

deshalb ganz ausserordentlich erwärmt. Nach meiner Ansicht ist die Temperatur dieses Theiles so hoch geworden, dass das fein im Sauerstoff enthaltene Glycerin bei dem Druck von 190—200 Atm. entzündet wurde. Hierfür sprechen zwei Befunde:

1. dass auf den Ventilen und zwar auf dem unteren *b* an dem oberen Theil und bei dem oberen *d* an dem unteren (also bei beiden an den der Bohrung *c* zugewendeten Seiten) sich ein Überzug von Sulfid gebildet hatte, das offenbar von dem verbrannten Glycerin herrührte, welches, wie sicher nachgewiesen, Schwefelsäure enthielt, und

2. gerade die Verbrennung in dem Moment eintrat, als der Kolben die Compression beendet hatte, weil auf ihm ein grauer Belag an der Stelle vorhanden war, welcher der Bohrung *c* gegenüber liegt. Die bedeckte Fläche war etwas grösser als der Querschnitt der Bohrung, es sah aus, als ob der Belag durch die Bohrung von der Ventilseite her hindurchgespritzt sei und dabei den Kolben in der Mitte getroffen habe. Es muss das also in dem Augenblick geschehen sein, als auch die Umgebung der Bohrung *c* die höchste Temperatur hatte. Da das Glycerin bei 290° siedet und bei 310° sich zersetzt, so haben sich die Zersetzungsproducte in der Richtung der Bewegung des Sauerstoffs, also von den Ventilen zum Manometer hin bewegt und auf dem Wege mit dem Sauerstoff die bereits erwähnten und in Fig. 1 dargestellten Spuren hinterlassen.

Besonders hiervon ist nach meiner Ansicht die Explosion des Wasserabscheiders und des Kupferrohrs *K* zu behandeln.

Wie aus Fig. 1 bei Betrachtung der Stelle *b* mit der Lupe hervorgeht, ist die Flamme nicht in den Wasserabscheider *W* hineingeschlagen. In ihm kann vor der Explosion nur wenig flüssiges Wasser und Glycerin vorhanden gewesen sein, weil er einige Zeit vorher geleert war. Sein Inhalt bestand aus Sauerstoff von 190 Atm. Druck, der bei der Compression erwärmt war und fein zertheilt jedenfalls Glycerin enthielt. Beim Durchbrennen des Steges *b* sind offenbar brennende Eisentheile durch die Bohrung *B* in den Wasserabscheider gefallen und haben hier entweder das darin befindliche Wasser plötzlich in Dampfform umgewandelt, so dass durch den entstandenen hohen Druck der Wasserabscheider platzte, oder das Glycerin verdampft oder zersetzt, so dass ein explosibles Gemisch entstand. Welcher von den Vorgängen die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, vermag ich nicht anzugeben, da mir das Verhalten des Glycerins in stark gepresstem Sauerstoff nicht bekannt ist. Wahr-

scheinlich ist zugleich mit dem Wasserabscheider auch das Kupferrohr *K* aufgerissen.

Es scheint mir auch festzustehen, dass das Auftreten der Flamme bei *b* und die Explosion des Wasserabscheiders nicht gleichzeitig gewesen sein können, weil dann die Flamme jedenfalls nicht mehr den übrigen Weg durch die Bohrungen *d*, *g* u. s. w. zurückgelegt hätte, sondern jedenfalls den bequemerem durch die aufgerissene Öffnung nahm. Wenn auch die Zeitunterschiede sehr gering sind, so waren sie doch vorhanden, und zwar hat wahrscheinlich das Hinabfallen der brennenden Eisentheile in den Wasserabscheider und die Bildung der Zerstörungsgase darin ebenso lange gedauert, wie der Lauf der brennenden Gase von *b* bis zur Zerstörung des Bourdonrohrs bei *M*.

Es ist deshalb nach meiner Ansicht die unzureichende Kühlung des einen Theiles des Ventilgehäuses am Compressor, die mangelhafte Anordnung der Ventile und die zu hohe Pressung des Sauerstoffs die Ursache der Explosion gewesen.

In der Fabrik ist jetzt der zuletzt erwähnte Übelstand dadurch beseitigt worden, dass an dem Manometer bei dem Strich für 120 Atm. zwei kleine Iridiumplatinröhre angebracht wurden, durch die ein schwacher elektrischer Strom geht, sobald der Manometerzeiger, der nicht leitend gemacht ist, mit seinem kleinen Platinstab dagegen schlägt. Der Strom schaltet dann sofort den Motor aus, so dass der Compressor fast augenblicklich stehen bleibt.

Im Vorstehenden habe ich meine Ansicht dargelegt, vielleicht hat der eine oder andere Sachverständige eine andere gewonnen und theilt sie mit, namentlich scheint es noch an Erfahrungen über das Verhalten des Glycerins im Sauerstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur zu fehlen.

Verunreinigung von comprimирtem Sauerstoff mit Wasserstoff.

Von Dr. J. C. A. Simon Thomas u. Dr. F. H. van Leent.

Die Mittheilungen über Explosionen von Sauerstoffflaschen in No. 18, 23 und 28 dieser Zeitschrift veranlassen uns, eine Beobachtung mitzutheilen, welche wir ganz unlängst gemacht haben.

Wir benutzen comprimирten Sauerstoff zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen. Als wir nun eine neue Sauerstoffflasche, geliefert von einer Fabrik in Holland, in Benutzung nahmen, bekamen wir bei den Bestimmungen viel zu hohe Zahlen. Wir ver-

mutheten alsbald, dass eine Verunreinigung des Sauerstoffs mit einem brennbaren Gase vorlag, und eine Gasanalyse bestätigte diese Vermuthung. Der Sauerstoff wurde in einer Hempel'schen Gaspipette mit einer alkalischen Pyrogallussäurelösung absorbiert und nach der Absorption verblieben 9 Vol.-Proc. eines Gases, das mit nichtleuchtender Flamme brannte und bei der Verbrennung keine Kohlen-säure gab, offenbar also Wasserstoff war. In einer zweiten Flasche wurde der Gehalt an Wasserstoff zu 8,7 Vol.-Proc. bestimmt. Es liegt auf der Hand, dass diese Verunreinigung verursacht ist durch eine mangelhafte Trennung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche Gase durch Elektrolyse gewonnen sind, und es drängt sich die Frage bei uns auf, ob eine derartige Verunreinigung nicht an den vorgekommenen Explosionen mit Schuld hat.

Amsterdam (Marine-Laboratorium), November 1902.

Bemerkungen zur Leimanalyse.

Von Arthur Müller.

Gelegentlich einer an dieser Stelle¹⁾ veröffentlichten Arbeit über die Leimuntersuchung wurde kurz bemerkt, worin die möglichen Fehler der chemischen Prüfungsmethoden für Leimsorten bestehen.

Sämmtliche Leimsorten enthalten, je nach der mehr oder minder sorgfältigen Art ihrer Herstellung, wechselnde Mengen stickstoffhaltiger Zersetzungsproducte des Glutins — die Glutosen. Diese gelatiniren in wässriger Lösung nicht, sind also bei der Verwendung des Leims als Klebemittel wertlos. Bei der chemischen Prüfung durch Stickstoffbestimmung allein wird nun der Stickstoff der im untersuchten Leim enthaltenen Glutosen mitbestimmt, jedoch der gesammte gefundene Stickstoff auf Glutin umgerechnet. Bei Leimsorten, die aus stark zersetzten Brühen bereitet wurden, kann hierdurch ein erheblich zu hoher Glutiningehalt gefunden werden.

Was die Untersuchung mittels Tanninfällung betrifft, geben nach Hofmeister²⁾ die Glutosen (Semiglutin und Hemicollin) mit Tannin Niederschläge, die sich zum Unterschiede vom unlöslichen Tannin-Glutinniederschlag im warmen Wasser lösen. Nach Stelling³⁾ fällt Tannin die Zersetzungsproducte des Glutins ebenso wie unverändertes Glutin. Es würden demnach auch jene Methoden der Leimuntersuchung, die

auf der Tanninfällung beruhen, kein einwandfreies Resultat geben.

Zum Zwecke der Beurtheilung der Verwendbarkeit chemischer Methoden zur Leimprüfung wurde nun versucht festzustellen, inwieweit die chemische Untersuchung ein Bild der fortschreitenden Zersetzung einer Leimgallerte liefert. Die Zersetzung wurde einerseits durch anhaltendes Kochen der Probegallerte bei gewöhnlichem Drucke, andererseits durch Kochen derselben unter erhöhtem Druck bewirkt.

Das Verfahren selbst war folgendes. Aus bester Golddruckgelatine wurde eine Gallerte hergestellt, die auf Trockensubstanz bezogen genau 15-procentig war. Bei 30° wurden 6 Proben derselben zu je 500 ccm abgemessen, die sodann in einem Ölbad unter jeweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch 1, 2, 3, 4, 5 Stunden zum Kochen erhitzt wurden. Nach den entsprechenden Zeiten wurde erkalten gelassen und bei 30° wieder bis zur Marke aufgefüllt. Von der ursprünglichen, sowie von jeder der durch Kochen veränderten Gallerten wurde zunächst zur Beurtheilung der fortschreitenden Zersetzung die Viscosität nach der Methode von Fels⁴⁾ mittels eines Engler'schen Viscosimeters bestimmt. Sodann wurden sämmtlichen Gallerten Proben zu 20 ccm entnommen, jede derselben in einen 200 ccm fassenden Messkolben gebracht und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

In je 10 ccm der so erhaltenen Lösungen wurde einerseits eine Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung in der von Woy⁵⁾ angegebenen Modification, andererseits eine Glutinbestimmung durch Fällung mit einer gemessenen, überschüssigen Menge einer Tanninlösung von oxydimetrisch festgestelltem Gehalte nach dem vom Verfasser⁶⁾ angegebenen Verfahren durchgeführt.

Die Wasserbestimmung der verwendeten Gelatine ergab einen Wassergehalt von 15,96 Proc. Demnach wurden zur Herstellung der 15-procentigen Gallerte je 178,5 g Gelatine auf 1 l Wasser gelöst.

Die verwendeten Maassflüssigkeiten hatten folgende Concentration:

1 ccm Chamäleonlösung	
0,003997 g K Mn O ₄	
0,001 g Tannin	
1 ccm Tanninlösung	
0,00358 g Tannin.	

Die in den einzelnen Versuchsstadien gefundenen Resultate sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 1902. 482.

²⁾ Z. f. physiol. Ch. 2. 290.

³⁾ Chem.-Ztg. 20. 461.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 21. 56. 70. 22. 376.

⁵⁾ Z. f. öffentl. Ch. 4. 755.

⁶⁾ Z. f. ang. Ch. 1902. 486.