

würde, falls Carbid zu einem billigen Preise producirt werden könne. Darauf vereinigten sich Dickerson und Willson zur Ausbeutung des Calciumcarbids und Acetylens für alle technischen Zwecke.

Es war nicht Raoul Pictet, der zuerst Acetylen verflüssigte und die Idee hatte, dasselbe in dieser Form in den Markt zu bringen. Herr Dickerson war zur Zeit Theilhaber einer Fabrik von Eismaschinen, und hatte eine Anlage zur Verflüssigung von Gasen zur Verfügung, die unter directer Leitung des Herrn Dr. Suckert stand. Suckert und Dickerson hatten flüssiges Acetylen hergestellt und vorgezeigt, schon lange bevor Pictet an die Darstellung desselben dachte.

Prof. Moissan, der ein ungemein lebenswürdiger und bescheidener Gelehrter ist, wie alle diejenigen zugeben müssen, die mit ihm in Berührung gekommen sind, „posaunt“ sich absolut nicht als Entdecker des Carbids aus, wie Herr Fr. Liebetanz behauptet. In einem Vortrag, den Prof. Moissan hier in New York im October 1896 vor der New York Section der Society of Chemical Industry und anderen wissenschaftlichen Vereinen hielt, hob er ausdrücklich hervor,

dass die technische Darstellung von Carbid und die industrielle Anwendung von Acetylen von Willson begründet worden ist.

Bei der Frage, wem die Priorität der Schaffung der Carbid- und Acetylen-Industrie gebührt, nehmen Woehler und Borchers dieselbe Stellung ein. Beide hatten Calciumcarbid als chemische Curiosität in Händen gehabt, und beide haben die Wissenschaft um interessante Thatsachen bereichert, jedoch nicht befruchtend auf die Technik eingewirkt. Erst als die Patente von Willson und die von Bullier, die unabhängig von einander ausgearbeitet worden waren, das Augenmerk der Welt auf die technische Verwendung von Acetylen und die Herstellung von Carbid im Grossen gelenkt hatten, war die Carbid- und Acetylen-Industrie geschaffen. Die Priorität dafür wird selbst seitens Moissan an Willson zugestanden.

Um aber völlig gerecht zu sein, muss man gestehen, dass diese Industrie erst möglich geworden ist, als E. N. Dickerson, die Wichtigkeit der technischen Darstellung des Carbids erkennend, Gesellschaften zur Ausbeutung der Erfindung des Willson-Patentes ins Leben rief und dem Erfinder unbeschränkte Mittel zur Verfügung stellte.

Zur Ermittlung der von trocknenden Ölen und Firnissen absorbirten Sauerstoffmenge.

Von

Dr. Walther Lippert.

Es gilt als Thatsache, dass das Trocknen der fetten Öle nur eine Function des aus der Luft absorbirten Sauerstoffes ist, und Benedikt sagt in seiner „Analyse der Fette“: „Dass je stärker trocknend ein Öl ist, desto rascher nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf und desto grösser ist die Gewichtszunahme nach einer bestimmten Zeit. Nichts lag also daher näher, die Bestimmung dieser Gewichtszunahme als ein quantitatives Maass für das Trockenvermögen der Öle zu benutzen. Aber so einfach diese Methode auch auf den ersten Blick auszusehen scheint, so haben sich doch bald Schwierigkeiten ergeben, welche ihre Brauchbarkeit in Frage stellten.

Cloëz 1865 versuchte die von fetten Ölen absorbirte Sauerstoffmenge derart zu bestimmen, dass er die Öle, trocknende und nichttrocknende, zu je 10 g in eiserne Schalen brachte und nach 3 Monaten die

Gewichtszunahme bestimmte, die sie während dieser Zeit erfahren hatten. Bei allen untersuchten Ölen, auch den nichttrocknenden, erhielt er eine Zunahme von 2,5 bis 8,5 Proc. Die nichttrocknenden Öle waren entweder dabei scheinbar unverändert geblieben oder dicker geworden; die trocknenden dagegen zeigten sich mit einer runzligen Haut bedeckt. Es ist wohl sofort ersichtlich, dass auf diese Weise bei den trocknenden Ölen nur ein Theil der dem abgewogenen Quantum entsprechenden Gewichtsmenge erhalten wird, und zwar deswegen, weil das auf der Oberfläche im Anfang mehr oder weniger stark gebildete Häutchen, das Oxylinolein, die darunterliegenden Partien des Öles vor weiterem Einfluss des Sauerstoffes schützt, so dass eine durchgreifende Oxydation der Gesamtmenge nicht stattfinden kann. Wiederholt man den Versuch Cloëz's, so sieht man, dass das Häutchen nach einiger Zeit sehr dick und so fest wird, dass man die Schale umdrehen kann, ohne befürchten zu müssen, dass das darunter befindliche Öl die Haut durchbricht. Mulder¹⁾ S. 127 machte 1867

¹⁾ Die Chemie der austrocknenden Öle, Verlag J. Springer, Berlin. Die von mir im Text angegebenen Seitenzahlen beziehen sich auf dieses Werk.

bereits auf die Fehler der Cloëz'schen Untersuchungen aufmerksam und bemerkte S. 95 und 159 ausdrücklich, dass, wenn diese Methode Resultate liefern soll, das Öl nur in dünnen Lagen angewandt werden darf. Man würde der Wahrheit also am nächsten kommen, wenn das Öl in möglichst dünner Schicht auf Tafeln gestrichen würde. Hierdurch wird der Luft eine grosse Oberfläche dargeboten und, da die Lage Öl eine dünne ist, auch eine durchgreifende Oxydation stattfinden können. Mulder hat nun auf diese Weise seine Versuche angestellt und so die Einwirkung von Luft, Licht und Wärme auf die Oxydation der trocknenden Öle studirt. Als Tafeln benutzte er Blechkapseln von 150 oder 220 qc Oberfläche, welche mit dem Öl bestrichen von Zeit zu Zeit gewogen wurden. Die Zahlen, welche er für die absorbirte Sauerstoffmenge erhielt, fielen dann auch viel höher aus als die Cloëz's. Für gekochtes Leinöl fand er 10,8 und für ungekochtes 12,4 Proc., S. 124, während Cloëz für Leinöl nur 7 Proc. beobachtete. Die Dicke der Schicht war bei den Mulder'schen Versuchen jedoch noch eine ziemlich starke, und zwar stärker als sie in der Praxis gewöhnlich durch Anstreichen ausfallen kann. Sie schwankte von 1 bis 3 g auf 100 qc Fläche. Mulder aber übersah dabei durchaus nicht, dass dies von gewissem Einfluss auf seine Resultate sein konnte. In einem Falle, wo er dasselbe Öl in verschiedenen Schichten (0,26 g und 3,1 g auf 100 qc) unter gleichen Bedingungen dem Einfluss des directen Sonnenlichtes aussetzte, erhielt er Unterschiede in den Resultaten und sagt S. 141: „Das Einzige, dem dieser Unterschied zugeschoben werden kann, ist die dünne Lage in dem einen, die viel dickere in dem anderen Falle“. Auf derselben Seite berichtet er jedoch wieder: „Die Dicke der Lagen hindert innerhalb gewisser Grenzen nicht das Resultat, wenn das directe Sonnenlicht nicht zutreten kann.“ Diese Bemerkung steht mit der vorhergehenden immerhin in gewissem Widerspruch.

Die Versuche Mulder's veranlassten mich nun, weitere Untersuchungen anzustellen, und zwar mit möglichst dünnen Schichten, wie sie in der Praxis ausgeführt werden, um aus der aufgenommenen Gewichtsmenge und der Geschwindigkeit, mit der dieselbe erfolgt, eventuell ein Maass zur Beurtheilung der Firnisse zu gewinnen. Vor Kurzem hat auch M. Weger²⁾ in seinen Arbeiten, die in mustergiltiger Weise den Standpunkt der

heutigen Firnisschemie erörtern, darauf hingewiesen, den Firniss der Praxis entsprechend in sehr dünnen Schichten (etwa 0,0012 g Öl auf 1 qc) aufzutreichen und die Gewichtszunahme dieser zu ermitteln. Im Jahre 1891 hatte R. Kissling (d. Z. 395) einige Versuche, ähnlich wie Cloëz, angestellt, indem er 10 g Öl in Schalen von 35 qc brachte und in gleicher Zeit und bei annähernd gleicher Zimmerwärme die Gewichtszunahme bestimmte, und diese „Verharzungsmethode“ zur Prüfung von Firnissen (Chemzg. 1896, 34) vorgeschlagen. Zunächst kann hier bei Firnissen wie bei Harzölen von einer Verharzung wohl nicht die Rede sein, denn das entstehende Oxylinolein ist kein harzartiger, sondern ein dem Kautschuk verwandter Körper, dann aber verfiel Kissling, wie Weger bereits richtig bemerkte, in denselben Fehler, den Mulder schon an den Arbeiten Cloëz's gerügt hatte, nämlich: die Verwendung der Öle in viel zu dicker Schicht. Die Zahlen, welche Kissling erhielt, fielen viel zu niedrig aus. K. scheint die Arbeiten Mulder's nicht berücksichtigt zu haben, was auch aus der Litteraturbesprechung in der Einleitung seiner Arbeit hervorzugehen scheint, denn sonst würde er gewiss seine Versuche nicht in dieser Weise unternommen haben.

H. Amsel (Chemzg. 1897, 691) will neuerdings mit dem Kissling'schen Verfahren „recht brauchbare Resultate“ erhalten haben. Von welcher Brauchbarkeit dieselben aber sind, das brauche ich wohl nach dem eben Gesagten nicht erst hier zu erörtern.

Zu den vorliegenden Versuchen benutzte ich Blechtafeln von 180 qc Fläche — 18 cm lang und 10 cm breit — und etwa 56 g Gewicht. Die Firnisse und Öle wurden in äusserst dünner Schicht aufgetragen, so dass im höchsten Falle nur 0,1 g auf 100 qc Fläche kamen. Diese Ölschicht war demnach bedeutend dünner als die dünnste Schicht Mulder's. Ich brauche wohl kaum erst zu erwähnen, dass es unmöglich ist, durch gewöhnliches Aufstreichen gleiche Mengen Öl auf gleich grosse Flächen in absolut gleichmässiger Schicht zu vertheilen, aber folgendermaassen hoffte ich noch am besten der Wahrscheinlichkeit nahe zu kommen. Indem ich etwa 1 cm breit vom Längsrande das Blech freiließ, wurde die übrige Fläche mit dem Öl möglichst dünn bestrichen und die Tafeln (mit dem von Öl freien Rande nach oben) in gleichen Winkeln, etwa 30°, 10 Minuten lang aufgestellt, worauf sich das überschüssige Öl am Fusse ansammelte. Nachdem letzteres mit Fliesspapier entfernt und auch die Ränder

²⁾ Diese Zeitschrift 1896, 531; 1897, 401, 542, 560 und „Chemische Revue“ 1897, 285, 301, 313 und 1898, 1.

des Bleches damit gereinigt waren, wurde das Blech nun mit dem von Öl freien Rande auf die Wageschale gestellt und schnell gewogen. Das Öl, welches sich vorher nach unten gezogen, konnte jetzt, da die Tafel umgekehrt steht, während des Wägens wieder nach der Mitte und nach unten zurückfliessen, jedoch konnte die so entstandene Ölschicht trotzdem nicht als absolut gleichmässig in allen ihren Theilen angesehen werden. Es ist wohl selbstredend, dass die Bleche vor dem Versuch aufs Sorgfältigste gereinigt werden müssen, denn abgesehen davon, dass Schmutz mit verstrichen wird, kann sog. „Faltenziehen“ und „Krauchen“ des Anstriches später eintreten. Ein Umstand, der ferner bei diesen Versuchen sehr misslich ist, ist das grosse Gewicht der Tafeln im Verhältniss zu dem in geringer Menge angewandten Öls, sodass sehr sorgfältig gearbeitet und gewogen werden muss. Vielleicht lässt sich diesem Übelstand durch Verwendung von Tafeln aus Aluminium oder Celluloid abhelfen. Zur Aufbewahrung der Tafeln wurde ein Zimmer benutzt, welches der Nordseite zu gelegen und Tag und Nacht im Winter ziemlich gleichmässig geheizt werden konnte, also für diese Versuche sehr günstig war. Ein Glaskasten mit Ventilationslöchern, unter welchem 8 Tafeln nebeneinander Platz hatten, diente als Schutz vor Verunreinigungen. Neben ihm befand sich die Wage, so dass der Temperaturwechsel, den die Tafeln beim Transport nach dem Wäezimmer erlitten hätten, vermieden wurde.

Zunächst 4 Versuche, Tabelle 1, welche mit einem als brauchbar anerkannten Firnisse angestellt wurden und welche zeigen sollen, dass, obwohl derselbe Firniss zwar in dünner Schicht, aber in doch von einander abweichenden Mengen aufgestrichen, trotzdem übereinstimmende Resultate lieferte. Die Übereinstimmung der Zahlen ist eine befriedigende, zumal wenn man die Fehlerquellen bedenkt, die das Hantiren mit den grossen Tafeln mit sich bringt, und dürften daher Differenzen bis zu 0,5 Proc. unter den einzelnen Wägungen immerhin zu den erlaubten gehören. Es ist also, wie Mulder gesagt hat, bestätigt, dass innerhalb gewisser Grenzen die Dicke der Lage nicht hindernd auf das Resultat wirkt. Der Firniss war im Monat December Abends zwischen 5 bis 6 Uhr aufgestrichen worden und wurde am andern Morgen um 10 Uhr gewogen. Trotzdem der Einfluss des Lichtes in jener Jahreszeit nur ein spärlicher genannt werden konnte, war der Firniss bereits stark im Trocknen begriffen, und deutlich konnte dies in der Gewichtszunahme beobachtet

werden. Nach etwa 22 Stunden wurde Gewichtsabnahme festgestellt, welche auch in den darauf folgenden 5 Tagen noch deutlich auftrat, allmählich aber schwächer wurde. Bei den weiteren Wägungen machten sich nun deutlich die äusseren Einflüsse bemerkbar, so dass ganz variabel Plus oder Minus erhalten wurde. Es hatte daher nur noch Zweck, die Tafeln nach grösseren Zeiträumen zu wägen, in diesem Beispiel nach 3 Monaten. Auch hier wurden gut übereinstimmende Resultate erhalten und gefunden, dass starke Gewichtsabnahme stattgefunden hatte. Graphisch dargestellt, indem als Abscissen die Tage und als Ordinaten die Sauerstoffmengen gewählt werden, würde der Process durch eine Linie versinnbildlicht werden, die zunächst steil in die Höhe geht, hierauf nicht ganz bis zur Mitte steil abfällt und dann ganz allmählich nach unten zu verläuft. Figur 117.

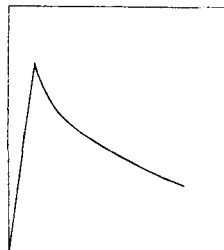


Fig. 117.

Trocknende Öle. Leinöl ohne Siccativzusatz, auch wenn es vorher gekocht worden ist, trocknet bekanntlich nur langsam und wird durch sehr hohes oder öfteres bei gelinderer Temperatur stattfindendes Kochen infolge eintretender Polymerisation der ungesättigten Verbindungen (Fahrion, d. Z. 1892, 171) dick und syrupös und wird dann Stand- oder Dicköl genannt³⁾. Zu folgenden Versuchen, Tabelle 2, wurden ein Standöl, ein reines älteres Leinöl und das jetzt im Interesse stehende chinesische Holzöl verwandt. Infolge seiner Consistenz gelang es nur schwierig, das Standöl in einigermaassen gleichmässig dünner Schicht aufzustreichen.

Betrachten wir zunächst noch einmal die Versuche Mulder's, so wird man finden, dass er für rohes Leinöl in den ersten Tagen nur geringe, oft gar keine (S. 130, 144, 147, 156 u. s. w.) Zunahme beobachtete. Allmählich trat diese ein, verlief aber dann gewöhnlich an zwei aneinander liegenden Tagen auffallend energisch und nahm an dem darauffolgenden Tage nur noch sehr wenig

³⁾ Der Werth eines Standöls würde daher in seiner Zähflüssigkeit zu erkennen sein, es sind aber meines Erachtens mit dem Viscosimeter Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt worden.

oder garnicht zu. Wurden die Wägungen täglich oder in geringen Zeitabständen fortgesetzt, so erhielt Mulder ganz variabel Ab- und Zunahmen. — Es haben aber letztere Wägungen, wie ich bereits erörterte, gar keinen Zweck, da die äusseren Einflüsse die feinen Schwankungen der Gewichtsabnahme vollständig verdecken, und es ist sehr fraglich, ob bei den dick angewandten Schichten auch eine durchgreifende Oxydation überall stattgefunden hatte. — Am Schlusse seiner Wägungen pflegte Mulder seine Bleche noch auf 80° zu erwärmen, wodurch Verflüchtigung des condensirten Wasserdampfes und der flüchtigen Fettsäuren eintrat. — Es tritt aber nach den neueren Untersuchungen Bauer's und Hazura's bekanntlich auch Anhydridbildung hierbei ein. — Die Differenz aus Plus- und Minusmengen ergab dann die vom Öle aufgenommene Sauerstoffmenge, aus der aber sehr wenig zu ersehen war, denn wie zu erwarten, fiel sie ganz verschieden aus.

Aus meinen Versuchen sieht man, dass das Leinöl in den drei ersten Tagen allmählich zunimmt, am 4. Tage besonders stark auftritt, um am 7. trocken zu sein. Leider mussten hierbei 2 Wägungen ausgelassen werden. Vom 8. Tage an waren die Wägungen schwankend. Hinsichtlich der aufgenommenen Gewichtsmenge für rohes Leinöl stimmt die hier erhaltene mit der von Mulder S. 124 erhaltenen überein, wo er 12,4 Proc. angibt. Der aber an derselben Stelle von ihm gemachte Unterschied zwischen ungekochtem und gekochtem Leinöl, für welches letzteres er 10,8 Proc. angibt, ist insofern nicht einwandfrei, da das letzte Öl mit 2,5 Proc. Bleioxyd gekocht war. An einer andern Stelle S. 143 erhielt er jedoch für nur für sich gekochtes und dick gewordenes Öl ebenfalls ca. 10 Proc., wenn man von der Differenz absieht, die durch das Erwärmen auf 80° entstanden ist. Dieses Resultat würde demnach mit dem von mir für Standöl erhaltenen übereinstimmen. Es hat aber gar keinen Zweck, einen Unterschied von gekochtem und ungekochtem Öl hinsichtlich der aufgenommenen Sauerstoffmenge machen zu wollen, da je nach der Art des Kochens mehr oder weniger Aufnahme, bez. Verflüchtigung eintreten kann. Interessant erscheint nur hier, dass das Standöl trotz der als angenommen stattgefundenen Polymerisation und theilweisen Oxydation noch eine sehr grosse Menge Sauerstoff aufzunehmen vermag, die von dem ungekochten Öle nur um etwa 2 Proc. variiert. Allerdings ist die Geschwindigkeit hier eine bedeutend langsamere und die Oxydation nur eine allmählich stattfindende, sodass man beinahe vermuthen

könnte, dass die Polymerisation durch den Zutritt von Sauerstoff wieder gelöst würde. Es ist, wie Bauer und Hazura gezeigt haben, nicht nur eine Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff zu berücksichtigen, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein, und es entstehen Oxydationsproducte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. — Inwiefern diese Vorgänge stattfinden, lässt sich aus diesen Versuchen nicht ersehen, jedenfalls aber konnte wieder beobachtet werden, dass Gewichtszunahme und Trocknen Hand in Hand gehen. Unter Trocknen eines Öles oder Firnisses würde demnach die Zeit zu verstehen sein, in der das Öl sein Gewichtsmaximum erreicht.

Ähnlich wie das Leinöl verhält sich das Holzöl. Auch bei ihm trat Gewichtszunahme ein, das Maximum wurde aber erst nach längerer Zeit erreicht. Hinsichtlich der aufgenommenen Menge Sauerstoff scheint kein grosser Unterschied zwischen beiden Ölen zu sein.

Ich wende mich nun zu einigen Versuchen, welche zeigen sollen, inwieweit das Trockenvermögen der Firnisse von der Menge des zugesetzten Siccatives beeinflusst wird.

(Schluss folgt.)

Abwässer der Ammoniaksodafabriken.

Von

Konrad W. Jurisch.

In dieser Zeitschrift 1898 S. 130 habe ich einige Angaben über die Mengen der Abwässer von drei verschiedenen Ammoniaksodafabriken gemacht, die Herr Schreib (das. S. 274 und 363), der die bezeichneten Fabriken nicht kennt, aus theoretischen Gründen für falsch hält. Ja, Schreib greift sogar zu dem beliebten Mittel des persönlichen Angriffs.

Ich gebe zu, dass meine Angaben für Jeden, der mit der Ammoniaksodafabrikation wenig vertraut ist, Widersprüche zu enthalten scheinen, und dass ich sie daher mit Erklärungen hätte begleiten sollen. Ich gab indessen der Kürze halber nur die Thatsachen und unterliess ihre Erklärungen, weil ich diese in einem grösseren Handbuch der Ammoniaksodafabrikation bringen wollte. Da ich dessen Veröffentlichung aber auf unbestimmte Zeit verschoben habe, so will ich die Erklärungen hier folgen lassen, um Herrn Schreib zufriedenzustellen.

Es handelt sich um die Mengen der Abwässer, welche aus einer nach Pollaczek's System gebauten Fabrik zu La Madeleine bei Lille, und aus einer nach Solvay's System gebauten Fabrik in Österreich, hervorgingen, die beide nicht gemessen wurden.