

werden, bei denen der künstliche Indigo des Handels mit Eisessig extrahiert wird.

2. „Indigo rein“ und chemisch reiner Indigo werden zum Theil zerstört, wenn man sie bei Gegenwart von Wollsubstanz mit Eisessig kocht. In Folge dessen fallen bei der Extraction geküpter Wolle mit Eisessig und nachfolgender Titration des Indigos die Resultate zu niedrig aus.

3. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt Zehntel Procent des Fasergewichtes. Die Eisessigmethode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar<sup>12)</sup>.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden wir durch Herrn Dr. A. Walter auf das Vortrefflichste unterstützt, wofür wir ihm unseren Dank sagen.

Bonn, Chemisches Institut der Universität  
und Siegfeld, bei Rolfs & Co.

## Explosion an einem Sauerstoffcompressor.

Von Königl. Gewerberath Claussen-Hagen i/W.

Bezugnehmend auf die Mittheilung „Zur Selbstentzündung einer Flasche comprimierten Sauerstoffs“ in No. 18 dieser Zeitschrift erlaube ich mir über eine Explosion an einem Sauerstoffcompressor zu berichten.

<sup>12)</sup> In der Hoffnung, dass es gelingen werde, durch Extraction der geküpten Wolle mit Natriumhydrosulfit (Renard'sche Methode, Bull. soc. chim. 47, 41, 1887) bessere Resultate zu erhalten, wurden beide Verfahren verglichen:

Tabelle V.

No. d. Vers.	Wolle g	Extractionsflüssigkeit	Abgezogener Indigo g	Rein-gehalt Proc.	Reines Indigo-tin ber. in Proc. d. Wolle
16	14,965	Eisessig	0,2247	88,6	1,33
17	15,115	Hydrosulfit	0,4872	32,0	1,03
18	15,779	Eisessig	0,2623	81,0	1,34
19	14,612	Hydrosulfit	0,4798	52,9	1,73
20	16,402	Eisessig	0,1087	89,5	0,59
21	14,392	Hydrosulfit	0,1997	50,0	0,69

Diese Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Wollproben. Die in je zwei Horizontalspalten aufgeführten waren identisch, hätten also bei den Extraktionen mit Eisessig und Hydrosulfit dasselbe Resultat geben müssen. Das war, wie die Zahlen zeigen, nicht der Fall. Die Hydrosulfitmethode ist also hier werthlos und zwar schon deshalb, weil der abgezogene Indigo aussergewöhnlich stark mit Wollsubstanz verunreinigt ist. Ausserdem ist das Verfahren sehr langwierig, weil man zur vollkommenen Extraction des Indigos unverhältnissmässig viel Flüssigkeit gebraucht und dadurch die Filtration erschwert wird.

In einer Fabrik wird durch Elektrolyse Sauerstoff und Wasserstoff für Löthzwecke hergestellt. Zum Comprimiren dienen zwei Compressoren, von denen derjenige für Wasserstoff neu und dreistufig ist, während derjenige für Sauerstoff nur zweistufig ist und früher zur Comprimierung von Wasserstoff diente. In dem grossen Cylinder des zweistufigen Compressors wird der Sauerstoff auf etwa 12 Atm. und in dem kleinen auf 120 Atm. zusammengepresst. Die Cylinder werden mit Glycerin geschmiert. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor unter Einschaltung eines Vorgeleges. In dem kleinen Cylinder sind das Saug- und das Druckventil übereinander angeordnet, an letzteres schliesst sich ein Kupferrohr, das zu einem T-förmigen Stück führt, das unten einen Wasserabscheider trägt. Das T-förmige Stück hat in seinem absteigenden Schenkel zwei Bohrungen, von denen die eine zu derjenigen im linken wagerechten Schenkel und die andere zu derjenigen im rechten führt. Die Bohrung im horizontalen Schenkeltheile ist also nicht durchgeführt, sondern in der Mitte über dem absteigenden Schenkel durch einen Steg unterbrochen.

In die eine Bohrung des absteigenden Schenkels, und zwar in diejenige, die zum Cylinder führt, ist ein dünnes kupfernes Rohr geschraubt, das bis auf den Boden des Wasserabscheiders reicht. Dieser besteht aus einem 150 mm hohen, 70 mm innen weiten Cylinder aus Schmiedeeisen von 8<sup>1</sup>/<sub>4</sub> mm geringster Wandstärke. Am unteren Theile des Wasserabscheiders ist ein Hahn angebracht, um das angesammelte Wasser ablassen zu können. An dem rechten Schenkel des T-förmigen Stückes schliesst sich ein würfelförmiger schmiedeeiserner Körper, der auf etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub> seiner Länge mit einer Bohrung versehen ist, die die Fortsetzung derjenigen des T-förmigen Stückes bildet. Rechtwinklig zu dieser Bohrung sind noch drei andere angebracht, von denen die obere durch ein kupfernes Rohr, in welches ein Sicherheitsventil und ein Absperrventil eingeschaltet sind, mit der Flasche in Verbindung steht, während jede der beiden anderen, einander gegenüber angebrachten, Bohrungen zu einem Manometerstutzen führt. Es war aber nur ein Manometer angebracht. Der zweite Manometerstutzen war verschraubt. In den vorhergehenden Monaten war Sauerstoff auf 120 Atm. ohne das Vorhandensein eines Sicherheitsventils und ohne Störungen comprimiert worden. Am 12. d. M. sollte das neu beschaffte Sicherheitsventil eingestellt werden. Hiermit waren ein erfahrener Chemiker und der Betriebsingenieur im Beisein

des Obermeisters und einiger Arbeiter beschäftigt. Die Compressionscylinder waren von Wasser umgeben und das Rohr vom Cylinder zum Wasserabscheider mit Tüchern behangen, auf die Wasser rieselte. Eine Flasche war nicht angeschraubt, man liess vielmehr bei zu hohem Druck den Sauerstoff in den Arbeitsraum entweichen. Als das Sicherheitsventil den Sauerstoff nicht in der erforderlichen Menge abliess und der Druck auf etwa 190 Atm. stieg, wollte der Chemiker den Absperrhahn zur Flasche öffnen; da trat eine Explosion ein, durch die der Chemiker und der Betriebsingenieur schwer verletzt wurden.

Eine genaue Besichtigung der einzelnen Theile ergab, dass der cylindrische Mantel des Wasserabscheiders so aufgeplatzt war, dass er beinahe eine gerade Platte bildete. Das kleine kupferne Rohr im Innern war der Länge nach aufgerissen und fortgeschleudert. In der horizontalen Bohrung des T-förmigen Stückes war der Steg durchgeschmolzen, so dass der linke Schenkel mit dem rechten unmittelbar verbunden war. Die Bohrung im linken Schenkel war nach aussen, also nach dem Cylinder hin, ganz erheblich konisch erweitert, das Kupferrohr selbst war aufgerissen und innen etwas geschwärzt. Das Druckventil war an der ganzen unteren und das Sangventil an der oberen Fläche (also an den beiden einander zugekehrten Theilen) mit einem weisslich-grauen Überzug versehen. Dieselbe Farbe zeigte die den Ventilen zugekehrte Fläche des Compressor-kolbens, aber nur in der Mitte, gleichsam als ob durch die Bohrung, die zu den Ventilen führt, etwas gegen die Mitte des Kolbens gespritzt sei. Nur etwa die Hälfte der Kolbenfläche hatte diese Färbung erhalten. Die Bohrung im rechten Schenkel des T-förmigen Stückes war ebenfalls vergrössert, desgleichen diejenige in dem würfelförmigen Stücke. Da der eine Manometerstutzen fest verschraubt und das Rohr zur Flasche geschlossen war, so hat die Flamme ihren Weg durch das Manometer genommen. Die Bohrungen in dem würfelförmigen Stück sind dementsprechend erweitert, es lässt sich sogar deutlich erkennen, wie die Flamme in dem Stücke rechtwinklig abgelenkt wurde, und dabei die ihrer Bewegung hinderlichen Theile weggeschmolzen hat, so dass an Stelle der scharfen Kante bei dem Zusammentreffen der Bohrungen jetzt hübsche Abrundungen vorhanden sind. In dem Manometer ist die Flamme nicht in das Bourdonrohr eingetreten, sondern hat in der Richtung der Bohrung den Messingkörper, an dem das Bourdonrohr befestigt ist, durchgeschmolzen,

einen darüber befindlichen Stift etwa bis zu  $\frac{2}{3}$  weggeschmolzen und den darüber befindlichen Kopf des Bourdonrohres derart erhitzt, dass das Loth geschmolzen und ein Theil des Rohres abgeplatzt ist.

Es fragt sich nun, wie ist die Explosion entstanden?

Man hat in der Fabrik die Beobachtung gemacht, dass die kleinen Manometer an den Reducirventilen der Flaschen bei hohem Sauerstoffdruck Feuer fingen und zerstört wurden. Eine genaue Untersuchung ergab, dass die Brände nur bei solchen Manometern auftraten, deren innere Theile eingefettet waren. Seitdem die Manometer vor ihrer Benutzung in Benzin gelegt werden, haben solche Entzündungen nicht mehr stattgefunden. In diesem Falle ist also unzweifelhaft eine Zersetzung des Fettes in dem Sauerstoff eingetreten und dadurch der Brand verursacht.

Ferner ist vor einiger Zeit eine kleine Stahlfeder über dem Druckventil des Sauerstoffcompressors angebracht worden, um ein schnelleres Schliessen des Ventils zu veranlassen. Diese Feder ist weggebrannt.

Es hat den Anschein, als ob das Glycerin, das zum Schmieren benutzt wurde, sich zwischen den beiden Ventilen zersetzte und entzündete, weil nach dem Aussehen der Ventile die Explosion nur während der Comprimirung stattgefunden haben kann und dann an dieser Stelle die höchste Erwärmung vorhanden ist. Die Zerstörung des Wasserabscheiders und das dumpfe knallartige Geräusch, das dabei entstand, lassen auf eine Explosion schliessen. Sollte vielleicht Knallgas entstanden sein? In dem Wasserabscheider können nur geringe Mengen von Glycerin und Wasser gewesen sein, da der Inhalt kurz vor der Explosion entleert wurde.

In dem grauen Beschlag an den Ventilen wurde unzweifelhaft Schwefel in Form von Sulfid nachgewiesen; wahrscheinlich entstammt er dem Glycerin, das Schwefel in ziemlich beträchtlichen Mengen enthält. Durch Versuche wurde festgestellt, dass das Glycerin in reinem Sauerstoff bis auf seinen Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne dass Entflammung eintritt. Wie das Glycerin sich in hohem Sauerstoffdruck verhält, ist mir nicht bekannt. Die Vorgänge bei den Dieselmotoren, in denen bekanntlich durch starke Compression von Luft in einem Raum, in dem Petroleum sich befindet, die Entflammung entsteht, lassen aber darauf schliessen, dass auch in diesem Falle eine Entflammung vielleicht schon bei der Temperatur, die durch die Compression hervorgerufen wurde, stattgefunden hat.

Die Dichtungen waren durch Fiber hergestellt, das nur an einer einzigen Stelle durch die Flamme etwas gelitten hatte. Die Stopfbüchse für den Kolben hatte ausser der Metaldichtung eine Asbesteinlage. Die Entzündung durch einen elektrischen Strom scheint ausgeschlossen zu sein.

Zur Verhütung weiterer Unfälle ist ein reger Meinungsaustausch über die Ursache dieser Explosion sehr erwünscht.

### Die Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Von Privatdocent Dr. Max Roloff, Halle a/S.

[Fortsetzung von S. 537.]

#### III. Die weitere Entwicklung der Dissociationstheorie.

In den beiden vorhergehenden Theilen ist gezeigt worden, wie auf zwei principiell ganz von einander verschiedenen Wegen sich die Thatsache ergibt, dass die Salzmoecüle in wässriger Lösung sich anders verhalten, als z. B. die Moecüle des Rohrzuckers, und dass diese Abweichungen durch die Dissociation der Salze in mehrere (elektrisch geladene) Ionen erklärt werden müssen. Auch wurde schon darauf hingewiesen, dass nicht die gesammte aufgelöste Salzmenge, sondern nur ein Bruchtheil derselben dissociiert ist, wie gross dieser Bruchtheil aber angenommen werden muss, konnte zunächst noch nicht ermittelt werden.

Es ist das unbestreitbare Verdienst von Arrhenius, dass er durch Combination der beiden isolirt entwickelten Gedankenreihen die Dissociationstheorie zwar nicht geschaffen, aber doch einer weiteren Entwicklung fähig gemacht hat. Er lieferte zum ersten Male den Nachweis, dass die auf beiden Wegen gewonnenen Resultate identisch sind, und dass so die Grundhypothese der elektrolytischen Dissociation aufs Beste bestätigt wird.

Zur Berechnung des Dissociationsgrades ging Arrhenius einmal aus von den anomalen Erniedrigungen des Gefrierpunktes. Wenn hier  $n$  g Mol. im Liter Wasser gelöst sind, so beträgt die Depression des Gefrierpunktes nicht, wie normaler Weise zu erwarten wäre,  $n \cdot \Delta t^0$ , sondern sie ist grösser, und der Werth  $n \cdot \Delta t^0$  muss noch mit dem van't Hoff'schen<sup>76)</sup> Factor  $i$  multiplicirt werden, der wesentlich grösser als 1 ist. Dies ist dahin zu deuten, dass statt der er-

warteten  $n$  sich  $i \cdot n$  selbständige Individuen — Moecüle und Ionen — in der Lösung befinden, dass also  $n \cdot i - n = n(i - 1)$  Ionen neugebildet oder  $n(i - 1)$  Moecüle unter Abspaltung je eines Ions Dissociation erlitten haben. Der Dissociationsgrad  $\alpha$ , d. h. der Bruchtheil der im Dissociationszustande befindlichen Moecüle beträgt demnach  $\alpha = i - 1$ .

Dies gilt für Salze vom Typus des KCl.

Das  $K_2SO_4$  zerfällt in 3 Ionen,  $K^+ + K^+ + SO_4^{--}$ . Jedes der  $n$   $\alpha$  dissociirten Moecüle vermehrt sich also um 2 neue Individuen und hier ist  $i - 1 = 2\alpha$ , daher  $\alpha = \frac{i-1}{2}$ . In jedem Falle ist aber nach diesen beiden und noch grösserer Ionenzahl entsprechend zu entwickelnden Formeln der Dissociationsgrad zu berechnen, sowie der van't Hoff-Factor  $i$  aus anomalen Werten des osmotischen Druckes, Dampfdruckes, Gefrierpunktes oder Siedepunktes experimentell festgelegt werden konnte.

Auch aus den Leitfähigkeitswerthen der Salzlösungen lehrten Arrhenius<sup>77)</sup> und gleichzeitig Planck<sup>78)</sup> den Grad der Dissociation berechnen. Es war beobachtet worden, dass das spezifische Leitvermögen der Salzlösungen mit fortschreitender Verdünnung zunimmt. Beträgt dasselbe z. B. für eine äquivalent normale KCl-Lösung<sup>79)</sup> (in bestimmten Einheiten) 98,28, so ist das Leitvermögen einer 0,0001 normalen Lösung nicht 0,009828, sondern wesentlich grösser, nämlich 0,012905. Wenn ein g Mol. KCl also in dem Zustande, den es in äquivalent-normaler Lösung besitzt, das Leitvermögen 98,28 hat, so würde dasselbe g Mol. in dem Zustande, der seinen Moecülen in der 0,0001-normalen Lösung zukommt, das Leitvermögen 129,05 aufweisen und im Zustande unendlicher Verdünnung — wie durch Extrapolirung erhalten wird — 131,2. Die Leitung der Elektrizität wird, wie wir im I. Theile sahen, ausschliesslich durch die Ionen besorgt; wenn die Fähigkeit, Elektrizität zu befördern, mit der Verdünnung zunimmt, so muss dieses in einer entsprechenden Zunahme der Dissociation der Salzmoecüle seinen Grund haben. Im Zustande der unendlichen Verdünnung können wir die Moecüle als vollständig zerfallen ansehen (also Dissociationsgrad  $\alpha = 1$ ) und der Grad der

<sup>77)</sup> Bihg. till Svensk. Akad. Handl. 8, Heft 13 u. 14 (1884). Zeitschr. phys. Chem. 1, 631 (1887).

<sup>78)</sup> Planck, Wied. Ann. 32, 462 (1887). Zeitschr. phys. Chem. 1, 576 (1887).

<sup>79)</sup> Nach Kohlrausch u. Maltby. Sitzber. Berl. Akad. 1899, 665.

<sup>76)</sup> van't Hoff, Arch. neerland. 20, 1885 Zeitschr. phys. Chem. 1, 500, 1887.