkohle oder anderen Adsorbentien aus, so erhält man ammoniakreiche Präparate von etwa 36% Ammoniak. Die Menge der zugesetzten Kohle ist ohne merklichen Einfluß auf den Ammoniakwert der Reinsalze. Durch Zusatz von Wasser zum Rohsalz erhält man bei der Resublimation Präparate, die ammoniakärmer sind. Je nach der Menge des Wasserzusatzes schwankt der Ammoniakgehalt zwischen 27 und 37%.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die durch trockene Destillation von Hirschhorn hergestellten Präparate Gemische stark wechselnder Zusammensetzung darstellen.

b) Untersuchung von Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen des Handels (Hirschhornsalz).

In der neueren Zeit wird das „Hirschhornsalz“ fabrikmäßig gewonnen. Die wichtigsten hierbei in Betracht kommenden Verfahren sind folgende.

1. Ein Gemisch von Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid wird mit Calciumcarbonat (Kreide) unter Zusatz von etwas Kohle sublimiert.

2. Das durch Destillation von Ammoniakwasser (Gaswasser) erhaltene feuchte Ammoniakgas kommt in Kondensationskammern auf Kohlendioxyd zur Einwirkung.

3. Kohlendioxyd und Ammoniak werden mit Wasserdampf in Rohre geleitet, die über die Zersetzungstemperatur des Ammoniumcarbonates erhitzt werden. Die Dämpfe werden dann in einer von außen gekühlten Kondensationskammer niedergeschlagen.

Die analytische Untersuchung einiger Kohlensäure-Ammoniak-Verbindungen des Handels führte zu den in

Tabelle 10.

Analysenergebnisse von Ammoniumbicarbonat (NH_4HCO_3).

| Nr. | Nähere Bezeichnung | NH_3 % | CO_2 % |
|-----|---|--------------------|--------------------|
| 1 | Theoretischer Wert für NH_4HCO_3 . . | 21,55 | 55,66 |
| 2 | Salz in Pulverform, geliefert von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen) | 21,66 | 55,22 |
| 3 | Salz in Pulverform, geliefert von der Firma C. A. F. Kahlbaum (Berlin) . | 21,55 | 55,32 |

Die nach 15monatiger Aufbewahrung ausgeführten Analysen ergaben etwa die gleichen Werte für Ammoniak und Kohlendioxyd.

Tabelle 11.

Analysenergebnisse von „Ammoniumcarbonat D. A. B. 5“ des Handels.

Die Zusammensetzung des Präparates soll nach der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches ungefähr der Formel $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ entsprechen. Das Präparat wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen) geliefert.

| Nr. | Nähere Bezeichnung | NH_3 % | CO_2 % |
|-----|--|--------------------|--------------------|
| 1 | Theoretischer Wert für das Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{CO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) | 32,52 | 56,01 |
| 2 | Kleines, unverwittertes Stück ohne vorherige Zerkleinerung | 29,55 | 53,30 |
| 3 | Zerkleinerter Kristall | 27,94 | 53,44 |
| 4 | Zerkleinerter Kristall in einem mit Paraffin gedichtetem Wägegläschen 1 Tag lang aufbewahrt | 27,37 | — |
| 5 | Zerkleinerter Kristall in einem Gefäß mit Glasstopfen 4 Tage lang aufbewahrt | 25,95 | — |

Nach 15monatiger Aufbewahrung in dichtschließendem Steingutgefäß ergaben die Ammoniakbestimmungen des pulvrigen Überzuges der festen Stücke 22–22,5% Ammoniak, während die nicht verwitterten Stücke Ammoniakwerte von etwa 29% aufwiesen.

Tabelle 12.

Analysenergebnisse von Ammoniumcarbaminat ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$). Das Präparat wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen) geliefert.

| Nr. | Nähere Bezeichnung | NH_3 % | CO_2 % |
|-----|---|--------------------|--------------------|
| 1 | Theoretischer Wert für $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ | 43,64 | 56,36 |
| 2 | Unverwitterter Kristall ohne vorherige Zerkleinerung | 43,14 | 56,20 |
| 3 | Feste, unverwitterte Stücke wurden gepulvert und in Gefäß mit Glasstopfen aufbewahrt | 41,51 | 53,80 |
| 4 | Feste, zum Teil verwitterte Stücke wurden gepulvert und in Gefäß mit Glasstopfen aufbewahrt | 38,03 | — |

den Tabellen 10, 11 und 12 zusammengestellten Ergebnissen.

Ammoniumbicarbonat zeigt sich gleichbleibend in der Zusammensetzung und verändert sich auch nicht wesentlich beim Aufbewahren. Das als Ammoniumcarbonat D. A. B. 5 im Handel befindliche Präparat ist hingegen ungleichmäßig in der Zusammensetzung (Verwitterung an der Oberfläche). Die Analysenergebnisse weisen darauf hin, daß es sich um ein Gemisch des Doppelsalzes aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat mit Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbonat handelt. Letzteres gibt sich durch den kleineren Kohlendioxydgehalt zu erkennen. Der Ammoniakgehalt geht während des Aufbewahrens zurück. Ebenso ist das Ammoniumcarbaminat wenig haltbar.

c) Schlußfolgerungen.

Die Darstellung von „Hirschhornsalz“ aus Hirschhorn führt zu Präparaten von stark wechselnder Zusammensetzung (27 bis 37% NH_3). Ebenso weisen die fabrikmäßig hergestellten Handelspräparate wechselnde Zusammensetzung auf. Die Präparate zeigen sämtlich die Neigung, Ammoniak abzugeben und nähern sich in ihrer Zusammensetzung allmählich dem Ammoniumbicarbonat. Somit ist eine Abgrenzung der Bezeichnung „Hirschhornsalz“ weder auf Grund der historischen Darstellungsmethode, noch auf Grund der Zusammensetzung der heutigen Handelspräparate möglich. Hirschhornsalz ist vielmehr als ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung aus Ammoniumbicarbonat NH_4HCO_3 , Ammoniumcarbaminat $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ und Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. den entsprechenden Doppelsalzen anzusehen.

Bisher bestand vielfach die Meinung, daß die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ nur für ammoniakreichere Präparate anzuwenden sei, die in der Zusammensetzung etwa dem Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat entsprechen. Für gewisse Zwecke kommt es darauf an, ammoniakreiche Präparate zu verwenden (z. B. als Rietsalz). In diesem Falle wird daher ein bestimmter Mindestgehalt an Ammoniak zu fordern sein. Die Hauptmenge der unter der Bezeichnung „Hirschhornsalz“ im Kleinhandel in Apotheken und Drogerien abgegebenen Präparate findet jedoch als Triebmittel beim Backen (Backpulver) Verwendung. Da die vorstehend mitgeteilten Backversuche (siehe Abschnitt III) ergeben haben, daß gerade das Ammoniumbicarbonat besondere Vorzüge als Triebmittel hat, ist die Bezeichnung „Hirschhornsalz“ mit Rücksicht auf den Hauptverwendungszweck ebensogut für reines Ammoniumcarbonat wie für ammoniakreichere Präparate (z. B. das Doppelsalz aus Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat) anwendbar. Vgl. hierzu das Rundschreiben des Reichsministers des Innern an die Landesregierungen über den Verkehr mit kohlen-saurem Ammonium vom 3. April 1924, in welchem es u. a. heißt: „Es liegt kein Anlaß vor, den bei der Bevölkerung üblichen Namen „Hirschhornsalz“ dem aus Ammoniumbicarbonat bestehenden kohlen-sauren Ammonium vorzuenthalten¹⁸⁾).

Diesen Verhältnissen ist auch bei der Neubearbeitung des Deutschen Arzneibuches Rechnung getragen

¹⁸⁾ Veröffentlichungen des Reichsgesundheitsamtes 48, 337 [1924].

worden. In der 5. Ausgabe hieß es in dem Artikel Ammonium carbonicum (Ammoniumcarbonat): „Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$.“ In der 6. Ausgabe ist hingegen die Begriffsbestimmung in dem Sinne erweitert worden, daß auch Ammoniumbicarbonat darunterfällt. Es heißt

dort: „Ammoniumcarbonat hat wechselnde Zusammensetzung: Es besteht entweder aus Ammoniumbicarbonat oder einem wechselnden Gemische von Ammoniumbicarbonat und Ammoniumcarbaminat, entsprechend einem Gehalt an Ammoniak von etwa 21 bis 33 Prozent.“ [A. 93.]

Organische Stoffe der Urzeit.

Von Prof. Dr. OSCAR LOEW, Berlin.

(Eingeg. 5. November 1927.)

Die Frage nach den ersten organischen Stoffen auf der Erde hatte von jeher ein hohes Interesse für den Chemiker. Seit Moissans großen Arbeiten über Metallcarbide ist es nun höchst wahrscheinlich geworden, daß Kohlenwasserstoffe den Anfang gemacht haben.

Bekanntlich liefern die verschiedenen Metallcarbide teils Methan, teils Acetylen, aber auch in einigen Fällen flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. So hat Moissan aus Uran-Carbid außer Methan, Acetylen, Äthylen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe in einer Menge erhalten, daß sie zwei Drittel der gesamten Kohlenwasserstoffmenge ausmachten.

Brun hat gefunden, daß durch Erhitzen von Eisen-carbid mit Ammoniumchlorid ein dem Paraffin ähnlicher Kohlenwasserstoff, begleitet von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff, entsteht.

Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen auf der Erde kann natürlich erst nach beträchtlicher Abkühlung aus dem Urzustand erfolgt sein. Nach der Theorie von Moissan war der gesamte kohlenstoffgehalt der Erde ursprünglich an Metall gebunden, und aus diesen Carbiden gingen erst dann Kohlenwasserstoffe hervor, als beim Sinken auf bestimmte Temperatur Wasser aus seinen Elementen gebildet werden konnte. — Es müssen zu jener Zeit geradezu ungeheure Mengen von Kohlenwasserstoffen erzeugt worden sein. Gelegentliche Blitzschläge mögen dann Brande hervorgerufen haben, wodurch die Atmosphäre mit Kohlensäure angereichert wurde.

In Hinsicht auf Moissans Theorie ist es von wesentlichem Interesse, auch die in den Meteoriten gefundenen Kohlenwasserstoffe in Betracht zu ziehen, denn die kohlenwasserstoffhaltigen Meteoriten konnten nur von einem Weltkörper stammen, welcher bei seiner Zerstörungskatastrophe in seiner Entwicklung mindestens jenen Zustand der Erde erreicht hatte, bei welchem die Bildung von Kohlenwasserstoffen möglich geworden war.

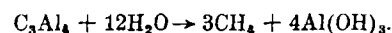
Von Metallcarbiden wurden bis jetzt nur Eisen-carbid (als Bestandteil von Meteoreisen) in Meteoriten aufgefunden, und zwar von Cairns¹⁾, Winkler und Santos²⁾, Daubré³⁾, und Riggs⁴⁾. Manche Proben von Meteoreisen ergaben aber bei der Prüfung nur freien Kohlenstoff als Beimengung. Über Kohlenwasserstoffe in Meteoriten haben u. a. berichtet: Trotarelli⁵⁾, welcher in einem am 3. Februar 1890 bei Terni gefallenen hauptsächlich aus verschiedenen Silicaten bestehenden Meteorsteinen 0,56% eines gelblich-weißen in Benzol löslichen Kohlenwasserstoffs fand. — Von einem durch Äther extrahierbaren Kohlenwasserstoff, der in einem in Chile gefallenen Meteorstein ent-

halten war, haben Will und Pinnow⁶⁾ berichtet. — Einen harzartigen, mit Alkohol extrahierbaren Körper hat Meunier in einem Meteoriten von Mighoi (Rußland) beobachtet⁷⁾. — In Frankreich, Rußland und Kapland sind Meteoriten gefallen, welche eine kohlenstoffhaltige, braune, lockere Masse enthielten. — In einem am 10. Februar 1926 bei Madrid gefallenen Meteoriten fand Mirat 0,85% eines stickstoffhaltigen Körpers und 0,284% Wasser. Der Meteorit enthielt außer verschiedenen Silicaten auch metallisches Eisen und Spuren von Chrom und Kupfer. — Hervorzuheben ist das Vorkommen von Methan, welches sowohl Wright⁸⁾, als auch Ansdell und Dewar⁹⁾ in Meteoriten eingeschlossen fanden.

Das Methan hat auch auf unserer Erde eine schon sehr wichtige Rolle gespielt. In vorhistorischer Zeit war es — wahrscheinlich an einer seiner Quellen vom Blitz entzündet — die Veranlassung zur Religion der Feueranbeter. — In den Vereinigten Staaten, in England, China, Persien und Rußland strömt das Methan seit langer Zeit aus der Erde und hat praktische Verwendung gefunden. In Pennsylvanien wurde im Jahre 1893 so viel aus der Erde stromendes Methan in technischen Betrieben und im Haushalt verwendet, daß ein Verbrauch von Kohle und Holz im Werte von 3991908 Dollar erspart wurden; im Staate Indiana waren es rund 1,4 Millionen Dollar und im Staate Ohio rund 367000 Dollar. Diese Methanquellen haben aber seither abgenommen.

In diesen Staaten bilden die Methanquellen eine Begleiterscheinung von Petroleumquellen, welche nach Mendeleeff und nach Moissan ihren Ursprung den Metallcarbiden verdanken. Diese Auffassung ist auch weit natürlicher als die Theorie Englers, welcher Tier- und Pflanzenfette als Ursprungsmaterial annimmt. Man bedenke nur, welche fabelhafte Anhäufung von Tieren und Pflanzen an den Orten, wo jetzt Pittsburg und Baku liegen, nötig gewesen wäre, um bei der trockenen Destillation die ganz enormen Vorräte von Petroleum, die noch immer nicht erschöpft sind, zu liefern. Zudem sind ja viele Tiere recht mager, und bei Pflanzen sind ja nur ausnahmsweise größere Mengen von Fett, wie z. B. bei ölreichen Samen, vorhanden. Die Urtiere und Urpflanzen dürften auch wohl kaum fetter gewesen sein als die Tiere und Pflanzen der Jetztzeit.

Nach den Forschungen Moissans kommt wesentlich das Aluminiumcarbid für die Methanerzeugung in Betracht.



¹⁾ Chem. Ztrbl. 1890 II, 957.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890, 346.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 109. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890.

⁴⁾ Jahresbericht der Chemie 1876, 1313.

⁵⁾ Proceed. Roy. Soc., London, 1886.

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1873.

²⁾ Ebenda 1878 und 1879. ³⁾ Ebenda 1877.

⁴⁾ Amer. Journ. Science [STILLMAN] 1886. — Chem. Ztrbl. 1886.