

wenn nämlich die Salmiaklösung völlig neutral war. Eine etwas grössere Beständigkeit konnte erreicht werden, wenn die Lösung durch einen Überschuss von kohlensaurem Ammoniak alkalisch gehalten wurde. Ein Zusatz in der Weise, dass die Chlorcalciumlösung anstatt mit reinem Wasser mit Gipswasser verdünnt wird, macht den Aragonit, der aus einer verdünnten und kalten ammoniakalischen Lösung entsteht, ebenso formbeständig wie den aus concentrirten Lösungen gefällten.

Handelte es sich im Vorangegangenen nur um eine Zustandsänderung des Aragonits innerhalb der Salmiakflüssigkeit, so bleibt noch sein Verhalten beim Trocknen nach dem Auswaschen zu besprechen. Im Gegensatz zu dem beispielsweise aus einer Soda- und Chlorcalciumlösung gefällten Aragonit, der sich gegen eine Trocknungstemperatur bis 100° recht beständig verhält, liegt seine Umwandlungstemperatur, ob die Lösung des kohlensauren Ammoniaks nun verdünnt oder concentrirt war, um ein Erhebliches niedriger. Möglichst schnelles Trocknen bei einer Temperatur von höchstens 60° ist von der grössten Wichtigkeit; es kann sehr leicht beobachtet werden, dass jene Theile, die der Temperatur zu lange ausgesetzt sind, also gewissermassen übertrocknen, was besonders bei den dünneren Schichten der Fall ist, in die rhomboëdrische Form übergehen. Als recht vortheilhaft hat es sich erwiesen, durch die Masse einen kräftigen Strom erwärmter Luft hindurchstreichen zu lassen, wodurch sie in kurzer Zeit gleichmässig trocknet.

Der besseren Übersicht wegen folgt nun noch die Angabe einer Reihe von Versuchen, die zur Illustrirung unserer Ausführungen dienen mögen.

I. Verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Chlorcalcium.

Die ammoniakalische Lösung enthielt 65 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auf 1 l; die Chlorcalciumlösung zeigte 20° Bé. (kalt gemessen), d. h. 220 g CaCl_2 im l. Die ammoniakalische Lösung wurde auf 55° erwärmt, darauf die kochende Chlorcalciumlösung in langsamem Strahle einlaufen gelassen, das Ganze gut durchgemischt, und hatte dann die Lösung nach der Umsetzung eine Ausgleichstemperatur von 71° . Der entstandene Kalk zeigte unter dem Mikroskop ausschliesslich Rhomboëder von Calcit.

II. 1 l = 53 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, die Chlorcalciumlösung 10° Bé. = 110 g CaCl_2 im l. Beide Lösungen wurden bei einer Temperatur von 20° miteinander in Verbindung gebracht. In dem kohlensauren Kalk fehlten

zwar unmittelbar nach der Fällung Rhomboëder, doch waren die rhombischen Aragonitkrystalle bereits ansehnlich gross und gingen nach kurzer Zeit in die Calcitform über.

III. 1 l = 150 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Chlorcalciumlösung 20° Bé. = 220 g CaCl_2 im l. Die ammoniakalische Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen von 10 bis 32° in die kalte oder heisse Chlorcalciumlösung langsam unter kräftigem Umrühren einlaufen gelassen. Es bildete sich eine sehr consistente gallertartige Masse, die erst nach geraumer Zeit dünnflüssig wurde. Die Umsetzung ist als beendet anzusehen, wenn der gefällte kohlensaure Kalk gleichmässig in der Flüssigkeit suspendirt ist und alle kleinen Körnchen verschwunden sind. Mikroskopisch untersucht bestand er aus winzigen Aragonitrhomben, die nach dem Trocknen ein glänzendes, sehr weiches und leichtes Product ergaben (Perlkalk). Enthielt die Lösung des angewendeten kohlensauren Ammoniaks freies Ammoniak, so konnte nach vollzogener Fällung unbeschadet der Aragonitform beliebig lange Zeit Kohlensäure eingeleitet werden.

IV. Dieselben Concentrationsverhältnisse wie bei III, nur mit dem Unterschiede, dass die Chlorcalciumlösung in die ammoniakalische einlief, ergaben grosse Mengen von rhomboëdrischen Calcitkrystallen.

V. Stärke beider Lösungen wie bei Versuch I. Die Chlorcalciumlösung enthielt Gipswasser. Beide Lösungen waren kalt und wurden gleichzeitig und in ruhigem Strahle in das Fällungsgefäss gebracht. Der entstandene Aragonit wurde vier Tage lang in der Salmiaklösung belassen und behielt innerhalb dieser Zeit seine ursprüngliche Form. Leitete man unmittelbar nach der Fällung wie bei III zur Abstumpfung von freiem Ammoniak Kohlensäure ein, so ging der Aragonit schon nach wenigen Stunden in Calcit über.

Zur Kenntniss der durch Öle verursachten Selbstentzündungen.

Von

Dr. Walther Lippert.

Vor einiger Zeit hatte Dr. R. Kissling (d. Z. 1895, 44) interessante Versuche über Wärmebildungen mitgetheilt, welche durch Imprägnation von faserigen und porösen Stoffen mit Leinöl hervorgerufen wurden. Infolge der durch die porösen Stoffe vermittelten feinen Vertheilung war das Leinöl befähigt, schneller

Sauerstoff aufzunehmen, wobei dann je nach den Versuchsbedingungen, die Kissling sehr eingehend beschreibt, grössere oder geringere Wärmebildung eintrat. Nur in wenigen Fällen jedoch konnte eine Selbstentzündung beobachtet werden, und zwar trat diese dann erst ein, wenn dem getränkten Faserstoffe von aussen her, sei es durch Licht oder künstliche Weise, Wärme zugeführt wurde. In einem einzigen Falle, und zwar dem einzigen von fünfzig Versuchen, trat Selbstentzündung aber auch ohne äussere Wärmezufuhr ein. Das Versuchsgefäss war nämlich infolge der sich entwickelnden Hitze gesprungen, und in der Nähe dieses Sprunges konnte Kissling Funkenbildung und Fortglimmen des porösen Stoffes beobachten. Es sei mir nun gestattet, im Anschluss an diese Versuche Folgendes mitzuthellen.

Es ist bekannt, dass das Vermögen des Leinöls, Sauerstoff aufzunehmen, ausser durch Erhitzen auch dadurch, und zwar in noch höherem Maasse beschleunigt werden kann, wenn es mit geringen Mengen von Blei- oder Manganoxiden gekocht wird. Derartig behandeltes Leinöl wird als Leinölfirnis bezeichnet. In seiner Abhandlung bezeichnet Kissling nicht ganz exact „gekochtes Leinöl“ als Leinölfirnis. Während beim rohen und gekochten Leinöl das Maximum der Gewichtszunahme erst in einigen Tagen eintritt, kann dieses von dem mit Metalloxyden in richtiger Weise behandelten Leinöl bereits in etwa 20 Stunden erreicht sein. Dabei ist es bemerkenswerth, dass das Maximum der Gewichtszunahme bei den verschiedenen Leinölen ein annähernd gleiches ist. Ich habe daraufhin einige Versuche mittels der Methode von Livache angestellt, die hier kurz angegeben sein mögen.

Während die älteren Leinöle im Durchschnitt ein Gewichtsmaximum von 15 bis 16 Proc. erreichen, zeigen die jüngeren ein solches von 17 bis 18 Proc., in einigen wenigen Fällen sogar 19 Proc., doch habe ich nie eine Sauerstoffaufnahme von 20 Proc. beobachten können. Diese annähernd gleiche Gewichtszunahme, die bei älteren Ölen naturgemäss geringer ausfallen muss, ist als ein weiterer Beweis dafür zu erachten, dass der Oxydationsvorgang der trocknenden Öle auf einen rein chemisch verlaufenden Process zurückgeführt werden muss und nicht etwa auf die Einwirkung von Mikroorganismen. Kissling hat in seiner Arbeit hierüber ebenfalls Versuche angestellt und die Einwirkung von Mikroorganismen für völlig ausgeschlossen erklärt.

Mit dem Vorgang einer schnelleren Oxydation wird natürlich auch eine energischere

Wärmebildung verbunden sein. Die Erfahrungen, welche man hierüber in den Firnis- und Lackfabriken gemacht hat, haben dies bestätigt. Die Lacke und Siccative nämlich, welche neben Copalharzen und Terpentinöl als Hauptbestandtheil Leinöl, welches mit Blei- bez. Manganoxiden gekocht ist, enthalten, werden nach ihrer Herstellung zunächst einer Rohfiltration unterworfen, indem sie noch ziemlich warm durch Watten, welche sich in runden Sieben befinden, filtrirt werden. Bei einer derartig imprägnirten Watte habe ich regelmässig folgendermaassen eine Selbstentzündung beobachten können.

Die zum Versuche dienende Watte von ungefähr 0,5 m Durchmesser, die mit einem Öllack imprägnirt war, wurde ausgedrückt, zusammengefaltet und an einen Ort gelegt, der dem Winde ausgesetzt war. Durch die äussere Abkühlung wurde demnach eine Wärmezufuhr vermieden. In das Innere der Watte tauchte ein Thermometer. Die Temperatur stieg bald auf 60°, in 15 Minuten hatte sie bereits 138° erreicht. Dabei entwickelten sich reichlich Dämpfe durch Verdampfen des noch vorhandenen Terpentinöls, während im Innern der Watte am Thermometerrohre sich dicke Öltropfen absetzten. Wurde die Abkühlung der äusseren Luft mittels einer eisernen Haube abgeschlossen, so wurde die Temperaturzunahme beschleunigt. Sie verlief aber auch ohne diese Hilfe schon so energisch, dass innerhalb 45 Minuten bereits eine Temperatur von 275° erreicht war. Unter starker Entwicklung höchst unangenehm riechender Dämpfe, die glücklicherweise somit als Warnungszeichen dienen, stieg dann die Temperatur plötzlich derartig über 300° hinaus, dass das Thermometer, um es vor dem Zerspringen zu bewahren, herausgenommen werden musste. Wurde nun die Watte vorsichtig auseinandergefaltet, so zeigte sich das Innere stark verkohlt, während die Aussenseite intact und gegen die äusseren Ränder hin noch völlig weiss erschien. An den verkohlten Stellen, zumal wo der Kohlenstoff fein abgeschieden war, trat sofort Glimmerscheinung ein, welche sich energisch verbreitete, sowie der Luftzug darüber hinwegfuhr. In wenigen Augenblicken stand dann die Watte völlig in Brand. Der ganze Vorgang, der nur 1 Stunde währte, lässt sich leicht folgendermaassen erklären.

Infolge der Gegenwart von Metallverbindungen und der vorhergegangenen Erwärmung konnte eine lebhafte Autoxydation des Öles eintreten. Infolge der schlechten Wärmeleitung der Watte wurde die Hitze im Innern zusammengehalten. Diese stei-

gerte sich bald derartig, dass eine Zersetzung der organischen Stoffe eintreten musste, infolgedessen Kohlenstoff ausgeschieden wurde. Sowie dieser feine, pyrophorische Kohlenstoff mit der äusseren Luft in Berührung kam, war die Bedingung zur Entzündung gegeben.

Versuche, welche ich im Kleinen in der Weise angestellt habe, dass ich verschiedentlich imprägnirte Watten in einem Rohr mit und ohne Wärme-, Luft- und Sauerstoffzufuhr behandelte, liessen mich zu dem Ergebniss gelangen, dass eine Selbstentzündung nur dann eintreten kann, wenn der ausgeschiedene pyrophorische Kohlenstoff mit genügender Luft in Berührung kommt. Der angeführte Versuch Kissling's, wo das Glasgefäss zersprang und das Glimmen der Wolle an der zersprungenen Stelle beobachtet wurde, ist einfach dahin zu erklären, dass dem ausgeschiedenen Kohlenstoff infolge des Sprunges genügend Luft zugeführt wurde.

Die fetten Öle und die aus ihnen hergestellten Producte werden in bedeutenden Mengen verarbeitet, es ist daher Vorsicht geboten. Manche, z. B. in Malerwerkstätten in noch unaufgeklärter Weise entstandenen Brände, die sehr oft von Seiten der Meister auf Rache von Gehilfen und Lehrlingen zurückgeführt wurden, werden wohl oft ihre Entstehung einer Selbstentzündung zu verdanken gehabt haben. Der „Prakt. Masch.-Constr.“ theilte kürzlich einen Fall von Selbstentzündung mit, der folgendermaassen entstanden war. Ein Fass, welches Firniss-harz mit Mennige vermischt enthielt, war zum Zwecke einer Aufarbeitung aufgeschlagen und über Nacht mit Säcken zugedeckt worden. Es trat bald eine äusserst heftige Erwärmung ein, die jedoch noch rechtzeitig bemerkt werden konnte. Ohne Zweifel ist hier die Einwirkung der Mennige auf den Firniss die Ursache der Erwärmung gewesen. In Gegenden, wo an Stelle eines Pinsels mit Putzlappen gefirnisst wird, sind letztere nach Gebrauch sofort zu verbrennen. Ferner ist zu beachten, dass faserige Stoffe nur dann übereinander in grösseren Haufen gepackt werden dürfen, wenn die völlige Sauerstoffabsorption des Firnissüberzuges vorangehen ist. Es geht dies auch aus dem in der Arbeit von Kissling erwähnten Beispiel der Selbstentzündung der künstlichen Blumen hervor, wo es sich herausstellte, dass „der Ätherauszug des Firnisses sich ganz wie Öl verhielt, das nicht genügend mit Sauerstoff gesättigt war“.

Das Ergebniss der bisherigen Beobachtungen und die Bedingungen zu einer Selbstentzündung durch Öle mögen noch einmal

in folgenden kurzen Worten zusammengefasst sein:

„Alle faserigen und porösen Stoffe werden mit Ölen und deren Producten, welche Sauerstoff aufzunehmen im Stande sind, eine Wärmebildung erzeugen. Je nach der Grösse und Energie der aufgenommenen Menge Sauerstoff, der schlechteren oder besseren Wärmeleitung des porösen Stoffes, bez. der höheren oder niedrigeren Übereinanderschichtung beim Transport oder Aufbewahrung und nach der grösseren oder geringeren Wärme- und Lichtzufuhr von aussen her, wird die Erhitzung eine grössere oder geringere sein. Steigert sich die Erhitzung derartig, so dass sich bei genügendem Luftzutritt der fein ausgeschiedene (pyrophorische) Kohlenstoff entzünden kann, so wird stets eine Selbstentzündung eintreten.“

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass Herr Dr. W. Herzfeld, dem ich meine Beobachtungen, zwecks seines Vortrages „Über Selbstentzündungen“ bei der diesjährigen Hauptversammlung der Zuckertechniker in Halle, theilweise zur Verfügung stellte, mir mittheilte, dass er meine Angaben mit Erfolg auch bei seinen Versuchen über Selbstentzündungen von Kohle, Tabak u. dergl. verwendet habe, und möchte ich daher auf die in nächster Zeit erscheinende Abhandlung Herzfeld's hiermit hingewiesen haben.

Halle a. S., Laboratorium der Farben- und Lackfabrik Franz Albert Lippert.

Fortschritte der Papierprüfung.

Von

Siegmond Ferenczi.¹⁾

Die technische Papierprüfung, deren Methoden hauptsächlich durch die Papierprüfungs-Abtheilung der Kgl. mech.-techn. Versuchsanstalten in Berlin ausgebildet wurden, stellt sich die Aufgabe, die Zusammensetzung und die Festigkeitseigenschaften der Papiere zu erforschen. Die Ermittlung der letzteren würde genügen, wenn nicht gewisse zur Papierfabrikation verwendete Fasern die Eigenschaft hätten, im Laufe der Zeit durch Einwirkung von Luft und Licht sich derart zu verändern, dass die daraus hergestellten Papiere wesentlich an Festigkeit einbüssen. Die Feststellung der Faserart ist demnach wichtig für die Beurtheilung der voraussichtlichen Dauerhaftigkeit der Papiere. Die

¹⁾ Vortrag, geh. im Berliner Bezirksverein.