

sich von Neuem an der Reaction betheiligen und zwar, da sie sich bereits in Lösung, also in den Holzbestandtheilen gegenüber sehr vortheilhaftem Zustande befindet, zuerst, so dass die Bisulfitlauge bereits verdünnt wäre, bevor sie recht auf das Holz einwirkte. Darin könnte man dann wohl eine Erklärung für eine übermässig lange Kochdauer finden.

Wir führten den Versuch so aus, dass wir den durch Fällung der Laugen mit 3 Proc. Kalk gewonnenen und abgepressten Niederschlag mit Wasser anrührten und so lange Schwefeldioxyd einleiteten, bis die Lösung stark danach roch. In Einschröhrchen wurde dann einige Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. In allen Fällen konnten wir eine beträchtliche Neubildung von Schwefelsäure constatiren, deren Menge je nach der Sättigung mit  $\text{SO}_2$  und der Dauer des Erhitzens erheblich variirte. Als Minimum fanden wir auf 100 g trockenen Niederschlag eine Zunahme an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 2,6 g, als Maximum eine solche von 5,9 g.

Die hieraus sich von selbst aufdrängenden Schlüsse bedürfen keiner Erörterung.

### Versuche über die Selbsterwärmung von fetten Ölen, die in faserigen oder porösen Stoffen vertheilt sind.

Von

Dr. Richard Kissling.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche sind veranlasst worden durch zwei mir zur Begutachtung überwiesene Brandfälle, welche sich in dem Magazinegebäude einer grösseren Fabrik ereignet hatten. Die Ursache des ersten, erhebliche Ausdehnung gewinnenden Brandes hat sich nicht mit Sicherheit ermitteln lassen, doch musste als solche die Selbstentzündung von Faserstoffen (Putzlappen u. dgl.), die mit fetten Ölen imprägnirt waren, mit hoher Wahrscheinlichkeit bezeichnet werden.

Im zweiten Falle war man so glücklich, das Feuer im Entstehungszustande zu entdecken, und hier konnte mit fast völliger Gewissheit der Schluss gezogen werden, dass mit Leinöl getränkte Sägespähne sich freiwillig entzündet hatten. Der Hergang war kurz folgender: Als der Nachtwächter auf seiner Runde kurz nach Mitternacht in den betr. Raum des Magazinegebäudes trat, bemerkte er sofort einen brenzlichen Geruch und fand bei näherem Nachsehen einen eiser-

nen Eimer, welchem leichter Rauch entstieg. Als der Eimer dann in's Freie getragen wurde, zeigte sich in Folge des vermehrten Sauerstoffzutritts alsbald Flammenbildung, doch gelang es, das Feuer schnell zu löschen, so dass eine allzu grosse Veränderung des Eimerinhaltes vermieden wurde. Die Untersuchung des letzteren ergab nun ausser belanglosen Abfällen verschiedener Art das Vorhandensein beträchtlicher Mengen verkohlter, mit verharztem Leinöl getränkter Sägespähne. Ausser den Sägespähnen war nur ein Putzlappen etwas angebrannt. Der sonstige unter den Sägespähnen befindliche Inhalt des Eimers war völlig unversehrt geblieben. Es konnte demnach mit Sicherheit gefolgert werden, dass die ölhaltigen Sägespähne zuerst in Brand gerathen waren, und es konnte ferner der Schluss gezogen werden, dass diese Entzündung eine freiwillige gewesen sei, da in dem mit elektrischer Beleuchtung versehenen Magazinegebäude niemals feuerübertragende Gegenstände (Streichhölzer u. dgl.) benutzt wurden. Das mit dem Magazinverwalter und seinen Gehülfen angestellte Verhör führte zu dem Ergebniss, dass am Tage vor der fraglichen Nacht Leinölfirnis (gekochtes Leinöl), der aus einem Fasse auf den Fussboden geleckt war, mit Sägespähnen aufgenommen war. Entgegen der bestehenden, dem Magazinverwalter wiederholt strengstens eingeschärften Vorschrift waren diese mit Leinöl getränkten Sägespähne in den für Abfälle ungefährlicher Art bestimmten Eimer geschüttet, und ferner hatte man — abermals im Widerspruch mit der Vorschrift — den gefüllten Eimer während der Nacht im Magazinegebäude stehen lassen.

Exact durchgeführte Versuche über die Temperaturerhöhungen, welche die mit gewissen fetten Ölen durchtränkten Faserstoffe bei längerer Lagerung erfahren, sind anscheinend bis jetzt kaum angestellt worden. Man hat sich wohl mehr darauf beschränkt, überhaupt den Nachweis zu erbringen, dass unter solchen Bedingungen Temperaturerhöhungen eintreten und dass unter besonders günstigen Umständen die Selbsterhitzung bis zur Feuererscheinung steigen kann.

In der von Dr. L. Häpke verfassten Monographie über „die Selbstentzündung von Schiffsladungen, Baumwolle und andern Faserstoffen, Steinkohlen, Heuhaufen, Tabak u. dgl.“ findet sich eine anscheinend ziemlich vollständige Zusammenstellung der die Selbstentzündung von fetthaltigen Faserstoffen behandelnden Veröffentlichungen. Es werden dort zahlreiche Brandfälle beschrieben, welche auf die Selbstentzündung von Stroh und Moos,

Putzlappen, Hadern, Baumwolle, Wolle, Seide, Werg, Flachs, Hanf und Jute, die mit fetten Ölen oder anderen, Sauerstoff absorbirenden und in Folge dessen zur Selbsterwärmung neigenden Stoffen imprägnirt sind, zurückgeführt werden müssen. „Blumenstengel aus grün gefärbtem, baumwollenem Zeuge, welches 8 Proc. Firniss enthielt und mit Wollstaub bestreut war, entzündeten sich von selbst wie geölte Putzlappen, brannten in Berührung mit Feuer wie Kerzen und liessen sich nur schwer ablöschen.“ Der Ätherauszug des Firnisses verhielt sich ganz wie Öl, das nicht genügend mit Sauerstoff gesättigt ist (a. a. O. S. 73). Mit Leinöl getränkter Stramin, der an der Sonne getrocknet und in die Niederlage gebracht wurde, entzündete sich von selbst. Der mit einer kleinen Probe angestellte Controlversuch bestätigte die Selbstentzündlichkeit (Dingl. 165, 320).

Im Nachstehenden sind die von mir angestellten Versuche über die Erwärmung, welche durch die Autoxydation von in Faserstoffen vertheiltem Leinölfirnis (gekochtes Leinöl) hervorgerufen wird, in Kürze geschildert. Zunächst sei noch ein Oxydationsversuch mitgetheilt, bei welchem nicht nur die scheinbare Gewichtszunahme des Leinöls — es wurde hierzu „rohes Leinöl“ verwandt — bestimmt wurde, wie dies bei den früheren Versuchen (vergl. d. Z. 1891 Heft 13) geschehen war, bei dem vielmehr auch die Gewichtsmengen der mit dem oxydirenden Luftstrom fortgeführten Oxydationsproducte ermittelt wurden. Zu diesem Zweck wurden 100 g rohes Leinöl während eines Zeitraumes von 6 Tagen bei etwa 100° mit einem von Wasser und Kohlensäure befreiten langsamen Luftstrom behandelt. Die mit den flüchtigen Oxydationsproducten beladene Luft hatte geeignete Absorptionsapparate zu durchstreichen, deren erster concentrirte Schwefelsäure, deren zweiter titrirte Natronlauge enthielt. Die Gewichtszunahme des Leinöls betrug pro Tag durchschnittlich 0,41 g (0,412 Proc.), diejenige der Schwefelsäure, welche sich natürlich bräunte, 0,39 g, während der Titer der Natronlauge eine 0,07 g Kohlensäure (CO<sub>2</sub>) entsprechende Veränderung erfuhr. Das Leinöl nahm demnach täglich 0,87 Proc. seines Gewichts an Sauerstoff auf, also in den 6 Versuchstagen über 5 Proc. Bei einer entsprechend abgeänderten Versuchsanordnung liessen sich neben Kohlensäure auch die niederen Glieder der Säuren der Methanreihe nachweisen.

Ich wende mich nun zu den von mir angestellten Versuchen über die Wärmerhöhung, welche bei der Autoxydation des Leinölfirnis eintreten kann. Es war

vor allem darauf Bedacht zu nehmen, dass die Berührungsfläche zwischen Leinöl und Luft eine möglichst grosse sei; dieses Ziel ist am einfachsten durch Vertheilung des Öles in Faserstoffen oder porösen Stoffen zu erreichen. Die fernere Frage, ob der Zutritt der äusseren Luft von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen dieser Untersuchungen sei, wurde durch einige Vorversuche im verneinenden Sinne beantwortet. Es stellte sich vielmehr heraus, dass bei geeigneter Anordnung der Versuche in den faserigen oder porösen Stoffen Luft genug vorhanden ist, um eine sehr lebhaft Autoxydation des Leinöls und damit eine erhebliche Temperatursteigerung herbeizuführen. Demnach begegnet der Schutz des Versuchsobjectes gegen äussere Abkühlung keinerlei Schwierigkeit, ja die Versuche gelingen *ceteris paribus* um so besser, je vollständiger die Isolirung ist.

Die eben erwähnten Vorversuche, durch welche die Bedeutung des Zutritts der Aussenluft klargestellt werden sollte, kamen in folgender Weise zur Ausführung. Einerseits wurde 1 k Putzbaumwolle, die mit 500 g gekochten Leinöles durchtränkt war, in einem feinmaschigen Netze derart aufgehängt, dass eine Abkühlung durch äussere Luftströmungen möglichst ausgeschlossen war. Andererseits wurden 150 g Putzwolle, welche mit 150 g Leinölfirnis (gekochten Leinöls) imprägnirt war, in ein Glasgefäss eingepresst unter Einführung einer Glasröhre zur Aufnahme des bis zur Mitte des Gefässes einzusenken Thermometers. Das also beschickte Glasgefäss wurde durch Einhängen in ein zweites, etwas grösseres Glasgefäss und durch Bedecken mit einem Holzdeckel gegen Abkühlung wirksam geschützt. Während nun beim ersten Versuch das Thermometer, welches bis in die Mitte der im Netz befindlichen Putzbaumwolle eingeführt war, vom Anfang bis zum Ende des erst nach 16 Tagen abgebrochenen Versuches dem Gange der Aussentemperatur folgte und nur höchstens  $\pm 2^\circ$  von derselben abwich, betrug die Wärmesteigerung bei dem 2. Versuche schon nach 24 Stunden 11°; von da an fand ein sehr allmähliches Sinken der Temperatur statt.

Die Versuche, dadurch eine lehaftere Oxydation des Leinöls und demnach eine Steigerung der Wärmeerzeugung herbeizuführen, dass ein sehr langsamer Luftstrom durch die mit Leinölfirnis imprägnirte Baumwolle geschickt wurde, lieferten einander widersprechende Ergebnisse. In den meisten Fällen war die Temperatursteigerung geringer oder doch nicht grösser als bei den Versuchen, bei welchen nur die innerhalb der

Faserstoffe befindliche Luft in Wirksamkeit treten konnte. In einem Falle (vergl. in der nachstehenden Zusammenstellung unter 2. b) wurde allerdings eine bedeutendere Temperatursteigerung beobachtet, doch wird man dieselbe nicht ohne weiteres als Folge der Luftzuführung betrachten dürfen. Wurde reiner Sauerstoff in das Versuchsgefäß ge-

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15. Stunde nach dem Beginn des Versuches
23,5	23,5	23,8	24,5	25,0	25,5	26,0	26,5	28,0	30,0	33,0	45,5	94,0	125,0	170,0.

leitet, so war die durch die Sauerstoffaufnahme des Leinöls hervorgerufene Wärmeerzeugung allerdings energischer, doch lag das Maximum der Temperatursteigerung nicht höher als bei der gewöhnlichen Versuchsanstellung ohne Sauerstoffzufuhr. Aus dem folgenden Zahlenbilde ist dieses ohne Weiteres ersichtlich.

suchsmaterial, 50 g Baumwolle, die mit 100 g Leinöl getränkt war, befand sich in dem oben beschriebenen Apparate, einem in ein zweites Glasgefäß eingesetzten Glasbehälter. Den Gang der Temperatur, wie er von dem inmitten des Versuchsmaterials befindlichen Thermometer angezeigt wurde, veranschaulichen folgende Zahlenangaben:

In der zehnten Stunde bekam das Versuchsgefäß einen Sprung, am Schlusse der 15. Stunde zeigte sich an der Baumwolle nahe der gesprungenen Stelle eine Funkenbildung und es fand ein Fortglimmen statt, welches nach etwa viertelstündiger Dauer von selbst aufhörte.

Auch die Frage, ob die in den Faser-

Art der Versuchsanstellung	Die Wärmesteigerung über die Temperatur der Umgebung betrug in der												
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13. Stunde
1. Ohne Zufuhr von Luft oder Sauerstoff. . . . .	—	—	—	1,0	10,4	12,1	13,7	14,6	13,0	11,5	11,7	11,3	11,7
2. Hindurchleiten eines lang- (a)	—	+ 0,9	5,0	7,6	9,6	8,6	9,4	8,9	7,8	9,7	12,2	12,4	10,6
samen Luftstromes (b)	—	— 0,8	+ 2,2	5,3	7,2	9,1	6,3	6,3	15,2	20,2	23,5	22,4	13,7
3. Hindurchleiten eines lang- samen Sauerstoffstromes .	—	+ 0,5	7,6	9,9	12,0	11,0	12,0	12,1	11,4	—	—	—	—

Auch über den Einfluss des Lichtes auf die Autoxydation des Leinöls habe ich einige neue Versuche angestellt. In der oben erwähnten früheren Arbeit (d. Z. 1891 Heft 13) hatte ich nachgewiesen, dass die Oxydation auch bei Lichtabschluss von statuen geht, dass sie jedoch bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes wesentlich energischer verläuft. Dementsprechend fand auch bei der spontanen Oxydation des in Faserstoffen vertheilten Leinöles bei völligem Ausschluss des Lichtes eine nicht unbeträchtliche Temperaturerhöhung statt — das Maximum von 12° (über der Temperatur der Umgebung) wurde in 12 Stunden erreicht —, während bei directer Sonnenbestrahlung schon nach 4 Stunden eine Wärme von 130° vorhanden war. Bei einem der zahlreichen, unter diesen Bedingungen angestellten Versuche trat sogar Selbstentzündung ein. Eine solche wurde auch in einem anderen Falle beobachtet, in dem der mit Leinölfirnis getränkte Faserstoff einige Zeit einer Temperatur von 110° ausgesetzt wurde.

Ich habe ferner einen besonderes Interesse bietenden Versuch zu erwähnen, den einzigen nämlich von mindestens fünfzig, bei welchem sich ohne äussere Wärmezufuhr und ohne Einwirkung des directen Sonnenlichtes die Autoxydation des Leinöls bis zur Selbstentzündung steigerte. Das Ver-

stoffen enthaltenen Mikroorganismen an dieser Selbsterwärmung des mit Leinölfirnis getränkten Materials betheiligt seien, habe ich auf experimentellem Wege zu beantworten versucht. Dass die freiwillige Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle als ein rein chemischer Vorgang aufzufassen und nicht an die Lebensthätigkeit von organisierten Fermenten gebunden sei, habe ich schon früher durch die Anstellung geeigneter Versuche nachgewiesen. Aber es wäre ja möglich, dass die in den Faserstoffen massenhaft vorhandenen Mikroorganismen sich an dem Oxydationsprocesse betheiligten, dass also die energische Wärmeentwicklung nicht ausschliesslich dem Vorgange der Autoxydation zuzuschreiben sei. Freilich, wahrscheinlich ist eine solche Mitwirkung der kleinsten Lebewesen durchaus nicht, denn dieselben werden durch die Imprägnirung der Faserstoffe mit den Ölen wesentlich geänderten Lebensbedingungen ausgesetzt, denen sie sich doch erst anpassen müssten. Meine Versuche haben denn auch unzweideutig dargethan, dass es sich auch hier immer nur um den einfachen, rein chemischen Vorgang der Autoxydation handelt. Derselbe verläuft eben — wie ich ebenfalls in der angeführten Arbeit nachgewiesen habe — um so energischer, je grösser die Berührungsfläche zwischen Öl und Luft ist,

und diese ist bei der Vertheilung des Öles in Faserstoffen ja eine ausserordentlich grosse.

Bei den diesbezüglichen Versuchen kamen zunächst Twist (Putzbaumwolle) und ferner Sägespähne zur Anwendung, welche erst längere Zeit auf 125° erhitzt, dann mit Chloroformdämpfen behandelt und hierauf mit Leinölfirniss imprägnirt wurden. In allen Fällen trat starke Selbsterwärmung ein. Die Versuche verliefen völlig analog denjenigen, bei welchen unsterilisirte Materialien benutzt worden waren. Von besonderer Beweiskraft sind aber jedenfalls die mit geglühter Kieselguhr angestellten Versuche, deren Daten aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung zu ersehen sind. Angewandt wurden je 120 g Kieselguhr, welche kurz vor der Mischung mit 120 g Leinölfirniss auf 300 bis 400° erhitzt worden war. Die nach dem Einfüllen der Mischung in den schon mehrfach erwähnten Apparat beobachtete Temperaturerhöhung betrug nach der

	Versuch		
	I.	II.	III.
1. Stunde	+ 2	-- 0.6	+ 0.7
2. -	+ 1	+ 0.4	-- 0.3
3. -	± 0	2.1	+ 0.6
4. -	—	4.7	0.7
5. -	—	12.0	1.5
6. -	—	21.0	3.0
7. -	—	39.0	3.9
8. -	—	41.5	5.7
9. -	—	38.8	11.2
10. -	—	35.1	18.0
11. -	—	30.5	32.0
12. -	—	26.0	50.0
13. -	—	24.0	52.6
14. -	—	22.5	45.3
15. -	—	21.0	35.2
16. -	—	21.0	28.1
17. -	—	20.5	26.0
18. -	—	20.0	—
19. -	—	18.5	—
20. -	+ 22	17.5	—
21. -	20.5	18.2	—
22. -	16	18.4	—
23. -	—	18.0	—
24. -	—	16.5	—
25. -	—	15.7	—
26. -	—	14.0	—

Ich habe nun die Ergebnisse einiger grösserer Versuchsreihen mitzuthellen, bei denen das die Faserstoffe enthaltende Gefäss in einen grösseren Blechbehälter eingesetzt wurde. Diesem Blechbehälter wurde unausgesetzt so viel Wärme zugeführt, dass sich die Temperatur seines gegen die Einwirkung der Aussenwärme wirksam geschützten Luft- raumes auf etwa 25° erhielt, wenn das Versuchsgefäss nicht beschickt war. Der Inhalt des letzteren bestand bei denjenigen Versuchen, deren Ergebnisse in den nachstehenden Tabellen I. und II. verzeichnet sind,

stets aus 50 g des gereinigten, sonst aber un- bearbeiteten Faserstoffes — und zwar 1. Thier- wolle, 2. Baumwolle, 3. Jute, 4. Hanf, 5. Seide —, der mit 50 g Leinölfirniss durch- tränk war. Mit jedem Faserstoffe wurden drei Parallelversuche angestellt, deren Dauer 24 Stunden betrug. Die Zahlen bedeuten hier wie überall Grade des hunderttheiligen Thermometers, sie geben an, um wieviel das Thermometer, dessen Quecksilbergefass sich in der Mitte des Faserstoffes befand, niedri- ger (—) oder höher (+) stand als das im äusseren Behälter befindliche Thermometer.

Wie aus Tabelle I. ersichtlich, sind die beobachteten Temperatursteigerungen bei sämtlichen Faserstoffen ziemlich erhebliche. Addirt man die Temperaturgrade mit posi- tivem Vorzeichen, so gelangt man zu folgen- dem Zahlenbilde:

	Thierwolle	Baumwolle	Jute	Hanf	Seide
a)	154.3	139.2	97.2	136.6	206.5
b)	170.5	145.8	151.3	108.9	197.5
c)	161.1	165.6	142.8	123.7	172.5
Summa	485.9	450.6	391.3	369.2	576.5

Hiernach hat sich also in der Seide die grösste, im Hanf die kleinste Wärmemenge entwickelt. Was die kleineren Unterschiede betrifft, wie sie zwischen den in Thierwolle und Baumwolle einerseits, in Jute und Hanf andererseits erzeugten Wärmemengen be- stehen, so möchte ich denselben keine grosse Bedeutung beilegen, weil es mir nicht ge- lungen ist, die dem Luftbade von aussen zugeführte Wärmemenge dauernd constant zu halten. Übrigens besitzt diese Frage ja auch weder ein besonderes wissenschaft- liches, noch ein direct praktisches Interesse.

Die Zahlen der Tabelle II. lassen er- kennen, dass die durch die Intensität der Autoxydation bedingte Wärmeerzeugung beim Rüböl, Baumwollsaatöl und auch beim („rohen“, „ungekochten“) Leinöl sehr viel geringer ist als beim Leinölfirniss, dass also die Gefahr einer durch diesen Vorgang hervorgerufenen Selbstentzündung beim Rüböl und Baumwollsaatöl sehr gering, beim rohen Leinöl ziemlich fernliegend, bei Leinölfirniss dagegen sehr naheliegend ist. In Überein- stimmung hiermit stehen die Ergebnisse der früher von mir angestellten Versuche über die Gewichtsveränderungen, welche die fetten Öle beim Stehen an der Luft erleiden. Es betrugen nämlich die procentischen Gewichts- zunahmen innerhalb 10 Tagen beim

Rüböl	Baumwollsaatöl	Leinöl (roh)	Leinölfirniss
0,050	0,545	1,130	3,400

(Vergl. d. Z. 1891 Heft 13.)

Tabelle I.

Stunden- ziffern	1. Thierwolle			2. Baumwolle			3. Jute			4. Hanf			5. Seide		
	Je 50 g des Faserstoffes mit 50 g Leinölfirnis (gekochten Leinöls) imprägnirt														
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1.	-3,8	-2,8	-4,3	-3,6	-5,0	-3,8	-7,0	-5,5	-5,5	-3,0	-5,2	-6,0	-2,8	-9,0	-4,5
2.	-1,8	-3,0	-2,1	-0,3	-1,7	-0,5	-3,3	-1,0	-0,8	-1,0	-0,6	± 0,0	-0,8	-1,8	-1,8
3.	-1,1	-0,4	-1,8	-0,6	-1,0	-0,2	-1,1	+ 0,3	+ 1,1	-0,3	+ 0,7	-1,6	-0,9	-0,6	-0,5
4.	-0,2	+ 0,8	-0,8	+ 1,0	-0,5	+ 1,0	+ 0,8	5,0	5,3	+ 2,5	1,2	+ 0,1	+ 0,9	+ 0,6	-1,3
5.	-0,4	1,6	+ 4,3	5,3	+ 5,0	10,4	2,8	6,0	4,8	7,5	3,8	4,8	4,9	4,5	+ 0,6
6.	-2,3	4,3	6,2	5,9	6,0	12,1	3,2	7,2	6,8	8,2	5,3	6,5	9,0	9,0	4,9
7.	-0,2	4,6	7,2	7,0	8,0	14,3	4,2	8,5	6,7	9,0	6,0	7,1	9,3	9,0	7,5
8.	+ 3,1	9,6	7,2	8,0	8,5	14,6	4,8	8,6	6,4	9,1	5,8	7,1	10,0	9,3	8,1
9.	6,9	11,3	8,5	8,2	8,9	13,0	5,0	8,1	6,5	9,1	6,2	6,9	10,3	9,9	8,9
10.	9,2	11,6	7,6	8,0	8,0	11,5	4,7	6,9	6,1	9,3	5,6	5,5	10,8	9,7	10,0
11.	10,9	12,6	7,7	7,7	8,2	11,7	4,4	6,8	6,6	8,8	6,1	6,1	11,8	9,7	10,3
12.	11,6	12,2	8,5	7,8	8,1	11,3	4,4	6,4	7,6	8,1	5,5	6,8	12,0	11,7	11,0
13.	8,5	10,9	9,2	8,3	9,4	11,7	4,9	7,0	8,7	8,8	6,2	7,3	11,8	12,2	11,1
14.	10,1	10,1	9,2	9,0	8,9	10,9	5,8	7,8	7,6	7,9	6,9	6,7	11,7	12,2	11,4
15.	9,7	7,3	9,1	8,0	8,5	8,3	6,1	8,3	7,3	6,7	6,9	6,5	12,2	12,1	11,3
16.	9,2	6,9	9,0	7,2	8,5	6,9	5,6	8,5	7,3	6,2	5,7	5,9	11,6	11,7	10,7
17.	10,0	6,7	9,0	6,5	8,2	5,4	4,8	8,1	7,2	5,8	5,5	5,5	11,2	11,3	10,3
18.	10,3	10,0	9,0	6,5	7,6	4,2	5,2	7,9	7,1	5,6	4,9	5,6	10,7	11,0	10,0
19.	10,0	10,2	8,8	6,2	7,0	3,7	6,0	7,5	6,9	5,0	4,9	5,6	9,6	10,5	9,3
20.	9,5	9,0	7,8	5,4	5,4	3,0	6,0	6,1	9,5	4,8	4,8	5,6	9,3	9,1	9,1
21.	9,3	9,0	7,2	6,0	6,1	1,7	5,2	6,7	6,0	4,7	5,1	5,1	9,4	7,8	6,5
22.	9,0	7,4	7,9	5,7	5,3	2,9	5,2	6,0	5,5	3,5	4,3	6,1	9,3	7,2	7,3
23.	8,7	7,1	8,5	6,0	4,6	3,9	3,6	7,5	6,3	3,0	3,5	6,8	10,4	9,3	7,7
24.	8,3	7,5	9,2	5,5	5,6	3,1	4,5	6,5	5,5	3,0	4,0	6,1	10,3	9,7	6,5

Tabelle II.

Stunden- ziffern	Rüböl	Baumwoll- saatöl	ungekochtes Leinöl
	Je 50 g Baumwolle mit 50 g Öl imprägnirt		
1.	-5,8	-5,0	-1,1
2.	± 0	-1,0	-0,5
3.	-2,3	-1,5	+ 0,5
4.	-0,7	-0,4	-1,2
5.	± 0	-0,2	-0,3
6.	-0,6	+ 0,2	± 0
7.	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,8
8.	-0,7	+ 0,9	1,7
9.	+ 0,8	+ 0,9	1,7
10.	+ 0,1	-1,2	0,5
11.	-1,1	-0,6	0,2
12.	-2,1	-0,7	± 0
13.	-0,9	± 0	+ 0,3
14.	± 0	+ 0,5	+ 0,8

Tabelle III.

Stunden- ziffern	20 g Baum- wolle mit 30 g Leinöl- firnis imprägnirt	40 g Baum- wolle mit 40 g Leinöl- firnis imprägnirt	40 g Baum- wolle mit 60 g Leinöl- firnis imprägnirt	40 g Baum- wolle mit 80 g Leinöl- firnis imprägnirt
1.	-4,0	-2,0	-2,0	-1,7
2.	-1,5	+ 0,9	-0,5	-1,3
3.	-0,9	6,0	+ 2,9	+ 0,5
4.	+ 1,2	7,6	4,6	0,2
5.	3,9	9,6	6,1	1,8
6.	5,1	8,6	6,1	3,2
7.	7,1	9,4	6,0	5,1
8.	5,3	8,9	5,1	5,2
9.	6,1	8,2	5,1	5,2
10.	5,3	9,7	5,3	5,3
11.	4,2	12,2	5,0	5,7
12.	4,5	12,4	5,8	5,5
13.	4,4	10,6	6,1	6,3
14.	4,9	9,2	6,6	6,5
15.	4,2	7,3	6,1	6,4
16.	3,9	5,6	6,8	6,1
17.	3,4	4,5	6,1	6,3
18.	3,1	4,2	6,0	6,1
19.	3,1	3,8	5,9	6,0
20.	3,0	3,2	4,9	6,0
21.	3,1	2,9	5,9	4,9
22.	3,2	1,2	3,5	6,5
23.	3,1	0,4	6,0	5,8
24.	3,0	0,5	4,8	4,2

Tabelle III endlich enthält die Ergebnisse einiger Versuche, durch welche die Frage beantwortet werden sollte, ob Verschiedenheiten in der Dichtigkeit der Lagerung des Faserstoffes oder in dem Grade der Tränkung mit dem fetten Öle von wesentlichem Einfluss auf die Selbsterwärmung seien. Addirt man, wie oben, die Temperaturgrade mit positivem Vorzeichen, so ergibt sich folgendes Zahlenbild:

Baumwolle:	20 g	40 g	50 g	40 g	40 g
Leinölfirnis:	30 g	40 g	50 g	60 g	80 g
Summe der					
Wärmegrade:	87,1	146,9	150,2 <sup>1)</sup>	120,7	108,3

<sup>1)</sup> Aus den Zahlen der Tabelle I. (Versuch 2, a, b u. c) berechnete Durchschnittsziffer.

Unter den obwaltenden Bedingungen fand demnach bei Anwendung von 50 g des mit der gleichen Menge Leinölfirnis getränkten Faserstoffes (Baumwolle) die grösste Wärmeentwicklung statt, doch scheint die letztere durch geringere diesbezügliche Abweichungen nicht wesentlich beeinflusst zu werden.

Die sämtlichen Ergebnisse der im Vorstehenden beschriebenen Versuche seien nun nochmals in knapper Form zusammengestellt:

1. Beim Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes durch „rohes“ („ungekochtes“), auf 100° erhitztes Leinöl nahm letzteres pro Tag 0,87 Proc. seines Gewichts an Sauerstoff auf. Die wirkliche Gewichtszunahme betrug 0,41 Proc., der Gewichtsverlust 0,46 Proc. Die mit dem Luftstrom fortgeführten flüchtigen Stoffe enthielten 15 Proc. Kohlensäure; der Rest (85 Proc.) bestand aus flüchtigen Säuren der Methanreihe und anderen organischen Substanzen.

2. Bei hinreichend grosser Berührungsfläche zwischen den zur freiwilligen Sauerstoffaufnahme geneigten fetten Ölen und Luft und entsprechendem Schutz gegen Abkühlung nach aussen hin wird durch den Oxydationsvorgang eine erhebliche Wärmemenge erzeugt. Schafft man eine solche grosse Berührungsfläche durch Tränkung von Faserstoffen mit dem betreffenden Öle, so kann unter günstigen Bedingungen die Wärmeentwicklung bis zur Selbstentzündung der Faserstoffe steigen.

3. Die Grösse der durch diese freiwillige Oxydation erzeugten Wärmemenge ist abhängig; a) von der chemischen Beschaffenheit des betr. Oles, d. h. also von dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff; b) von der Grösse der Berührungsfläche zwischen Öl und Luft, also auch von der mechanischen Beschaffenheit des betr. Faserstoffes oder des porösen, bez. in feiner Vertheilung befindlichen Körpers, sowie von dem Mengenverhältniss, in dem das Öl und der letzteres aufnehmende Körper zu einander stehen; c) von dem Schutze gegen äussere Abkühlung, bez. von der zugeführten Wärmemenge; d) von der Einwirkung des Lichtes.

4. Zu 3 a) bis d) ist Folgendes zu bemerken: a) Die 4 in dieser Richtung untersuchten Öle verhielten sich sehr verschieden; beim Rübol liess sich unter den obwaltenden Bedingungen eine Wärmeentwicklung nicht nachweisen, beim Baumwollsaatöl war sie sehr gering, beim „rohen“ Leinöl etwas stärker, beim Leinölfirnis sehr bedeutend. b) Die 5 untersuchten Faserstoffe verhielten sich ebenfalls verschieden; die grösste Wärmeentwicklung wurde bei Anwendung von Seidenfaser beobachtet, dann folgten Thierwolle, Baumwolle, Jute, endlich Hanf. c) Der Schutz gegen Abkühlung und die von aussen zugeführte Wärmemenge ist insofern von wesentlicher Bedeutung, als die Fähigkeit der Öle, sich an der Luft unter Wärmeentwicklung zu oxydiren, bei höherer Temperatur eine wesentlich grössere ist als bei niedriger. d) Im gleichen Sinne wie die Temperatur wirkt das Licht ein.

5. Die Thätigkeit von Mikroorganismen ist für die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge bedeutungslos; dieselben sind vielmehr als rein chemische Processe aufzufassen.

## Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege.

Von

G. Bodländer.

Die analytischen Operationen, welche auf der Gewichtsbestimmung von Gasen beruhen, die bei bestimmten Reactionen entwickelt werden, lassen sich, wie ich in meinen Arbeiten über das Gasbaroskop<sup>1)</sup> gezeigt habe, durch eine Umkehrung der bisher üblichen Methoden der Gasmessung wesentlich vereinfachen. Wenn man nämlich statt das Volumen bei nahezu constantem (atmosphärischem) Druck zu messen, den Druck des Gases bei constantem Volumen feststellt, so erfährt man die Menge des Gases genau durch 1 bis 2 Ablesungen und unter wesentlicher Erleichterung oder völliger Ersparung der Rechnung. Das nämliche, dem Gasbaroskop zu Grunde liegende Princip wird für gewisse gasometrische Untersuchungen in ganz anderer Ausführung bei einem noch einfacheren Apparat, dem hier zu beschreibenden Gasgravimeter, angewandt.

Das Gasgravimeter (Fig. 16) besteht aus der etwa 500 cc fassenden Flasche *A*, mit welcher durch Rohr *R* und Hahn *H* das U-Rohr *U V* verbunden ist. An den Glasstopfen *S*, der dicht in den Hals der Flasche eingeschliffen ist, ist ein 20 bis 50 cc fassender, mit Graduierung versehener Becher *B* angeschmolzen. Von dem U-Rohr ist der eine Schenkel *U* oben geschlossen und hat einen Durchmesser von 20 mm und eine etwa ebenso grosse Höhe; der andere Schenkel *V* hat einen Durchmesser von 2 mm und in seine Öffnung *O* ist ein etwa 50 cm langes, oben und unten offenes Rohr *V'* von 2 mm Durchmesser eingeschliffen. *V* trägt 1 bis 2 cm von der Biegungsstelle entfernt eine Marke. *V'* ist an einer empirischen oder berechneten Scala *M* so befestigt, dass der Nullpunkt der Scala, wenn *V'* auf *V* aufgesetzt ist, mit der Marke auf *V* zusammenfällt. Der Apparat wird, nachdem er beschickt ist, durch den mit Bleifuss versehenen Halter *C* so zusammengehalten, dass, wenn Druck in *A* herrscht, der Stopfen nicht herausgeschleudert werden kann.

Zur Benutzung des Apparates füllt man das U-Rohr von *O* aus mit so viel Quecksilber, dass dessen Kuppe in *V* mit der Marke auf *V* zusammenfällt, wenn beide Schenkel des U-Rohres unter gleichem Druck

<sup>1)</sup> Z. 1894, 425 bis 431; Ber. d. chem. Ges. 27, 2263.