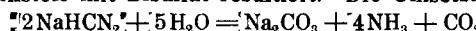


Wird das saure Natriumcyanamid mit einem Überschuß von Kalk verkocht und auf Ätznatron verarbeitet, so bleiben die Ausbeuten an Ammoniak unverändert.

Die weitere Umsetzung des abgespalteten Ammoniaks mit dem im Prozeß entstandenen Gips und Kohlendioxyd zu Ammonsulfat (vgl. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 441, 457 [1921]), wobei das Kohlendioxyd durch Brennen des anfallenden Calciumcarbonats resultiert, läßt sich hier besonders einfach und mit ausgezeichneten Ausbeuten durchführen. Die feinpulvige Struktur des gefällten Gipses ergibt eine große Umsatzgeschwindigkeit. Filtrationsschwierigkeiten, die beim Arbeiten mit natürlichem Gips die Verwendung besonderer Filtrationsapparaturen erfordern (vgl. D. R. P. 281174 der Badischen Anilin- u. Soda-fabrik) treten hierbei nicht auf, da die Anwesenheit des von der Azotierung herstammenden graphitischen Kohlenstoffes eine glatte Filtration und Auswaschung ermöglicht.

d) Über die Gewinnung des Natriums aus den sauren Natriumcyanamidlaugen als Natriumcarbonat und Ätznatron.

Die saure Cyanamidlösung enthält immer mehr oder minder große Mengen von Natriumsulfat, das infolge unvollständiger Umsetzung von Kalkstickstoff mit Bisulfat resultiert. Die Umsetzung gemäß:



ist bei höherer Temperatur praktisch vollständig. Demgemäß entsteht auch die dem sauren Natriumcyanamid entsprechende Menge von Natriumcarbonat oder bei der Kaustifizierung mit Kalk die entsprechende Menge von Ätznatron.

Die Konzentration der Sodalauge konnte im Laboratorium dadurch stark erhöht werden, daß das Verkochen der Lauge nicht durch stete neue Dampfzufuhr geregelt wurde, sondern daß das im Autoklaven vorhandene Wasser als Dampf abgeblasen und keine neuen Wasser- oder Dampfmengen eingeführt wurden.

Wird die Natriumcyanamidlauge mit Kalk im Überschuß zersetzt, so wird bei höheren Konzentrationen ungefähr 80% des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu NaOH kaustifiziert, während die restlichen 20% als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verbleiben. Neben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  finden sich noch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , hervorhend von dem unvollständigen Umsatz von saurem Calciumcyanamid mit Bisulfat und geringe Mengen von Natriumsulfid vor.

Zusammenfassung: Kalkstickstoff läßt sich mit Natriumbisulfat unter Gewinnung von Ammoniak und Soda oder Ätznatron umsetzen. Die Stickstoffausbeute beträgt hierbei 98%, die Natriumausbeute als Ätznatron bis 87%. [A. 220.]

Darmstadt im September 1921.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.

## Stabilität der Stativen.

Von Dr. WILHELM VOLKMANN, Berlin-Steglitz.

(Eingeg. 28.9. 1921.)

In dem ersten Bericht der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abt. für Laboratoriumsapparate (Stativen — Zeitschrift für angewandte Chemie 34, 429, 1912) stehen gegen Ende die Sätze:

„Dreifußstative mit verdickten Füßen, auch Klump- oder besser Klauenfußstative genannt. Sie besitzen größere Stabilität als die (alten) Dreifußstative.“

In dieser Form ist die Aussage unvollständig, weil die keineswegs selbstverständlichen Bedingungen des Vergleiches nicht genannt sind.

Es ist wohl anzunehmen, daß stillschweigend gleiches Gewicht der Füße, die verglichen werden sollen, vorausgesetzt wird. Dazu steht aber in einem nicht geringen Gegensatz, daß das Gewicht der Füße in der ganzen Mitteilung überhaupt nicht erwähnt wird. Es könnte sogar der Schlussatz („Wie die Füße ausgeführt werden, bleibt den Fabrikanten überlassen“) zu der Deutung verführen, als sei das Gewicht in das Belieben der Fabrikanten gestellt. Das ist natürlich nicht angängig, denn wenn das Gewicht nicht feststeht, läßt sich über die Stabilität gar nichts aussagen.

Als weitere Ergänzung der Aussage muß man wohl annehmen, daß Gleichheit des einzigen für die Füße angegebenen Längenmaßes vorausgesetzt wird. Diese im Bericht als „Ausladung“ bezeichnete Länge (a in Abb. 1), der Abstand des äußersten Fußrandes von der Achse, läßt sich zwar auf der Zeichnung bequem abgreifen, hat aber mit der Standsicherheit nichts zu tun. Hierfür kommt vielmehr der Abstand der Kippkante von der Achse in Betracht (b in Abb. 1).

Die Standsicherheit kann man prüfen, indem man entweder durch wagerechten Zug das Stativ zum Kippen bringt oder indem man jenseits der Kippkante eine Belastung anbringt und vermehrt, bis das Kippen eintritt.

Für den ersten Fall zeigt Abb. 1 die fortschreitende Schematisierung des Problems zum Zweck der Berechnung des Kippmomentes<sup>1)</sup>. Zunächst ist ein Winkelhebel gezeichnet, dessen Schenkel von der Kippkante zur Fadenschleife und zum Schwerpunkt des Stativen reichen. Darunter ist von jedem dieser Schenkel nur der wirksame Anteil, nämlich die zur Kraft senkrechte Komponente, gezeichnet. Ist P das Gewicht des Stativen, b der Abstand der Achse von der Kippkante, c die

Höhe der Schnur über der Tischfläche und Z der Zug an der Schnur (als Gewicht angegeben), so kippt das Stativ, sobald c Z größer wird als b P. Demnach ist das Kippmoment b P das Maß der Stabilität.

Für den zweiten Fall gibt Abb. 3 das Schema. Zunächst werden die Schenkel des Winkelhebels als die Verbindungslien der Kippkante mit den Schwerpunkten der Belastung und des Stativen gezeichnet und dann der gleichwertige Hebel an die Stelle gesetzt, dessen Arme senkrecht zu den angreifenden Kräften stehen. Wieder ist Kippmoment b P das Maß der Standsicherheit und das Kippen tritt ein, sobald d Z größer wird als b P.

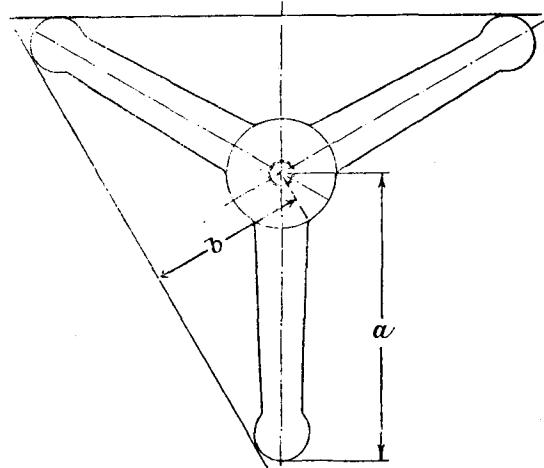


Fig. 1 a.

Setzt man also neben gleichem Gewicht auch gleichen Abstand b fest für verschiedene geformte Stative, die dem gleichen Zweck dienen sollen, so haben sie genau gleiche Stabilität (statisches Standsicherheitsmoment). Das dürfte für den Gebrauch die Hauptsache sein. Die Fußlänge a wird dann ein wenig verschieden; in den beiden Fällen der Abb. 1 um knapp 10%.

Der drittletzte Satz des Berichtes lautet: „Die Stabilität steigt mit der Tieferlegung der Stabbefestigung.“ Hier ist Stabilität in einem

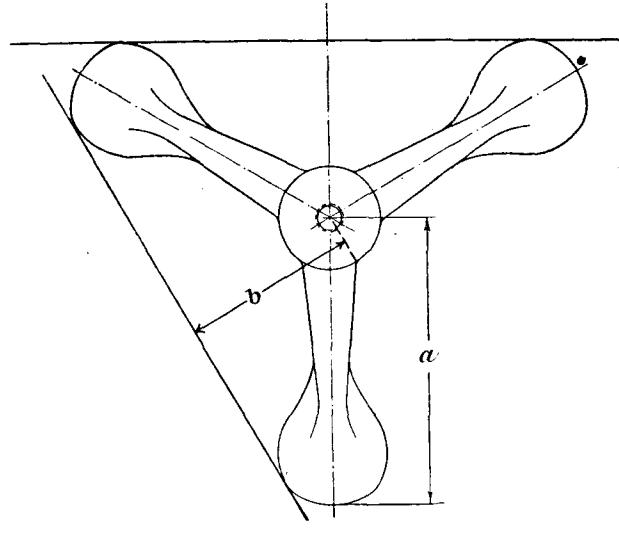


Fig. 1 b.

ganz anderen Sinne gemeint, als in dem übrigen Bericht. Es handelt sich um folgendes: Außer durch eine gleichmäßig und dauernd wirkende Kraft (Abb. 2 und 3) kann ein Stativ auch auf andere Weise umgeworfen werden. Entweder es wird durch einen anderen Körper einfach beiseite gedrängt mit einer überlegenen Kraft, der gegenüber der Widerstand des Stativen gar nicht in Betracht kommt. Falls der Fuß nicht gleitet, beginnt es zu kippen, und es fällt um, wenn die Bewegung soweit fortgesetzt wird, daß der Schwerpunkt die Kippkante überschreitet. Das Maß der Stabilität in diesem geometrischen Sinne ist der Kippwinkel, d. h. die Winkeldrehung um die Kippkante, die den Schwerpunkt über die Kippkante bringt.

Eine dritte Art ein Stativ umzuwerfen ist die, daß durch einen Stoß oder sonstwie eine gewisse Bewegungsenergie auf das Stativ übertragen wird. Ist diese größer als die Arbeit, die nötig ist, um den Schwerpunkt über die Kippkante zu heben, so wird das Stativ umgeworfen. Im anderen Falle wackelt es nur, fällt aber nicht um. Die Größe dieser Kipparbeit ist in Abb. 4 am Beispiel eines Klotzes dargestellt, ihr Betrag ist Hubhöhe h mal Gewicht des Klotzes. Abb. 5 zeigt, daß sowohl Kippwinkel wie Kipparbeit um so kleiner werden, je höher bei gleichbleibender Standfläche der Schwerpunkt liegt.

<sup>1)</sup> In Anlehnung an: von Hanffstengel, Technisches Denken und Schaffen (Berlin 1920, Springer) Abb. 11--13.

Die Höhe des Schwerpunktes über der Tischfläche hängt wesentlich von den Belastungen ab, die oben am Stativ angebracht sind. Demgegenüber ist es ganz unwesentlich, ob der Schwerpunkt des Fußes einen Zentimeter höher oder tiefer liegt. Den Raum, der nötig

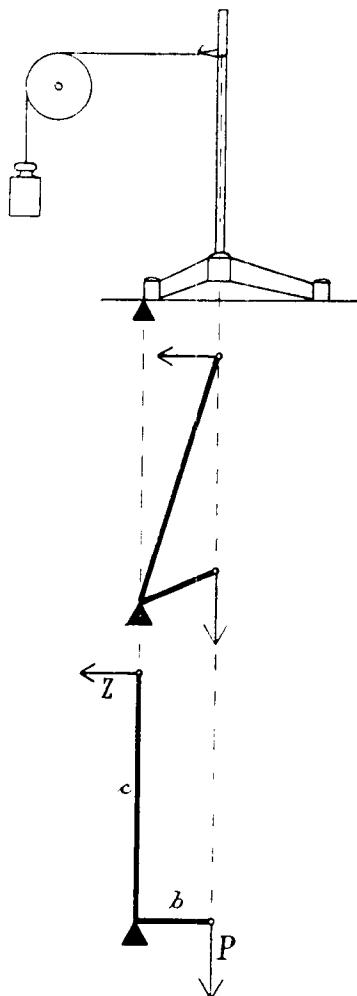


Fig. 2.

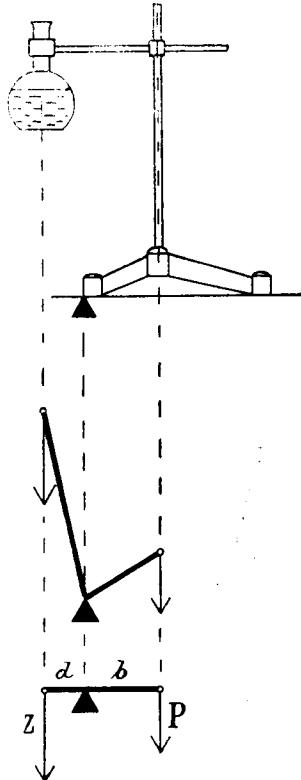


Fig. 3.

ist, um den Schlauch unter dem Fuße hindurchzuführen, darf man also ohne Bedenken freigeben.

Das Plattenstatisch und das Dreifußstatisch haben verschiedene Aufgaben. Wo es auf ein bißchen Wackeln nicht ankommt, wenn nur so leicht kein Umfallen daraus wird, verdient das Plattenstatisch den Vorrang. Wo aber gerade das Wackeln vermieden werden muß, erinnert

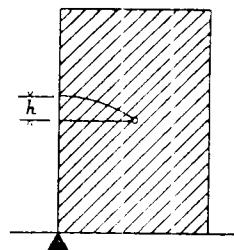


Fig. 4.

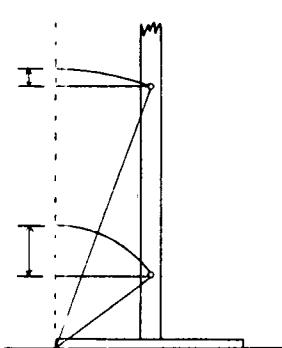


Fig. 5.

man sich gern der Vorteile, die die Beschränkung auf nur drei Unterstützungspunkte hat und verwendet das Dreifußstatisch trotz seiner geringen Stabilität. Das neue Klumpfußstatisch kann man schon kaum mehr als Dreifuß bezeichnen, es ist vielmehr ein Sechsfuß, denn die Kippkanten berühren jede der drei Standflächen in zwei Punkten, die etwa 4 cm voneinander entfernt sind. Durch diesen Übelstand also ist der kleine Vorteil des etwas größeren Wertes für b (oder des etwas kleineren für a) erkauft!

Wenn man das Klumpfußstatisch zum ersten Male sieht, unterliegt man einer Urteilstäuschung. Die breiten Standflächen scheinen sich am Tisch gewissermaßen festzusaugen. Die Täuschung hält auch an, wenn man durch seitlichen Druck mit dem Finger die Stabilität prüft.

Man glaubt einen größeren Widerstand zu empfinden, als bei einem ebenso stabilen Statisch alter Art — solange man die Augen offen hat und die Klumpfüße sieht.

Im Gebrauch hat das die sehr bedenkliche Folge, daß man unwillkürlich mit dem Klumpfußstatisch unvorsichtiger umgeht, als mit dem alten, und es deshalb um so leichter umwirft.

Das Klumpfußstatisch hat also weder statisch noch dynamisch noch geometrisch ein größeres Standsicherheitsmoment als das alte, wenn Gewicht und Kippkantenabstand gleich genommen werden. Es besitzt nicht die besonderen Vorzüge des Dreifußstatisches und verleiht durch eine auf Urteilstäuschung beruhende Scheinstabilität zu unvorsichtiger Verwendung. Von seiner Einführung kann daher nur dringend abgeraten werden. [A. 217.]

## Die Nitrierung der Braunkohle.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 28.9.1921.)

Die technische Verarbeitung der Braunkohle erfolgt zurzeit in zweierlei Weise; entweder man schwelt die Kohle zur Gewinnung von Paraffin und Öl, oder man extrahiert mit Lösungsmitteln, z. B. Benzin oder Benzol behufs Gewinnung von Montanwachs. In beiden Fällen wird chemisch nur ein kleiner Teil der Braunkohlensubstanz, insbesondere das Bitumen und seine Zersetzungprodukte, ausgenutzt, die Hauptmenge wird als Nebenprodukt zurückgewonnen und lediglich als Brennmaterial verwendet.

Es gelingt aber in einfacher Weise, auch die eigentliche Koblenzsubstanz selbst weitgehend durch chemischen Eingriff in verwertbare Umsetzungsprodukte überzuführen, indem man die Kohle mit nitrierenden Agentien behandelt. Daß Braunkohle unter der Einwirkung rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) eine acetolösliche Nitroverbindung bildet, ist von mir schon früher erwähnt<sup>1)</sup>. Die Ausbeute betrug aber nur 60% der Kohle, bezogen auf wasser- und aschefreie Kohle.

Es wurde nun geprüft, ob sich nicht durch Abänderung der Reaktionsbedingungen eine Ausbeutesteigerung erzielen lasse. Verwendet wurde zu den Versuchen eine Braunkohle mit 4,5% Bitumen und 25% Wasser; sie wurde ohne weiteres Trocknen und ohne vorherige Extraktion des Bitumens unmittelbar zur Nitrierung benutzt. Früher war bei Zimmerwärme nitriert. Wurde die Nitrierung nunmehr unter Kühlung bei  $-5^{\circ}$  vorgenommen, so stieg die Ausbeute auf 85%, bei  $-10^{\circ}$  auf 104%, war mithin wesentlich größer als bei dem früheren Versuch. Weiterhin wurde mit Salpetersäure von geringerer Konzentration gearbeitet und zwar mit Säuren vom spez. Gew. 1,46 und 1,42, unter Wasserkühlung. Die Ausbeute ging jedoch nicht über 87% hinaus. Bei Verwendung dieser Säuren bleibt leicht ein Teil der Braunkohle unangegriffen. Der gleiche Nitrokörper, welcher mit rauchender Salpetersäure entsteht, bildet sich auch beim Erhitzen mit verdünnter Säure (spez. Gew. 1,1), doch sind die Ausbeuten sehr mangelhaft. Am günstigsten verliefen hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Ausbeute Versuche mit Salpeterschwefelsäure. Ein Gemisch von 7,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 5 Teilen Salpetersäure 1,42 gab 100% löslichen Nitrokörper.

Die Nitrierung erfolgte bei Zimmerwärme, ohne Kühlung, unter allmählichem Eintragen der fein gemahlenen Kohle in die fünffache Menge des Säuregemisches. Man läßt noch eine Stunde stehen, gießt dann in Wasser und saugt den Niederschlag ab; er löst sich nach dem Auswaschen, noch feucht, ganz oder doch fast völlig in Aceton. Trocknen bei höherer Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst ein Teil unlöslich wird. Aus dem gleichen Grunde ist es ratsam, nach dem Abdestillieren des Acetons die letzten Reste des Lösungsmittels bei niedrigen Wärmegraden oder im luftverdünnten Raum zu entfernen.

Das Nitrierungsprodukt ist rotbraun, heller als die ursprüngliche Braunkohle. Es enthält 3,8% Stickstoff und löst sich nicht nur in Aceton, sondern auch in Pyridin und Dichlorhydrin leicht auf. Benzol und Alkohol lösen einzeln nur wenig, sehr geeignet ist dagegen als Lösungsmittel ein Gemisch beider.

Die Pyridinlösung der nitrierten Kohle läßt sich mit Wasser in jedem Verhältnis ohne Trübung verdünnen, die Lösung schäumt wie Seifenlösung, wenn auch schwächer, sie ist fällbar durch Mineralsäuren, ferner durch Chlorbarium, Silbernitrat usw. unter Bildung von Salzen. Das Kalksalz enthielt 6,3% Calciumoxyd, woraus sich das Äquivalentgewicht der Nitrosäure zu 425 berechnet. Durch alkoholische Kalilauge wird das Nitrierungsprodukt braunschwarz gefärbt, gießt man die Lauge ab und nimmt mit Wasser auf, so erhält man eine tiefbraune Lösung, die sich gegen Säuren und Salze wie die Pyridinwasserlösung verhält. Nach dem Ansäuern mit Mineralsäure sind im Filtrat niedere Oxyde des Stickstoffs nachweisbar, doch beträgt die Menge des abgespaltenen Stickstoffs nur etwa 0,7%.

Die Acetonlösung der Nitrokothe ist fällbar durch eine ätherische Lösung von Eisenchlorid oder Quecksilberbromid unter Bildung von Doppelsalzen.

Versuche, die nitrierte Kohle zu reduzieren, haben bislang nicht zum Ziele geführt. Auch ist bemerkenswert, daß beim Erhitzen mit Salzsäure am Rückflußküller etwa ein Drittel des Stickstoffs ab-

<sup>1)</sup> Braunkohle 17, 246 [1918].