

von Fresenius²⁾ zu Grunde, so werden jedem Liter Wasser die zur Fällung von 8,6 mg CaO und 18,1 mg MgO erforderlichen Reagentienmengen zu wenig zugesetzt. Der Fehler ist so geringfügig, dass er unbedenklich ganz vernachlässigt werden kann.

Die Fällung kann auch nach dem Verfahren von Bérenger und Stingel mit den klaren Lösungen der Reagentien vorgenommen werden.

Die Wässer, für welche $(a-c) = (b-d)$ gefunden wird, sind jene, welche nach diesem Verfahren nur mit Ätznatron behandelt werden. Diejenigen, für welche $(a-c) > (b-d)$ ist, werden mit Ätznatron und Soda, jene, für welche $(a-c) < (b-d)$ ist, werden mit Ätznatron und Kalk gefällt. Zu diesem Zwecke braucht man nur die auf oben angegebene Art ermittelten Kalk- und Sodamengen mit dem etwa zwanzigfachen Gewichte Wasser zu mischen und die nach dem Absetzen des Niederschlages von Calciumcarbonat bleibende klare Lösung dem zu reinigenden Wasser zuzusetzen. Die Wässer II und IV, in dieser Weise behandelt, enthielten nach der Reinigung im Liter 29 bez. 27 mg CaO und 31 bez. 20 mg MgO. Ein wesentlicher Unterschied im Reinigungserfolge ist hieraus nicht ersichtlich.

Deutsche Staatsgewerbeschule Brunn,
4. März 1891.

Brennstoffe, Feuerungen.

Selbstentzündung. Nach R. R. Tatlock (J. Ch. Ind. 1890 S. 1112) findet die Verbrennung organischer Stoffe bei niedriger Temperatur unter folgenden Bedingungen statt:

1. Gegenwart eines kohlenstoffhaltigen Körpers, welcher in gewöhnlichem Sinne brennbar ist;
2. Gegenwart von Sauerstoff;
3. Gegenwart von Feuchtigkeit und
4. eine gewisse Temperatur.

Sind diese Bedingungen vorhanden, so hängt das Eintreten der Reaction von dem physikalischen Zustande des Körpers ab. Ein poröser, schwammiger oder pulverförmiger Zustand befördert die Oxydation wesentlich. In einer kleinen Fabrik wurden z. B. Kohlenanzünder durch Mischung von Sägespänen zu geschmolzenem Harz hergestellt. Unter einem Theile des fertigen Materials brach plötzlich Feuer aus. Ein unbeschädigter Zünder wurde hierauf

unter eine Glasglocke gebracht und in weniger als einer Stunde hatte derselbe sich entzündet. Nähere Untersuchungen ergaben, dass die grosse Feuchtigkeit der angewendeten Sägespäne die Ursache dieser Erscheinungen war. In einem anderen Falle wurde mit gekochtem Leinöl behandeltes aufgespultes Garn in einem Eisenbahnwagen verschickt, der Inhalt des Wagens stand nach einiger Zeit durch Selbstentzündung in Flammen. In einem dritten Falle wurden einige Hundert Tonnen trockenen Fischguanos vom Schiff in einem Magazin auf einen Haufen gelagert; nach kurzer Zeit fing dieser an sich zu erhitzen, weshalb er auseinandergeworfen wurde, wobei ein Theil der Masse sich plötzlich entzündete. Die Selbstentzündung von Kohlenladungen ist so gewöhnlich, dass sie kaum besonderer Erwähnung bedarf. Angenommen, dass 1 cbm Kohle 1210 k wiegt und dass je 3 cbm Kohle 1 cbm Luft in seinen Zwischenräumen hält, so haben wir 3630 k Kohle mit einer wahrscheinlichen Oberfläche von 163 qm in Berührung mit 254 g Sauerstoff, welche, zu Kohlensäure verbrennend, die Temperatur von 1 cbm Luft von 12° auf 2348° erhöhen würde.

Um zu bestimmen, ob der Schwefel, die eingeschlossenen Gase oder die festen Kohlenstoffverbindungen Ursache der Selbstentzündung der Steinkohle war, wurden einige Kohlenarten feinst gepulvert und, damit die eingeschlossenen Gase entweichen konnten, 24 Stunden in freier Luft gelassen. Hierauf wurden die Kohlen bei 100° gut getrocknet, ihr Schwefelsäuregehalt bestimmt und dann 1½ Stunden auf etwa 180° erwärmt. Die Kohlen zeigten im Durchschnitt eine Gewichtszunahme von etwa 2 Proc., die Zunahme an Schwefelsäure betrug aber kaum 0,1 Proc. Hieraus geht zur Genüge hervor, dass der Schwefel nicht die Ursache der Selbstentzündung ist, und dass die festen Kohlenstoffverbindungen der Kohle Sauerstoff unter Bildung fester Verbindungen aufnehmen.

Wenn ein Öl der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, so tritt die Oxydation mit grösster Leichtigkeit und Schnelligkeit ein. Unter den Pflanzenölen zeigt das Leinöl, unter den Thierölen der Seehundthran die grösste Neigung zur Selbstentzündung. Steinöle dagegen zeigen keine Selbstentzündung, sie vermögen sogar, in verhältnissmässig kleinen Mengen anderen Ölen zugemischt, diese vor Selbstentzündung zu schützen. Es ist nicht gelungen, die Öle nach ihrer Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, zuverlässig zu ordnen. R. T. Thomson hat aber gezeigt, dass

²⁾ Quant. Analyse II. Bd. 6. Aufl. S. 803 u. 806.

die Öle, welche die grössten Mengen Jod aufzunehmen im Stande sind, auch die grösste Neigung zur Oxydation besitzen.

Es ist häufig vorgekommen, dass in den Trockenöfen der Türkischrothfärbereien, wo die Waare, mit Öl getränkt, längere Zeit ziemlich hoher Temperatur ausgesetzt ist, Feuer ausbrach. Die Ursachen hierzu konnten nur sein: 1. Entwicklung brennbarer Dämpfe, welche mit der Luft ein explosives Gemisch gaben, und welche durch irgend eine Flamme oder einen Funken entzündet wurden. 2. Directe Berührung des Materials mit den Funken in Folge Undichtigkeit der Feuerzüge. 3. Erhitzung, entstanden durch Oxydation des Öles, welche sich bis zur Entzündung der sich entwickelnden Dämpfe steigert.

Die erste dieser Ursachen kann ausgeschlossen werden, da die geölte Waare nicht im Stande ist, eine solche Menge Gase zu entwickeln, wie sie zum Hervorbringen eines entzündlichen oder explosiven Gasgemisches nothwendig ist. Die zweite Ursache braucht hier nicht in Betracht gezogen zu werden, es bleibt somit nur die dritte Ursache. Gewöhnliches Baumwollgarn wurde mit Olivenöl getränkt und ausgepresst, so dass etwa nur 10 Proc. zurückblieb. Das geölte Garn wurde nun in einem Abel-Testapparat einige Stunden bei 90° gehalten, ohne dass irgend eine Entzündung stattfand.

Das gleiche Ergebniss lieferte ein Versuch mit den Fettsäuren des Olivenöls. Ein Versuch, die bei der Oxydation stattfindende Gewichtszunahme zu bestimmen, scheiterte an der Hygroskopicität der Baumwollfaser. Das Öl ergab für sich allein, als es auf dem Boden einer Platinschale dünn ausgebreitet, auf 90° 24 Stunden lang erhitzt wurde, eine Gewichtszunahme von nahezu 1 Proc. Das Gewicht nahm während 60 Stunden fortwährend zu; nach dieser Zeit blieb es ziemlich constant, wahrscheinlich in Folge Abgabe von Dämpfen, welche ziemlich gleichen Schritt mit der Oxydation hielt. Gleichartige Versuche mit aus dem Öl ausgeschiedenen Fettsäuren ergaben dagegen eine Gewichtsabnahme; in diesem Falle wird die Abnahme durch die Entweichung flüchtiger Verbindungen grösser sein als die Zunahme durch Oxydation. Die Fettsäuren des Baumwollsamensöls zeigen das gleiche Verhalten; Leinöl zeigte innerhalb 24 Stunden eine Zunahme von über 10 Proc.; Stearinsäure blieb nach 50 Stunden noch ziemlich constant.

Dieses Verhalten könnte zu der Schlussfolgerung Anlass geben, dass in Folge der Entwicklung flüchtiger Producte aus dem Öl

eine entzündliche Atmosphäre entstehen könne. Ein Beispiel wird zeigen, dass dies nicht möglich ist. Angenommen, dass in einem Ofen für Türkischroth, 18 m × 12 m × 9 m, 1 t Fettsäure des Olivenöls auf Baumwollgarn fein vertheilt 24 Stunden bei etwa 83° erhitzt wurde, so würde bei einem Gewichtsverlust des Öles von 1 Proc. der Gehalt der Luft an brennbaren Gasen etwa 0,4 Proc. betragen; eine solche Atmosphäre würde aber vollständig gefahrlos sein, da erst bei etwa 2,5 Proc. Gefahr der Entzündung eintritt. Die wirkliche Gefahr liegt somit nur in der Sauerstoffaufnahme des Öles; das eine Procent Sauerstoff, welches in 24 Stunden aufgenommen wurde, würde, zu Kohlensäure verwandelt, genügend Wärme entwickeln, um das ganze Luftvolumen des Ofens auf 135° zu erwärmen. Bleibt die Luft ruhig, so nimmt das ölgetränkte Material selber die Wärme zum grössten Theile auf. Bei der gesteigerten Temperatur findet naturgemäss eine gesteigerte Oxydation statt, welcher Process fortschreitet, bis der Entzündungspunkt erreicht ist. v. R.

Trockne und feuchte Luft. Rubner (Arch. Hyg. 1890 S. 137 und 243) bespricht die sich so oft völlig widersprechenden Angaben über die Bedeutung der Luftfeuchtigkeit, zeigt, dass das Sättigungsdeficit (vgl. d. Z. 1887 Bd. 1 S. 269) nicht maassgebend ist; es ist fraglich, ob die über Lufttrockenheit klagenden Personen (bei sog. Luftheizungen, vgl. d. Z. 1888, 313) wirklich als normal und gesund anzusehen sind.

Thierversuche zeigten, dass die Wasserausscheidung bei hoher wie niedriger Temperatur von dem relativen Feuchtigkeitsgrade der Luft beherrscht wird und dass die Wasserdampfausscheidung als eine rein physiologische Thätigkeit des Organismus anzusehen ist. Einen einheitlichen Normalgehalt der Luft an Feuchtigkeit gibt es nicht.

Auf die Menge und Art der Stoffzersetzung übt die Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss aus.

Hüttenwesen.

Natriumgewinnung. Nach L. Grabau (D.R.P. No. 56 230) sind die bisher versuchten Darstellungsweisen von Natrium durch Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes ohne Erfolg geblieben, denn es scheidet sich hierbei aus dem bei heller Rothglut schmelzenden Kochsalz kein oder nur äusserst wenig metallisches Natrium aus; dieses verbindet sich vielmehr beim Entstehen sofort mit dem überschüssigen Kochsalz zu dem

durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid, welches sich in der Schmelze vertheilt und sich theils an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, theils durch das am positiven Pol freiwerdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt.

Das einzige Mittel, diesem Verhalten des Natriummetalles wirksam zu begegnen, besteht in der Herabsetzung der Schmelztemperatur des Kochsalzbades, was dadurch erreicht werden soll, dass man zum Kochsalz einerseits Chlorkalium, andererseits Chlorkalcium oder Chlorstrontium oder Chlorbaryum oder ein Gemenge derselben zusetzt. Die Alkalichloride verwendet man mit gutem Erfolg im Verhältniss gleicher Molecüle; vom Erdalkalichlorid nimmt man zweckmässig 1 Mol. auf 3 Mol. der gemischten Alkalichloride. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt noch unter Dunkelrothglut. Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass das Chlorstrontium insofern den Vorzug vor den beiden anderen Erdalkalichloriden verdient, als Chlorbaryum ein etwas schwerer schmelzbares Gemisch ergibt, während das Chlorkalcium sich schwierig von Wasser befreien lässt.

Während nun aus reinem, schmelzflüssigem Kochsalz fast kein Natrium durch Elektrolyse infolge der durch die hohe Schmelztemperatur veranlassten secundären Subchloridbildung erhalten wird, ergibt die Elektrolyse des Dreisalzgemisches — vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über das zur Schmelzung nothwendige Maass erhöht wird — gegen 95 Proc. der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge.

Lässt man das Chlorkalium aus dem Bad fort, so wird die Mischung bedeutend schwerer schmelzbar und die Ausbeute fällt von 95 Proc. auf unter 50 Proc.

Trotz der verhältnissmässig geringen Kochsalzmenge im Dreisalzgemisch ist das ausgeschiedene Metall fast reines Natrium; es enthält keine Spur Erdalkalimetall und nur gegen 3 Proc. Kalium, welcher Gehalt den wichtigsten, namentlich technischen Gebrauchszwecken nicht zuwiderläuft. Gewünschtenfalls kann derselbe durch oxydierendes Umschmelzen entfernt werden. Man kann das Bad nach dem Maasse des ausgeschiedenen Metalles durch Zusatz von Kochsalz und einer dem durchschnittlichen Kaliumgehalt des freigesetzten Natriums entsprechenden geringen Menge Chlorkalium leicht von gleichbleibender Zusammensetzung erhalten.

Das Eisenerzgebiet von Dognacska und Moravicza im Banate nach v. Halavats (Österr. Zft. Bergh. 1891 S. 91).

Zur Verarbeitung kupferkieshaltiger Spatheisensteine werden nach W. Stahl (D.R.P. No. 56 024) durch chlorirende Röstung von Erzen mit etwa:

| | |
|---------------|--------------|
| 5 bis 9 Proc. | Kupferkies, |
| 1 - 2 - | Eisenkies, |
| 10 - 12 - | Manganspath, |
| 60 - 66 - | Eisenspath, |
| 7 - 10 - | Bitterspath, |
| 9 - 10 - | Rückstand |

selbst nach oxydirender Verröstung, neben Kupfer auch beträchtliche Manganmengen chlorirt und zudem bleibt auch noch Kupfersulfür unzersetzt, in Folge dessen nach der Auslaugung der löslichen Verbindungen die Rückstände Mangan in unzulänglichen und Kupfersulfür in nachtheilig wirkenden Mengen führen, so dass dieselben zur Darstellung von Spiegeleisen nicht verwendet werden können. Das gebildete Manganchlorür wird aber in die von den anzuwendenden Laugen weniger zersetzbaren, und rückständiges Kupfersulfür in lösliche Sauerstoffverbindungen übergeführt, wenn man dem Röstgut gegen Ende der Chlorirung, zur Zeit der schwachen Rothglut, etliche Procente Alkali- oder Erdalkalininitrat zusetzt und das Gemenge bis zum Ausbleiben der braunen, aus Stickoxydaten bestehenden Dämpfe durcharbeitet. Nach der Auslaugung der löslichen Verbindungen sollen die Extractionsrückstände ein für Spiegeleisenerzeugung geeignetes Material bilden, zumal dasselbe neben Eisen den erforderlichen Gehalt an Mangan und Kupfersulfür in nicht nachtheilig wirkenden Mengen führt.

Farbstoffe.

Die Färbeeigenschaften der Nitrosooxychinoline bespricht St. v. Kostanecki (Ber. deutsch. G. 1891 S. 150); L. Claisen (das. S. 128) gefärbte Abkömmlinge der Acetonoxaläther.

Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 55 621).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe, bestehend:

1. in der Darstellung von m-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar von: m-Chlortetramethyldiamidotriphenylmethan, m-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan, m-Chlordimethyldibenzylidiamidotriphenylmethan, m-Chlordiäthylidibenzylidiamidotriphenylmethan, dadurch, dass man die entsprechenden m-Diazotetralkyldiamidotriphenylmethanchloride mit Kupfer oder Kupferchlorür behandelt;

2. in der Darstellung der Sulfosäuren der unter 1. genannten m-Chlorleukobasen der Malachitgrünreihe dadurch, dass man auf die Basen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt;

3. in der Herstellung echter Säurefarbstoffe dadurch, dass man die unter 2. erhaltenen Leukosulfosäuren zu Farbstoffen oxydirt durch Behandlung mit Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd oder ähnlich wirkenden Agentien.

Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen derselben Farbwerke (D.R.P. No. 55 565).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Haupt-Patents (53 937; d. Z. 1890, 648) an Stelle des Anhydroformaldehydanilins die Anhydroformaldehydverbindung des p-Toluidins auf Anilin in Gegenwart salzsauren Anilins einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Diamidoditolylmethan, darin bestehend, dass man das Anhydroformaldehydanilin oder die Anhydroformaldehydverbindung des o-Toluidins, des p-Toluidins oder des rohen Xylidins auf o-Toluidin in Gegenwart salzsauren o-Toluidins, anstatt, wie im Haupt-Patent, auf Anilin und salzsaures Anilin einwirken lässt.

3. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenyltolylmethan, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Haupt-Patents an Stelle der Anhydroformaldehydverbindung des Anilins die Anhydroformaldehydverbindung des o-Toluidins auf Anilin in Gegenwart salzsauren Anilins einwirken lässt.

Quercitronfarbstoffe. Nach V. H. Soxhlet (Färberztg. 1890/91 S. 164) kommen die Quercitronextracte meist von Baltimore.

Flavin ist ein Lack, welcher erhalten wird, wenn die Quercitronrinde mit alkalisch gemachtem, kochendem Wasser ausgelaugt und diese Farbauszüge dann mit einem Säuregemisch neutralisirt werden; je nach der angewendeten Säuremischung fällt das Flavin verschieden gefärbt aus. Dieser, als schwach graugrün bis orange gelb gefärbtes Pulver in dem Handel vorkommende Farbstoff ist als eine Mischung von Quercitrin und Quercetrin zu betrachten; gute Flavinsorten besitzen eine 16 mal so starke Färbungskraft als die Quercitronrinde selbst, sie werden daher oft verfälscht; die billigeren Flavine sind alle mit Stärke, Dextrin, oft gar mit calcinirtem Glaubersalz abgeschwächt. Für sehr reine Druckfarben und für feine gelbe Töne wird das Flavin stets dem Quercitronextract vorzuziehen sein, weil hier das Tannin fehlt, welches zumeist im Quercitronextract ent-

halten ist und welches die Lebhaftigkeit der Farbtöne beeinträchtigt. In der Baumwollfärberei wird des Kostenpunktes wegen flüssiger Extract anzuwenden sein.

Die Eigenschaft des Farbstoffes der Quercitronrinde, des Quercitrins, in Verbindung mit Thonerdebeizen auf allen Faserstoffen schön gelbe Färbungen zu geben, welche durch Zusätze von Metallsalzen leicht abgetönt werden können, hat zur Darstellung einer Reihe von Farbstoffpräparaten geführt, welche in der Färberei und Druckerei vielfach Benutzung finden.

Zur Darstellung secundärer Diazofarbstoffe für Druck werden nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 55 649) die Diazoverbindungen von den Amido-p-oxybenzoësäuren in essigsaurer Lösung mit α -Naphthylamin gekuppelt, weiter diazotirt und dann auf Amine und Phenole einwirken gelassen (vgl. Z. 1890, 312).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction der Nitroverbindung entstehende Amido-p-oxybenzoësäure mit α -Naphthylamin kuppelt, diesen Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren bez. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin,
 α -Naphthylamin,
m-Sulfanilsäure,
 α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winther),
 β -Naphthylaminmonosulfosäure (Schaeffer),
 β -Naphthylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
 α -Naphthol,
 β -Naphthol,
 α -Naphtholmonosulfosäure (Piria),
 α -Naphtholmonosulfosäure (Cleve),
 β -Naphtholmonosulfosäure (Bayer),
 β -Naphtholmonosulfosäure (Schaeffer),
 β -Naphtholmonosulfosäure (F-Säure),
 α -Naphtholdisulfosäure (Patent No. 45 776),
 α -Naphtholdisulfosäure (Schöllkopf),
 β -Naphtholdisulfosäure (F-Säure),
 β -Naphtholdisulfosäure R,
 β -Naphtholdisulfosäure G,
 α -Naphtholcarbonsäure,
 α -Naphtholsulfocarbonsäure,
 $\alpha_1 = \alpha_1$ -Dioxynaphtalin,
 $\beta_1 = \beta_1$ -Dioxynaphtalinsulfosäure.

Faserstoffe, Färberei.

Zum Noppenfärben empfiehlt O. Walther (Färberztg. 1890/91 S. 164) die Mi-