

Über eine Explosion bei der Darstellung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium¹⁾.

Von Prof. Dr. C. SCHÖPF und Dipl.-Ing. H. KLAPPROTH.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 15. Oktober 1935.)

Bei der Darstellung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium und Bleinitrat haben wir eine heftige Explosion erlebt, die das Kupfergefäß eines für 50 at gebauten Autoklaven zerriß, das Ölbad, in dem der Autoklav erhitzt wurde, zertrümmerte und den Abzug, in dem der Versuch ausgeführt wurde, sowie die Fensterscheiben des dahinterliegenden Raumes zerstörte.

Der Versuchsansatz entsprach den Angaben von H. Gockel¹⁾. Das Rhodanammonium war ein Präparat von Merck (D. Ap. V. 4, rein, krist.), das Bleinitrat ein schon älteres, oberflächlich schwach gelb verfärbtes Präparat des Instituts, in dem sich nur gerade Spuren von Nitrit nachweisen ließen²⁾. Irgend ein Fehler war bei dem Ansatz des Versuchs nicht nachzuweisen; es wurde z. B. sorgfältig darauf geachtet, daß das fein gepulverte Bleinitrat so langsam und vorsichtig zugesetzt wurde, daß kein Ammoniak aus dem Reaktionsansatz entwich. Das Glasgefäß mit dem Ansatz wurde in einen 1½ l-Autoklaven aus Kupfer mit Zentralbügelverschluß eingesetzt und der Autoklav so in ein Ölbad eingehängt, daß das eigentliche Autoklavengefäß zu etwa ¾ sich im Ölbad befand und der Kopf des Autoklaven herausragte. Dann wurde das Ölbad angeheizt.

Da nach ½ stündigem Erhitzen des Ölbad auf 120–130° die Temperatur im Innern des Autoklaven, die allerdings nur an einem in den Dampfraum, nicht in das Reaktionsgemisch selbst hineinragenden Stutzen gemessen werden konnte, nicht über 40° stieg und keinerlei Druck zu bemerken war, wurde die Ölbadtemperatur langsam gesteigert und schließlich wegen der starken Wärmeableitung durch den herausragenden Kopf des Autoklaven auf 170–180° gehalten. Die Temperatur im Innern des Autoklaven stieg dabei langsam weiter. Sie betrug nach ½ stündigem Erhitzen des Ölbad auf 170° erst 104°; das Manometer fing an, einen geringen Druck anzuzeigen. Nach einer weiteren ½ Stunde, während der Temperatur und Druck im Innern des Autoklaven gleichmäßig stiegen, war bei gleichbleibender Ölbadtemperatur eine Innentemperatur von 120° erreicht; der Druck betrug jetzt wie in der Vorschrift angegeben 7–8 at.

Der Versuch sollte nun aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Der Autoklav wurde aus dem noch 170° heißen Ölbad in der Weise herausgenommen, daß er zuerst auf der einen Seite einige Zentimeter angehoben und wieder eingeklemmt wurde, wobei noch einmal der Manometerstand 7–8 at festgestellt wurde. Als er dann auf der anderen Seite ebenso angehoben wurde, ereignete sich die Explosion, bei der eine blaue Stichflamme auftrat. Nach dem Zustand des Manometers, dessen Zeiger an die Wand des Manometergehäuses anprallte und dadurch verbogen wurde, muß der Druck im Innern des Autoklaven mindestens 60–70 at betragen haben; nach dem Zustand des Autoklaven, der an drei Seiten der Länge nach zerriß, wobei ein Teil ganz abgerissen, die beiden anderen Stücke nach oben umgebogen wurden, muß er noch ganz erheblich höher gewesen sein. Der Druckanstieg erfolgte so rasch, daß das Sicherheitsventil, dessen Funktionieren vorher zweimal festgestellt worden war, nicht zur Wirkung kommen konnte.

Eine Ursache für die Explosion können wir nicht angeben. Es erscheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß das Reaktionsgemisch bei der angewandten Temperatur

so stoßempfindlich ist, daß schon durch die geringe Erschütterung beim Anheben des Autoklaven die völlige explosive Zersetzung des Autoklaveninhalts ausgelöst wurde. Vielleicht trägt die Schuld auch eine möglicherweise bei unserem Versuch in größerem Maße eingetretene Bildung von Nitriten, die ja mit Rhodansalzen explosive Gemische bilden.

Jedenfalls möchten wir auf die Gefährlichkeit des Versuchs aufmerksam machen, dessen Bedingungen nach unseren Erfahrungen wohl noch genauer festgelegt werden müssen, bevor man ihn unbedenklich als Laboratoriumsversuch empfehlen kann. [A. 120.]

Erwiderung.

Von Dr. H. GOCKEL, Berlin.

Als Ursache der Explosion nehme ich eine Zersetzung von Ammonnitrat an, das sich bei der Umsetzung bildet. Das gleichzeitig entstandene Guanidinnitrat ist dann ebenfalls mitexplodiert. Die Zersetzung des Ammonnitrates kann veranlaßt sein durch Zerbrechen des Glaseinsatzes. Bei der hohen Temperatur des Ölbad bzw. der Autoklavenwände (170–180°), die 50–60° über der angegebenen Reaktionstemperatur gelegen hat, kann bei Berührung der noch halbflüssigen Nitrate mit der heißen Kupferwand eine Reduktion zu Nitrit eingetreten sein. Das unvorsichtige Herausheben des Autoklaven mit noch reagierendem Inhalt (angezeigt durch den Druck) aus dem 170–180° heißen Ölbad hat vielleicht zum Zerbrechen des Glaseinsatzes geführt.

Wenn man kein Zerbrechen des Glaseinsatzes annimmt, kann ich mir die Zersetzung des Ammonnitrates und des Reaktionsgemisches nur durch Ammoniakmangel bei gleichzeitig zu hoher Autoklaventemperatur erklären. Bei Ammoniaküberschuß halte ich auf Grund von Versuchen einen Zerfall des Ammonnitrates und des Reaktionsgemisches auch bei 170–180° für ausgeschlossen³⁾. Für sich allein erhitzt, beginnt Ammonnitrat bekanntlich schon wenig oberhalb seines Schmelzpunktes von 165° zu zerfallen. Dagegen habe ich mit Ammoniak verflüssigtes Ammonnitrat in zugeschmolzenen Glasröhren auf 300° erhitzen können, ohne Zersetzung zu beobachten.

Ich habe bei meinen Versuchen zur Darstellung von Guanidinnitrat aus Rhodanammonium im Autoklaven nie Zersetzungserscheinungen wahrgenommen. Meist wurde allerdings ein emaillierter Einsatz benutzt, um der Gefahr des Zerbrechens eines Glaseinsatzes vorzubeugen. Am empfehlenswertesten ist ein emaillierter Autoklav, der aber im Laboratorium nicht immer vorhanden ist. Die Ölbadtemperatur hat bei meinen Versuchen zwischen 140 und 150° gelegen, womit bei geeigneter Größe des Autoklaven die erforderliche Umsetzungstemperatur erreicht wurde.

Bei vorsichtiger Arbeitsweise halte ich das Verfahren für durchaus gefahrlos. Ein einfacheres, druckloses Verfahren zur Darstellung von Guanidinnitrat, das sich besonders zur Ausführung im Laboratorium eignet, wurde in dieser Zeitschrift beschrieben⁴⁾. [A. 137.]

¹⁾ Nach dem Verfahren von H. Gockel; diese Ztschr. 48, 430 [1935].

²⁾ Nach einer quantitativen Bestimmung nach Lunge (Treadwell 11. Aufl., II, 536) war der Nitritgehalt des Präparats sicher erheblich geringer als 0,05 %.

³⁾ Vgl. auch M. Tramm und M. Velde, diese Ztschr. 47, 782 [1934].

⁴⁾ Ebenda 47, 555 [1934].