

muß der Aufseher sofort die Feuerung löschen, die Teerpumpe zum Stillstand bringen und aus dem beim Teereintritt (a) befindlichen Dampfventil überhitzten Dampf durch das Schlangenrohr treiben, welches in wenigen Minuten den Teer aus dem Rohr gedrückt hat. Hierauf können die übrigen Apparate zum Stillstand gebracht werden. — All diese Operationen lassen sich leicht und bequem von einem Mann in aller kürzester Zeit ausführen.

Im Falle einer irgendwo auftretenden Verstopfung kann der Aufseher sofort dieselbe bemerken und den Ort derselben bestimmen, da an sehr vielen Stellen Druckmanometer angebracht sind, die zu kontrollieren stete Aufgabe des Aufsehers ist. Was in solchem Falle zu tun ist, läßt sich nur im einzelnen bestimmen, da Unregelmäßigkeiten durch Verstopfung verschiedene Ursache haben können. Jedoch kommen Verstopfungen nur in den allerseltensten Fällen vor, da ihnen ja das Vakuum entgegenwirkt, welches auf allen Kondensatoren und Reservoirs durch die angebrachten Vakuummanometer kontrollierbar ist. — Daß die Gefahren aber keine nennenswerten sind, beweisen die Tatsachen, daß in zweien der Fabriken des Erfinders solche Blasen schon einige Jahre hindurch in Tätigkeit sind, ohne daß ein bemerkenswerter Unfall zu verzeichnen wäre. — Eine dieser Blasen war sogar neun Monate hindurch im Betriebe, ohne daß auch nur eine Unterbrechung von einem Tage notwendig wurde.

Nach der Beschreibung und nach der Skizze, welche zum Zwecke größerer Übersichtlichkeit etwas auseinandergezogen ist, könnte es erscheinen, daß die Anlage einen großen Raum beansprucht; man wird jedoch sehr bald einsehen, daß der Raum im Verhältnis zu dem Teer, der darin in kürzester Zeit verarbeitet werden kann, ein sehr kleiner ist. — Die eine Blase, auf einem der Werke des Erfinders, von der vorhin schon die Rede war, ist imstande, bis 150 000 l Teer in einem Tage zu destillieren.

Ein Nachteil, vielleicht der einzige, der „Lennards Still“ ist der, daß sie bei einem Betriebe, der unter fünf Mill. Liter im Jahre heruntergeht, sich nicht mehr rentabel konstruieren läßt.

Neben ihren technischen und vielen anderen Vorteilen bietet Lennards kontinuierliche Blase auch vom sanitären Standpunkt das vollkommenste, so daß heutzutage Teerdestillationen nicht mehr ein Ärgernis ihrer Umgebung zu bilden brauchen.

Beiträge zur Kenntnis der Gefrierverhältnisse des Nitroglycerins und der nitro- glycerinhaltigen Sprengstoffe

mit besonderer Rücksicht auf die Mittel zur Erniedrigung der Gefriertemperatur derselben.

Von Ing. SIGURD NAUCKHOFF.

(Eingeg. d. 11./11. 1904.)

I. Geschichtliches.

Einer der größten Übelstände bei der Anwendung des Nitroglycerins und der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe von dem Zeitpunkte ihrer ersten Verwendung an ist zweifelsohne ihre Eigenschaft schon bei verhältnismäßig hoher Temperatur zu gefrieren. An und für sich bringt die Anwendung eines gefrorenen Nitroglycerinsprengstoffs eine bedeutende Herabsetzung der Sprengwirkung mit sich, der größte Übelstand jedoch liegt in der großen Gefahr, die immer hiermit verbunden ist. In diesem Punkte gehen die wissenschaftlichen Untersuchungen und die praktisch gewonnenen Resultate scharf auseinander; Laboratoriumsversuche von hervorragenden Sprengstofftechnikern, wie Mowbray, v. Heß, Cronquist, Majendy und Dupré und zuletzt von Will stimmen alle darin überein, daß das gefrorene Nitroglycerin eine größere Stoßarbeit verträgt als das ungefrorene; das erstere wäre somit der weniger gefährliche Stoff. Die Männer der Praxis hingegen halten ohne weiteres das gefrorene Nitroglycerin für gefährlicher. Im allgemeinen wird jetzt als das gefährlichste eine Mischung aus gefrorenem und nicht gefrorenem Nitroglycerin angesehen. Diese Frage erhält eine eigentümliche Beleuchtung durch die englische Statistik für das Jahr 1901 über die Unglücksfälle bei der Verwendung von nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen; diese Statistik zeigt, daß 87% aller Unglücksfälle beim Besetzen, Anbohren nicht explodierter Ladungen und gewaltsamer Berührung von Sprengstoffresten im Geröll während der kalten Jahreszeit entstanden sind (Januar, Februar, März, April, November, Dezember¹⁾).

Eine große Anzahl der Unglücksfälle, die dem gefrorenen Nitroglycerin zugeschrieben werden, entstehen jedoch beim Auftauen des gefrorenen Sprengstoffs und beruhen öfters auf der unglaublichen Nachlässigkeit der Arbeiter bei dieser Arbeit. Auch beim Transport, Auspacken und dgl.

¹⁾ Denker: Unfallstatistik der Sprengarbeiten usw. Vortrag auf dem V. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin 1903 (Sektion 3b).

gefrorener Nitroglycerinsprengstoffe sind viele Unglücksfälle entstanden.

Seit Jahren sind die Sprengstofffabriken bestrebt gewesen, nitroglycerinhaltige Sprengstoffe mit möglichst niedriger Gefriertemperatur herzustellen; naturgemäß ist das Interesse für diese Sache in Schweden am größten gewesen, da ja bei uns der Bedarf an solchen Sprengstoffen wegen der langen Kälteperiode groß sein muß. In der schwedischen Patentliteratur findet man auch viele Berichte über Versuche, kältebeständige Nitroglycerinsprengstoffe herzustellen. Ein geschichtlicher Überblick dieser Versuche ist in verschiedener Hinsicht von Interesse²⁾.

Der erste Versuch, um das Gefrieren des Nitroglycerins zu verhindern oder herabzusetzen, dürfte der von A. E. Rudberg im Jahre 1866 gemachte sein. In seiner Patentbeschreibung vom 30. April 1866 über „Herstellungsweise von Nitroglycerin“ sagt er:

„... Da es sich bis jetzt gezeigt hat, daß das käufliche Sprengöl schon bei $+6^{\circ}$ gefriert, und diese Eigenschaft große Unglücksfälle hervorruft, besonders wenn die Leitung von Sprengungsarbeiten Leuten anvertraut ist, die diese Eigenschaft des Sprengöls nicht kennen, so habe ich eine Methode erfunden, um das Gefrieren des Nitroglycerins sogar bei Temperaturen bedeutend unter 0° gänzlich zu verhindern. Zu diesem Zwecke mische ich fertig gewaschenes Nitroglycerin mit Benzol, Nitrobenzol oder einem anderen passenden Stoffe, mit dem es sich mischen läßt. In dieser Weise präpariertes Nitroglycerin wird durch einen starken Schlag ebenso leicht zum Explodieren gebracht und entwickelt eine ebenso große Kraft wie der nicht präparierte Stoff, die Explosionsgefahr aber während Transporte u. dgl. ist bedeutend herabgesetzt worden“.

Schon während desselben Jahres, 1866, ließ sich A. Nobel eine Methode patentieren, um das Gefrieren des Nitroglycerins zu verhindern. Diese Methode geht darauf hinaus, durch Erwärmung in irgend einer Weise, sei es im Vakuumapparat oder dgl., das Nitroglycerin gänzlich zu trocknen. Nobel behauptet, daß das so behandelte Nitroglycerin nicht gefriert und also die mit dem Gefrieren verbundenen Übelstände nicht besitzt. In derselben Patentschrift erwähnt Nobel die von ihm erfundene Methode, durch Hinzusetzen von 5—200% Methylalkohol die Empfindlichkeit des Sprengöls gegen Schlag herabzusetzen, sowie den Gefrierpunkt zu er-

niedrigen, und dadurch den Transport weniger gefährlich zu machen. Aus dieser Alkoholösung scheidet man das Nitroglycerin mit Wasser aus.

Im Patente A. Nobels vom Jahre 1876 auf „gelatiniertes Nitroglycerin“ finden wir den nächsten Versuch, die Gefriertemperatur des Nitroglycerins zu erniedrigen. Er schlägt darin vor, durch Hinzusetzen von „Acetin, Biacetin, Triacetin, Methylacetat, Äthylacetat, Essigsäure, Aceton, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Äthylnitrat“ usw. das Lösen der Nitrozellulose zu erleichtern, die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Schlag und die Explosionsgeschwindigkeit desselben herabzusetzen, sowie auch den Gefrierpunkt zu erniedrigen. Als für den letztgenannten Zweck am bestend passend nennt er „Methyl- und Äthylnitrat, Nitrobenzol, Acetin, Bi- und Triacetin“. Um wieviel jeder dieser Stoffe den Gefrierpunkt des Nitroglycerins herabzusetzen vermag, gibt er dabei nicht an.

Im folgenden Jahre 1877 nahmen A. W. Wahlenberg und K. J. Sundström ein Patent „auf die Mittel, um die Gefahr zu vermindern und gewisse Übelstände beim Hantieren und Verwenden von Nitroglycerin und nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen abzuheben.“ Wir lesen in dieser Patentbeschreibung weiter ... „Um das Gefrieren des Nitroglycerins zu verhindern, mischen wir dasselbe entweder bei der Zubereitung direkt oder nachher mit 2—10% Nitrotoluol von der Sorte, die bei keinem bis jetzt erreichten Kältegrad gefriert, d. h. mit Orthonitrotoluol; dadurch sinkt der Gefrierpunkt des Nitroglycerins von $+6^{\circ}$ oder $+8^{\circ}$ bis unter -20° ...“

Unter Leitung von Cronquist wurde ein Gefrierversuch mit einer in oben angegebener Weise hergestellten Patrone aus „Ammoniakkrut“³⁾ ausgeführt, wobei dieselbe während 17 Stunden in einer Kältemischung, ohne zu gefrieren, aufbewahrt wurde.

Karl Åmark ließ 1878 einen Sprengstoff patentieren, bestehend aus Nitroglycerin mit Nitrostärke, Nitromannit, Amylnitrat u. a., dessen größter Vorteil sei „diejenige merkwürdige Eigenschaft, die nicht hoch genug geschätzt werden kann, daß der Sprengstoff auch bei sehr niedrigen Temperaturen seine Weichheit behält.“

Im vorhergehenden sind kurz diejenigen schwedischen Erfindungen erwähnt, die sich auf das Herabsetzen des Gefrierpunktes des Nitroglycerins beziehen.

²⁾ Das Geschichtliche ist hauptsächlich aus dem Werke von Nordenström u. Cronquist: „Om nitroglycerinhaltiga sprängämnen“ geholt.

³⁾ „Ammoniakkrut“ (Ammoniakkpulver) war eine Mischung aus Nitroglycerin, Holzkohle und Ammoniumnitrat.

Von ausländischen Erfindungen desselben Zweckes mögen kurz genannt werden eine von Lieberts in Berlin (D. R. P. 51022, 1889) erfundene Methode, durch Zusetzen von ca. 3% Isoamylnitrat den Gefrierpunkt des Nitroglycerins zu erniedrigen, sowie eine Erfindung von Wohl (D. R. P. 58957, 1890) nach welcher das zum Nitrieren zu verwendende Glycerin mit Methyl- oder Äthylalkohol und Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt wird. Beim Nitrieren der in dieser Weise erhaltenen Polyglycerine (?) soll ein sehr viskoses Nitroglycerin entstehen, das auch bei starker Abkühlung nicht kristallisiert.

In diesem Zusammenhange möge auch die Behauptung O. Guttmanns genannt werden⁴⁾, er habe etwa gleichzeitig mit Nobel 1885 die Eigenschaft des Nitrobenzols, den Gefrierpunkt des Nitroglycerins zu erniedrigen, beobachtet. Bei fortgesetzten Versuchen habe er gefunden, daß auch andere Verbindungen der Benzolserie dieselbe Eigenschaft besitzen. Aus dem bis jetzt Gesagten geht jedoch hervor, daß sowohl Rudberg wie Nobel diese Beobachtung bedeutend früher wie Guttman gemacht haben (der erstgenannte 19 und der letztere 9 Jahre vor G.).

Nach demselben Verfasser ließen von Dahmen in Wien und Strauss-Collin in London eine Methode patentieren, die darin bestand, daß man 3% oder mehr Nitrobenzol zum Glycerin hinzutut und die Mischung nitrierte. Das in dieser Weise gewonnene Nitroglycerin würde, behaupten die Erfinder, sogar bei -40° nicht gefrieren, was sich natürlich bald als unrichtig herausstellte.

Viele Versuche sind also gemacht worden, um nitroglycerinhaltige Sprengstoffe mit niedriger Gefriertemperatur herzustellen. Jedoch gibt es noch keine vollständig befriedigende Lösung dieses Problems. Zwar verwenden viele Fabriken einen Zusatz von Nitrobenzol, Nitrotoluol oder dgl., um ihre Sprengstoffe weniger kälteempfindlich zu machen, aber, wie gesagt, es ist noch nicht gelungen, ohne daß der Sprengstoff zu gleicher Zeit seine Sprengwirkung zu sehr eingeüßt hätte, die Gefriertemperatur desselben beträchtlich unter 0° herabzusetzen. Es ist eigentümlich, daß gerade die älteste bekannte Methode, nämlich diejenige von Rudberg 1866 immer noch am meisten verwendet wird, während die später entstandenen „Verbesserungen“ entweder gar keine oder eine ganz unbedeutende praktische Verwendung gefunden haben. Die Ursache hierfür ist leicht zu

finden; die Versuche sind planlos und ohne wissenschaftliche Grundlage betrieben worden, und dies ist auch ganz natürlich, da man erst mit Hilfe der modernen physikalischen Chemie die Erscheinung hat verstehen können, daß ein im Nitroglycerin gelöster Stoff den Gefrierpunkt desselben herabsetzt, und da die meisten Versuche vor dem Aufblühen der physikalischen Chemie datieren. Hier wie in vielen anderen Fällen kommt die wissenschaftliche Erklärung erst Jahrzehnte nach der Entdeckung selbst. Wiederholt wird in den Reklamen für neue nicht nitroglycerinhaltige Sprengstoffe hervorgehoben, daß diese gerade durch ihre Unempfindlichkeit gegen Kälte den Nitroglycerinsprengstoffen überlegen seien. Wenn man nicht bald eine passende Methode findet, um die nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe weniger kälteempfindlich zu machen, ist es nicht ausgeschlossen, daß diese, trotz ihrer vielen und großen Vorteile zum Teil von anderen minderwertigen Sprengstoffen verdrängt werden könnten.

In der Hoffnung, die Erfindung eines kältebeständigen Sprengstoffs einigermaßen zu erleichtern, übergibt der Verf. hierdurch der Öffentlichkeit die Resultate einer Untersuchung über die Gefrierverhältnisse des Nitroglycerins und die Mittel, den Gefrierpunkt desselben zu erniedrigen.

Das bei den im folgenden beschriebenen Versuchen verwendete „reine“ Nitroglycerin ist in folgender Weise hergestellt worden. Chemisch reines Glycerin (97—98%) wurde mit einer Mischung aus 1 T. konzentrierter Salpetersäure (frei von N_2O_4 und Cl) und 2 T. chem. reiner konz. Schwefelsäure nitriert, wobei die Temperatur $+15^\circ$ niemals überschritt und gewöhnlich $+11^\circ$ bis $+12^\circ$ betrug. Nachdem in dieser Weise eine im Verhältnis zur Säuremenge kleine Menge Glycerin nitriert worden war, wurde die ganze Mischung in kaltes Wasser ausgegossen, worauf das Nitroglycerin abgeschieden und mehrmals gewaschen wurde, zuerst mit kaltem, dann mit warmem (60°) Wasser. Das Waschen mit Alkalien wurde gänzlich vermieden. Um den Zeitpunkt des Aufhörens des Waschprozesses bestimmen zu können, wurde das Waschwasser zuerst mit Lackmus und dann mit Methylorange probiert; wenn das warme Waschwasser nach halbstündigem Gebrauch auf Methylorange nicht mehr reagierte, wurde der Waschprozeß unterbrochen. Das Nitroglycerin hatte nach dem Filtrieren und Trocknen bei 50° eine schwach gelbe, rheinweinähnliche Farbe; sein Stickstoffgehalt, im Nitrometer bestimmt, betrug 18,48% N (theoretisch 18,50% N).

⁴⁾ O. Guttman, Die Industrie der Explosivstoffe, S. 442.

II. Verhalten beim Abkühlen und wirklicher Gefrierpunkt des Nitroglycerins.

Die in der Literatur befindlichen Angaben über die Gefriertemperatur des Nitroglycerins gehen sehr auseinander; gewöhnlich wird der Gefrierpunkt zu $+8^{\circ}$ und der Schmelzpunkt zu $+11^{\circ}$ angegeben. Man findet aber auch oft angegeben, daß das Nitroglycerin erst bei -10° bis -20° gefriert. Bekanntlich fällt für einen reinen Stoff der Gefrier- mit dem Schmelzpunkt zusammen; daß man eine Flüssigkeit unter ihren wirklichen Gefrierpunkt abkühlen kann, ohne daß sie in den festen Aggregatzustand übergeht, beruht auf der den meisten Flüssigkeiten gemeinsamen Eigenschaft der „Unterkühlung“. Daß gerade das Nitroglycerin diese Eigenschaft in hohem Maße besitzt, ist auch schon längst bekannt. So erwähnt z. B. Guttman⁵⁾, daß er reines Nitroglycerin während mehrerer Stunden einer Temperatur von -25° ausgesetzt, ohne daß es gefror, daß aber die ganze Masse plötzlich („beinahe augenblicklich“) gefror, wenn ein noch so kleines Nitroglycerinkriställchen hineingeworfen wurde. Um die Erklärung dieser merkwürdigen Eigenschaft des Nitroglycerins zu finden, habe ich die folgenden Experimente ausgeführt:

Ein Rohr, das ca. 25 g reines Nitroglycerin enthielt, wurde in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis mit einer Temperatur von ca. -18° hineingeführt und wurde während drei Stunden, ohne zu gefrieren, dieser Temperatur ausgesetzt. Diese Kältemischung wurde dann gegen eine andere, bestehend aus Rhodankalium und Eis, ausgetauscht, deren Temperatur -24° betrug, ohne daß das Nitroglycerin nach $2\frac{1}{2}$ Stunden gefroren war. Es hatte aber eine sirupsdicke Konsistenz angenommen. Die Probe stand jetzt eine Nacht hindurch in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis, und zwar ohne zu gefrieren. Es wurde dann versucht, das Nitroglycerin durch Abkühlung mittels fester Kohlensäure zum Gefrieren zu bringen; bei der in dieser Weise erreichten niedrigen Temperatur (ca. -40° bis -50°) blieb das Nitroglycerin sehr viskos, so daß es nur mit großer Schwierigkeit durchgerührt werden konnte.

Da das Nitroglycerin jedoch nach $\frac{3}{4}$ stündiger Abkühlung in dieser Weise nicht zum Gefrieren gebracht werden konnte, machte ich schließlich einen Versuch mit einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther, deren Temperatur aller Wahrscheinlichkeit

nach auf -80° herabsank. Das Nitroglycerin nahm dabei einen amorphen, glasartigen Zustand an, der noch nach $\frac{1}{4}$ Stunden nicht in den kristallinen überging. Daß das in dieser Weise erhaltene, feste Nitroglycerin nicht im landläufigen Sinne als gefroren bezeichnet werden konnte, ging weiter daraus hervor, daß es beim Eintauchen des Rohres in Wasser von 0° wieder anfang, flüssig zu werden. Hierbei geschah das Eigentümliche, daß das Nitroglycerin, nachdem es nach einiger Erwärmung in dieser Weise leichtflüssig geworden war, schnell zu kristallisieren anfang. Wahrscheinlich liegt die Erklärung darin, daß sich während der langen Abkühlung mikroskopische Kriställchen gebildet hatten, welche sich jedoch infolge des großen Widerstandes, der bei dieser niedrigen Temperatur sehr viskosen Flüssigkeit gegenüber der Kristallisationskraft nicht weiter entwickeln konnten. Sobald die Flüssigkeit durch Erwärmung wieder leichtflüssig, und der Kristallisationswiderstand vermindert worden war, konnte die Kristallisation wieder fortschreiten.

Ein späterer Versuch hat diese Annahme bestätigt. Ein Rohr mit Nitroglycerin wurde wie bei dem vorerwähnten Versuch mit fester Kohlensäure und Äther abgekühlt, bis das Nitroglycerin einen glasartigen Zustand angenommen. Das Rohr wurde hiernach in ein Becherglas, das Spiritus von -3° Temperatur enthielt, hineingesetzt, wobei das Nitroglycerin wieder in den flüssigen Zustand überging. Ein Impfkristall wurde jetzt hineingeführt; dabei fing das Nitroglycerin auf der Oberfläche langsam an zu kristallisieren, die Kristallisation hörte aber auf, wenn das Rohr wieder in fester Kohlensäure und Äther abgekühlt wurde. Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß das Nitroglycerin — außer dem festen, kristallisierten Zustande — bei starker Abkühlung noch einen festen, amorphen, glasartigen Zustand annehmen kann.

Es ergibt sich weiter, daß die Viskosität des Nitroglycerins bei niedriger Temperatur der Kristallisationskraft einen großen Widerstand entgegensetzt.

Folgender Versuch zeigt, daß das Nitroglycerin unter gewissen Bedingungen sehr lange unterkühlt erhalten werden kann; drei geschlossene Röhrchen je ca. 5 g enthaltend, Nr. 1 reines Nitroglycerin, Nr. 2 technisch wasserfreies und Nr. 3 technisch wasserhaltiges Nitroglycerin, sind während 3 Monate einer Temperatur, die zwischen 0 und -16° bis -17° schwankte, ausgesetzt gewesen, wobei keine der Proben gefror.

Zum völligen Verständnis dieser Unterkühlungserscheinung gehört jedoch eine nähere Kenntnis der Kristallisationsgeschwindigkeit

⁵⁾ Guttman: Die Industrie der Explosivstoffe, S. 438.

des Nitroglycerins. Eine Bestimmung derselben dürfte somit von großem Interesse sein besonders deswegen, weil meines Wissens das Nitroglycerin in dieser Hinsicht bisher nicht untersucht worden ist. Nach Tammann, der umfassende Untersuchungen über die Kristallisation ausgeführt hat, unterscheidet man hierbei die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und das spontane Kristallisationsvermögen⁶⁾.

Für die Unterkühlungsfähigkeit einer Flüssigkeit ist „der Hauptfaktor das spontane Kristallisationsvermögen, welches durch die Zahl der spontan entstehenden Kristallisationszentren in der Gewichtseinheit der unterkühlten Flüssigkeit pro Zeiteinheit bei gegebener Temperatur gemessen wird. Der zweite Faktor ist die lineare Kristallisations-

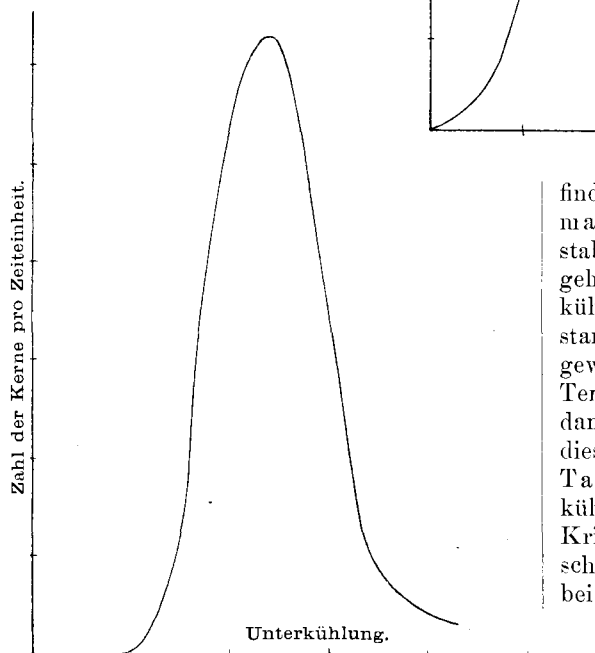


Fig. 1.

geschwindigkeit, d. h. die Strecke, um die sich in der Zeiteinheit die Grenze zwischen dem Kristallisierten und der Flüssigkeit fortbewegt.“

Bekanntlich fängt in einer unterkühlten Flüssigkeit immer der feste Körper von einer kleineren oder größeren Anzahl Punkte aus an zu kristallisieren, niemals aber in der ganzen Flüssigkeit zu gleicher Zeit. Je

⁶⁾ Siehe Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; Tammann, Z. f. physikal. Chem. 1898, 25, 442 ff.

kleiner die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Zentren (spontanes Kristallisationsvermögen) ist, je länger dauert es, ehe die Flüssigkeit zu kristallisieren anfängt. In gleicher Weise erklärt es sich, daß eine kleine Menge einer Flüssigkeit der Unterkühlung besser widersteht wie eine größere Menge; dies geht auch, was das Nitroglycerin betrifft, aus dem erwähnten Versuche hervor, während, wie bekannt, Nitroglycerin in größeren Mengen sehr leicht gefriert. Auch die eigentümlichen Verhältnisse des Glycerins bei Abkühlung

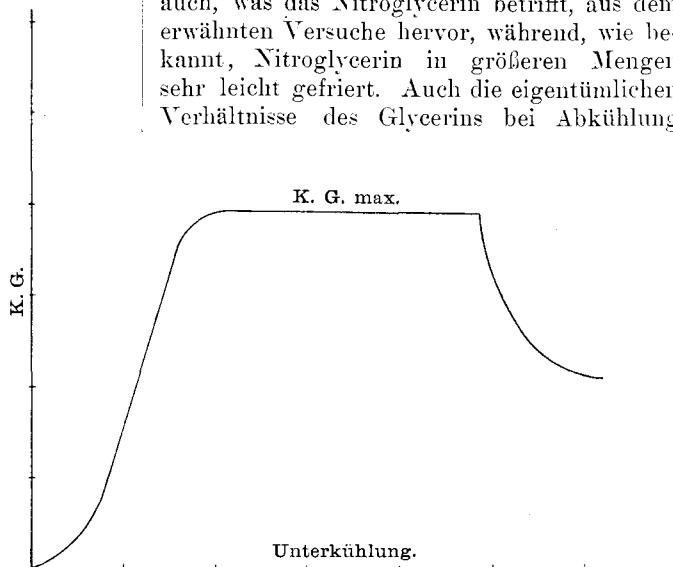


Fig. 2.

finden hierbei ihre Erklärung. Aus Tammanns Bestimmungen des spontanen Kristallisationsvermögens verschiedener Stoffe geht hervor, daß bei zunehmender Unterkühlung die Zahl der pro Zeiteinheit entstandenen Kerne größer wird, um bei einer gewissen für jede Flüssigkeit bestimmten Temperatur ein Maximum zu erreichen und dann wieder abzunehmen. Graphisch wird dies durch beistehende Kurve veranschaulicht. Tammann schloß hieraus, bei schneller Abkühlung einer Flüssigkeit müsse man die Kristallisation verhindern können, wenn man schnell das Temperaturintervall durchschreitet, bei welchem das spontane Kristallisationsvermögen am größten ist, die Flüssigkeit müsse also schließlich in einen amorphen Zustand übergehen. Von 153 Untersuchungstoffen nahmen nicht weniger als 59 Stück (d. h. 38%) den glasartigen Zustand an. Die vorher beschriebenen Versuche zeigen, daß sich auch das Nitroglycerin in gleicher Weise verhält. Aus diesen geht auch hervor, daß das spontane Kristallisationsvermögen des genannten Stoffs sehr gering sein muß, wozu zweifelsohne die verhältnismäßig große Viskosität des Nitroglycerins beiträgt. Dieses direkt zu bestimmen, ist mir leider noch nicht gelungen.

Beistehende Kurve (Fig. 2) zeigt den Zusammenhang zwischen der linearen Kristalli-

sationsgeschwindigkeit (K. G.) und der Unterkühlung für Stoffe mit großer K. G. Aus dieser ersieht man, daß die K. G. zu Anfang der Unterkühlung nahezu proportional ist, um dann während einer längeren oder kürzeren Periode hiervon unabhängig zu sein (die konstante, maximale Kristallisationsgeschwindigkeit, K. G. max.) und dann wieder zu fallen. K. G. max. trifft für die meisten Stoffe bei einer Unterkühlung von ca. 20° bis 30° ein, wechselt aber für verschiedene Stoffe sehr. Um das Nitroglycerin auch in dieser Hinsicht kennen zu lernen, habe ich einige angenäherten Bestimmungen seiner K. G. bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Versuche wurden mit Hilfe eines in Zentimetern geteilten U-Rohres ausgeführt (innerer Durchmesser 3,5 mm); das Rohr wurde in einem Kältebad abgekühlt und die Geschwindigkeit der Grenzfläche bestimmt. Die hierbei gewonnenen Resultate sind in der Tabelle I dargestellt, worin auch die K. G.

max. für einige anderen Stoffe mit aufgenommen sind. Im Vergleich mit diesen Stoffen zeigt das Nitroglycerin eine sehr kleine K. G., die ihren größten Wert bei ca. -5° , d. h. bei 17° Unterkühlung zu haben scheint. Diese Eigenschaft des Nitroglycerins hat bei mehreren später zu beschreibenden Versuchen große Schwierigkeiten mit sich gebracht.

Aus dem bereits Gesagten geht hervor, daß gerade wegen der Unterkühlungserscheinung die Gefriertemperatur des Nitroglycerins nicht durch jene Temperatur bestimmt werden kann, bei welcher die Kristallisation beginnt; man muß hierfür eine andere Methode benutzen. Am besten fand ich es, statt des Gefrierpunkts einfach die Schmelztemperatur zu bestimmen. Der hierbei verwendete Apparat war in folgender Weise aufgebaut. Ein Glasröhrchen a, unten zu einer dünnwandigen Pipette mit 1 mm Spitze ausgeblasen, wurde zum Teil mit unterkühltem Nitroglycerin ge-

Tabelle I.

Name des Stoffs	Gefrierpunkt	Versuchstemperatur	Unterkühlung	Kristallisationsgeschwindigkeit in mm pro Min.	Bemerkungen
Nitroglycerin . .	$+12,3^{\circ}$	-5°	$7,3^{\circ}$	0,145	Beobachtet vom Verfasser
" . .	"	$+0^{\circ}$	$12,3^{\circ}$	0,183	"
" . .	"	$-4,9^{\circ}$	$17,2^{\circ}$	0,267	"
" . .	"	-17°	$29,3^{\circ}$	0,125	"
Glycerin (97—98 %)	ca. $+10^{\circ}$	$+0^{\circ}$	10°	0,0108	"
Phosphor	—	—	—	60 000	K. G. max. nach Genes
Azobenzol	—	—	—	570	" " " Tammann
Guajakol	—	—	—	6	" " " "
Betol	—	—	—	1	" " " "

füllt, welches durch ein Impfkriställchen zum Gefrieren gebracht wurde. Das Röhrchen wurde hiernach an einem empfindlichen Thermometer b befestigt, und zwar mit der Spitze dicht neben der Thermometerkugel. Das Ganze wurde hiernach in einen Becher c mit Wasser hineingesetzt, dessen Temperatur sich etwas unterhalb der Schmelztemperatur des Nitroglycerins befand, z. B. $+10^{\circ}$ bis $+11^{\circ}$. Damit das Wasser nicht zu schnell Wärme aus der umgebenden Luft aufnehmen konnte, wurde das Becherglas durch einen zweiten, etwas größeren Becher d geschützt. Bei dieser Anordnung steigt die Temperatur des Wassers passend schnell, wenn man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur arbeitet. Das Wasser wurde mit Hilfe des Rührers e in ständiger Bewegung gehalten und jene Temperatur beobachtet, bei welcher das erste Tröpflein Nitroglycerin sich an der Spitze der Pipette zeigte. Um das geschmolzene Nitroglycerin gleich bei der Entstehung herauszudrücken, und um das gefrorene Nitroglycerin

in enger Berührung mit den Wandungen des Gefäßes zu halten, wurde das Röhrchen mit Wasser gefüllt. In dieser Weise ist die Schmelztemperatur des chemisch reinen Nitroglycerins zu $+12^{\circ}$ bis $+12,4^{\circ}$ und diejenige des technischen Nitroglycerins bei mehreren Proben regelmäßig zu $+10,4^{\circ}$ bis $+10,5^{\circ}$ bestimmt worden.

Die Gefriertemperatur kann jedoch in der Weise direkt bestimmt werden, daß man die höchste Temperatur beobachtet, die ein in gefrorenes Nitroglycerin hineingesetztes Thermometer zeigt. Das Nitroglycerin befindet sich in einem mit Thermometer und Rührer versehenen Rohre¹⁾ und wird durch Eintauchen des Rohres in Eiswasser unterkühlt; beim Einführen eines Impfkriställchens fängt das Nitroglycerin zu gefrieren an.

Das Rohr wird jetzt in ein größeres Rohr eingesetzt, damit der so entstandene Luftmantel gegen zu schnelle Wärmeabgabe

¹⁾ Der Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts ist hierfür sehr zweckmäßig.

schützt; man setzt den Apparat jetzt in ein Wasserbad, dessen Temperatur etwas niedriger ist als die Gefriertemperatur des Nitroglycerins. Während des Gefrierens muß man die Masse umrühren, damit nur fein verteiltes Eis sich bildet. Die Temperatur steigt anfangs schnell und nachher langsamer, bis sie schließlich bei der wirklichen Gefriertemperatur des Nitroglycerins konstant bleibt.

Die Gefriertemperatur für reines Nitroglycerin ist auf diese Weise als Mittel aus drei Versuchen zu $+12,3^{\circ}$ und für techn. Nitroglycerin zu $+10,5^{\circ}$ bestimmt worden.

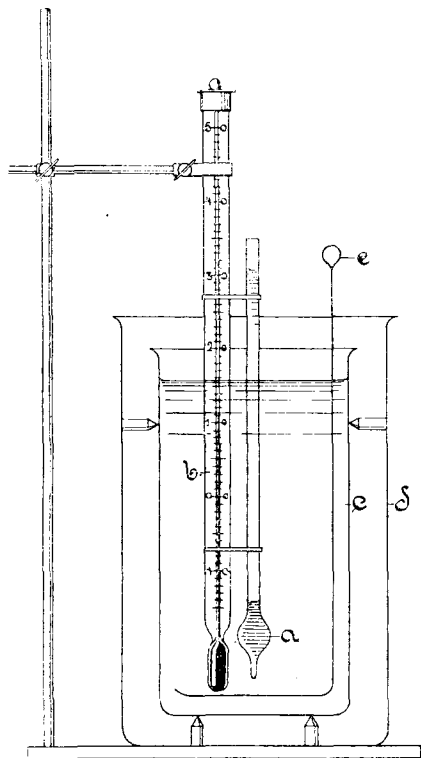


Fig. 3.

Bei den in folgendem beschriebenen Bestimmungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Nitroglycerins wurde als Mittelwert des Gefrierpunkts $+12,3^{\circ}$ erhalten.

Diese Resultate sind interessant nicht bloß deswegen, weil der Gefrierpunkt viel höher liegt als bis jetzt angenommen, sondern auch darum, weil sie einen beträchtlichen Unterschied der Gefrierpunkte für techn. und reines Nitroglycerin anzeigen. Hierauf werde ich später noch zurückkommen.

III. Die Theorie der Gefrierpunktserniedrigung,

Nach dem Gesetz Raoult's kann die Gefrierpunktserniedrigung, die m g eines Stoffs mit dem Molekulargewicht M in 100 g des

Lösungsmittels aufgelöst bei diesem hervorgerufen, aus der Formel (1) berechnet werden:

$$\Delta = E \cdot \frac{m}{M} \quad (1)$$

Hierin bedeutet E eine für jedes Lösungsmittel charakteristische Konstante, welche angibt, um wieviel der Gefrierpunkt desselben erniedrigt wird, wenn 1 Grammolekül eines Stoffs in 100 g des Lösungsmittels aufgelöst wird, vorausgesetzt, daß das angegebene Gesetz auch für so konzentrierte Lösungen gilt, was nicht der Fall ist. Streng genommen ist das Gesetz nur für sehr verdünnte Lösungen gültig.

Die Konstante E kann selbstverständlich durch direkte Messung der Gefrierpunktserniedrigung empirisch bestimmt, kann aber auch nach van't Hoff berechnet werden, wenn man die latente Schmelzwärme und die Gefriertemperatur des Lösungsmittels kennt. Nach van't Hoff ist nämlich:

$$E = \frac{RT^2}{100 W} \quad (2)$$

Hierin bedeutet R die Gaskonstante (in kal. = 1,99), T ($= 273 + t$) die absolute Schmelztemperatur des Lösungsmittels und W seine latente Schmelzwärme. Formel 2 kann also geschrieben werden:

$$E = \frac{0,01991 \cdot (273 + t)^2}{W} \sim 0,02 \cdot \frac{(273 + t)^2}{W}$$

Bei den vorliegenden Untersuchungen werde ich diese Gesetze auf Nitroglycerin anzuwenden versuchen; sollten sich dieselben auch in diesem Falle als gültig erweisen, kann man ja von vornherein den Einfluß gelöster Stoffe auf den Gefrierpunkt des Nitroglycerins berechnen.

IV. Bestimmungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Nitroglycerins.

1. Nach van't Hoffs Formel.

Um E aus der Formel van't Hoffs berechnen zu können, muß man sowohl den Gefrierpunkt des Lösungsmittels wie auch seine latente Schmelzwärme kennen.

Aus den vorerwähnten Bestimmungen des Gefrierpunkts des Nitroglycerins erhielt man als Mittelwert $+12,3^{\circ}$.

Meines Wissens ist die latente Schmelzwärme des Nitroglycerins bis jetzt nicht bestimmt worden; eine Bestimmung derselben mußte deswegen der vorliegenden Untersuchung vorangehen. Zu diesem Zwecke nabe ich teils ein Wasserkalorimeter einfacher Konstruktion, wie es von Nernst beschrieben wird,⁸⁾ teils ein Quecksilber-

⁸⁾ Nernst, Theoret. Chemie. 2. Aufl. S. 549.

kalorimeter angewendet. Die Messung wurde unter Zuhilfenahme von Ostwald-Luther: Handbuch für physikochemische Messungen, 2. Aufl., ausgeführt.

Bei der Bestimmung der Erstarrungswärme des Nitroglycerins stößt man auf große experimentelle Schwierigkeiten infolge der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit des Nitroglycerins. Die Versuche nehmen als Folge hiervon eine lange Zeit in Anspruch, und man muß das Kalorimeter deswegen so konstruieren, daß es von der Tem-

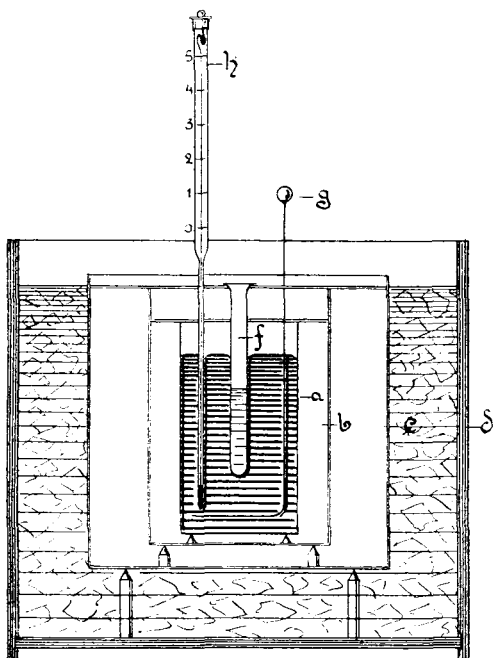


Fig. 4.

peratur der Umgebung möglichst unabhängig wird.

Das erwähnte Wasserkalorimeter von Nernst wurde nur zu annähernden Bestimmungen verwendet; unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln konnten aber auch mit diesem ganz gute Resultate erhalten werden. Die genauen Bestimmungen wurden, wie gesagt, mit Hilfe eines Quecksilberkalorimeters ausgeführt, dessen Konstruktion aus Fig. 4 hervorgeht. Das Kalorimetergefäß a aus dünnem Eisenblech war außen mit Stanniol bekleidet, um eine spiegelnde Fläche darzubieten, und wurde von zwei Schutzzylindern b und c umgeben, die aus verzinntem, spiegelndem Eisenblech hergestellt waren. Der ganze Apparat stand in einem Holzbottich d mit Schnee und Wasser gefüllt. In das Kalorimeter, das ca. 6,5 kg Hg faßte, waren ein dünnwandiges Glasrohr f, das eine abgewogene Menge Nitroglycerin enthielt, der Rührer g und ein nach $\frac{1}{100}^0$

eingeteiltes Thermometer h nach Beckmann hineingesetzt. Bei den Versuchen hatte das Quecksilber eine Temperatur von $+1^0$ bis $+2^0$. Nachdem das mit Nitroglycerin gefüllte Rohr in das Kalorimeter eingesetzt wurde und die Temperatur des Quecksilbers angenommen hatte, wurde das Thermometer während 10 bis 20 Minuten alle zwei Minuten abgelesen. In das unterkühlte Nitroglycerin wurde ein Kriställchen eingimpft, danach mit einem Platindraht umgerührt, um das Einfrieren zu beschleunigen. Um eine Menge von ca. 20 g Nitroglycerin gänzlich zum Gefrieren zu bringen, war eine halbe Stunde notwendig. Zur Bestimmung des Einflusses der Umgebung wurden die Temperaturbeobachtungen hinterher ca. 10—20 Minuten fortgesetzt. Aus diesen und den vorher genannten Bestimmungen kennt man diejenige Wärmemenge, die das Kalorimeter bei einer gewissen Temperatur aufnimmt oder abgibt. Wird mit Hilfe hiervon eine graphische Tabelle aufgestellt, so können daraus die an der wirklichen Beobachtungsreihe anzubringenden Korrekturen leicht bestimmt und daraus die wirkliche Temperaturerhöhung berechnet werden. Um aus diesen Beobachtungen Schlüsse ziehen zu können, muß jedoch die spezifische Wärme des Nitroglycerins in fester und flüssiger Form bekannt sein; dieselbe mußte besonders bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde ein dünnwandiges Glasrohr von bekannter Wärmekapazität mit flüssigem, resp. festem Nitroglycerin gefüllt, auf 0^0 abgekühlt und dann in das Kalorimeter hineingeführt, dessen Temperatur ca. $+10^0$ betrug. Hiernach wurde die Temperatursenkung des Quecksilbers beobachtet.

Die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes nebst Thermometer, Rührer und Glasrohr hat mit Hilfe des Gewichtes und der spezifischen Wärme der betreffenden Stoffe berechnet werden können. Bei Berechnung der Wärmekapazität des Quecksilbers ist (nach Naccari) seine spezifische Wärme $= 0,033\ 37$ bei 0^0 und $0,033\ 31$ bei $+10^0$ angenommen worden. Die Konstanten des Kalorimeters betrugen dementsprechend:

Quecksilber 6778 g, Wärmekapazität bei 0^0
 $= 226,18$ bei 10^0 225,78 kal.

Kalorimetergefäß, Rührer, Thermometer usw.
 Wärmekapazität $= 31,02$ kal.

Die Bestimmungen im einzelnen zu besprechen, halte ich für überflüssig und führe nur die Endresultate an.

Aus je zwei Versuchen ist der Mittelwert der spezifischen Wärme bei flüssigem Nitroglycerin zu $c_1 = 0,356$ kal. und bei festem Nitroglycerin zu $c_2 = 0,315$ kal. be-

stimmt worden. Eine Bestimmung der Erstarrungswärme des Nitroglycerins ergab bei einer mittleren Temperatur von $+1^{\circ}$ den Wert $W_1 = 22,56$ kal. Die Erstarrungswärme bei der Gefriertemperatur $+12,3^{\circ}$ berechnet sich aus der Formel $W_{12,3} = W_1 + 11,3(c_1 - c_2)$
 $= 22,56 + 11,3(0,356 - 0,315)$

$$W_{12,3} = 23,02 \text{ kal.}$$

Ein Versuch bei $1,5^{\circ}$ mittlerer Temperatur ergab

$$W_{1,5} = 22,74 \text{ kal.}$$

hieraus wie vorhin

$$W_{12,3} = 23,18 \text{ kal.}$$

Mittelwert $W = 23,1$ kal.

Drei angenäherte Bestimmungen mit dem Wasserkalorimeter ergaben als Mittelwert 24,8 kal.

Wie man sieht, sind die Resultate der beiden Versuche ein wenig verschieden, was von den erwähnten Schwierigkeiten herrührt.

Es wäre sehr zu wünschen, daß diese Bestimmungen an einem wissenschaftlichen Institute mit größeren Hilfsmitteln als die mir zu Gebote stehenden wiederholt würden; ich beabsichtige, sobald sich eine Gelegenheit dazu bietet, die latente Schmelzwärme (Erstarrungswärme) des Nitroglycerins unter Zuhilfenahme des Bunsenschen Eiskalorimeters von neuem zu bestimmen. Dieses Kalorimeter wäre für diesen Zweck jedenfalls sehr geeignet, weil es von der Temperatur der Umgebung vollständig unabhängig ist.

Mit Hilfe des gefundenen Wertes von W berechnet sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Nitroglycerins aus Formel (2) zu:

$$E = 0,02 \frac{(273 + 12,3)^2}{23,1}; E = 70,5.$$

2. Direkte Bestimmungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung.

Außer durch die soeben beschriebene Methode habe ich versucht, diese Konstante durch direkte Beobachtungen mit Hilfe eines Beckmannschen Apparates zu bestimmen. Wie bekannt, dient dieser Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts eines Körpers; dies geschieht, indem man die Erniedrigung des Gefrierpunkts eines Lösungsmittels mißt, die eine bestimmte Menge eines gelösten Stoffs hervorruft. (Die kryoskopische Methode.)

Die Konstruktion und Verwendungsweise des Apparates dürfte hinreichend bekannt sein. Ich beschränke mich darauf, nur das zu erwähnen, was bei der Ausführung der vorliegenden Versuche inne zu halten war. Auch bei der Anwendung solcher Lösungsmittel, wie z. B. Essigsäure, Benzol und dergl.

ist es bekanntlich mit Schwierigkeiten verknüpft, sich von der Einwirkung des Kältebades unabhängig zu machen. In noch höherem Grade gilt dies, wenn man Nitroglycerin als Lösungsmittel verwendet; teils wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit des Nitroglycerins und teils wegen der verhältnismäßig geringen Erstarrungswärme des Nitroglycerins wird die bei der Erstarrung pro Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge sehr klein. Hierdurch wird ein Teil dieser Wärme vom Kältebade aufgenommen, als Folge hiervon geht die Temperatursteigerung des Nitroglycerins nur langsam vor sich, und die wirkliche Gefriertemperatur wird nicht erreicht. Um so weit als möglich diese Fehlerquelle zu vermeiden, muß die Temperatur des Kältebades nicht viel niedriger sein, als die Gefriertemperatur des Nitroglycerins, bzw. diejenige der Nitroglycerinlösung. Die Kristallisation kann zwar in der Weise beschleunigt werden, daß man durch eine vorhergehende starke Unterkühlung und Umrührung einen großen Teil des Nitroglycerins zum Gefrieren bringt, wobei die Zahl der Kristallisationszentren sich vermehrt. Diese Methode ist bei der Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Nitroglycerins zweckmäßig, gibt aber wegen der damit verbundenen großen Konzentrationsänderungen und hieraus sich ergebende Senkung des Gefrierpunkts sehr unzuverlässige Werte, wenn man den Gefrierpunkt einer Nitroglycerinlösung bestimmen will. Hierbei muß vor allen Dingen nur wenig Nitroglycerin gefrieren.

Bei einigen Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung unter Zusatz von Nitrobenzol wurde folgendermaßen verfahren: Die Temperatur des Kältebades wurde anfangs etwas unterhalb der Gefriertemperatur der Lösung gehalten und wurde dann langsam zum Steigen gebracht; bei verschiedenen Versuchen wurde teils viel, teils wenig Nitroglycerin zum Gefrieren gebracht. Die Einwirkung dieser verschiedenen Faktoren geht aus der graphischen Tabelle (Fig. 5) deutlich hervor, wo die Resultate dieser Untersuchung zusammengestellt sind. Die Temperaturen des Kältebades sind auf der Abszissenachse aufgetragen, während die Ordinaten die am Differentialthermometer abgelesenen Gefrierpunkte angeben. Die ausgezogene Linie A — A zeigt die Relation zwischen der Angabe des Differentialthermometers und denen eines absoluten Thermometers, gibt aber auch an, ob die Temperatur des Kältebades niedriger oder höher als diejenige der Lösung gewesen ist, d. h. ob Gefrieren oder Schmelzen stattgefunden hat. Die links von der Linie A — A angegebenen Beobachtungen

sind also beim Gefrieren, diejenigen rechts von der Linie beim Schmelzen gemacht.

Die Kurven 1 und 2 gelten für reines Nitroglycerin; im ersteren Falle war wenig, im letzteren Falle viel Nitroglycerin zum Ausfrieren gebracht worden. Die Resultate der beiden Versuche stimmen, wie man sieht, gut überein; im letzten Falle ist jedoch die Temperatur des Kältebades von geringerem Einfluß gewesen als im ersteren, weil im

und 7). Zu gleicher Zeit sieht man aber auch, welche bedeutenden Gefrierpunkterniedrigungen die durch das Ausfrieren entstandenen Konzentrationsänderungen hervorgerufen haben. Wenn möglich noch deutlicher gehen die hier erwähnten Verhältnisse aus den Versuchen 8 und 9 hervor, bei welchen der Nitrobenzolzusatz 1,334 g auf 100 g Nitroglycerin betrug. Schon bei diesen Versuchen zeigt sich, daß ein sicherer Wert

von E nach dieser Methode nicht zu erhalten ist: die in Tabelle II aufgenommenen Bestimmungen wurden deshalb nur gemacht, um die Richtigkeit der Theorie zu beweisen, nicht aber um einen zuverlässigen Wert von E herauszubekommen. Ich habe dabei im allgemeinen solche Stoffe verwendet, die man schon als Mittel zur Gefrierpunkterniedrigung des Nitroglycerins vorge schlagen hat, zum Beispiel Benzol, Nitrobenzol, Din nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitronaphthalin, Methylalkohol, Äthyl nitrat usw. Bei diesen Versuchen wurde zuerst die Nitroglycerinlösung durch Ein-

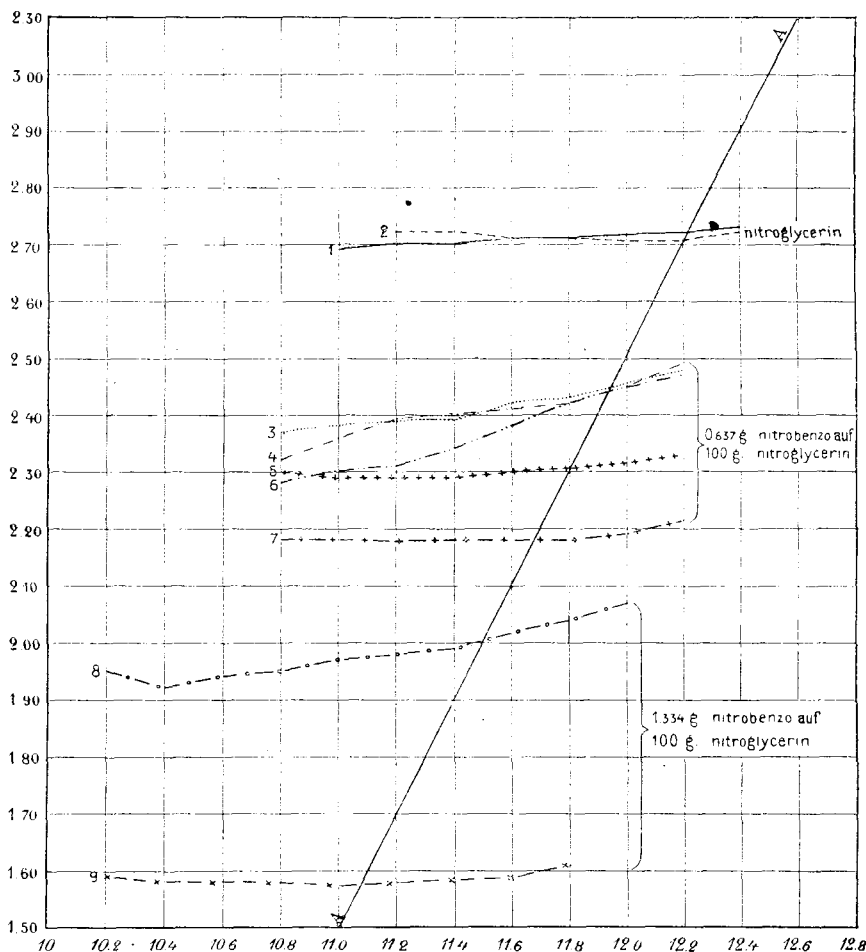


Fig. 5.

zweiten Falle die Kristallisation schneller geschah. Die Kurven 3, 4, 5, 6 und 7 geben fünf Beobachtungsreihen wieder, die bei demselben Zusatz von Nitrobenzol, 0,637 g pro 100 g Nitroglycerin, gemacht worden sind. Bei den Versuchen 3, 4 und 6 wurde wenig, bei 5 etwas mehr und schließlich bei Versuch 7 noch mehr Nitroglycerin zum Gefrieren gebracht. Der bedeutende Einfluß der Temperatur des Kältebades bei den drei erstgenannten Versuchen geht aus den Kurven deutlich hervor; ebenso sieht man, daß diese Einwirkung nicht mehr so groß gewesen ist, wenn mehr Nitroglycerin ausfror (Versuche 5

und 7). Zu gleicher Zeit sieht man aber auch, welche bedeutenden Gefrierpunkterniedrigungen die durch das Ausfrieren entstandenen Konzentrationsänderungen hervorgerufen haben. Wenn möglich noch deutlicher gehen die hier erwähnten Verhältnisse aus den Versuchen 8 und 9 hervor, bei welchen der Nitrobenzolzusatz 1,334 g auf 100 g Nitroglycerin betrug. Schon bei diesen Versuchen zeigt sich, daß ein sicherer Wert

hält die bei diesen Versuchen gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen (Δ) und die daraus berechneten Werte von E . Zum Vergleich sind auch unter Annahme von $E = 70,5$ die zugehörigen Werte der Gefrierpunktserniedrigung berechnet worden.

Tabelle II zeigt, daß die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen im allgemeinen kleiner waren als die berechneten, wenn $E = 70,5$ angenommen wurde. Es ist dies sehr auffallend, denn wegen der Einwirkung des Kältebades sollte man eher zu große als zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen beobachten. Der Grund hierzu wird darin zu suchen sein, daß die mit Hilfe des Quecksilberkalorimeters gemessene Erstarrungswärme (23,1 kal.) zu niedrig und also die daraus berechnete Konstante $E = 70,5$ zu groß ausgefallen ist. Mit dem Wasserkalorimeter wurde die Erstarrungswärme zu 24,8 kal. bestimmt, woraus $E = 65,6$ berechnet wurde; dieser Wert stimmt in den meisten Fällen mit diesen Bestimmungen überein. In Anbetracht der schon erwähnten experimentellen Schwierigkeiten muß man jedoch die Übereinstimmung für genügend erachten. Beim Methylalkohol

findet man aber so erhebliche Differenzen, daß sie nicht auf Bestimmungsfehler zurückgeführt werden können. Diese Abweichungen von der Theorie sind um so interessanter, weil man früher ähnliches Verhalten bei Lösungen des Methylalkohols in Benzol und Nitrobenzol beobachtet hat (ebenso bei anderen Alkoholen, Säuren, Phenolen usw.); es beruht dies auf der Bildung von komplexen Molekülen. Aus den gefundenen Werten von Δ berechnet sich unter Annahme von $E = 70,5$ das Molekulargewicht für Methylalkohol in Nitroglycerinlösung bei den untenstehenden Konzentrationsgraden zu:

$M = 40,2$ für 0,462 g Methylalkohol auf 100 g Nitroglycerin.

$M = 42,8$ für 0,815 g Methylalkohol auf 100 g Nitroglycerin.

$M = 49,8$ für 1,160 g Methylalkohol auf 100 g Nitroglycerin.

Durch diese Untersuchung wird also, wie es nicht anders zu erwarten war, bestätigt, daß jeder im Nitroglycerin gelöster Stoff eine Senkung des Gefrierpunkts des Nitroglycerins hervorruft, die der Konzentration direkt und dem Molekulargewicht des Stoffs umgekehrt

Tabelle II.

Gelöster Stoff	Formel	Molekulargewicht	Menge in g. auf 100g Nitroglycerin	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung	E. daraus berechnet	Berechnete Gefrierpunktserniedrigung aus $E = 70,5$	Diff.
				I		I_0	$\Delta - I_0$
Benzol	C_6H_6	78	0,454	0,43	73,8	0,41	+ 0,02
		78	0,933	0,90	75,2	0,84	+ 0,06
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	123	0,637	0,30	57,9	0,37	- 0,07
		123	1,334	0,73	67,3	0,76	- 0,03
Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	168	0,644	0,23	60,0	0,27	- 0,04
		168	0,953	0,36	63,3	0,40	- 0,04
		168	1,508	0,59	66,4	0,63	- 0,04
Trinitrobenzol	$C_6H_3(NO_2)_3$	213	1,121	0,36	68,4	0,37	- 0,01
		213	1,935	0,56	61,1	0,64	- 0,08
p-Nitrotoluol	$C_6H_4(NO_2)CH_3$	137	0,488	0,23	64,5	0,25	- 0,02
		137	1,481	0,71	65,7	0,76	- 0,05
o-Nitrotoluol		137	0,672	0,31	63,2	0,34	- 0,03
		137	1,338	0,69	70,6	0,69	- 0,00
Dinitrotoluol	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	182	1,057	0,37	63,7	0,41	- 0,04
		182	1,529	0,52	62,0	0,59	- 0,07
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	1,503	0,75	63,9	0,82	- 0,07
Nitronaphtalin	$C_{10}H_7(NO_2)$	173	1,162	0,39	58,1	0,48	- 0,09
		173	1,653	0,59	61,8	0,67	- 0,08
Dinitronaphtalin	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	218	0,707	0,23	69,9	0,24	- 0,01
Äthylacetat	$C_2H_5O \cdot COCH_3$	88	0,438	0,36	72,3	0,35	+ 0,01
		88	0,666	0,53	70,0	0,53	+ 0,00
Äthylnitrat	$C_2H_5ONO_2$	91	0,479	0,39	74,1	0,37	+ 0,02
		91	1,096	0,91	76,0	0,84	+ 0,07
Methylalkohol	CH_3OH	32	0,462	0,81	56,1	1,02	- 0,21
		32	0,815	1,34	52,6	1,80	- 0,46
		32	1,160	1,64	45,2	2,55	- 0,91

Die Werte der Gefrierpunktserniedrigungen sind das Mittel aus mindestens drei Bestimmungen.

proportional ist, vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff sich weder dissociiert, noch komplexe Moleküle bildet.

Bezeichnet λ die Gefrierpunktserniedrigung, m den Konzentrationsgrad (in g auf 100 g Nitroglycerin) und M das Molekulargewicht des gelösten Stoffs, so ist nach (1):

$$\lambda = 70,5 \cdot \frac{m}{M}$$

Das Vermögen eines Stoffs, den Gefrierpunkt des Nitroglycerins zu erniedrigen, ist also selbstverständlich nicht von dem Schmelz- oder Gefrierpunkt, der chemischen Zusammensetzung, seinem Charakter als ortho-, meta- oder para-Form usw. des betreffenden Stoffs, sondern lediglich von seinem Molekulargewicht abhängig.

Der Schütttrösten Čermák-Spirek, seine Entstehung und Verbreitung.

VON VINZENZ SPIREK,

technischem Direktor der Quecksilbergwerke
Siele & Cornacchino-Italien.

(Eingeg. d. 24./10. 1904.)

In der Zeitschrift für angewandte Chemie ist dieser Schütttrösten zweimal, und zwar:

1. von Direktor Alois Weiskopf 1901, Heft 18—19;

2. von Prof. Dr. August Harpf 1904, Heft 38 erwähnt worden.

Da sich in diesen beiden Abhandlungen und namentlich in der letzteren viele, auf mangelhaften Informationen beruhende Behauptungen und Schlußfolgerungen befinden, welche den wirklichen Tatsachen gar nicht entsprechen, will ich mit dieser kurzen Darstellung die Geschichte der Entstehung und Verbreitung dieses heute allgemein bekannten Schüttrofens der Öffentlichkeit übergeben.

Die Schütttrösten kann man in folgende vier Gruppen einteilen:

I. Gerstenhöfer mit dreieckigen, prismatischen Tonstäben in einem vertikalen Schachte.

II. Livermoor mit viereckigen Tonstäben in einem geneigten Schachte.

III. Hasenclever-Helbig mit Platten in schiefer Ordnung in vertikalem oder geneigtem Schachte.

IV. Čermák-Spirek mit dem Čermák-schen Schütttrichter in alternativen Reihen in vertikalem Schachte.

Den prinzipiellen Unterschied des letztgenannten Ofens von den anderen drei Systemen und namentlich von dem Hasenclever-Helbig findet man durch den Vergleich der auf Seite 395 des Handbuches der Metallhüttenkunde von Prof.

Dr. Schnabel (II. Teil, 2. Aufl. 1904) abgebildeten Grundfigur, mit den erwähnten in demselben Buche enthaltenen Schütttröstensystemen. Man sieht dann, daß durch die Anordnung des Schütttrichters: 1. das automatische Rutschen der Erze auf den zwei geneigten gegenüberliegenden Trichterseiten und die dadurch bewirkte Bildung immer neuer Oberflächen, welche von der oxydierenden Flamme berührt werden, 2. die vollständige Mischung der Erze durch den Zusammenstoß der zwei rutschenden Partien und das darauffolgende gemeinschaftliche Fallen in dem Halse oder Schachte des Trichters, und 3. die Verteilung in zwei Ströme auf der Kante der folgenden Trichterreihe, in der vollkommensten Weise erzielt wird.

Diese Punkte bilden die größten, nur diesem Ofensysteme eigenartigen Vorteile.

In der Schütttrichterform hat man einen so greifbaren Unterschied gegen die drei früher genannten Systeme, daß er unmöglich einem praktischen Metallurgen entgehen kann, sondern ernstlich anerkannt und gewürdigt wird.

Der Hüttner-Scott Schütttrösten ist ein echter Hasenclever-Helbig in einem oder mehreren Schächten mit einer eigenartigen Hüttner-Scott-Feuerung und Flammenleitung seit dem Jahre 1875 kombiniert. Der Ofen Hüttner-Scott repräsentiert somit kein selbständiges System, sondern nur eine Ofenkombination. Čermák, der schon im Jahre 1878 (nach seiner glanzvollen Laufbahn bei der Przibramer Hütte) in Idria die Vorstudien und Versuche über die Schütttrösten begonnen hatte, ist ohne jeweilige „Kenntnis der Konstruktion“ des Hüttner-Scott zu seinem Trichterschüttrofen gelangt; er hat die Zeichnungen im Jahre 1884 beendet; Spirek, der Čermák bei seinen Versuchen assistiert hat, wurde mit der Ausfertigung der Detailzeichnungen und Kostenanschläge betraut; er hat die Versuche mittels eines kleinen Schütttröstens in Gegenwart von Exeli als Vertreter des Ministeriums im Jahre 1886 vom 2./3. bis 10./4. durchgeführt.

Nach der Versetzung Čermáks nach Brixlegg (1886) ist Spirek der Bau des ersten Schütttröstens (die Hälfte des projektierten) samt den zugehörigen Versuchen über die Stuppverbrennung und Stuppfiltrierung übertragen worden. Die Inbetriebsetzung des Ofens, sowie die Durchführung der angedeuteten Versuche hat die Zeit vom 1./11. 1886 bis Ende Februar 1887 und viel Mühe und Arbeit erfordert. Aber dafür