

4. Um einen zu hohen Alkalitätsgrad im Speisewasser zu vermeiden, der durch die Entfernung des angewandten Überschusses von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehen würde, kann man die Kalkhärte mit Calciumcarbonatlösung und dann die etwa vorhandene Gips Härte mit Soda entfernen.

5. Sind im Wasser Silicate und Gips gleichzeitig vorhanden, so ist die Entfernung der Kieselsäurehärte und der Kalkhärte einfach, wenn Kalkhydratüberschuß und Gipsgehalt in einem äquivalenten Verhältnis stehen. In diesem Falle wird der Kalkhydratüberschuß und der Gipsgehalt nur durch Natriumbicarbonatzusatz entfernt. Bei äquivalent höherem Gipsgehalt muß zum

Natriumbicarbonatzusatz ein weiterer, entsprechender Sodazusatz gemacht werden. Bei äquivalent geringerem Gipsgehalt kann man mit Calciumcarbonatzusatz und einem dem Sulfatgehalt entsprechenden geringerem Natriumbicarbonatzusatz arbeiten.

6. Die aus verdünnten Natriumsilicatlösungen und den Kalksalzen entstehenden Silicate entsprechen bei Abwesenheit von Chloriden der Zusammensetzung  $1\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$ . Bei Anwendung von Calciumchlorid enthalten sie weniger Kieselsäure, als dem angegebenen Molverhältnis entspricht. Die Analyse ergibt die Abwesenheit von Verbindungen von der Art  $\text{NaHCaSiO}_4$ . [A. 121.]

## Die Gefährlichkeit der flüssigen Luft.

Von Prof. Dr. P. W. DANCKWORTT.

(Eingeg. 15. Oktober 1927.)

Über die Gefährlichkeit der flüssigen Luft in Mischungen mit organischen Flüssigkeiten ist von verschiedenen Forschern berichtet worden (Biltz<sup>1)</sup>, F. A. Henglein<sup>2)</sup>, H. Staudinger<sup>3)</sup>, R. Anschütz<sup>4)</sup>). Vor einer Mischung mit Äther warnt Staudinger, weil die Mischung gegen Schlag und Reibung empfindlich sei. Die Gefahr einer Explosion beim Zusammentreffen von Äther mit flüssiger Luft ist aber doch wohl größer, als bis jetzt vielfach angenommen wurde, wie ein Unfall im chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Hannover gezeigt hat.

Es wurden hier, genau wie es in Heumann-Kühlings „Anleitung zum Experimentieren“<sup>5)</sup> beschrieben ist und wie es seit Jahren ohne Unglücksfall ausgeführt wurde, etwa 10–20 g Äther in eine große offene Porzellanschale gegeben und dazu flüssige Luft hinzugegossen. Flammen brannten in dem Raum nicht. Etwa  $\frac{1}{2}$  Minute lang entwickelten sich weiße Nebelschwaden und dann erfolgte, ohne daß die Schale berührt wurde, eine gewaltige Explosion. Eine Stichflamme von Äther stieg auf, die eichene Tischplatte wurde durchschlagen, Fenster wurden herausgedrückt, Balken an der Decke gelockert. Die Splitter der Porzellanschale drangen zentimetertief in die Wandtafel hin-

ein, zertrümmerten die auf dem Tisch stehenden Gefäße und verletzten einige der umstehenden Personen.

Was die Initialzündung veranlaßt hat, ist unklar. Der Fall lehrt aber von neuem, daß man heute nicht mehr alle Experimente, die in der Literatur mit flüssiger Luft beschrieben wurden, so ohne weiteres ausführen darf. Nachdem die flüssige Luft benutzt wird, um Stickstoff und Sauerstoff zu gewinnen, erhält man aus den Sauerstoffwerken meist nicht mehr „flüssige Luft“, sondern ziemlich konzentrierten Sauerstoff (alte flüssige Luft, wie Staudinger sie zutreffend nennt). Es ist auch davor zu warnen, etwa Äther im Reagenzglas durch flüssige Luft zum Kristallisieren zu bringen. Falls das Reagenzglas springt, ist auch hier die Gefahr groß.

An die Mitteilung dieses noch ziemlich glimpflich abgelaufenen Unfalles sei eine heitere Episode angefügt, bei der auch die Gefährlichkeit der flüssigen Luft eine Rolle spielt. Es war wohl im Jahre 1901, als in Leipzig zum ersten Male im Kolleg flüssige Luft gezeigt wurde. Eines Morgens wurde sie im physikalischen Kolleg vorgeführt. Professor Wiener und sein Mechaniker hatten dicke Handschuhe angezogen unter dem Hinweis, daß flüssige Luft gefährliche Brandwunden erzeuge. Genau eine Stunde später saßen wir zu Füßen meines hochverehrten Lehrers, Geheimrat Beckmann, der sich ein ganzes Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft über die Hand goß unter dem Hinweis, daß wegen des Leidenfrostschen Phänomens eine Gefahr nicht vorhanden sei. Da lernten wir Studenten den Unterschied zwischen Chemie und Physik. [A. 115.]

## Ist die Digallussäure als Beize für basische Farbstoffe mit Tannin identisch?

Entgegnung auf den gleichnamigen Artikel von Prof. P. P. Viktoroff in dieser Zeitschrift Nr. 32, Seite 922.

Von Dr. A. GUENTHER, Köln.

(Eingeg. 1. September 1927.)

Professor P. P. Viktoroff untersuchte eine nach den Angaben von E. Fischer hergestellte Digallussäure in ihrem Verhalten zur Baumwollfaser und fand, daß sie von der Baumwollfaser aufgenommen wird und mit Brechweinstein fixiert werden kann. Die so vorbehandelte Baumwolle kann dann wie bei einer Tanninbeize mit basischen Farbstoffen in wäßriger Lösung gefärbt werden. Hieraus zieht Viktoroff den Schluß, daß das natürliche Tannin beim Beizen hydrolysiert wird und in Digallussäure und Traubenzucker zerfällt.

Auf Grund von Versuchen, die bereits im Jahre 1919 bei Arbeiten über synthetische Gerbstoffe im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen ausgeführt wurden, sind wir zu einer anderen Anschauung ge-

langt. Wie Viktoroff haben wir zunächst die Schiffische Verbindung, die Schiff für Digallussäure hielt, hergestellt und sind auch sehr bald zu der Überzeugung gekommen, daß dieses Produkt keine Digallussäure ist. Es zeigte keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser und war nicht imstande, basische Farbstoffe zu fixieren.

Es wurde nun Digallussäure nach Angabe von E. Fischer hergestellt, und zwar gingen wir nicht von der Carbomethoxy-Verbindung aus, sondern von der Acetyl-Verbindung, die Fischer bei seinen späteren Arbeiten benutzt hat<sup>1)</sup>.

Die Gallussäure läßt sich leicht acetylieren, dann wird mit Phosphorpentachlorid behandelt, und das

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 45 [1918].

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 49, 143, 149, 1001, 1037 [1925].

<sup>2)</sup> Ebenda 49, 149, 1037 [1925].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 98 [1926].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 455 [1926].

<sup>5)</sup> Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904.

Triacetylalloylchlorid erhalten. Wesentlich ist dabei, daß man absolut trockene Materialien verwendet und die Chlorverbindung möglichst bald weiterverarbeitet. Man erhält dann mit Natronlauge aus gleichen Molekülen obiger Verbindung und der gleichzeitig hergestellten Diacetylallussäure die Pentaacetyl-*m*-Digallussäure und aus dieser durch Verseifen mit Ammoniak *m*-Digallussäure. Wir haben sie in der von Fischer beschriebenen schönen kristallinen Form erhalten, vom Schmelzpunkt 267° (Fischer 271°). Beizt man mit diesem Produkt Baumwolle, so zieht es ähnlich wie bei  $\beta$ -Naphthol oberflächlich auf die Faser auf und bildet auch mit Brechweinstein eine unlösliche Verbindung. Färbt man nun mit basischen Farbstoffen, so werden diese zwar aus dem Bade sehr gut ausgezogen, aber die Verbindung mit der Baumwollfaser ist eine nur sehr lose. Spült man, so geht der größte Teil des Farbstoffes wieder herunter, und wenn man gar die Färbung einer Wäsche unterzieht, so bleibt fast nichts mehr übrig. Einen Vergleich mit Tannin hält also die so hergestellte Digallussäure in keiner Weise aus.

Wir haben nun die Arbeiten von E. Fischer weiter verfolgt und aus der so erhaltenen synthetischen Digallussäure auch das Tannin selbst nach den Angaben dieses Forschers hergestellt. Das so erhaltene Tannin stimmt in allen Reaktionen mit dem von Fischer hergestellten und dem natürlichen Tannin überein. Beizt man mit dieser Verbindung Baumwolle, dann zieht sie genau wie Tannin auf, bildet mit Brechweinstein einen unlöslichen Lack, und wenn man nun färbt, dann erhält man Färbungen, die sich den Tanninfärbungen völlig analog verhalten. Sie sind recht gut waschecht, allerdings nicht ganz so gut wie die Färbungen auf Schaumtannin, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Tannin kein einheitlicher Körper ist, sondern noch verschiedene andere Verbindungen enthält, die die Waschechtheit erhöhen.

Nun gingen wir noch weiter und haben aus Gallussäure und Traubenzucker die Pentagalloylglucose hergestellt, die nach Angaben von E. Fischer den Hauptbestandteil des türkischen Tannins ausmacht. Auch diese Verbindung zieht wie Tannin auf die Faser, bildet mit Brechweinstein einen Lack und zieht basische Farbstoffe fast ebenso gut aus dem Färbegabe aus wie das Digalloylprodukt. Die Waschechtheit dieser Verbindung ist wegen ihrer etwas schweren Löslichkeit besser als bei der erstgenannten. Daß das synthetisch hergestellte

Glykosid der Gallussäure sich wie Tannin verhält, ist wohl der beste Beweis, daß ein Zerfall des Tanninmoleküls beim Färben nicht eintritt. Denn wie Viktoroff mitteilt, und auch wir nur bestätigen können, hat die Gallussäure selbst nicht die geringste Affinität zur Baumwollfaser.

Des ferneren müßte man, falls ein Zerfall des natürlichen Tannins beim Beizen in Digallussäure und Traubenzucker eintritt, diesen in dem Beizbade unbedingt nachweisen können, da die Chemie bekanntlich sehr scharfe Reaktionen zum Nachweis von Zucker besitzt. Viktoroff erwähnt hiervon nichts, und auch wir konnten bei wiederholten Versuchen feststellen, daß keine Spur Zucker im Beizbade nachweisbar ist. Auch wenn man Tannin mit Essigsäure stundenlang erhitzt, tritt kein Zerfall des Moleküls ein. An sich ist es auch, nach allem was wir über die Baumwollfärberei wissen, im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß ein verhältnismäßig kleines Molekül, wie die Digallussäure, sich auf der Baumwollfaser fixieren soll; dazu sind nur höhermolekulare, kolloidartige Körper befähigt. Ebenso haben Pyrogallol und Resorcin keine Affinität zur Baumwollfaser. Kondensiert man jedoch diese Verbindungen mit Formaldehyd, wobei sich wahrscheinlich größere Komplexe bilden, so ziehen diese Produkte in alkalischer oder neutraler Lösung gut auf die Baumwollfaser und sind auch befähigt, basische Farbstoffe waschecht zu fixieren. Für die Technik haben diese Verbindungen als Beize für basische Farbstoffe keine Bedeutung erlangt, da sie im Licht sehr unbeständig sind.

Als weiteren Beweis, daß sich nur höhermolekulare Verbindungen auf Baumwolle fixieren können, kann man noch anführen, daß das Dioxy-diphenyl-disulfid, das man durch Verschmelzen von Phenol und Schwefel in alkalischer Lösung gewinnt, keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzt. Erhitzt man jedoch länger, wie es z. B. im D. R. P. Nr. 348 530 Kl. 8m beschrieben ist, so erhält man höhermolekulare Verbindungen von kolloidartigem Charakter, die sich vorzüglich als Beize für basische Farbstoffe bewährt haben und unter dem Namen Katanol in den Handel gekommen sind.

Aus diesen Erwägungen heraus kommen wir zu dem Schluß, daß das Tannin unzersetzt von der Baumwollfaser aufgenommen wird und auch nach der Behandlung mit Brechweinstein oder nach dem Färben keine Spaltung erleidet.

[A. 100.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Rohrzuckerlösungen als Eichflüssigkeit für Viskosimeter.

Von Dr. E. v. MÜHLEND AHL,

Laboratorium der Fa. Wolff & Co., Walsrode.

(Eingeg. 3. März 1927.)

Wohl jedem, der sich mit Viskositätsmessungen befaßt hat, ist bekannt, wie unsicher und schwierig das Eichn der Viskosimeter mit Flüssigkeiten bekannter Zähigkeit ist, besonders wenn höhere Viskositäten gemessen werden sollen. Meistens wird hierzu Paraffinöl oder Ricinusöl benutzt. Doch haben diese beiden Flüssigkeiten den Nachteil, daß sie keine chemisch definierten einheitlichen Körper sind, und daher nicht immer in der gleichen Qualität erhalten werden können. Andererseits dient auch Glycerin als Eichflüssigkeit. Hier hat man es zwar mit einer wohldefinierten Substanz zu tun; nur ist das Glycerin so hygroskopisch, daß

man jedesmal vor Gebrauch die Konzentration neu feststellen und während der Arbeit für Luftabschluß sorgen bzw. mit getrockneter Luft arbeiten muß. Denn gerade bei hochkonzentriertem Glycerin bedingt schon eine geringfügige Änderung des Wassergehaltes eine unverhältnismäßig große Änderung der Zähigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß Rohrzuckerlösungen alle diese Nachteile nicht aufweisen. In genügender Reinheit ist der Zucker überall erhältlich. Es genügt für praktische Zwecke, die Lösung einmal zu filtrieren, um sie klar und frei von unlöslichen mechanischen Beimengungen zu erhalten. Auch ist sie nicht hygroskopisch,