

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 23.

Zwei auffällige Explosionen.

Von

G. Lunge.

Bekanntlich kommen hin und wieder in Laboratorien „Sauerstoffexplosionen“ vor, d. h. beim Experimentiren mit Sauerstoff pflanzt sich eine Flamme in das Gasometer zurück und bringt darin eine Explosion hervor. In London ereignete es sich auch, dass beim Fallenlassen eines mit comprimirtem Sauerstoff gefüllten Eisencylinders eine furchtbare Explosion auftrat. Alle Fälle der Art sind natürlich darauf zurückzuführen, dass in dem betreffenden Gefäss ein brennliches Gas, meist Wasserstoff, zurückgeblieben war, das mit dem dazugeleiteten Sauerstoff ein Knallgas bilden konnte.

Ein eigenthümlicher Unfall dieser Art ist vor Kurzem in einem kleinen Orte der Schweiz vorgekommen, dessen Erklärung anfangs sehr schwierig war, und der hier erwähnt werden soll, weil er als Warnung dienen kann. Ein Lehrer stellte in einer Retorte mit chlorsaurem Kali Sauerstoff dar, überzeugte sich, dass das aus der Retorte ausströmende Gas glimmendes Holz entflammte, leitete dann das Gas in ein mit Wasser vollständig gefülltes Glasgasometer und wollte nun den dicht darum herumstehenden Kindern einige Experimente vorzeigen. Als erstes derselben sollte wieder das Entflammen eines glühenden Spanes dienen. Sowie aber ein Knabe dem aus einem Hahne ausströmenden Gase mit dem Spane nahe kam, erfolgte eine furchtbare Explosion, bei der sowohl der Lehrer wie auch viele der Kinder durch die Glassplitter schwer verletzt wurden.

Die Erklärung war hier nicht so leicht wie sonst; das Gasometer war vorher mit Wasser vollständig gefüllt gewesen, konnte also anscheinend nur Sauerstoff mit ein wenig Stickstoff aus der Retortenluft u. s. w. enthalten. Bei der Untersuchung stellte sich aber Folgendes heraus. Das betreffende Gasometer war früher (es scheint, ohne Wissen des unglücklichen Lehrers) zu Versuchen mit Acetylen gebraucht worden. Das Sperrwasser war in Folge davon mit Acetylen (also etwa mit seinem eigenen Volumen dieses Gases) gesättigt und war nicht er-

neuert worden. Als nun Sauerstoff eingeleitet wurde, musste aus dem Sperrwasser genügend Acetylen abgegeben werden, um ein explosives Gasgemenge zu bilden, wozu ja schon wenige Volumprocent Acetylen ausreichen. Alles Weitere verstand sich dann von selbst.

Vor wenigen Tagen ist in St. Helens eine der schlimmsten Explosionen vorgekommen, die je in Fabriken beobachtet worden sind. In einer Fabrik von chlorsaurem Kali entzündete sich zuerst ein Krystallisirgefäß, sofort darauf auch die anderen, im gleichen Raume stehenden, und 10 Minuten darauf explodirte das durch eine Ziegelmauer von diesem Raume getrennte, 156 t chlorsaures Kali enthaltende Magazin in so furchtbarer Weise, dass nicht nur die ganze Fabrik, sondern auch eine 150 m davon entfernt liegende Schwefelsäurefabrik mit 10 Kammern der Erde gleich gemacht wurde und in grösserer Entfernung stehende Zuschauer durch die weggeschleuderten Trümmer erschlagen wurden. Man kann verstehen, dass hölzerne Krystallisirgefäß, die mit Kaliumchlorat imprägnirt sind (was im Laufe der Jahre trotz einer Bleiauskleidung eintreten kann), sich entzünden, auch unter explosionsartigen Erscheinungen. Aber wie kann wenige Minuten darauf ein ganzes Lager von nicht mit organischen Substanzen vermengtem! chlorsaurem Kali zu einer wirklichen, enorm heftigen Explosion kommen? Das ist vorläufig völlig unklar und wir werden einer Aufklärung dieses unheimlichen Falles mit grosser Spannung entgegensehen müssen.

Zur Benzinersatz-Frage.

Von

Dr. A. Ganswindt.

Obwohl sich in fachmännischen Werken meist die Angabe findet, dass unter der Bezeichnung Benzin sowohl das Petroleumbenzin als auch das Steinkohlenbenzin im Handel in annähernd gleichen Mengen gebraucht wird, ist das in den verschiedenen Industriezweigen in Deutschland verwendete Benzin nahezu ausschliesslich Petroleum-

benzin. Dieses Petroleumbenzin ist im Laufe der Jahre zu einem Consumartikel ersten Ranges geworden, und die verschiedensten Industrien bedienen sich desselben zu den verschiedensten Zwecken, z. B. Knochen-Entfettungs-Anstalten, Ölraffinerien, Wollwäschereien, Bergwerke, chemische Wäschereien, Vernickelungsanstalten, Seiden-Appreturanstalten u. s. w.

Diesen grossen Erfolg verdankt das Benzin seinem eminenten Lösungsvermögen für alle Fette, Öle, Harze u. dgl., seiner absoluten Flüchtigkeit und der dadurch bedingten Möglichkeit, sich durch Destillation wieder gewinnen und wieder verwenden zu lassen, und der Nichtgefrierbarkeit bei den in unserem Klima üblichen Kältegraden. Wären damit die Eigenschaften des Benzins erschöpft, so wäre das ein Glück. Leider aber stehen den obigen guten Eigenschaften auch mehrere schlimme gegenüber: Benzin ist brennbar, es ist sehr leicht — sogar aus verhältnissmässig weiten Entfernungen — entzündlich, mit Luft verdünnt, bildet es ein Explosionsgemisch und durch den elektrischen Funken wird es entzündet, eine Eigenschaft, die infolge der begleitenden Nebenumstände gewöhnlich als „Selbstentzündung des Benzins“ bezeichnet worden ist. Benzinbrände sind daher etwas ganz Alltägliches; sie sind ebenso häufig wie die Zimmerbrände, welche trotz aller Warnungen durch Hineingießen von Petroleum in das Herd- oder Ofenfeuer entstehen. Die Tagespresse kümmert sich um Benzinbrände gewöhnlich nicht und der Nichtfachmann weiss daher meist nur wenig über die Häufigkeit und die verheerende Wirkung solcher Benzinbrände. Die Häufigkeit dieser Brände hat aber in den letzten zwei Jahren in beängstigender Weise zugenommen. Was diese Brände so sehr gefährlich macht, ist die Plötzlichkeit ihres Auftretens, die rasende Schnelligkeit ihrer Ausbreitung, die Unmöglichkeit des Löschens durch Wasser und sehr häufig auch der Verlust an Menschenleben. Die Tagespresse nimmt nur von besonders eclatanten Fällen Kenntniss, von Fällen, wo mehrere Menschen verbrennen. In der That kommt der Fall aber viel häufiger vor, und nach den Unterlagen, die dem Verf. vorgelegen haben und die noch nicht einmal auf Vollständigkeit Anspruch machen dürften, muss leider gesagt werden, dass durchschnittlich fast jeden Tag ein Mensch bei Benzinbränden sein Leben einbüsst. Wahrlich ein betrübendes Resultat, obschon nicht geleugnet werden kann, dass in den meisten Fällen Fahrlässigkeit die Schuld trägt, während nur 9 bis 10 Proc. aller Ben-

zinbrände durch sog. Selbstentzündung entstehen.

Diejenige Industrie, welche am schwersten unter den Benzinbränden zu leiden hat, ist die chemische Wäscherei, richtiger die Benzinwäscherei. Die Benzinwäscherei und die Handschuhwäscherei liefern auch mit wenigen Ausnahmen die Menschenopfer für die Benzinbrände. Daher darf es nicht Wundernehmen, dass in diesen Kreisen zuerst die Idee Anklang und Anhang gefunden hat, nach Maassregeln zu suchen, welche geeignet wären, die Benzinbrände zu verhüten.

Es ist hier nicht der Ort, alle in dieser Richtung gemachten Vorschläge zu registrieren; wer sich dafür interessirt, findet in der „Deutschen Färber-Zeitung“, die durch eine Artikelserie: „Was können wir zur Verhütung der Benzinbrände thun?“ die Frage zuerst in Anregung brachte, das nöthige Material. Hier möge nur der radicalste von allen Vorschlägen erwähnt werden, nämlich: „sich vom Benzin gänzlich loszumachen und dasselbe durch anderweitige Producte zu ersetzen“.

Es fehlt ja bekanntlich nicht an Mitteln, welche ähnliches Lösungsvermögen besitzen wie Benzin; es sei nur an Äther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform erinnert; aber sie alle können sämmtlich nicht in Betracht kommen, weil sie entweder nicht unzersetzt destillirbar oder mindestens ebenso feuergefährlich sind, oder weil ihre Dämpfe, eingethat, anästhesirend und giftig wirken; Steinkohlenbenzin endlich ist ebenso feuergefährlich und besitzt die unangenehme Eigenschaft, leicht zu gefrieren und den festen Zustand noch bei 10 bis 12° Wärme beizubehalten.

Im Vordergrunde des Interesses steht gegenwärtig das Tetrachlormethan, welches vielleicht berufen ist, einen vollgiltigen Ersatz für Benzin zu geben, vorausgesetzt, dass es gelingt, eine von der bisher üblichen abweichende Darstellungsmethode zu finden, welche einen billigeren Einstandspreis ermöglicht, wie das jetzt im Handel befindliche theure und dabei nicht einmal reine Product. Bisher wird bekanntlich $C_{1,4}$ aus CS_2 dargestellt und enthält gemeinhin grössere oder geringere Mengen an CS_2 , wie der widerlich riechenden schwefelhaltigen Begleitsubstanzen aus nicht gereinigtem CS_2 . Daher ist vielfach der Glaube verbreitet, dass Tetrachlormethan widerwärtig rieche und dass sich somit seine Anwendung als Benzinersatz unwahrscheinlich mache. Diese Meinung verdient berichtigt zu werden: reines Chlormethan riecht nur sehr schwach süßlich, weniger süß und weniger stark als

Chloroform. So lange natürlich CS_2 als Ausgangsmaterial für die Darstellung von $C Cl_4$ verwendet wird, wird es kaum möglich sein, letzteres frei von CS_2 und seinen lästigen Nebenproducten zu erhalten.

Es würde sich also in erster Linie darum handeln, andere Wege zur Gewinnung von $C Cl_4$ ausfindig zu machen, Methoden, welche vom Schwefelkohlenstoff als Ausgangsmaterial völlig abstrahiren.

Im Übrigen ist es durchaus nicht nothwendig, sich an das Tetrachlormethan zu klammern, ein anderweitiger Chlorkohlenstoff, sei es ein Homologes des Chlormethans oder sei es ein Derivat der aromatischen Reihe, würde die gleichen Dienste leisten. Aus dieser Erwägung heraus hat Verf. das Acetylen als Ausgangsmaterial empfohlen. Schon Berthelot hat beobachtet, dass beim directen Aufeinanderwirken von Acetylen auf Chlor Entzündung stattfindet, welche indessen auf gewissen Beimengungen des Acetylens beruht. Aus frisch bereitetem Acetylen scheidet sich nach eintägigem Stehen etwas Kohlenstoff ab und das zurückbleibende Gas verpufft dann nicht mehr mit Chlor. Nach Römer verbindet sich derartiges Acetylen mit Chlor ganz ruhig, ohne jede Verpuffung, aber nur unter Einwirkung des Lichts. Bei dem heutigen Stande der Acetylenindustrie wird es also kaum noch irgend welche Schwierigkeiten bereiten, ein gechlortes Acetylen fabrikmässig herzustellen.

Es ist also wohl der Schluss berechtigt, dass man durch Einwirkenlassen von Acetylen auf Chlor ein Product erhalten kann, welches flüchtig ist wie Benzin, aber nicht oder doch nur sehr schwer entzündlich. Welche chemische Zusammensetzung der Körper hat, ist bis heut noch nicht bekannt. Es ist eine ganze Reihe von Chlorkohlenstoffen denkbar: Acetylenchlorid $C_2 Cl_2$; Äthylchlorid $C_2 Cl_4$; Äthylenhexachlorid $C_2 Cl_6$; Tetrachlormethan $C_2 Cl_8 = 2 C Cl_4$; endlich Hexachlorbenzol $C_6 Cl_6$, entstanden aus 3 At. $C_2 Cl_2$ durch Condensation oder Polymerisation. Alle diese Chlorkohlenstoffe werden, was den technischen Effect anlangt, ziemlich gleichwerthig sein. Es dürfte daher vom technischen Standpunkt ziemlich neben-sächlich sein, welcher der obigen Chlorkohlenstoffe beim Aufeinanderwirken von Chlor und Acetylen gebildet wird; Hauptsache ist doch, dass das erhaltene Product direct verwendbar ist. Vermuthlich wird bei der rubigen Verbindung im zerstreuten Tageslicht $C_2 H_2 Cl_2$ gebildet. Mindestens ist festgestellt, dass bei Destillation der chemischen Verbindung, welche erhalten wird,

wenn Acetylen von Pentachlorantimon absorbiert wird, $C_2 H_2 Cl_2$ gewonnen wird; destillirt man mit Antimonpentachlorid im Überschuss, so wird $C_2 H_2 Cl_4$ erhalten. Es wäre vielleicht möglich, auf dem gleichen Wege bis zum $C_2 Cl_8$ zu gelangen.

Es wäre sehr wünschenswerth, wenn jetzt zunächst einmal Versuche mit grösseren Mengen gemacht würden. Daher ergeht hierdurch an alle diejenigen Fabriken, welche Chlor im Grossen herstellen, die Bitte, in dieser Richtung hin Versuche anstellen zu lassen. Es verlohnt sich schon der Mühe, denn die Mengen, welche davon gebraucht werden würden, sind ganz erstaunliche. Auf einer am 9. April in Hannover veranstalteten Zusammenkunft von Inhabern chemischer Wäschereien wurde festgestellt, dass in diesem Gewerbe allein und in Deutschland allein mindestens 10 Millionen k Benzin verbraucht werden. Dieses Quantum ist aber nur ein Theil des Gesamtverbrauchs, der mindestens das Fünffache betragen dürfte. Wenn man weiter bedenkt, dass Chlorkohlenstoff etwa das doppelte specifische Gewicht besitzt als Benzin und dass die betr. Industrien nicht mit dem Gewicht, sondern mit dem Volumen zu rechnen haben, so käme ein Jahresbedarf von etwa 100 Millionen heraus, also ein Consum, der es wohl der Mühe werth erscheinen lässt, Vorversuche zu machen. — Die Industrie bedarf eines Ersatzes für Benzin, sie sucht nach einem solchen, und die Fabrikation muss nun einmal mit dem Bedarf der Industrie rechnen. Wer die Aufgabe zuerst löst, kann auf ein glänzendes und auf ein dauerndes Geschäft rechnen.

Die Chlorkohlenstoffe erscheinen in erster Linie berufen, das feuer- und explosionsgefährliche Benzin zu ersetzen, und das erscheint um so aussichtsreicher, als Acetylen beim heutigen Stande der Technik ein leicht und verhältnissmässig billig zu beschaffendes Ausgangsmaterial ist, so dass dieses neue Product ganz wesentlich billiger sich wird herstellen lassen als das Tetrachlormethan aus Schwefelkohlenstoff, wenn es auch wohl nie den Preis des Benzins erreichen wird. In der oben erwähnten Versammlung in Hannover ist nämlich auch das geflügelte Wort gefallen: Wir suchen nach einem Ersatz, der billiger ist als Benzin. So steht wenigstens im Protokoll zu lesen. Verf. entsinnt sich nicht, diesen Ausspruch gehört zu haben. Jedenfalls aber muss diese Hoffnung gleich im Keim zerstört werden: ein stark chlorhaltiges Product zum annähernden Preise des Benzins zu liefern, ist unmöglich. Mit dem Gedanken werden sich

die Herren Benzinwäscher wohl befreunden müssen, dass der neue Benzinersatz theurer sein wird als das alte Benzin. Dafür haben sie aber doch auch die Annehmlichkeit, mit einem Product zu arbeiten, das jede Feuers- und Explosionsgefahr ausschliesst, das keine direkte Lebensgefahr in sich birgt, und das sie der Chikanen seitens der Polizei, der Baubehörden und der Feuerversicherungen überhebt.

Noch einmal sei erwähnt, dass es durchaus nicht nothwendig ist, am Tetrachlorkohlenstoff kleben zu bleiben. Auch jedes andere Mittel, welches annähernd Aussicht hat, das Benzin zu ersetzen, kann auf eine Prüfung seitens der einschlägigen Industrien rechnen. Die chemische Natur des betr. Ersatzmittels ist für die Wäscherei ziemlich irrelevant; dagegen möchte Verf. zu Nutz und Frommen derer, welche die betr. Industrie mit einem derartigen Benzinersatz beglücken wollen, diejenigen Bedingungen hervorheben, welchen ein solches Product genügen muss. Man verlangt von einem derartigen Product, dass es

1. nicht feuer- und nicht explosionsgefährlich sei,
2. vollständig flüchtig sei, ohne einen Geruch zu hinterlassen,
3. dass es chemisch ein möglichst einheitlicher Körper sei, d. h. dass beim Destilliren nicht fractionirt zu werden braucht,
4. dass es Fette, Harze und Öle ebenso gut löse wie Benzin,
5. dass es bei der durchschnittlichen Wintertemperatur nicht gefriere,
6. dass der Dampf beim Einathmen nicht anästhesirend wirke und
7. dass der Preis des neuen Products seine Anwendung in der Technik möglich macht, d. h. dem Preise des bisher angewandten Benzins wenigstens einigermaassen nahe kommt.

Die Auffindung eines den vorstehenden Bedingungen entsprechenden Ersatzes für Benzin ist eine der vornehmsten chemischen Aufgaben der Gegenwart und deren Lösung — ein Ziel, aufs Innigste zu wünschen.

Über Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Gegenwart von Mineralölen.

Von

Dr. Walther Lippert.

(Mittheilung des Laboratoriums der Lackfabrik
F. A. Lippert, Halle a. S.)

(Schluss von S. 515.)

Bei der Ausführung meiner Versuche haben sich für das Tafelverfahren folgende Beobachtungen ergeben. Es war früher von mir

empfohlen worden, an Stelle der schweren Glas- oder Blechtafeln solche aus Aluminium zu verwenden. Es wurden daher auch grösstentheils Aluminiumtafeln von 90 qc Oberfläche benutzt, welche also bedeutend kleiner sind als die Blechtafeln, die ich bei meiner vorigen Abhandlung benutzte, so dass sie nicht schief auf die Waageschale gestellt werden brauchten, sondern einfach horizontal gelegt werden konnten. Ihr Durchschnittsgewicht betrug 3,5 bis 5 g, sie besaßen jedoch dabei genügende Stärke, ohne Falten oder Verbiegungen zu geben, wodurch eine ungleichmässige Schichtendicke des Öles entstehen würde, denn dass letztere das Resultat wesentlich beeinflussen kann, ist bereits öfters erwähnt worden. Wenn auch die Aluminiumtafeln wegen ihrer Leichtigkeit, also somit das Verhältniss von Tara (3,5 bis 5 g) zur Einwage (0,03 bis 0,05 g) nicht zu gross war und sich gut bewährten, so haben sie sich doch für längeren Gebrauch insofern unpraktisch gezeigt, als sie durch Reinigen mittels Lauge, besonders in der Wärme durch Wasserstoffentwicklung stark abgenutzt, dadurch zu dünn und somit ungleichmässig und leicht verbiegbar werden, also den bereits genannten Fehler dünner Metallplatten erhalten. An Stelle der Lauge zum Reinigen Lösungsmittel wie Äther, Benzin oder Terpentinöl zu nehmen, erwies sich ziemlich umständlich.

Als ganz vorzüglich habe ich aber nun sehr dünne Glastafeln gefunden von einer Randstärke von nur 0,2 mm, also von jener Stärke, wie sie die bei der Mikroskopie benutzten Deckglässchen besitzen. Derartige Glastafeln²⁾ von einem Flächeninhalt von etwa 75 qc wiegen nur 2,5 bis höchstens 3,5 g und lassen sich trotz ihrer anscheinend sehr leichten Zerbrechlichkeit gut hantiren, wenn man nur einigermaassen vorsichtig ist.

Da die Mineralöle keinen oder nur durch Anwesenheit asphalt- oder harzartiger Körper nur geringe Mengen Sauerstoff aufnehmen, so konnte man von vornherein erwarten, dass mit der Zunahme ihres Vorhandenseins in trocknenden Ölen das Gewichtsmaximum der letzteren in steigendem Maasse gedrückt werde. Zu den folgenden Versuchen benutzte ich:

Amerikan. Spindelöl 0,885 dünnflüssig

Amerikan. Spindelöl 0,903 bis 0,909 dickflüssig

²⁾ Die Glasschleiferei von Gustav Riedel, Leipzig, Windmühlenstr. 42 fertigt sowohl die Glastafeln, als auch die nötigen Glasschutzkästen, somit den completen Apparat für die Sauerstoffabsorption der Öle nach meinen Angaben an. Die Glastafeln werden an einem Ende angeätzt, so dass gleichzeitig Notizen darauf gemacht werden können.