

Nitroglycerin und Schiesswolle, mit einem Stickstoffgehalt der letzteren von 13,3 oder 12,24 Proc. Aus den regelmässig wahrnehmenden Unterschieden erhellt hierbei auch deutlich die zunehmende Wärmeentwicklung bei N-Vermehrung.

Ausser der Wärmeentwicklung ändert sich, wiewohl nicht so stark, auch das Volumen der entstandenen Gase bei wechselnder Zusammensetzung; der mit Hülfe dieser beiden Grössen abzuleitende Betrag der Energie, welcher im Moment der Explosion verfügbar wird, nimmt am Ende ebenso sehr mit dem N-Gehalte zu, und bei der Bereitung der Schiesswolle im Grossen trägt man daher dann auch Sorge, letzteren Gehalt so gross wie möglich zu machen.

Wenn nun wirklich Cellulose höher als bis jetzt nitriert werden kann und die Zunahme der Wärmeentwicklung gleichmässig weiterschreitet, so ist, nicht ohne Ursache ein ansehnlich höherer<sup>8)</sup> Werth für diese Grösse zu erwarten.

Meine hierhin gerichteten Bestrebungen haben jedoch den Erwartungen nicht entsprochen; die Mittheilung dieser negativen Ergebnisse hat nur den Zweck, anderen zu zeigen, wie sie nicht mehr zu arbeiten brauchen.

Während ich hiermit beschäftigt war, veröffentlichte H. N. Warren<sup>9)</sup>, eine vorläufige Notiz über die Entdeckung eines höheren Nittrungsproduktes der Cellulose: „Tetranitrocellulose.“ Ich kann diesen Fund nicht bestätigen; weil auch nähere Mittheilungen ausbleiben, scheint die Vermuthung gerechtfertigt, dass sich herausgestellt hat, dass nicht von etwas Neuem die Rede war.

Für meine unten angeführten Versuche gebrauchte ich holländische Torpedo-Schiesswolle, welche 12,6, 12,5, 12,5 Proc. Stickstoff<sup>10)</sup> enthielt.

I. 15 Th. Salpetersäure (spez. Gew. 1,52, hellgelb gefärbt) mit 10 Th. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle; 3½ Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen<sup>11)</sup> und getrocknet unter 60°. N.-Gehalt: 13,5, 13,6 Proc.

II. 15 Th. Salpetersäure wie oben mit 2 Th. SO<sub>3</sub> gemischt. Hierzu 1 Th. Schiesswolle, 3½ Tage bei Zimmertemperatur. Ge-

<sup>8)</sup> Man könnte vermuten, dass die empirische Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> allmäthlich über C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (jetzt ungefähr die höchste Nittrungsstufe) bis C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> sich würde ändern können.

<sup>9)</sup> Chem. News 74, 239 (1896).

<sup>10)</sup> Der Stickstoff wurde immer als NO bestimmt mit Ferrosulfat und Salzsäure. Ob man die Luft aus der für die Bestimmung angewandten Kochflasche durch Kochen entfernt (Eder) oder mittels CO<sub>2</sub> (Vieille), gibt keine verschiedenen Resultate.

<sup>11)</sup> Zum Filtriren vor den Waschungen wandte ich mit gutem Erfolg Filter von Schiesswolle an, (Warren, Chem. News 71, 165).

waschen und getrocknet unter 60°. N.-Gehalt: 13,5, 13,7, 13,7 Proc.

III. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Krystalle (durch Destillation in eine gekühlte Vorlage aus einer breiartigen Mischung von Salpetersäure (s. I.) und vielem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bereitet) mit Schiesswolle gemischt, 2 Tage bei 0° oder niedriger Temperatur. Gewaschen nach sehr langsamer Wasseranziehung aus der Luft, getrocknet unter 60°. N.-Gehalt: 13,9, 13,9 Proc.

IV. Die Mutterlauge der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Krystalle (s. III) mit sehr wenig Schiesswolle, 2 Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen, getrocknet unter 60°. N.-Gehalt: 14,0, 14,0 Proc.

V. Bei 100 cc der Flüssigkeit, welche nach der Destillation bei der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bereitung (s. III) in der Retorte blieb, ± 10 g Schiesswolle, 2 Tage bei 40 bis 45°. (Bedeutende Entwicklung von nitrösen Dämpfen.) Gewaschen, getrocknet unter 60°. N.-Gehalt 13,8, 13,8 Proc.

VI. Nach Warren<sup>12)</sup> 8 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) mit 8 Th. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 8 Th. Salpetersäure (s. o.) gemischt; hierbei 1 Th. Schiesswolle, 3 Tage bei Zimmertemperatur. Gewaschen, getrocknet unter 60°. N.-Gehalt 13,0, 13,0 Proc.

Der höchst nitrierte Körper gab einen N-Gehalt von 14 Proc. (Trinitrat fördert 14,1 Proc.) Die Auffindung höherer Niträte bleibt also noch der Zukunft vorbehalten.

Breda, December 1897. Chem. Laboratorium der königl. Milit.-Akad.

## Ätnatron.

Von

Konrad W. Jurisch.

Die Frage nach der Ursache des grauen Kernes im Innern eines Fasses Ätnatron hat schon manche Chemiker beschäftigt. Lunge führt in Soda Industrie 1894, 690, die Literatur darüber an. Verfasser ist jetzt in der Lage, einige eigene vergleichende Analysen von Ätnatron vom April 1887 zu veröffentlichen, welche zur Aufhellung dieser Frage beitragen.

In Ammoniaksodafabriken wird alle nicht ganz tadellos ausgefallene Soda auf Soda-Krystalle oder Ätnatron verarbeitet, wobei die Marktlage entscheidend ist. Bei der Verarbeitung auf Ätnatron erhält man aber,

<sup>12)</sup> Warren (a. a. O.) lässt in seinem Recept „equal parts by weights of commercial vitriol and phosphoric anhydride“ auf „trinitrocellulose“ einwirken, ohne die gleichzeitige Anwendung von starker Salpetersäure zu erwähnen, was doch wohl die Absicht war. Er theilt keine Analysen mit.

wenn man gut kausticirt, ein so hochgrädiges Ätnatron, dass man es häufig durch Zusatz von Kochsalz reduciren muss. Daher treibt man die Kausticirung gewöhnlich nicht so weit, wie man könnte, und spart dadurch an Abnutzung der Apparate. Man braucht auch die Lauge nicht abkühlen zu lassen, um die sog. kaustischen Salze zu entfernen. Ausserdem ist zu bemerken, dass man fast stets genötigt ist, der Schmelze Schwefel zuzusetzen, um die grüne Farbe des Natrium-manganats zu zerstören. (Das Mangan stammt aus dem Kalk, der zum Kausticiren benutzt wird. Verfasser hat noch keinen mangen-freien Kalkstein gefunden.)

Die Abweichungen in der Fabrikation von Ätnatron in Ammoniaksodafabriken von derjenigen in Leblanc-Sodafabriken bestehen also, wenn man nicht gerade sehr hochgrädiges Ätnatron herstellen will, wesentlich in folgenden vier Handlungen:

1. Unvollständige Kausticirung,
2. Durchführung der ganzen Operation, ohne die Lauge inzwischen abkühlen zu lassen; d. h. mit Darinlassung der sog. kaustischen Salze,
3. Zusatz von Schwefel, wodurch Natriumsulfat gebildet wird,
4. Zusatz von Chlornatrium, um den Titer zu erniedrigen.

Diese Angaben mussten vorausgeschickt werden, damit die nachfolgenden analytischen Resultate keiner Missdeutung verfallen.

Ein Fass Ätnatron aus einer böhmischen Leblanc-Sodafabrik, welche aber mit einer Solvay'schen Ammoniaksodafabrik eng liirt ist, sah nach Entfernung der eisernen Trommel rein weiss aus. Nach dem Aufschlagen fand sich in der Mitte ein grauer Kern. Dieser zeigte Stellen von folgenden Färbungen: gelblich, fleischfarbig, hellgrau und bläulich-grün.

Es wurden Muster davon analysirt, u. z. von dem rein weissen Mantel (I), der eine etwas trübe Lösung gab, und von dem Kern (Ia), von dem nur fleischfarbene bis graue Stücke genommen wurden.

	I	Ia
HNa O	86,740 Proc.	86,240 Proc.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,157	5,874
Na <sub>4</sub> Si O <sub>4</sub>	0,818	1,229
Na Cl	3,979	3,804
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,747	2,522
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,034	0,019
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	Spur
Na <sub>2</sub> S	0,001	0,001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	0,016
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004	0,006
Ca O	0,005	0,093
Mg O	0,002	0,011
KCl	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	100,490 Proc.	99,838 Proc.

Titer des Natriumhydr-oxys	Proc.	Proc.
	114,940 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	114,759 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Titer des Carbonats und Silicats	7,100 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,290 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Gesammttiter	122,040 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	122,040 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Titer des Sili-cats allein	Proc.	Proc.
Kieselsäure	0,943 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,416 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Oxydirt, Ge-sammtsulfat	0,267 Si O <sub>2</sub>	0,401 Si O <sub>2</sub>
Erdige u. me-tallische Ver-unreinigung	2,789 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,545 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	0,014	0,150

Das Na Cl ist durch Cl-Bestimmung berechnet und umfasst auch das KCl.

Der Leser kann aus diesen Analysen zunächst entnehmen, dass es sich um Ätnatron handelt, welches aus Ammoniaksoda hergestellt ist, und dass die Lauge während der Fabrikation nicht mit Kupfertheilen in Berührung gekommen ist. Der Kern charakterisiert sich dadurch, dass in ihm die erdigen und metallischen Verunreinigungen in etwa zehnfach grösserer Menge vorhanden sind als im Mantel.

Ein Fass Ätnatron aus der neueingerichteten Ätnatronanlage einer österreichischen Ammoniaksodafabrik zeigte sich beim Öffnen licht fleischfarbig. In der Mitte war ein Kern von ähnlichen Farben, wie im ersten Falle, vorhanden, nur waren die Färbungen dunkler.

Stücke aus dem Mantel lieferten eine gelbliche Lösung und ergaben folgende Analyse (II). Aus dem Kern wurden zur Analyse (II a) nur dunkelgraue Stücke genommen.

	II	IIa
HNa O	84,220 Proc.	84,174 Proc.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,353	6,807
Na <sub>4</sub> Si O <sub>4</sub>	0,831	1,669
Na Cl	4,692	4,456
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,381	2,900
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,003	0,001
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,001
Na <sub>2</sub> S	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,016
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008	0,018
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007	0,017
Ca O	0,013	0,174
Mg O	0,006	0,006
Cu O	—	0,007
KCl	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	101,518 Proc.	100,246 Proc.

Titer des Natriumhydr-oxys	Proc.	Proc.
	111,590 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	111,530 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Titer des Carbonats und Silicats	9,310 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,730 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Alkalimetrischer Titer	120,900 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	120,260 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	15*	

Titer des Silicats allein	0,957	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,923	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Kieselsäure	0,271	$\text{SiO}_2$	0,544	$\text{SiO}_2$
Oxydirt, Gesammtsulfat	3,388	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,903	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Erdige u. metallische Verunreinigung	0,036		0,298	

Das Na Cl ist aus der Chlorbestimmung berechnet und umfasst auch das KCl.

Das Kupferoxyd stammt aus dem Robert-Apparat.

Aus beiden Analysen ergibt sich übereinstimmend, dass im Kern die erdigen und metallischen Verunreinigungen sich anhäufen und hier etwa zehnmal so reichlich vorhanden sind als im Mantel.

Um den Kern möglichst klein zu machen oder gar zum Verschwinden zu bringen, muss man daher das fertig geschmolzene Ätznatron vor dem Packen möglichst gut klären lassen und dafür sorgen, dass der Bodensatz während des Ausschöpfens nicht aufgerührt wird.

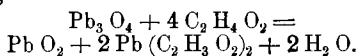
## Zweiter internationaler Congress für angewandte Chemie.

(Fortsetzung von S. 167.)

### Section VI: Chemische Industrie.

Beitrag zur Vereinbarung allgemein geltiger Methoden für die Analyse der Mennige. Nach H. Forestier hängt der Handelswert der Mennige von ihrem Gehalt an  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und der Menge ihrer Verunreinigungen ab, welche er folgendermaassen zu bestimmen vorschlägt. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g in 50 bis 60 cc siedenden Wassers gelöster Saccharose und 10 cc Salpetersäure von 36° bis zum vollständigen Verschwinden der rothen Farbe geschüttelt und durch ein tarirtes Filter filtrirt; ist die Menge an Verunreinigungen bedeutend, so ist eine Erhitzung obigen Gemisches während  $\frac{1}{4}$  Stunde vorzunehmen.

Bezüglich der Bestimmung des  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , welches bekanntlich augenblicklich durch Zersetzung mittels Salpetersäure in Bleisuperoxyd und Bleinitrat erfolgt, hat Redner aus Gründen der Löslichkeit des ersten in Salpetersäure Versuche, diese Säure durch Essigsäure zu ersetzen, angestellt und auch günstige Resultate erhalten.



Nach dieser Modification behandelt man 1 g Mennige mit 10 cc Essigsäure von 10° und 20 cc destillirtem Wasser auf dem Wasser-

bade während einer halben Stunde und bestimmt sodann das ausgeschiedene Bleisuperoxyd durch directe Wägung oder Titration mittels Jod. Das Filtriren des Niederschlags geht allerdings langsamer als bei der Salpetersäuremethode vor sich.

Der Congress nimmt das Forestier'sche Verfahren als gültig an.

Untersuchungsmethode für die Analyse der Pfannensteine und rohen Potaschen. Ferdinand Jean führt die Analyse eines Pfannensteins, welcher caustisches Kali und Natron, Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Natriumsulfat enthält, auf folgendem Wege aus:

2 g der fein gepulverten Probe werden in einem mit siedendem Wasser gut ausgewaschenen und getrockneten Musselinbeutelchen von bekanntem Aschengehalt in einem Soxhletapparat der Extraction mit absolutem Alkohol unterworfen, welcher das caustische Kali und Natron, sowie das Chlorkalium und -natrium löst. In die alkoholische Lösung leitet man behufs Überführung der caustischen Alkalien in Bicarbonate Kohlensäure ein, filtrirt den diese enthaltenden Niederschlag ab, wäscht mit Alkohol nach und verwandelt durch Erhitzen des ersten bei Rothglut in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht die Alkalibicarbonate in Carbonate, welche in Wasser gelöst und in der Hitze unter Anwendung von Lackmus als Indicator mit Salzsäure von bekanntem Gehalt titriert werden, um die der Kohlensäure entsprechende Chlormenge berechnen zu können. Zieht man nach Maassgabe dieser für je 35,46 Th. Cl 30 Th. (d. i. das Gewicht der in den Carbonaten vorhandenen Kohlensäure und des Sauerstoffs in Bezug auf 1 Th. Cl) vom Gewicht der Carbonate ab und fügt zum Rest die gefundene Menge an Chlor, so sind in der Summe die den Carbonaten entsprechenden Chloride gegeben. Multipliziert man dann den gefundenen Gehalt an Chlor mit 2,1029, subtrahirt von diesem Product die Summe der oben berechneten Chloride und multipliziert die Differenz mit 3,6238, so erhält man in dem Product die Menge an Chlornatrium und damit aus der Differenz der Alkalichloride den Gehalt an Chlorkalium, welche nun in caustisches Natron, bez. Kali umzurechnen sind.

Zur Bestimmung der in der alkoholischen Lösung enthaltenen Alkalichloride wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen und in 100 cc Wasser gelöst, worauf man in 25 cc dieser Lösung das Chlor mittels Nor-