

erhöhte Waschechtheit aufweist. Ähnlich dem Nitroamidothiophenol verhalten sich das Amidothiophenol und das Diamidothiophenol, welches letzteres, ähnlich dem m-Phenylendiamin, von dem es sich ableitet, auch leicht als Azokomponente mit Diazoverbindungen reagiert. Auch auf Seide und Wolle lassen sich die Thiophenolazofarbstoffe in der einfachen üblichen Weise färben und durch Oxydation befestigen.

Obschon es nicht uninteressant wäre, tiefer in das Gebiet der Schwefelfarbstoffe einzudringen, um eine genauere Übersicht über die bisher verwendeten Ausgangsmaterialien, die mannigfaltigen Schmelzverfahren und die dadurch erhaltenen, nach Farbe, Ton, Konstitution und Echtheitseigenschaften verschiedenen Farbstoffe zu gewinnen, so scheint es doch zweckmäßiger, eine eingehende Betrachtung noch zu verschieben, bis ein wenigstens vorläufiger Abschluß erreicht ist, und auch die Erforschung der Konstitution, die in letzter Zeit mehrfache Förderung von verschiedenen Seiten erfahren hat, diejenige sichere Erkenntnis gewährt, die auf den anderen Gebieten der Teerfarbchemie seit Jahrzehnten nicht nur der Befriedigung eines ernststen Wissensdranges diene, sondern auch die Grundlage für weitere, Technik und Wissenschaft befruchtende Forschungen bildete. Es mag hier genügen festzustellen, daß auch in den letztvergangenen Jahren die Schwefelfarbstoffe von ihrer großen Bedeutung nichts verloren haben, sondern im Gegenteil, wenn auch in langsamerem Tempo wie anfänglich, auf dem Gebiete der Baumwollschwarzfärberei stetig weiter vorgedrungen sind und dadurch, wie schon früher erwähnt, die Verwendung der kompliziert gebauten und auch nicht immer einfach zu färbenden Polyzofarbstoffe stark eingeschränkt haben. Die neueren Verfahren, die die Schwefelfarbstoffe auch zum Färben der tierischen Fasern (Wolle, Leder, Seide) brauchbar zu machen versuchen, beanspruchen vorläufig wohl mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse, während die in letzter Zeit bekannt gewordenen Methoden des Druckens, Färbens, Entwickelns, Reservierens und Ätzens von Schwefelfarbstoffen wirklichen Bedürfnissen der Technik entsprungen sind, die in mehrfacher Hinsicht auch tatsächlich eine gewisse Befriedigung gefunden haben. Dem Übelstand, daß die Schwefelfarben beim Drucken die Kupferwalzen angreifen, hat man z. B. dadurch erfolgreich abzuwehren versucht, daß man die Farbstoffe ohne Na_2S , sondern nur mit einer Mischung von S und NaHCO_3 aufdruckt, so daß sich erst nachträglich bei höheren Temperaturen das für den Druckprozeß erforderliche Na_2S bilden kann. Das sogenannte „Bronzieren“ der Färbungen (infolge vorzeitiger Oxydation des Farbstoffs, wodurch er sich unlöslich abscheidet) läßt sich z. B. durch Zusatz von Ölen zum Färbebad (die die Luft abschließen) vermeiden. Interessant sind auch diejenigen Färbe- und Druckverfahren, die vor allem auf der Reduzierbarkeit der Schwefelfarbstoffe zu Leukoverbindungen beruhen, die nach Art des Indigoweiß aus der Küpe gefärbt werden können, und schließlich das Verfahren zum Färben von Halbseide (Baumwolle + Seide) unter Zusatz von Kasein, wodurch nur die Baumwolle angefärbt wird.

Zum Schluß noch einige Worte über das Anilinschwarz. Bekanntlich ist dessen Erzeugung

auf Baumwolle deshalb besonders schwierig, weil die beiden Hauptforderungen, Echtheit der Schwarzfärbung und Schonung der besonders gegen Säuren empfindlichen Fasern, sich nur auf Grund langer Erfahrung und sehr sorgfältigen Arbeitens erfüllen lassen. Für die in der Kunst der Anilinschwarzfärberei Unkundigen ist die Einführung der Schwefelfarbstoffe ein bedeutungsvolles Ereignis geworden, und sicherlich ist dem Anilinschwarz dadurch nicht unerheblich Abbruch getan worden. Für Wolle hat dasselbe zwar niemals Wichtigkeit besessen; dagegen macht sich in letzter Zeit für Anilinschwarz auf gemischten Geweben (Baumwolle + Wolle) ein gewisses Interesse bemerkbar, weil es mit den gewöhnlichen Halbwollschwarzfarbstoffen in der Regel nicht leicht ist, dem abweichenden Verhalten der verschiedenartigen Fasermaterialien bei der Farbstoffaufnahme genügend Rechnung zu tragen. Daher eine Ungleichheit des Farbentons und der Tiefe. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Anilinschwarzfärberei aus den reduzierenden Eigenschaften der Wolle ergeben, haben sich auch bei gemischten Geweben leicht dadurch beseitigen lassen, daß man die Wolle mit Berlinerblau vorfärbt und das Schwarz alsdann in der für Baumwolle üblichen Weise entwickelt.

Dresden, April 1906.

Laboratorium für Farbchemie
und Färbereitechnik der Technischen
Hochschule.

Elektrische Versuchsöfen mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse.

Mitteilung aus der chemisch-technischen Versuchsanstalt
bei der königl. Porzellan-Manufaktur Berlin.

Von Dr. M. SIMONIS und Dr. R. RIEKE.

(Eingeg. den 7./5. 1906.)

Es sollen im folgenden kurz einige Ofentypen beschrieben werden, die, auf dem Bronn'schen Verfahren¹⁾ elektrischer Widerstandserhitzung beruhend, vor allen dazu bestimmt sind, als keramische Versuchsöfen zu dienen, aber auch weiteren Kreisen von Interesse sein dürften²⁾.

Die zuerst von uns benutzten Öfen bestanden aus einer horizontalen Schamotterinne von hufeisenförmigem Querschnitt, die an beiden Seiten mit Kohleelektroden geschlossen war. Letztere besaßen eine zentrale Durchbohrung, durch die ein Schamottedoppelrohr, dessen innerer Durchmesser 6 cm betrug, führte. Dieses Heizrohr war mit einer ca. 2 cm dicken Schicht von Kohlegries umgeben; das Ganze wurde mit Schamotteplatten bedeckt, um die Verbrennung der Kohle einzuschränken, und ruhte auf festen Schamotteständern. Das eine Ende des Heizrohres wurde mittels eines Schamottestöpsels verschlossen, das andere, um eine bequeme

1) Sprechsaal 37, 1451, 1491 u. 1531 (1904); diese Z. 12, 460 (1905);

2) Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf Sprechsaal 39, 591 und 635 (1906).

Beobachtung zu ermöglichen, mit einer Reihe von Blenden mit verschiedener großer Öffnung versehen. Hierdurch erreicht man eine derartige Reflexion der Wärmestrahlen, daß man das Ofeninnere aus nächster Nähe betrachten kann, ohne durch die Hitze belästigt zu werden. Dieselbe Vorrichtung brachte L u m m e r bei seinen Untersuchungen über schwarze Strahlung in Anwendung, und wurde dieselbe von dem Vorsteher der Versuchsanstalt, Herrn Marquardt, für vorliegenden Zweck vorgeschlagen. Da die Elektroden auf ihrer äußeren Seite direkt mit Luft in Berührung kamen und infolgedessen schnell angegriffen wurden, so brachten wir auch auf der äußeren Seite derselben eine einige Zentimeter dicke Schicht von Kohlegries an, wodurch dieser Übelstand bedeutend abgeschwächt wurde. Zur Heizung dieses sowie der folgenden Ofen benutzten wir Dreiphasenstrom und erreichten in dem erwähnten Ofen mit horizontalem Heizrohr bei 70 Volt Spannung und etwa 100 Amp. Stromstärke in 3 Stunden eine Temperatur von Segerkegel 30, also ca. 1600°. Durch Vorschalten von Widerständen läßt sich die Schnelligkeit der Temperatursteigerung natürlich beliebig verlangsamen. Schwieriger ist es, die Temperatur längere Zeit konstant zu halten, besonders da die Leitfähigkeit der Kohleheizmasse mit der Temperatur zunimmt.

Die zur Anwendung kommenden Schamotte-teile wurden aus einer sehr feuerfesten, bei Segerkegel 37 schmelzenden, aus Rackonitzer Tonschiefer und Marquardtscher schwer schmelzbarer Masse bestehenden Schamotte angefertigt. Dieses Schamottematerial besitzt den großen Vorteil, gegen schroffen Temperaturwechsel sehr widerstandsfähig zu sein, ist jedoch nicht gasdicht, so daß das infolge ungenügenden Luftabschlusses aus der Heizmasse sich entwickelnde Kohlenoxyd in das Heizrohr gelangte und hier seine reduzierende Wirkung ausübte. Sollte dieses vermieden werden, so kamen glasierte Heizrohre zur Anwendung, deren Benutzung jedoch durch das Schmelzen der Glasur bei hohen Temperaturen eine Grenze gesetzt war. Da sich bei diesem Ofen eine allmähliche Verbrennung von Kohlegries nicht vermeiden ließ, so mußte von Zeit zu Zeit etwas Heizmasse nachgefüllt werden, wobei dafür zu sorgen war, daß etwa entstandene Lücken gut ausgefüllt wurden, da andernfalls derartige Stellen Anlaß zur Entstehung eines Lichtbogens gaben, der sehr schnell das Heizrohr zerstörte. Wir konnten hierbei auch konstatieren, daß unsere Schamotte, sobald sie an einer Stelle weich wurde, hier leitend wurde, so daß nach kurzer Zeit die an einer Stelle begonnene Zerstörung des Rohres sich längs des Rohres genau von der einen bis zur anderen Elektrode erstreckte.

Als bedeutend praktischer erwiesen sich nach demselben Prinzip geheizte Ofen mit vertikalem Heizrohr. Der Hauptvorteil besteht hierbei in dem leichter und vollkommener zu erreichenden Abschluß der Heizmasse gegen Luftzutritt, wodurch auch die Reduktion durch Kohlenoxyd sehr herabgesetzt wurde. Ferner erzielt man eine gleichmäßige Erhitzung und hat ein Verbiegen des glühenden Heizrohres, wie es bei dem oben geschilderten Ofen eintreten kann, nicht zu befürchten. Für die höchsten Temperaturen, über Segerkegel 30, wie sie z. B. bei Feuerfestigkeitsbestimmungen von Tonen

erreichbar sein müssen, wurde folgender Ofen verwendet: Ein Schamotterohr von 25 cm Länge und 5 cm innerem Durchmesser ist von einer 2—3 cm dicken Kohlegriesschicht umgeben, die nach außen durch einen doppelten, mit Eisenbändern zusammengehaltenen Schamottemantel abgeschlossen ist. Als Elektroden kamen Graphitringe mit einem der Stromzuführung dienenden Stiele zur Anwendung. Das Ganze ruhte auf einer Schamotteplatte, wurde mit einem Deckel gut verschlossen und alle vorhandenen Fugen sorgfältig verschmiert. Auf das aus dem Deckel herausragende Heizrohr wurde zur Abhaltung der Hitze eines der vorhin erwähnten Diaphragmenrohre aufgesetzt. Die zu erhitzenden Gegenstände wurden in Schamottetiegeln mit ebensolchem Untersatz mittels einer Zange von oben hineingestellt. Durch Abänderung der Bodenplatte lassen sich die Tiegel auch von unten her in den Heizraum hineinschieben. Bei Anwendung von 70 Volt und etwa 100—200 Amp. erreicht man in diesem Ofen in ca. 1½ Stunden eine Temperatur von Segerkegel 36, also ungefähr 1700°. Um eine ungleichmäßige Erhitzung des Rohres, die ein event. Durchschmelzen an den zu sehr beanspruchten Stellen zur Folge haben würde, zu vermeiden, ist auf möglichst gleichmäßige Lagerung der Heizmasse zu achten. Trotzdem hält ein solches Rohr nur wenig Brände bei derartig hohen Temperaturen aus, und auch die obere Elektrode wird mit der Zeit locker und mürbe, während die untere kaum eine Abnutzung aufweist.

Es wurde nun der Versuch gemacht, die Elektroden aus Eisen herzustellen, wobei natürlich an den Stellen, wo dieselben sich befanden, der Querschnitt der Heizmasseschicht bedeutend vergrößert werden mußte, damit hier die Temperatur nicht so hoch gesteigert wurde, daß die Metallelektrode erheblich darunter zu leiden hatte. Dieses Prinzip bewährte sich sehr gut, besonders dadurch, daß es auf bequeme Weise gestattete, die obere Elektrode beweglich zu machen; man konnte infolgedessen durch den Druck einer aufgelegten Schamottekapsel stets eine innige Berührung zwischen der Elektrode und der Kohleheizmasse aufrecht erhalten. In derselben Weise konstruierten wir einen Ofen in größeren Dimensionen mit einem Heizraum von ca. 30 bis 40 cm Höhe und 12 cm Durchmesser, mit dessen Hilfe wir auch größere Gegenstände bis Segerkegel 35 zu erhitzen imstande waren. Die Länge der Kohlegriesschicht zwischen den beiden Elektroden betrug 50 cm, ihre Dicke 4 cm. Wenn die Heizmasse nicht zu locker geschichtet ist, so kann man mit 70 Volt einen Strom von 100—150 Amp. erhalten, mit dem man in einigen Stunden eine Temperatur von Segerkegel 30 erreicht; sollte bei 70 Volt die Stromstärke unter 100 Amp. betragen, so muß man eine höhere Spannung anwenden, da sonst die Temperatursteigerung eine zu langsame ist. Die Kohlenoxydentwicklung in diesem Ofen war sehr gering; bei Temperaturen bis zu Segerkegel 10 blieb die Menge unter 0,5%.

In ganz ähnlicher Art wurde ein Frittenschmelzofen konstruiert, der eine Höhe von 1,50 m und einen Durchmesser von 64 cm hatte. In dem 22 cm weiten Heizrohr können in einem 5 Liter fassenden Tiegel Glasurfritten geschmolzen werden, die dann durch ein im Tiegelboden befindliches Loch in ein darunter

stehendes, mit Wasser gefülltes Gefäß tropfen. Der Betrieb ist kontinuierlich, indem durch einen Einfülltrichter aus Schamotte stets neue Mengen des Versatzes eingeführt werden können. Die Erhitzung ist eine gleichmäßigere als bei Kohlefeuerung, bei der meist die eine Seite des Schmelztiegels zu sehr beansprucht wird; auch kann in der gleichen Zeit eine bedeutend größere Menge geschmolzen werden, als wie bei der gebräuchlichen Kohlefeuerung möglich ist, da man durch Steigerung der Temperatur ein schnelleres Schmelzen und Austropfen der Schmelze herbeiführen kann. Auch bei diesem Ofen bestanden die Elektroden aus 3 mm dickem Schmiedeeisen, und die Dicke der Heizmasseschicht betrug 5 cm, ihre Länge etwa 80 cm.

Wir konstruierten ferner auch eine Muffel mit etwa 10 cbm Heizraum, doch wurden hierbei die Dimensionen so groß, daß wir mit Strömen von 200 Amp. arbeiten mußten, und die Temperaturerhöhung nur langsam vor sich ging; auch trat bei dieser Konstruktion bei unglasierter Heizmuffel wieder Kohlenoxyd in größerer Menge auf, ca. 10 bis 15%. Bequemer in der Handhabung und sparsamer im Elektrizitätsverbrauch ist auf jeden Fall der oben beschriebene Ofen mit vertikalem Heizrohr.

Ebenso bauten wir einen Ofen mit kleinerem Heizraum für hohe Temperaturen, bei denen die untere Elektrode aus einer Graphitplatte, die obere bei erweitertem Querschnitt der Kohleschicht aus Eisen bestand. Man spart auf diese Weise an Heizmasse, da der Querschnitt derselben an der unteren Elektrode nicht vergrößert zu werden braucht. Auch bei den höchsten Temperaturen, also über Segerkegel 35, bewährte sich hierbei die Eisenelektrode, die nicht einmal glühend wurde. Bei diesen hohen Temperaturen machten wir noch eine eigenartige Beobachtung, die wir nicht unerwähnt lassen wollen. Während nämlich bei Temperaturen von Segerkegel 10—20 ein Beobachten des Ofeninhaltes mit bloßem Auge nahezu unmöglich ist und nur unter Benutzung einer ziemlich intensiv gefärbten Glasscheibe vorgenommen werden kann, ändert sich das bei Temperaturen über Segerkegel 20, und zwar bis zu der höchsten von uns erreichten Temperatur von Kegel 39 (ca. 1770°); bei diesen Temperaturen kann man, ohne daß das Auge sehr geblendet oder belästigt würde, bequem das weißglühende Innere des Ofens beobachten.

Versuche, die bisher aus Schamotte verfertigten Heizrohre für die höchsten Temperaturen durch solche aus Magnesia, Tonerde, Carborund usw. zu ersetzen, sind schon begonnen, haben jedoch bisher noch nicht zu einem in jeder Beziehung zufriedenstellenden Resultat geführt.

Die Ergebnisse unserer Versuche mögen zum Schluß noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

Nach dem Bronnschen Prinzip der elektrischen Erhitzung mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse gebaute Öfen sind zur Erreichung jeder beliebigen Temperatur geeignet. Die Höhe der erreichbaren Temperatur ist nur durch die Schmelzbarkeit des Ofenmaterials begrenzt. Öfen mit vertikalem Heizrohr bewähren sich besser als solche mit horizontalem; die Reduktion durch Kohlenoxyd ist hierbei auf ein Minimum herabgesetzt. Als untere

Elektrode, die vor Luftzutritt völlig geschützt ist, läßt sich Graphit verwenden; die obere stellt man besser aus Schmiedeeisen her und vergrößert hier den Querschnitt der Heizmasse etwa um das Zehnfache. Die Elektrode liegt beweglich auf der Heizmasse auf, so daß stets eine innige Berührung erhalten bleibt. Der Vorteil gegenüber den bisher in der Keramik angewandten Öfen liegt klar auf der Hand: mit dem allgemein gebräuchlichen Seger-Heineckeofen kann man ohne übermäßige Beanspruchung des Ofens höchstens Temperaturen von Segerkegel 16—17 erhalten und das auch nur unter günstigen Umständen; in dem Devilleschen Gebläseofen dagegen ist es schwierig, Temperaturen zwischen Segerkegel 17 und 26 einigermaßen genau abzapfen. Außerdem bekommen wir bei letzterem stets nur das Endprodukt jedes Brandes zu Gesicht, während wir den Schmelzvorgang selbst nicht beobachten können. Diese Nachteile kommen bei den elektrischen Versuchsofen gar nicht in Frage, ganz abgesehen von der viel bequemerem Handhabung und Regulierung.

Der Hydrolith.

VON FRITZ KRULL, Ingenieur-Chemiker, Paris.

HENRI MOISSAN hat der Pariser Akademie der Wissenschaften einen Bericht über ein neues, von GEORGE F. JAUBERT hergestelltes Produkt, Hydrolith genannt, vorgelegt, welches von großer praktischer Bedeutung zu sein scheint.

Der Hydrolith ist eine Verbindung von Wasserstoff mit Calcium und wird gewonnen durch die Einwirkung von metallischem Calcium auf ein Metallsalz; alles übrige wird bis jetzt geheim gehalten. Was den Hydrolith so wertvoll erscheinen läßt, ist daß aus ihm durch bloßes Zusetzen von Wasser in derselben Weise Wasserstoff sich entwickelt, wie aus dem Calciumcarbid durch Zusetzen von Wasser das Acetylen sich bildet, oder aus dem Oxyolith durch Wasserzusatz Sauerstoff frei wird. Die Ausgiebigkeit des Hydroliths ist eine sehr bedeutende: 1 kg Hydrolith (Handelsware) gibt 1000 Liter = 1 cbm Wasserstoff, und 1 kg chemisch reiner Hydrolith 1150 Liter Wasserstoff.

Hauptsächlich dürfte der Hydrolith wohl zunächst zur Erzeugung von Wasserstoff für die Füllung von Luftballons für militärische Zwecke in Betracht kommen. Ein Feldballon hat etwa 500 cbm Fassungsraum und benötigt zu seiner Füllung 3 Apparatewagen mit je 8—10, den für 180 cbm Füllung ausreichenden, auf 135 Atm. komprimierten, Wasserstoff enthaltenden Flaschen. Jeder Wagen wiegt 3500 kg und erfordert 6 Pferde für seinen Transport. Zum Transport der für die Füllung eines Feldballons nötigen Wasserstoffes sind also drei schwere Wagen und 18 Pferde nötig, ganz abgesehen davon, daß nach erfolgter Füllung des Ballons die Wagen zur Wasserstoffherstellung zurückgeführt werden müssen, um die Flaschen für den nächsten Gebrauch wieder zu füllen. Mit dem Hydrolith sind diese schwerwiegenden Übelstände vollkommen verschwunden. 500 cbm Füllung erfordern 500 kg Hydrolith, eine Last, die 2 Pferde auf jedem Ter-