

schläuchen hängen oder durch sie mechanisch hindurchbewegt werden. Durch genau regulierte Zufuhr der Warmluft und Abzug der feuchten Luft wird gleichzeitig große Gleichmäßigkeit der Trocknung erzielt<sup>289</sup>).

Im wachsenden Maße führen sich für die Verschönerung und für die Verbesserung der Oberfläche des Leders Deck- und Egalisierfarben ein<sup>290</sup>). Man unterscheidet: 1. Farben mit vorwiegend Eiweißstoffen (Casein, Albumin) als Bindemittel, die in wässriger Zerteilung aufgetragen werden. 2. Farben mit Celluloseestern — vorwiegend Nitrocelluloselacke — in organischen Medien. Es dürfte wohl nun mehr wenige Schuhoberleder geben, welche nicht mit einem leichten „Pigmentfinish“, welcher der Gruppe 1 angehört, versehen sind. Die Nitrocelluloselacke werden mehr für Feinleder und in der Portefeuille-Lederindustrie, vor allem aber zum

Lackieren von Spaltleder verwendet. Durch Auftragen dieser Deckfarben in relativ dicker Schicht und Einpressen eines künstlichen Narbens erhält der Spalt das Aussehen verschiedenster Narbenleder (Krokodil, Seehund usw.) und wird auf Möbel- und Täscherleder verarbeitet. Die „Pigment Finishe“ werden in großen Betrieben mit Appretiermaschinen<sup>290</sup>), die Celluloselacke fast immer mit Spritzapparaten aufgetragen. Als wichtigste neue Zurichtemaschine ist in erster Linie die hydraulische Bügelpresse zu erwähnen, die einen sehr hohen Druck auf das Leder ermöglicht und sehr zur Verschönerung, Erzielung von Gleichmäßigkeit der Ware (Egalisieren von Hals-, Mastfalten), zur Erzeugung von schönem Glanz usw. beiträgt.

Herrn Dr.-Ing. Hans Roser, in Firma C. F. Roser, Feuerbach bei Stuttgart, bin ich für wertvolle Mitteilungen und Anregungen zu herzlichem Dank verpflichtet.

[A. 19.]

<sup>289</sup>) Vgl. z. B. I. a. m. b. - M e z e y „Die Chromlederfabrikation“, Berlin 1925, S. 154; C. H. E b e r l e, Collegium 1926, 342.

<sup>290</sup>) W. V o g e l, Collegium 1926, 560.

<sup>290</sup>) I. a. m. b. - M e z e y, a. a. O., S. 183.

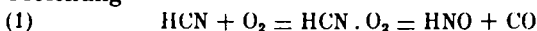
## Über die katalytische Ammoniakoxydation VIII<sup>1)</sup>.

Einiges über die Kinetik schnellverlaufender katalytischer Prozesse und die Nitroxylhypothese.

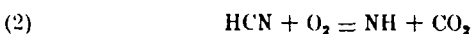
Von Dr. LEONID ANDRUSSOW, Mannheim.

(Eingeg. 3. Januar 1928.)

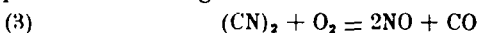
Die Isolierung der einzelnen Stufen schnell verlaufender Reaktionen ist schwierig und setzt darum systematische und möglichst ausgedehnte Untersuchungen in kinetischer Hinsicht voraus. Ferner muß die Aufstellung der Reaktionsfolge bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks und Reduktion des Stickoxyds stets unter Berücksichtigung der bei verwandten Prozessen (wie z. B. Oxydation von Cyanwasserstoff, Cyan u. a., Reduktion der Nitroverbindungen) festgestellten Tatsachen vorgenommen werden. So spricht für die Nitroxylhypothese, daß die katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs sich befriedigend durch die von mir vorgeschlagene Bildung des Nitroxyls nach der Gleichung



deuten läßt. Der analoge Verlauf dieses Prozesses mit dem der Ammoniakoxydation und das primäre Auftreten des Kohlenmonoxyds, welches (mehr oder weniger quantitativ) weiter zu Kohlendioxyd verbrennt, werden dadurch veranschaulicht. Die Möglichkeit des Auftretens von Imidradikal nach der Gleichung



ist in meiner Abhandlung III erwähnt, jedoch halte ich den Reaktionsverlauf nach (1) für viel wahrscheinlicher, zumal bei der Oxydation des Cyans (welches, was von Interesse ist, kein H enthält, so daß kein NH entstehen kann) die Einwirkung von Sauerstoff ebenfalls unter primärer Bildung von Kohlenmonoxyd nach



vor sich geht. Es sei noch erwähnt, daß die Einwirkung

des zweiten Sauerstoffmoleküls hierbei schnell nach der des ersten erfolgen muß, sonst kann das Gebilde  $\text{CN} \cdot \text{NO}$  in  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  zerfallen, was z. B. bei kleinem Sauerstoffgehalt im Gase zu erwarten ist. Die Anwesenheit des Katalysators ist nicht nur als Beschleuniger notwendig, er dient auch gleichzeitig zur Abfuhr eines Teiles der großen Reaktionswärme. Ohne Katalysatoren führt die Verbrennung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $(\text{CN})_2$  praktisch ausschließlich zu molekularem Stickstoff.

Wegen der komplizierten Verhältnisse (welche durch das Arbeiten im strömenden Gas noch verwickelter werden) konnte die quantitative Erforschung der Ammoniakoxydation nur systematisch und schrittweise vor sich gehen. So stellte der eigenartige Gang der Stickoxydausbeutekurven in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit und der Temperatur<sup>2)</sup> seiner Deutung erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Durch den thermischen Zerfall oder durch Einwirkung des Stickoxyds auf Ammoniak allein, welche, wie die Messungen ergaben, gegenüber den außerordentlich schnellen Oxydationsreaktionen viel träger verlaufen (vgl. Abhandlung I, Isothermen, Abb. 6), konnte die große Stickstoffbildung bei hohen Temperaturen und kleinen Gasströmungsgeschwindigkeiten nicht erklärt werden. Dann wurde festgestellt, daß die Stickstoffbildung nicht am Katalysator, sondern im freien Gasraum stattfindet, und erst die Versuche mit Platinkapillaren erwiesen, daß der steile<sup>3)</sup> Abfall der Stickoxydausbeutekurven größtenteils auf die Verbrennung des Ammoniaks zu Stickstoff in einer unmittelbar vor dem Kontakt auftretenden, stehenden Explosionszone zurückzuführen ist. Diese kann von einer genügend großen Strömungsgeschwindigkeit an (je nach Beschaffenheit des Kontaktes und der Temperatur, z. B. 10–20 cm/Sek.) zum Verschwinden gebracht werden, und dann tritt sofort wieder eine große Stickoxydausbeute auf (genügende Länge der Kapillare bzw. Breite der Kata-

<sup>2)</sup> Siehe Abhandlung III, Abb. 1; vgl. auch Abhandlung II, Abb. 1, Abhandlung I, Abb. 5–7.

<sup>1)</sup> In vorstehender Abhandlung VII sind meine früheren Arbeiten zitiert, welche sich mit der Theorie der katalytischen Ammoniakoxydation und Stickoxydreduktion befassen. Da diese Arbeiten in der Literatur zerstreut und mit vielem experimentellen Material und Einzelheiten (über Ammoniakzersehung, Diffusions-, Temperatur- und Strömungsverhältnisse usw.) belastet sind, so erschien es mir angebracht, eine kurze Zusammenfassung der Hauptergebnisse, soweit sie von allgemeinem Interesse sind, zu geben. Ein Teil dieser Zusammenfassung ist allerdings schon in vorstehender Abhandlung VII („Erwiderung“ usw.) enthalten. Vollständigkeitshalber muß erwähnt werden, daß die Kinetik der Ammoniakverbrennung erst an kompakten Katalysatoren (wie Platin, welches für die Untersuchungen besonders günstig erscheint) genügend studiert ist. Schon bei inhomogenen Kontakten verläuft der Prozeß viel komplizierter (vgl. Abhandlung V) und in manchen Fällen besonders verwickelt, z. B. bei Anwesenheit alkalischer Oberflächen (siehe Abhandlung VI) oder gewisser Zuschläge (wie Wismut, Blei). Hier kann das Nitroxyl in andere Reaktionen eintreten, und dadurch wird die bei niedrigen Temperaturen (infolge der ungenügenden Geschwindigkeit der Nitroxylbildung nach I und des Nitroxyl-Verbrauchs nach II) wie auch bei hoher Ammoniakkonzentration (im Vergleich zu der des Sauerstoffs) auftretende Stickstoffbildung nach III wesentlich vermindert.

<sup>3)</sup> In Abb. 1, Abhandlung III bzw. II, sind die Kurven gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit ( $v_0$ ) auf 0° bezogen; die eigentliche Strömungsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur ist um ein Vielfaches höher, und somit müssen die auf letztere bezogene Kurven einen viel steileren Abfall zeigen. In Fällen, wo sich die Explosionszone mit der Temperatursteigerung erst allmählich auf sämtliche Maschen des Kontaktnetzes ausbreitet, fallen die Kurven weniger steil ab.

lysatorschicht vorausgesetzt<sup>4)</sup>). Die Messungen mit Verbrennungskapillaren haben ferner gezeigt, daß die Stoßausbeute am (kompakten) Katalysator bei hohen Temperaturen nahezu 100% beträgt, und daß die zu Stickoxyden führenden Reaktionen für die Erforschung solcher schnellverlaufenden Prozesse sehr geeignet sind.

Nun kann man für die Vorgänge am Katalysator bei Sauerstoffüberschuß und hoher Temperatur (wo die Verhältnisse einfacher liegen) sowie bei „normalen“ Verhältnissen (kein Auftreten der Explosionszone) folgendes Bild angeben: An der Katalysatoroberfläche verschieben sich die Konzentrationsverhältnisse  $[O_2] : [NH_3] : [HNO]$  erheblich zugunsten des Sauerstoffs, teils durch das Vorhandensein einer Sauerstoffschicht an der Oberfläche des Katalysators, teils durch den steilen Abfall der Ammoniakkonzentration in der Nähe des Katalysators<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Andernfalls kann sich die stehende Explosionszone, in welcher das am Katalysator nicht umgesetzte Ammoniak zu Stickstoff verbrennt, auch hinter dem Kontakt bilden; siehe Abhandlung V.

lysators<sup>6)</sup>). Somit ist die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen der Reaktionen I.  $NH_3 + O_2 = NH_3 \cdot O_2 = HNO + H_2O$  und II.  $HNO \xrightarrow{O_2} NO$  erheblich größer, als für Reaktion III.  $HNO + NH_3 = N_2H_4 + H_2O$ ; die zu Verlusten an gebundenem Stickstoff führende Diimidbildung ist also ganz gering, und es resultiert die fast quantitative Bildung von Stickoxyd<sup>6)</sup>.

Bei allen diesen Betrachtungen ist stillschweigend die bis jetzt noch offene Frage umgangen, weshalb und wie diese außerordentliche Beschleunigung der Reaktionen am Katalysator (wie auch in der Explosionszone) zutage tritt, und weshalb sonst im freien Gasraum auch bei hoher Temperatur (z. B. 1400° und darüber) das Ammoniak so träge gegenüber dem Sauerstoff ist. [A. 9.]

<sup>5)</sup> Siehe Näheres Abhandlung V: die Konzentrationsverhältnisse an der Katalysatoroberfläche ( $r=a$ ) müssen zwischen den beiden extremen Annahmen liegen, welche in den Berechnungen von Townsend und Kohlrausch als Randbedingungen dienen.

<sup>6)</sup> Es kommt hier noch der thermische Zerfall, hauptsächlich des Stickoxyds, hinzu.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Zum Phosgennachweis in chemischen Feuerlöschern.

Von Prof. Dr. med. et phil. ERHARD GLASER und Dr. phil. S. FRISCH.

Chemisches Laboratorium des pharmakognostischen Instituts der Universität Wien.

(Eingeg. 14. Januar 1928.)

Die meisten chemischen Feuerlöcher beruhen auf der Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff allein oder in Mischung mit anderen Substanzen. Es ist bekannt, daß dieses in dieser seiner Verwendung bei höheren Temperaturen und Vorhandensein von Sauerstoff das äußerst giftige Phosgen entstehen läßt und in dieser Hinsicht auch schon Opfer gefordert hat. Über die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs als Feuerlöschmittel, das schon in W. Doehring's Handbuch des Feuerlöschwesens aus dem Jahre 1881 als solches erwähnt wird, ist das Urteil einstimmig günstig. Daß Tetrachlorkohlenstoff gewisse anästhesierende Eigenschaften<sup>1)</sup> hat, dürfte bei der Dauer, Art und Menge, wie sie bei Feuerlöschzwecken in Betracht kommen, keine besondere Rolle spielen. Wichtiger sind technische Bedenken, die Stahl<sup>2)</sup> vorbringt. Wiederholt konnte Verrosten der Apparatewandungen und dadurch Verschlamung des Tetrachlorkohlenstoffs festgestellt werden, wodurch einestheils die Apparate betriebsunfähig werden, andernteils der Vorteil der absoluten Nichtleitfähigkeit dadurch, daß dieses Löschmittel Metalle durch Angreifen der Wandungen in sich aufnimmt, verlorengeht. Gesundheitlich bedenklich sind die Angaben von F. Wirth<sup>3)</sup> bezüglich des Tetrachlorkohlenstoffs. So ereigneten sich in England ein akuter Todesfall und mehrere leichte Vergiftungen, weil Tetrachlorkohlenstoff als Shampooemittel gebraucht wurde, ferner erkrankten Arbeiter, die mit einer Tetrachlorkohlenstoff enthaltenden Flüssigkeit einen Dampfkessel innen austrichen, an Tobsuchts- und Ohnmachtsanfällen und blieben längere Zeit beräufsunfähig. Auch Minot und Smith<sup>4)</sup> berichten über Anzeichen von Vergiftungen bei Arbeitern, die in Kunstseidefabriken mit Tetrachlorkohlenstoff in Berührung kamen. Desgleichen sind in Frankreich<sup>5)</sup> beim Kopfwaschen mit Tetrachlor-

kohlenstoff, dem 5% Schwefelkohlenstoff zugesetzt war, Fälle von Unwohlsein leichter und schwerer Art vorgekommen<sup>6)</sup>. Trotzdem hat es Fülleborn<sup>7)</sup> in einer Gabe von 3 ccm als vorzügliches Anthelminticum innerlich empfohlen; es wurde auch vielfach als solches verwendet, ist aber jetzt, seit Kehrer und A. I. Oudental<sup>8)</sup> über fünf Todesfälle Mitteilung machten, wieder verlassen. Aus diesen Angaben geht schon hervor, daß Tetrachlorkohlenstoff schon an sich durch seine spezifischen Wirkungen gefährlich werden kann; in seiner besonderen Verwendung als Feuerlöcher kommt aber noch ein Gefahrenmoment hinzu. Bei der thermischen Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs in Gegenwart von Sauerstoff bildet sich nämlich Phosgen, wobei hier noch besonders in Betracht gezogen werden muß, daß es in solchen Fällen an Katalysatoren nicht zu mangeln pflegt.

Da das Phosgen eines der wirksamsten Kampfgase gewesen ist, so sind seine Wirkungen aus den Darstellungen Flurys, Heitzmanns, Laqueurs und Magnus<sup>9)</sup> bekannt. Es hat einen süßlichen Geruch und riecht erst bei höheren Konzentrationen erstickend; der Unerfahrene wird daher durch Chlorgas viel eher gewarnt als durch Phosgen. Die tödliche Dosis beträgt pro kg Katze  $\frac{1}{4}$  mg, und nach Laqueur und Magnus war die subjektive Unerträglichkeitsgrenze bei kurzem Aufenthalt bei 20 mg im cbm, doch ist länger dauernder Aufenthalt in Luft mit einem Gehalt von 5 bis 10 mg im cbm schon mit Lebensgefahr verbunden. Der Vergiftete erstickt. Wo Gewebe (z. B. Lunge) mit dem Phosgen in Berührung kommt, wird Salzsäure abgespalten, das Gewebe verätzt, das Blut zerstört, so daß die Lunge ihre Funktionen nicht mehr ausüben kann, während das Phosgen selbst sich nach der Gleichung  $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$  zersetzt. Floret<sup>10)</sup> berichtet von einem Arbeiter, der beim Reinigen von

<sup>1)</sup> Kober, Kompendium der praktischen Toxikologie, Lehmann, Lehrbuch der Arbeits- und Gewerbehygiene.

<sup>2)</sup> Stahl: Feuerschutz, Ztschr. d. Reichsvereines deutscher Feuerwehringenieure 1926, 274.

<sup>3)</sup> Vgl. L. Levin, Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 1929, 28.

<sup>4)</sup> Minot u. Smith, Chem. Ztbl. 1924, I., 1412.

<sup>5)</sup> Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 1914, 311.

<sup>6)</sup> Lehmann, Arbeits- u. Gewerbehygiene 1919, 233.

<sup>7)</sup> Fülleborn, Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene 27, 280 [1923].

<sup>8)</sup> Kehrer u. A. J. Oudental, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 70, 746 [1926].

<sup>9)</sup> Ztschr. ges. exp. Medizin 1921, Gasband.

<sup>10)</sup> Floret.