

gestellt wurden, ergaben das Ausbleiben von bemerkenswerthen Temperatursteigerungen; demnach dürften es wohl die Lignin-substanzen der Sägespähne sein, welche mit dem Hypochlorit in Reaction treten und dabei viel Wärme entwickeln.

Für die Acetylentechnik ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man den Chlorkalk entweder mit sehr viel Sägespänen oder mit sehr wenig Wasser vermischen muss, um vor unliebsamen Reactionen bewahrt zu bleiben; am besten lässt man die Sägespäne aber

279,5 k Salpetersäure	von 46,2
286	43,0
270	40,2
78	36,2
70	31,0
5 (entnommene Durchschnittsprobe)	40,6
63 (1. Wasservorlage)	21,0
51 (2. Wasservorlage)	3,0
1102,5 k	

ganz fort und nimmt statt ihrer Kieselguhr, Kokspulver, Ziegelmehl, Bleichromat (Wolff'sche Masse) oder dergl.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Huth, danke ich bestens für seine Hülfe bei dieser Arbeit.

Breslau, im Juli 1899.

Demonstrationsdestillationen von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vacuum-Verfahren).

Von
Konrad Francke.

Anschliessend an die in Heft 12 d. Zft. erfolgte Publication über das Verfahren Valentiner's zur Darstellung von Salpetersäure sei es gestattet, im Nachstehenden einen kurzen Bericht zu geben über einige Demonstrationsdestillationen, die in der Zeit vom 3. bis 8. Juli a. c. in der Chemischen Fabrik von Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz im Beisein zahlreicher Vertreter der chemischen Industrie ausgeführt wurden¹⁾.

Die Versuche begannen am 3. Juli mit einer Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 59 bis 60° Bé.

Um 7 Uhr morgens begannen in Gegenwart der Theilnehmer die Abwägungen und wurde die Retorte beschickt mit

¹⁾ Vom Reichsgesundheitsamt war Herr Riegerungs-rath Dr. von Buchka erschienen, das Auslaud war durch Herren aus Belgien, Holland, Italien, Österreich, Russland und Schweden vertreten und wohnten neben Vertretern der Industrie auch Professoren und Studirende der Universität Leipzig den Versuchen bei.

1000 k Salpeter (96 Proc. NaNO₃; 1,0 Proc. NaCl) und 1350 k Schwefelsäure von 60° Bé.

Um 8 Uhr wurde der Apparat geschlossen, Feuer angemacht und 9¹/₂ Uhr destillirte bei 85° und 52 cm Vacuum an der Retorte und 61 cm Vacuum an den letzten Tourills die erste Säure über. Die Destillation dauerte bis 5¹/₂ Uhr nachmittags; 5³/₄ Uhr wurde bei 195° das Bisulfat abgelassen und war die Operation einschl. Abziehen sämmtlicher Säure um 6¹/₄ Uhr abends vollständig beendet. Es wurden erhalten:

Bé. (83,42 Proc. HNO ₃)	= 233,2 k HNO ₃
(70,68	HNO ₃) = 202,1
(62,48	HNO ₃) = 168,7
(53,22	HNO ₃) = 41,5
(43,48	HNO ₃) = 30,4
(63,57	HNO ₃) = 3,8
(28,03	HNO ₃) = 17,7
(4,09	HNO ₃) = 2,1

699,5 k HNO₃

1000 k Salpeter von 96 Proc. NaNO₃ entsprechen 711,6 k HNO₃; folglich wurden als Ausbeute erhalten 98,3 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Die Prüfung der erhaltenen Säure auf Chlor ergab schwache Opalisation bei Zusatz von Silbernitrat; Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. An Bisulfat wurden erhalten 1295 k, frei von unzersetztem Nitrat.

Der Durchschnitt der Säure ergab incl. der beiden Wasservorlagen 40,6° Bé.; ohne die Wasservorlagen wurden erhalten 988,5 k Salpetersäure von 42,4° Bé. An Kohlen wurden für Heizung der Retorte verbraucht 360 k Braunkohlen (Verdampfungs-wert 1 : 2) und 20 k Steinkohle.

Am folgenden Tage erfolgte eine Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 62° Bé.

Es wurden abgewogen:

1000 k Salpeter von 96 Proc. NaNO ₃ ,	
960 k Schwefelsäure von 60° Bé.	}
340 k Schwefelsäure von 65,6° Bé.	= 1300 k
	Schwefelsäure von 62° Bé.

Mit der Beschickung wurde 8¹/₂ Uhr morgens begonnen, der Apparat wurde 9¹/₄ geschlossen und unter Vacuum gesetzt, Feuer angemacht und lief die erste Säure 9¹/₂ bei 90° und 55 cm Vacuum (vorn an der Retorte). Bei der Vertheilung des Salpeters in der Retorte brach die Schaufel, mit welcher der Arbeiter die Vertheilung zu bewirken hatte, ab und ist der Salpeter nicht gleichmässig genug ausgebreitet worden, infolgedessen Klumpenbildung des Salpeters stattfindet und die Zersetzung des letzten Restes des Salpeters Schwierigkeiten verursacht. Bis 5¹/₂ verläuft die Destillation glatt, und resultieren bereits etwa 95 Proc. der theoretischen Ausbeute; dann muss aber, um die Zer-

setzung der letzten Klumpen zu erreichen, verschiedene Male mit dem Vacuum bis auf 15 cm heruntergegangen werden und steigt die Temperatur auf 195 bis 200°. Trotzdem findet nur noch schwache Destillation statt; es tritt Schäumen der Masse in der Retorte ein, doch wird dasselbe mit Erfolg durch Einlassen von 150 g Maschinenöl beseitigt und findet selbst bei weiterhin gesteigerter Temperatur nicht mehr statt. Um 7 $\frac{1}{2}$ Uhr wird schliesslich das Bisulfat abgelassen; doch zeigt es sich, dass dasselbe immer noch kleine Knollen unzersetzen Salpeters enthält, was nur dadurch zu erklären ist, dass der Salpeter von Anfang an in der Retorte nicht gleichmässig vertheilt worden war und die Schwefelsäure denselben nicht vollständig durchsogen hatte. An Kohlen wurden 450 k Braunkohle verbraucht. Es wurden erhalten:

202	k Salpetersäure	von 47,4°	Bé. (89,60 Proc. HNO ₃) = 181,0 k HNO ₃
51		47,0	(87,15 HNO ₃) = 44,4
307		44,4	(75,98 HNO ₃) = 23,3
236,5		39,7	(61,02 HNO ₃) = 144,3
32,5		38,5	(58,25 HNO ₃) = 18,9
79		31,0	(43,48 HNO ₃) = 34,3
6,5		20,0	(26,66 HNO ₃) = 1,7
4	(entnommene Durchschnittsprobe)	42,0	(67,50 HNO ₃) = 2,7
71,5	(1. Wasservorlage)	30,7	(43,02 HNO ₃) = 30,8
56	(2. Wasservorlage)	5,0	(6,76 HNO ₃) = 3,8
1046	k		695,2 k HNO ₃

Die Ausbeute betrug also 97,7 Proc. der theoretischen Ausbeute und betrug der Durchschnitt der erhaltenen Säure incl. Wasservorlagen 41,7° Bé. oder ohne letztere 43,4° Bé.

Am Mittwoch, den 5. Juli wurde vorgeführt eine Denittrirung von Mischsäure.

Es gelangte zur Denittrirung eine Mischsäure erhalten durch Mischen von

987 k	Schwefelsäure von 56,5° Bé.
150 k	Salpetersäure von 45,9° Bé., also
1137 k	Mischsäure von 713,2 k = 62,7 Proc. H ₂ SO ₄
122,9	= 10,8 HNO ₃
300,9	= 26,5 H ₂ O

Mit der Füllung der Retorte wurde begonnen 9 $\frac{1}{2}$ Uhr morgens; geschlossen, unter Vacuum gesetzt und angeheizt wurde der Apparat 10 $\frac{3}{4}$ Uhr. Um 11 10 lief bei 90° und 55 cm Vacuum (an der Retorte) die erste Säure. 12 40 mittags war die Operation beendet. Kohlenverbrauch 150 k Braunkohle. Endtemperatur 150°. Auch die zuletzt übergegangene Säure war frei von Schwefelsäure. Es wurden erhalten:

18	k Salpetersäure	von 45,7°	Bé. (81,06 Proc. HNO ₃) = 14,6 k HNO ₃
136		42,5	(69,21 HNO ₃) = 94,1
19,5		36,9	(54,71 HNO ₃) = 10,7
54,5	(1. Wasservorlage)	9,0	(11,87 HNO ₃) = 6,5
51	(2. Wasservorlage)	1,5	(2,03 HNO ₃) = 1,0
279	k		126,9 k HNO ₃

Das Ergebniss würde einer Ausbeute von fast 103,3 Proc. der Theorie entsprechen. Dieses Resultat erklärt sich daraus, dass die Zersetzung am vorhergehenden Tage eine ungenügende gewesen war, dass unzersetzer Salpeter im Bisulfat und, da von diesem nicht alles abgelaufen, auch in der Retorte zurückgeblieben war. Es ist also bei dieser Ausbeute ein Theil des am vorhergehenden Tage nicht gewonnenen Salpeters noch mit inbegriffen. Da die bei dieser Operation der Denittrirung von Mischsäure zurückgebliebene Schwefelsäure, die durch Wasserverlust auf 57,8° Bé. sich verstärkt hat, frei von Salpetersäure war, kann die Ausbeute dieses Tages auf 100 Proc. der Theorie gesetzt werden und wären somit noch 4,0 k HNO₃ aus der Charge des vorhergehenden Tages gewonnen worden, so dass sich die Ausbeute von den am 4. VII. zersetzen 1000 k Sal-

peter auf 98,2 Proc. der Theorie stellen würde. Die erhaltene Säure war mit den Wasservorlagen durchschnittlich 32,2° Bé., während ohne diese 173,5 k von 42,4° Bé. erhalten wurden.

Am folgenden Tage fand eine Destillation von Salpeter mit Misch- bez. Abfallsäure statt.

Es wurden genommen:

1000 k	Salpeter v. 96 Proc. NaNO ₃ ,
150 k	Salpetersäure v. 45,9° Bé.,
1500 k	Schwefelsäure v. 59,9° Bé.,

wobei die am vorhergehenden Tage zurückgebliebene Schwefelsäure von 57,8° Bé. durch stärkere Säure auf 59,9° Bé. rectificirt worden war. Anfangs waren nur 1350 k von 59,9° Bé. genommen worden, doch stellte sich, als man 5 $\frac{1}{2}$ Uhr abends das Bisulfat ablassen wollte, heraus, dass noch unzersetzer Salpeter in dem noch dickflüssigen Bisulfat war; der Apparat wurde infolgedessen nochmals geschlossen, noch 150 k Schwefelsäure von 59,9° Bé. zugegeben und die Destillation nochmals in Gang gesetzt. Mit der Be-

schickung war $7\frac{1}{2}$ Uhr morgens begonnen worden, um $8\frac{1}{4}$ war der Apparat geschlossen und unter Vacuum gesetzt, angeheizt, und destillirte die erste Säure $8\frac{3}{4}$ Uhr. Die Operation war $7\frac{1}{2}$ abends vollendet. Der Mehrverbrauch an Schwefelsäure erklärt sich möglicher Weise dadurch, dass die Abfallsäure nicht die den abgelesenen Beaumé-Graden entsprechende Acidität besitzt, sondern infolge ihrer Verunreinigungen ein höheres specifisches Gewicht anzeigt, als

98,5 k Salpetersäure	von 49,0	Bé. (99,07 Proc. HNO_3) = 97,6 k HNO_3
20,5	48,9	(98,81 HNO_3) = 20,3
299	48,7	(98,10 HNO_3) = 293,3
190,5	48,5	(97,50 HNO_3) = 185,7
288	48,0	(93,26 HNO_3) = 268,6
230	46,1	(82,90 HNO_3) = 190,7
36	36,8	(54,50 HNO_3) = 19,6
43,5	21,8	(29,12 HNO_3) = 12,7
91	(1. Wasservorlage) 38,9	(59,16 HNO_3) = 53,8
56	(2. Wasservorlage) 3,4	(4,60 HNO_3) = 2,6
1353 k		1144,9 k HNO_3

ihrem Gehalt an H_2SO_4 entspricht. Verbraucht wurden 360 k Braunkohlen und wurden erhalten:

264 k Salpetersäure	von 47,2	Bé. (88,33 Proc. HNO_3) = 233,2 k HNO_3
291	44,9	(77,72 HNO_3) = 226,2
64,5	44,1	(74,68 HNO_3) = 48,2
278	41,1	(65,03 HNO_3) = 180,8
10,5	40,3	(62,73 HNO_3) = 6,6
48,5	33,0	(47,02 HNO_3) = 22,8
172,5	32,0	(45,18 HNO_3) = 77,9
10	18,0	(23,69 HNO_3) = 2,4
68	(1. Wasservorlage) 25,6	(34,69 HNO_3) = 23,6
55,5	(2. Wasservorlage) 4,1	(5,50 HNO_3) = 3,1
1262,5 k		824,8 k HNO_3

Zur Destillation waren gekommen 711,6 k HNO_3 (im Salpeter) + 122,9 (i. d. Mischsäure)

in Summa: 834,5 k HNO_3 .

Erhalten als Salpetersäure: 824,8 k HNO_3 , entsprechend einer Ausbeute von 98,8 Proc. der Theorie.

Die Säure mit den Wasservorlagen war durchschnittlich $41,2^{\circ}$ Bé.; von den Wasservorlagen abgesehen, wurden 1139 k von $42,8^{\circ}$ Bé. erhalten.

Die folgende Vorführung am 7. Juli betraf: Redestillation dünner Säure mit Schwefelsäure von 66° Bé.

Mit 1350 k Schwefelsäure von $65,6^{\circ}$ Bé. wurden zur Überdestillation gebracht 1599,5 k Salpetersäure von $43,2^{\circ}$ Bé. (71,24 Proc. HNO_3) = 1139,4 k HNO_3 , und zwar wurden an Salpetersäure angewendet:

268,5 k Salpetersäure von $46,2^{\circ}$ Bé.	(83,42 Proc. HNO_3) = 224,0 k HNO_3
18	(81,06 HNO_3) = 14,6
291	(77,72 HNO_3) = 226,2
64,5	(74,68 HNO_3) = 48,2
15	(74,25 HNO_3) = 11,1
257,5	(70,68 HNO_3) = 182,0
136	(69,21 HNO_3) = 94,1
193,5	(65,03 HNO_3) = 125,8
10,5	(62,73 HNO_3) = 6,6
247,5	(62,48 HNO_3) = 154,6
19,5	(54,71 HNO_3) = 10,7
78	(53,22 HNO_3) = 41,5
1599,5 k	
1139,4 k HNO_3	

Mit der Beschickung wurde nach 7 Uhr morgens begonnen und wurde der Apparat geschlossen und angeheizt um $8\frac{1}{2}$ Uhr. Kurz vor 9 Uhr destillirte bei 75° und 54 cm Vacuum (an der Retorte) die erste Säure. Bei 140° und nach einem Kohlenverbrauch von 360 k Braunkohlen war die Operation um $6\frac{1}{2}$ abends beendet. Die zurückbleibende Schwefelsäure wog 60,5 Bé. und war absolut frei von Stickstoffverbindungen. Es wurden erhalten:

Bé. (99,07 Proc. HNO_3) = 97,6 k HNO_3	
(98,81 HNO_3) = 20,3	
(98,10 HNO_3) = 293,3	
(97,50 HNO_3) = 185,7	
(93,26 HNO_3) = 268,6	
(82,90 HNO_3) = 190,7	
(54,50 HNO_3) = 19,6	
(29,12 HNO_3) = 12,7	
(59,16 HNO_3) = 53,8	
(4,60 HNO_3) = 2,6	
1144,9 k HNO_3	

Danach würden statt der eingezogenen 1139,4 k HNO_3 1144,9 k wiedergewonnen worden sein, was einer Ausbeute von

Bé. (88,33 Proc. HNO_3) = 233,2 k HNO_3	
(77,72 HNO_3) = 226,2	
(74,68 HNO_3) = 48,2	
(65,03 HNO_3) = 180,8	
(62,73 HNO_3) = 6,6	
(47,02 HNO_3) = 22,8	
(45,18 HNO_3) = 77,9	
(23,69 HNO_3) = 2,4	
(34,69 HNO_3) = 23,6	
(5,50 HNO_3) = 3,1	
824,8 k HNO_3	

in Summa: 834,5 k HNO_3 .

Die Säure mit den Wasservorlagen war durchschnittlich $41,2^{\circ}$ Bé.; von den Wasservorlagen abgesehen, wurden 1139 k von $42,8^{\circ}$ Bé. erhalten.

Die folgende Vorführung am 7. Juli betraf: Redestillation dünner Säure mit Schwefelsäure von 66° Bé.

Mit 1350 k Schwefelsäure von $65,6^{\circ}$ Bé. wurden zur Überdestillation gebracht 1599,5 k Salpetersäure von $43,2^{\circ}$ Bé. (71,24 Proc. HNO_3) = 1139,4 k HNO_3 , und zwar wurden an Salpetersäure angewendet:

268,5 k Salpetersäure von $46,2^{\circ}$ Bé.	(83,42 Proc. HNO_3) = 224,0 k HNO_3
18	(81,06 HNO_3) = 14,6
291	(77,72 HNO_3) = 226,2
64,5	(74,68 HNO_3) = 48,2
15	(74,25 HNO_3) = 11,1
257,5	(70,68 HNO_3) = 182,0
136	(69,21 HNO_3) = 94,1
193,5	(65,03 HNO_3) = 125,8
10,5	(62,73 HNO_3) = 6,6
247,5	(62,48 HNO_3) = 154,6
19,5	(54,71 HNO_3) = 10,7
78	(53,22 HNO_3) = 41,5
1599,5 k	
1139,4 k HNO_3	

lesen worden sind, wobei aber manchmal eine ansehnliche Minorität ein halbes Zehntel Grad weniger ablesen wollte. Auch die Tabellen von Lunge und Rey lassen für die Umrechnung aus Beaumégraden auf den Monohydratgehalt bei den stärkeren Säuren zu weiten Spielraum.

War die zur Redestillation eingezogene Salpetersäure im Durchschnitt $43,2^{\circ}$ Bé. stark, so ergibt sich für die wiedergewonnene Salpetersäure incl. der Wasservorlagen, in welche 100 k Wasser eingezogen worden war, ein Durchschnitt von $46,5^{\circ}$ Bé., ohne die Wasservorlagen ein solcher von $47,6^{\circ}$ Bé., wovon 1126,5 k, d. h. über 83 Proc. aller erhaltenen Säure mit einem Monohydratgehalt von 93,7 Proc. = $48,1^{\circ}$ Bé.

Der letzte Tag der für diese Demonstrationsdestillationen angesetzten Woche war vorbehalten für Destillation laut etwaigen besonderen Wunsch. Da die am zweiten Tage vorgenommene Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 62° Bé. Schwierigkeiten dadurch ergeben hatte, dass sich Klumpen im Salpeter bildeten, die Destillation daher nicht glatt verlief und gegen Schluss der Operation sogar Schäumen der Masse eintrat, so wurde der Wunsch laut, diese Operation noch einmal durchzuführen. Es wurde deshalb am 8. Juli nochmals vorgenommen eine Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 62° Bé.

Es wurden abgewogen:

1000 k Salpeter von 96 Proc. NaNO_3
1350 k Schwefelsäure von 62° Bé.

Mit der Beschickung um $7\frac{1}{2}$ Uhr begonnen, Apparat geschlossen und angeheizt um $8\frac{1}{2}$ Uhr, destillirte die erste Säure um $8\frac{3}{4}$ bei 95° und 54 cm Vacuum an der Retorte. Die Operation verlief glatt und wurde bei 190° das Bisulfat abgelassen, das keinen unzersetzten Salpeter mehr aufwies. Schäumen der Masse war nicht eingetreten. An Kohlen wurden 360 k Braunkohle verbraucht. Die Operation war $5\frac{1}{2}$ Uhr abends beendet. Es wurden erhalten:

295,5 k Salpetersäure	von $47,3^{\circ}$
48	45,0
265,5	44,6
231,5	39,7
91	24,2
77	(1. Wasservorlage) 30,7
53	(2. Wasservorlage) 4,7
1061,5 k	

Die Ausbeute betrug demnach fast genau 100 Proc. der Theorie.

Der Durchschnitt der erhaltenen Säure incl. der Wasservorlagen betrug $41,8^{\circ}$ Bé.; ohne die Wasservorlagen wurden erhalten 931,5 k von $43,5^{\circ}$ Bé.

Diese Demonstrationen bestätigten die in früheren Publicationen ausgesprochenen Beobachtungen über die Herstellung der Salpetersäure im Vacuum. Die 6 Operationen ergaben eine Durchschnittsausbeute von 99,2 Proc. der Theorie, und sind dabei sämmtliche Wägungen im Beisein und unter Controlle der Theilnehmer ausgeführt worden; auch wurden die Aräometer mit dem Normalaräometer verglichen. Allgemein wurde die Reinheit der erhaltenen Säure anerkannt, sowie der Umstand, dass der ganze Betrieb sehr sauber und in keiner Weise gesundheitsbelästigend verläuft. Auffallend und mit den früheren Publicationen in Widerspruch stehend könnte vielleicht die längere Dauer einiger Operationen erscheinen; es erklärt sich das daraus, dass die Firma Valentiner & Schwarz, um nicht mit ihren Lizenzabnehmern in Concurrenz zu treten, nicht auf regelmässigen Betrieb eingerichtet ist und dass z. B. Schwefelsäure statt aus einem höher gelegenen Reservoir aus einzelnen Flaschen in die Retorten eingezogen werden musste.

Namur, Mitte Juli 1893.

Die Thätigkeit Alfred Nobel's.

Von

Henry de Mosenthal, F. I. C.

[Schluss von S. 757.]

Das vorgenannte Patent für die Reinigung von Roheisen ist das erste Anzeichen, dass er sich mit metallurgischen Fragen beschäftigte. Diese beanspruchten später einen grossen Theil seiner Aufmerksamkeit in Verbindung mit der Herstellung von verbesserten Geschützen, welche er als Grundbedingung für die Fortentwicklung moderner Explosivstoffe als Triebmittel ansah.

Seine Arbeit während dieser Zeit, soweit sie Explosivstoffe betrifft, ist in einem Patente dargelegt, in welchem er vorschlägt, schnellbrennende Pulver, aus nitrirter Baumwolle und Nitraten bestehend, mit dem langsamer brennenden Schwarzpulver zu mischen³⁵⁾ und sie sowohl als Trieb- wie

295,5 k Salpetersäure	von $47,3^{\circ}$	Bé. (88,97 Proc. HNO_3) = 262,9 k HNO_3
48	45,0	(78,16 HNO_3) = 37,5
265,5	44,6	(76,63 HNO_3) = 203,5
231,5	39,7	(61,02 HNO_3) = 141,3
91	24,2	(32,64 HNO_3) = 29,7
77	(1. Wasservorlage) 30,7	(43,02 HNO_3) = 33,1
53	(2. Wasservorlage) 4,7	(6,38 HNO_3) = 3,4
1061,5 k		711,4 k HNO_3

als Sprengmittel zu verwenden, und in einem anderen Patente, in welchem er zur Beschleunigung der Verbrennung das Abthun von Schwarzpulver durch eine kleine Ladung von zweibasischem Bariumpikrat oder dreibasischem Bleipikrat vor-

³⁵⁾ Britisches Patent No. 226, 20. Januar 1879.