

Über die Herstellung von Kalkammonsalpeter und seine hygroskopischen Eigenschaften.

Von Prof. Dr. A. GUYER und Dr. H. SCHÜTZE.

(Aus dem Techn.-Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.)

(Eingeg. 7. Oktober 1933.)

Ammoniumnitrat wird bekanntermaßen außer für die Herstellung von Sprengstoffen in dauernd steigenden Mengen als Düngemittel verwendet. Seine explosiven Eigenschaften werden dabei durch Zumischen von anderen Stoffen, die ihrerseits für die Pflanze entweder vollkommen indifferent sind oder aber selbst eine Düngewirkung haben, vollständig beseitigt¹⁾.

Die Menge des zugesetzten Verdünnungsmittels, am häufigsten Calciumcarbonat, richtet sich nach dem Stickstoffgehalt, der in dem fertigen Düngemittel verlangt wird. Das damit erhaltene Produkt ist unter dem Namen Kalkammonsalpeter²⁾ seit einigen Jahren in bedeutendem Umfang in der Düngemittelindustrie eingeführt. Neben einer Reihe anderer Methoden, die meist auf eine Trockenmischung der beiden festen Salze hinauslaufen, wird Kalkammonsalpeter dadurch hergestellt, daß zu Schmelzen oder heißen hochkonzentrierten Lösungen von Ammoniumnitrat Calciumcarbonat gegeben wird. Zur Homogenisierung des Produktes wird die Masse bei einer Temperatur von 95–110° etwa $\frac{1}{2}$ –1 Stunde durchgerührt und nachher in Türmen verspritzt. Unter Umständen läßt man auch die ganze Schmelze erstarren und zerkleinert diese erst nachträglich³⁾. Eine Verknüpfung beider Verfahren ist, Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat kalt zu mischen, dann durch Zufuhr von Wärme in breiige Form zu überführen und nachher auf Kühltrommeln abzukühlen⁴⁾. Alle Methoden führen zu Produkten von ungefähr gleicher Qualität. Zur Erhöhung der Oberflächenspannung der Schmelze von Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat wird vorgeschlagen, Calciumnitrat, Harnstoff, Magnesiumchlorid in geringen Mengen zuzugeben⁵⁾. Andere Zusätze sind Calciumsulfat, Ammonsulfat, allgemein Verbindungen, die durch Umsetzung mit Calcium ein schwerlösliches Salz liefern⁶⁾.

Nachfolgend wurden die hygroskopischen Eigenschaften von verschiedenen Calciumcarbonat/Ammoniumnitrat-Gemischen studiert. Da dieselben stark von dem bei der Herstellung sich in einer gewissen Menge bildenden Calciumnitrat abhängig sind, wurde ferner die gegenseitige Einwirkung der beiden Komponenten Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat näher untersucht.

1. Die hygroskopischen Eigenschaften des Kalkammonsalpeters.

Bekanntlich sind die hygroskopischen Eigenschaften eines wasserlöslichen Salzes gegeben durch die Dampfdruckkurve seiner gesättigten Lösung⁷⁾.

Es war daher zu erwarten, daß die hygroskopischen Eigenschaften des Kalkammonsalpeters, abgesehen von der Streubarkeit und dem Zusammenbacken, prinzipiell denjenigen des reinen Ammoniumnitrats entsprechen würden. Durch den Zusatz des Calciumcarbonats sollte

¹⁾ Jahresber. VII d. Chem.-Techn. Reichsanstalt, S. 145 ff. Vgl. hierzu auch *Siebeneicher*, Industrie der Phosphorsäure und der Phosphatdünger, diese Ztschr. 46, 608, XIX 1, 2 [1933]; weiterhin ebenda 46, 139 [1933].

²⁾ Außerdem sind u. a. folgende Bezeichnungen gebräuchlich: Cal-Nitro (Amerika), Nitro-Chalk (England), Nitrammon (Frankreich), Nitrammon-Calcare (Italien), Ostravsky ledok (Tschechoslowakei), Saletrzak (Polen).

³⁾ Vgl. hierzu: Brit. Pat. 305 760, 309 299, Franz. Pat. 673 134, 697 279, 716 526, Schwz. Pat. 149 431, Norweg. Pat. 46 524.

⁴⁾ Franz. Pat. 726 118.

⁵⁾ D. R. P. 563 953, Amer. Pat. 1 868 890, Schwz. Pat. 142 758.

⁶⁾ Franz. Pat. 726 118, Schwed. Pat. 70 763.

⁷⁾ Näheres darüber siehe Diss. *Schütze*, Zürich, E. T. H., 1933.

ja nur das Zusammenkitten der feuchten Ammoniumnitratkristalle vermieden werden, wenn der Wasserdampfdruck der Luft einen höheren Wert erreichte als derjenige der gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat. Die erhaltenen Werte zeigen jedoch eine viel stärkere Hygroskopizität des Kalkammonsalpeters. Der Grund für dieses Verhalten liegt in einer gewissen Umsetzung der Mischungskomponenten, durch die Ammoncarbonat bzw. -bicarbonat und Calciumnitrat gebildet werden, von denen das letztere bekanntermaßen stärker hygroskopisch ist als Ammoniumnitrat. Diese Erscheinung beruht auf der hydrolytischen Spaltung des Ammoniumnitrats. Näheres über das isotherme Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ aq}$ findet sich an anderer Stelle⁸⁾.

Dampfdruckbestimmungen führen daher nicht zum Ziele; um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die zu untersuchenden Proben Luft von bestimmter Feuchtigkeit ausgesetzt und intermittierend gewogen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Thermohygrostat (Abb. 1) konstruiert, der sich allgemein für technische Hygroskopizitätsbestimmungen ähnlicher Art eignen dürfte.

Den Untersuchungsraum bildet eine Glasglocke G mit geschliffenem Rand, wie sie für große Vakuumexsikkatoren gebraucht wird. Diese Glocke wird durch Stützen ST, die auf dem Boden des Thermostaten T, eines großen Holzkastens, aufgeschraubt sind, in der angegebenen Lage gehalten. Auf die offene, nunmehr obere Seite der Glasglocke kommt ein eiserner Deckel D. Durch ein System von Eisenstäben trägt letzterer ein Rührwerk R, das durch einen Elektromotor angetrieben wird. Die Einführung der Hilfsachse A erfolgt durch einen Quecksilberschluß Q. Das Rührwerk R besitzt einen großen Luftflügel aus Metall und daran ange kittet einen Rührer aus Glas für die verdünnte Schwefelsäure S, deren Konzentration so gewählt wird, daß der Dampfdruck eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit ergibt⁹⁾. Durch entsprechende Übersetzung des Motorantriebes wurde die Geschwindigkeit des Rührers

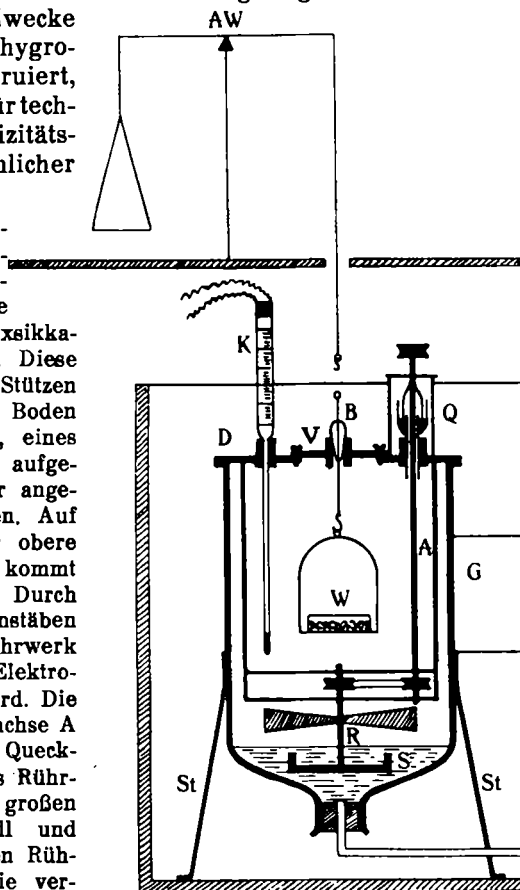


Abb. 1.

⁸⁾ Guyer u. Schütze, Helv. chim. Acta 16, 904 [1933].

⁹⁾ Beaumont u. Mooney, Ind. Engin. Chem. 17, 635 [1925]. Kortright, Journ. physical Chem. 3, 328 [1899]. Prideaux, Journ. Soc. chem. Ind. 39 T, 182 [1920]. Wilson, Ind. Engin. Chem. 13, 326 [1921].

auf etwa 80 Umdrehungen pro Minute festgelegt. Unmittelbar oberhalb des Luftflügels befindet sich eine elektrische Heizung, die der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet wurde. Es ist ein ausgespanntes Netz von Widerstandsdrähten, die durch einen sehr schwachen Strom geheizt werden. Die elektrische Heizung wird durch ein Kontaktthermometer K in Verbindung mit einem Relais reguliert. Zum Auswechseln der verdünnten Schwefelsäure (für jeden Versuch 600 cm³) ist eine Abflußleitung mit Hahn H vorgesehen, während das Nachfüllen durch einen langen Einfülltrichter mit Hahn erfolgt, der ebenfalls nicht skizziert ist. Die Wägeeinrichtung wurde so getroffen, daß die Probe während des Versuches nicht aus dem Thermo-hygrostaten entfernt werden muß. Über der beschriebenen Apparatur befindet sich auf einem Gestell eine Analysenwaage WA, bei der die rechte Waagschale entfernt und durch einen dünnen Aluminiumdraht ersetzt ist. Dieser Draht geht durch den Boden der Waage hindurch und endet in einem kleinen Messinghaken. In der Glocke hängt an einem birnenförmigen Glasstück mit eingeschmolzenem Platindraht eine Messingwaagschale. Wünscht man eine Wägung vorzunehmen, so hat man einfach B aus dem Gummistopfen (mit weiter Öffnung) herauszuziehen und die Öse in den oberen Haken einzuhängen. Dabei ist nur darauf zu achten, daß der Draht frei schwingen kann und nirgends berührt. Störungen, sowohl durch Temperaturschwankungen als auch durch Änderungen der Luftfeuchtigkeit, sind durch diese kleine Öffnung während der Wägung praktisch ausgeschlossen.

Das Auswechseln der Versuchsproben erfolgt durch einen kleinen Verschuß V im Deckel D, der an diesen mit drei Flügelschrauben und einem Gummiring als Dichtung angepreßt wird. Die Dichtung zwischen Deckel und Glasglocke geschieht mit Hilfe eines guten Hochvakuumfettes, welches Glas und Eisen direkt zusammenkittet. Der Raum zwischen dem Holzkasten T und der Glocke G wird, ausgenommen ein kleines Beobachtungsfenster F, mit Kapok ausgefüllt.

Zur Untersuchung gelangte Kalkammonsalpeter verschiedener Herkunft. In allen Fällen handelt es sich um Produkte, die durch Mischen in der Hitze und nachheriges Verspritzen entstanden sind. Mit Ausnahme von 1, welches 20,5% N enthält, weisen alle übrigen Produkte einen Stickstoffgehalt von 15,5% auf, enthalten demnach 44,3% Ammoniumnitrat und 55,7% Calciumcarbonat.

Um den Einfluß der Korngröße auf die Adsorptionsgeschwindigkeit festzustellen, wurde jedes Produkt in zwei Korngrößen (16–64 und 64–144 Maschen/cm²) untersucht.

Sämtliche Produkte wurden zunächst etwa 48 Stunden bei 65° getrocknet, um gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen. Ob durch dieses Erhitzen eine vollständige Trocknung erreicht worden war oder nicht, spielte keine Rolle.

Die Versuchstemperatur betrug 30°, die relative Luftfeuchtigkeit, die mit Hilfe einer 33,1%igen Schwefelsäure erzielt wurde, 70%. Für jeden Versuch wurden 5,000 g abgewogen, um die erhaltenen Resultate bequem miteinander vergleichen zu können.

Aus einer größeren Anzahl von Versuchen sind einige typische Beispiele in Tabelle 1 angegeben und in Abb. 2 graphisch dargestellt.

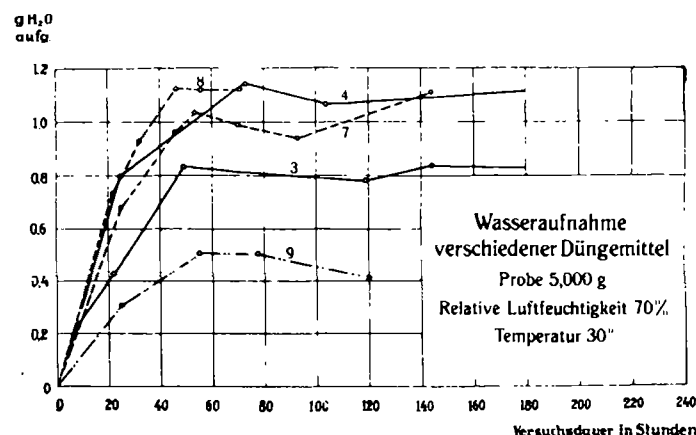


Abb. 2.

Aus den Resultaten ergibt sich folgendes: Für sämtliche Proben Kalkammonsalpeter ist die Wasseraufnahme von ungefähr gleicher Größenordnung. Die Werte liegen jedoch beträchtlich höher als diejenigen des reinen Ammoniumnitrats, obschon dieses mengenmäßig mehr Feuchtigkeit aufnehmen sollte. Diese Abweichungen deuten darauf hin, daß hier ein Produkt entstanden sein muß, das stärkere hygroskopische Eigenschaften besitzt als Ammoniumnitrat. Diese Tatsache bietet also bereits eine Bestätigung der erwähnten Umsetzung unter Bildung von Calciumnitrat.

Unterschiede in der Wasseraufnahmefähigkeit, die durch die Korngröße des Produktes bedingt sind, lassen

Tabelle 1.

Produkt	Versuch	Körnung	Versuchsdauer in Stunden					
			Zunahme in g					
I	1	16—64	9	33	47	96	131	201
			0,326	0,859	1,122	1,237	1,327	1,419
	2	64—144	9	33	78	98	176	215
			0,397	0,858	1,162	1,263	1,349	1,330
II	3	16—64	8	22	49	119	144	362
			0,236	0,430	0,833	0,780	0,837	0,767
	4	64—144	25	73	104	245		
			0,796	1,115	1,071	1,115		
III	5	16—64	9	23	73	120		
			0,493	0,914	1,171	1,053		
	6	64—144	8	22	46	116		
			0,410	0,750	1,025	1,042		
IV	7	16—64	25	46	54	70	93	144
			0,681	0,962	1,034	0,991	0,940	1,111
	8	64—144	22	32	46	56	71	
			0,737	0,931	1,126	1,120	1,123	
NH ₄ NO ₃	9	fein pulv.	25	56	78	120		
			0,305	0,505	0,505	0,412		

sich tatsächlich feststellen, sind jedoch so gering, daß sie praktisch keine Bedeutung besitzen.

Deutlich kommt aber bei diesen Versuchen eine Erscheinung zum Ausdruck, die schon Hake¹⁰⁾ beobachtete: Nachdem eine maximale Wassermenge angezogen wurde, erfolgt in allen Fällen eine Gewichtsabnahme, was einem Zurückgehen auf eine frühere Hydratstufe entsprechen soll.

Zusammenfassend läßt sich über die hygroskopischen Eigenschaften des Kalkammonsalpeters sagen, daß diese nicht so sehr von dem in ihm enthaltenen Ammoniumnitrat abhängig sind, als von dem durch die Umsetzung entstandenen Calciumnitrat, das bekanntlich stärker hygroskopisch ist. Korngröße des Produktes, Feinheit des verwendeten Calciumcarbonats bei Trockenmischungen, die für das Zusammenbacken bzw. die Streueigenschaften der Düngemittel eine wichtige Rolle spielen, sind für die Wasseraufnahme von untergeordneter Bedeutung.

2. Versuche über den Verlauf der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq.}$

a) Bei der Herstellung des Kalkammonsalpeters.

Der Verlauf der Reaktion $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, die sich beim Zusammenmischen der beiden Düngekomponenten teilweise vollzieht, wurde experimentell in der Versuchsanordnung der Abb. 3 verfolgt; das durch Dissoziation des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ entweichende Ammoniak wird aufgefangen und in verschiedenen Zeitpunkten bestimmt¹¹⁾.

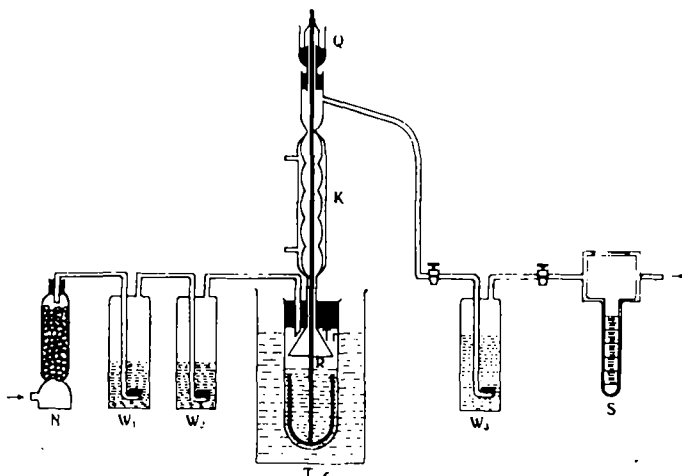


Abb. 3.

Das Reaktionsgefäß R von der Form eines großen Reagensglases befindet sich in dem Thermostaten T, einem großen Ölbad, das durch einen Gasthermoregulator auf konstant 105° gehalten wird. Um das durch die Reaktion gebildete Ammoniak bzw. auch das Kohlendioxyd zu entfernen, wird durch die ganze Apparatur ständig ein schwacher Luftstrom gesaugt, der links eintritt, im Natronkalkrohr von CO_2 , und in der Waschflasche W_1 durch konz. Schwefelsäure von NH_3 befreit wird. In W_2 befindet sich reines Wasser von der Temperatur des Rückflußkühlers K, das dazu dient, Konzentrationsänderungen des Reaktionsgemisches durch Wasserverluste zu vermeiden. Der Luftstrom, der durch den Trichter Tr die ganze Flüssigkeitsoberfläche gleichmäßig absaugt, gelangt dann durch den seitlichen Ansatz des Rückflußkühlers in die Waschflasche W_3 , in der sich 50 bis 100 cm³ 1/1 Schwefelsäure befinden zur Absorption des entweichenden Ammoniaks. S ist ein Strömungsmesser zur Kontrolle des Luftstromes, der eine durchschnittliche Geschwindigkeit von 15 l/h aufwies. Ein Quecksilberverschluß Q, durch den ein Glasrührer eingeführt ist, bildet den oberen Abschluß der Apparatur.

¹⁰⁾ Hake, Proceed. Chem. Soc. 1896, Nr. 12—33 und 1896/97, Nr. 182, 147.

¹¹⁾ Die Dissoziation des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ beginnt bereits bei 60°.

Es war ferner die Möglichkeit vorhanden, das Kühlwasser des Rückflußkühlers auf höhere Temperaturen zu erhitzen für den Fall, daß sich etwa Ammoncarbonat im Inneren des Kühlers niederschlagen sollte.

Die ausgeführten Versuche sind in Tabelle 2 und die graphische Darstellung der Resultate in Abb. 4 angegeben.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Reaktionsgemisch (in g)			
		NH_4NO_3	CaCO_3	H_2O	Zusätze usw.
1	105	40	20	100	
2	105	40	20	50	
3	105	40	20	30	
4	105	40	20	10	
5	105	40	20	100	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
6	105	40	20	100	NH_3 mit CO_2 abgesaugt

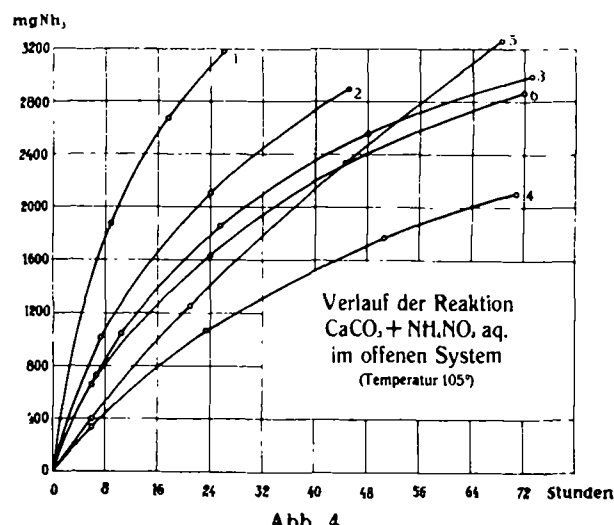


Abb. 4.

Die Nummern der Kurven beziehen sich auf die entsprechend numerierten Versuche.

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich folgende Ergebnisse herleiten:

1. Für die technische Durchführung der Darstellung von Mischungen, bestehend aus Ammonnitrat und Calciumcarbonat, ist es am vorteilhaftesten, die Ammoniumnitratlösungen möglichst konzentriert zu verwenden, um die Hydrolyse weitgehend zurückzudrängen.

2. Die Zeitdauer des Mischens ist nach Möglichkeit zu verkürzen, um Stickstoffverluste durch die Dissoziation des entstehenden Ammoncarbonats zu vermeiden.

3. Durch Zusatz von Calciumnitrat bzw. Kohlendioxyd, ganz allgemein durch Reaktionsprodukte, läßt sich der Reaktionsverlauf innerhalb gewisser Grenzen aufhalten oder zum mindesten verlangsamen, wodurch auch die Stickstoffverluste vermindert werden.

b) Bei der Lagerung von Kalkammonsalpeter.

Da die Lagerung des Kalkammonsalpeters sowie auch das Ausstreuen auf dem Felde bei praktisch gleicher Temperatur erfolgen, kam vor allem in Frage, den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der Umsetzung festzustellen. In zweiter Linie war es auch von Interesse, ob die Körnung des verwendeten Calciumcarbonats (hauptsächlich für Trockenmischungen) und künstliche Zusätze irgendeine Wirkung ausüben.

Um ein Bild über den Verlauf bzw. den Grad der Umsetzung zu erhalten, waren zwei Wege möglich. Einmal konnte auch hier frei werdendes Ammoniak bestimmt werden und desgleichen bot eine quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Calciums keine Schwierigkeiten. Auf dem ersten Wege erhält man jedoch nur

ein ungefähres Maß für die Umsetzung. Bei den relativ tiefen Temperaturen dissoziiert nur ein kleiner Teil des durch die Reaktion gebildeten Ammoncarbonats, und man erhält demgemäß zu tiefe Werte. Von den auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnissen sei daher nur angegeben, daß eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit größere Ammoniakverluste zur Folge hat¹²⁾.

Es wurde daher in einer Reihe von Versuchen der Gehalt an löslichem Calcium (Calciumnitrat) vor und nach dem Versuche nach folgender Methode bestimmt:

Genau 5,000 g Substanz bzw. feuchtes Produkt nach dem Versuch wurden in einem Becherglas mit 100 cm³ Wasser übergossen und gut umgerührt, 5 Minuten stehen gelassen, dann in einen Maßkolben von 200 cm³ filtriert und mit dem Waschwasser des Niederschlags bis zur Marke aufgefüllt. Die Bestimmung des Calciums (Fällung als Oxalat und Titration mit Kaliumpermanganat) erfolgte in einem aliquoten Teil der Mischung und wurde stets doppelt ausgeführt. Es war nötig, diese Vorschrift für alle Proben genau einzuhalten, da sonst Fehler auftraten.

wurden alle Mischungen etwa 48 Stunden bei 65° getrocknet, und, soweit es sich um verspritzte Produkte handelte, diese auf eine gleichmäßige Korngröße ausgesiebt.

Zusammenfassung.

An Hand dieser Versuchswerte lassen sich nachfolgende Tatsachen feststellen, die auch mit den Resultaten der Untersuchungen über das Verhalten bei der Herstellung des Kalkammonsalpeters in vollkommenem Einklang stehen.

1. Die Art der Herstellung hat einen deutlichen Einfluß auf den Grad der Umsetzung der beiden vereinigten Komponenten CaCO₃ und NH₄NO₃. Selbst bei im Prinzip gleicher Arbeitsweise vermag ein verschieden langes Mischen oder die Verwendung verschieden konzentrierter Lösungen Unterschiede zu ergeben.

2. Loses Zusammenmischen in der Kälte gibt, wie vorauszusehen, infolge des weniger innigen Kontakts der beiden Komponenten eine geringere Umsetzung. Durch anschließendes Pressen steigen die Werte an. (Die hohen

Tabelle 3.

Produkt Nr.	Herstellung	Zusätze	Lösl. Ca-Salz in Millimol				Umges. NH_4NO_3		Aufgen. H_2O %
			vor	nach	Diff.	umger.*)	vor	nach	
			Versuch				Versuch	Versuch	
							%	%	
1	heiß gem. verspr.	—	0,8	4,4	3,6	2,7	5,2	24,2	62,0
2	heiß gem. verspr.	—	1,2	4,6	3,4	3,4	8,7	33,1	50,1
3	heiß gem. verspr.	—	1,4	3,1	1,7	1,7	10,6	22,5	50,7
4	heiß gem. verspr.	—	0,8	2,8	2,0	2,0	5,5	20,4	53,3
5	kalt gem. gepreßt	—	0,4	3,0	2,6	2,6	3,3	21,5	63,1
6	kalt gemischt	—	0,2	1,7	1,5	1,5	1,4	12,4	50,4
7	kalt gemischt	—	—	2,4	2,4	2,4	—	17,1	59,9
8	heiß gemischt	—	1,2	3,0	1,8	1,8	8,0	21,8	52,0
9	kalt gemischt	5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,4	3,4	2,0	2,1			56,6
10	kalt gemischt	20% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3,6	5,2	1,6	1,8			59,6
11	kalt gemischt	5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	4,2	4,2	4,4			23,9
12	kalt gemischt	20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	3,8	3,8	4,4			39,9
13	kalt gemischt	10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 10\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,8	6,2	4,4	5,1			51,8
14	heiß gemischt	5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,0	3,7	1,7	1,8			55,3
15	heiß gemischt	10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,2	3,5	1,3	1,4			57,4
16	heiß gemischt	10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 10\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,0	4,8	1,8	2,1			57,5

*) Bezogen auf 2,2 g NH₄NO₃.

Untersucht wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Produkte, von denen die ersten 6 aus der Technik stammen, folglich handelsübliche Dünger darstellen. Die übrigen Mischungen wurden selbst hergestellt.

Bei sämtlichen Proben (mit Ausnahme von 1) handelt es sich um Mischungen von 44,3% Ammonnitrat und 55,7% Calciumcarbonat. Bei den eigenen Mischungen wurden überdies noch Zusätze gemacht, um festzustellen, ob sich solche in günstigem Sinne auswirken, d. h. die Reaktion zu bremsen vermögen.

Zur Herstellung der relativen Luftfeuchtigkeit von 80% wurden in kleine Exsikkatoren je 100 cm³ 24,3%ige Schwefelsäure gegeben. Die Versuchsdauer betrug 914 Stunden. Um möglichst gleiche Versuchsbedingungen zu haben,

¹²⁾ Näheres siehe Diss. Schütze, Zürich E. T. H. 1933.

Werte an löslichem Calcium in den Versuchen 1 und 2 rühren davon her, daß für die beiden Produkte CaCO₃ aus der Ammonsulfatherstellung verwendet wurde, welches etwas Gips enthält.)

3. Durch den Zusatz von Ammonsulfat werden die hygroskopischen Eigenschaften des Produktes etwas verbessert, was gleichzeitig besagt, daß die Reaktion CaCO₃ + NH₄NO₃aq in geringem Maße vor sich geht. Der hohe Gehalt an löslichem Calcium ist wiederum verursacht durch die Umsetzung des Calciumcarbonats mit dem zugesetzten Ammonsulfat.

4. Ein Zusatz von Calciumnitrat verlangsamt die Reaktion und reduziert dadurch die damit verbundenen Stickstoffverluste, während die hygroskopischen Eigenschaften nur unwesentlich geändert werden. [A. 117.]

Spasmolytica vom Papaverintyp.

Von Priv.-Doz. Dr. K. H. SLOTTA und G. HABERLAND.
(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingeg. 6. Oktober 1933.)

Ebenso wie die synthetisch hergestellten Arzneistoffe Hexeton, Cardiazol und Coramin trotz ihrer gänzlich verschiedenen Konstitution mit dem natürlich vorkommenden Campher ähnlich exzitierende Wirkung gemeinsam haben, so hat man chemisch dem Papaverin (3) gar nicht verwandte Substanzen hergestellt, die doch seine spasmolytische Wirkung zeigen. So soll das Methyl-octenyl-amin, C₈H₁₅.NH. CH₃, das als Tartrat bzw. Hydrochlorid unter dem Namen

„Octin“ im Handel ist, das Papaverin an spasmolytischer Wirkung sogar übertreffen¹⁾. Auch ein am Stickstoff des Chinuclidin-Ringes mit dem Diäthylaminoäthyl-Rest alkyliertes Chinatoxin (1) hat spasmolytische Wirkung²⁾. Schließlich sollen auch gewisse Di- und

¹⁾ Süddtsch. Apoth.-Ztg. 73, 64 [1933]; Chem. Ztrbl. 1933, I, 2581.

²⁾ F. Schönhöfer, in „Medizin und Chemie“, S. 211. (Abhandlungen der Med.-chem. Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie A.-G.) Leverkusen 1933.