

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 20.

Zur Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens, und zur Reinigung des letzteren.

Von

G. Lunge und Edward Cedercreutz.

Bei der Analyse des technischen Calciumcarbids steht natürlich in erster Linie die Gesamtausbeute an Gas, welches das Calciumcarbid bei der Behandlung mit Wasser bildet. Hiermit begnügt man sich wohl in den meisten Fällen, indem man das Gas als Acetylen ansieht und berechnet. Aber bekanntlich ist das aus technischem Calciumcarbid erhaltene Gas nie reines Acetylen und enthält vielmehr bis zu 4 Proc. Verunreinigungen. Von solchen sind zu beachten: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Nur die ersten beiden dieser Körper sind als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem sie einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften geben, und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Die in gutem Calciumcarbid vorhandene Menge von Schwefelcalcium und Phosphorcalcium ist nur sehr gering, da man sie durch passende Auswahl der Rohmaterialien auf ein Minimum bringen kann. Aber es kann ja eben darauf ankommen, zu untersuchen, ob man ein gutes Calciumcarbid vor sich habe oder nicht.

Bei dem Phosphorcalcium ist auch nicht zu übersehen, dass der Phosphorwasserstoff die Bildung von explosivem Acetylenkupfer zu begünstigen scheint (was vom Ammoniak entschieden gilt). Wenn grössere Mengen von Phosphorwasserstoff im Acetylen vorhanden sind, so kann dies sogar dahin führen, dass das Gas selbstentzündlich wird; uns ist in der That ein Fall aus der Praxis bekannt, wo ein Calciumcarbid bei Berührung mit Wasser ein sich sofort selbstentzündendes Gas ergab.

Die Untersuchung des Calciumcarbids wird ausserordentlich dadurch erschwert, dass die Blöcke, in denen es im Handel vorkommt, nichts weniger als homogen sind. Man sollte also ein Durchschnittsmuster durch Zerkleinerung und gutes Durchmischen einer

grösseren Menge herstellen. Aber es ist garnicht daran zu denken, dies in der sonst gewöhnlichen Weise zu bewirken. Während der längeren Zeit, die nothwendiger Weise vergehen muss, bis man die harte Masse genügend zerkleinert, fein gerieben und durchgemischt hat, wird durch die Luftfeuchtigkeit ein erheblicher Theil des Carbids zersetzt, wie es schon der Geruch anzeigt. Es bleibt also nichts übrig, als sich mit einem schnellen Zerschlagen in Stücke, etwa von Erbsengrösse, zu begnügen, die man auch nur gröblich durchmischen kann. Um auf diesem Wege ein auch nur einigermaassen als Durchschnitt anzusehendes Muster zu erlangen, muss man mindestens 50 g, besser aber 100 g, für jede Untersuchung verwenden.

Selbst dann kann man noch nicht sicher sein, ein wirklich richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Dies wäre aber möglich, wenn man mehrere faustgrosse Stücke aus verschiedenen Theilen der Schmelze entnähme, und diese in einer geschlossenen Kugelmühle oder in einer ähnlichen, die Luft abhaltenden Vorrichtung zerkleinerte und zugleich mischte. Dann könnte man sich auch bei der Analyse mit Portionen von etwa 10 g begnügen, für die man ein gewöhnliches (graduirtes) Gasometer verwenden kann, da sie nicht viel über 3 l Gas abgeben. Aber man müsste dann den Zerkleinerungsapparat so einrichten, dass er jedesmal vollkommen gereinigt und getrocknet werden könnte. Mangels eines solchen wird es eben bei Portionen von 50 bis 100 g bleiben müssen.

100 g chemisch reines Calciumcarbid würden 40,625 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande ein Volum von 34,877 l einnehmen. Technisches Calciumcarbid gibt natürlich weniger Gas aus, aber sollte doch nicht unter 300 l pro kg liefern. Da man aber das Gas bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und im feuchten Zustande auffangen und messen muss, wobei es unter Umständen bis 20 Proc. mehr Raum einnehmen kann, so müssen die Apparate eine entsprechende Grösse haben, es muss also z. B. zur Untersuchung von 100 g Calciumcarbid ein Gasometer von mindestens 40 l Inhalt vorhanden sein.

Da für diesen Fall die gewöhnlichen Laboratoriums-Gasometer doch nicht aus-

reichen, so kann man z. B. einen Apparat construiren, bestehend aus einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Blechcylinder, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man in bekannter Weise ein bis zum Boden führendes und sich dort nach oben umbiegenes festes Rohr verwenden, oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwicklungsgefäß durch ein Kautschukrohr verbunden ist, so dass die Glocke ungehindert emporsteigen kann, wie es durch die punktirten Linien in Fig. 194 bei *a* ver-

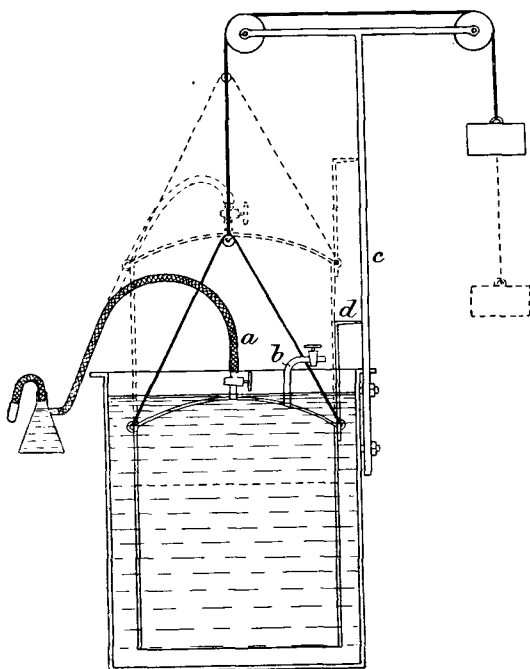


Fig. 194.

sinnlicht ist. Jedenfalls befindet sich im Deckel ein Stutzen mit Hahn *b*, durch welchen das Gas nach Beendigung der Operation ausgetrieben und verbrannt werden kann. Durch Anbringung einer Theilung an einer der Führungen *c* und einem Zeiger *d* kann man das Volum des entwickelten Gases ablesen.

Selbstverständlich muss man berücksichtigen, dass das Acetylen in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Man darf also unter keinen Umständen reines Wasser als Sperrwasser benutzen, sondern nur solches, welches mit Acetylen vollständig gesättigt ist. Auch concentrirte Kochsalzlösung löst als Sperrflüssigkeit sehr wenig Acetylen auf, muss aber immerhin auch einmal mit Gas behandelt sein, ehe man den Apparat für genauere Messungen verwenden kann.

Zur Zersetzung des Calciumcarbids und Entwicklung des Acetylens kann man ent-

weder den in Fig. 195 skizzirten Apparat anwenden, bei dem das abgewogene Carbid in den Kolben kommt und das Wasser dann einlaufen gelassen wird; oder aber man kann,

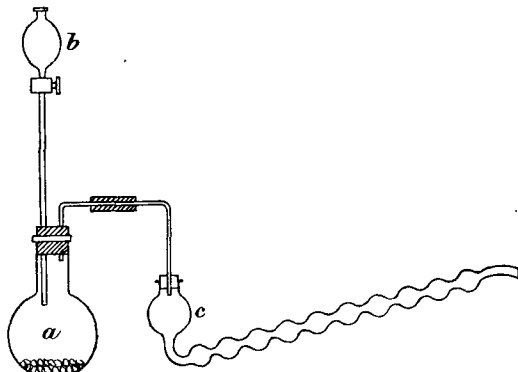


Fig. 195.

wie in Fig. 196 gezeigt, umgekehrt verfahren, nämlich den Kolben *a* mit Kochsalzlösung beschicken, das Carbid in dem Rohre *b* abwägen, sofort in den weiten und dicken Kautschukschlauch *c* stecken, der mindestens

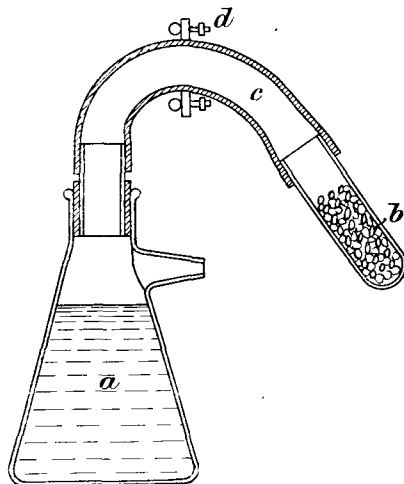


Fig. 196.

an diesem Ende ganz trocken sein muss, und dann durch Heben von *c* das Carbid in die Flüssigkeit fallen lassen. Um die Gasentwicklung nicht allzu stürmisch zu machen, wird man besser einen entsprechend starken Quetschhahn *d* einschieben und das Carbid in mehreren Portionen nach *a* gelangen lassen. In wenigen Minuten ist alles beendet, was natürlich durch Umschütteln beschleunigt wird. Das zuletzt beschriebene Verfahren hat den Vortheil, dass man nicht wie bei dem ersten jedesmal den Kolben *a* vorher sorgfältig trocknen muss.

Zur Reduction des abgelesenen Gasvolums auf 0° und 760 mm kann man sich vortheilhaft der von Einem von uns in diesem Jahre

bei Vieweg neu herausgegebenen Tabellen für Gasanalysen u. s. w. bedienen. Bei Anwendung von reinem Wasser als Sperrflüssigkeit wird man die (dort ebenfalls berücksichtigte) Reduction des Barometerdrucks für die Spannkraft des Wasserdampfes vornehmen müssen. Hat man concentrirte Kochsalzlösung angewendet, so kann man für technische Zwecke diese letztere Reduction unterlassen.

Wir kommen nun zur Bestimmung der Verunreinigungen des Acetylen. Von diesen ist am wichtigsten der Phosphorwasserstoff, für dessen Bestimmung im Acetylen Willgerodt¹⁾ die Oxydation mit Bromwasser zu Phosphorsäure vorgeschlagen hat. Da bei diesem Verfahren wegen der starken Wirkung des Broms auf das Acetylen selbst eine im Verhältniss zum Phosphorwasserstoff ungeheure Menge von Brom verbraucht wird, so ist es jedenfalls für technische Zwecke kaum verwendbar. Für diese scheint es bisher am üblichsten zu sein, das im Gasometer aufgefangene Acetylen zu verbrennen, das Verbrennungsproduct durch eine Absorptionsflüssigkeit hindurchzusaugen und in dieser die Phosphorsäure zu bestimmen. Dieses Verfahren leidet aber nun an dem grossen Übelstande, dass der Phosphorwasserstoff nicht nur von reinem Wasser, sondern sogar auch von Kochsalzlösung etwas aufgenommen wird, was bei seiner geringen Menge ganz grosse Fehler ergeben kann.

Nun könnte man ja daran denken, zur Bestimmung der Verunreinigungen eine besondere Portion Calciumcarbid zu verwenden, und das durch Eintröpfeln von Wasser (Kochsalzlösung) entstehende Gas, ohne Einschaltung eines Gasometers, direct zu verbrennen. Hierbei ist es aber unmöglich eine ganz gleichmässige Flamme zu erzielen; hin und wieder wird doch ein Russen eintreten, und der sich in den Leitungsröhren u. s. w. absetzende Russ bildet trotz Auswaschens eine ganz erhebliche Fehlerquelle. Auf diesem Wege kommt man also auch nicht zum Ziele.

Dies gelingt dagegen durch Benutzung des bekannten Umstandes, dass Chlorkalk den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig oxydirt, während, wie wir uns überzeugt haben, die unterchlorigsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Acetylen sind. Für analytische Zwecke eignet sich der Chlorkalk selbst allerdings nicht, wohl aber sehr gut eine Lösung von Natriumhypochlorit, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumcarbonat entsteht. Die filtrirte Lösung absorbirt

den Phosphorwasserstoff mit aller Leichtigkeit, und man kann die entstandene Phosphorsäure dann ohne Weiteres durch Ausfällung mittels der gewöhnlichen Magnesiamischung bestimmen. Eine vorherige Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorits ist nach unseren vergleichenden Versuchen vollkommen unnöthig.

Zur praktischen Ausführung der Analyse benutzt man den Apparat Fig. 195; *a* ist ein gut ausgetrockneter Halbliterkolben, in den man 50 bis 70 g in erbsengrosse Stücke zerkleinertes Calciumcarbid einträgt. Fein zertheiltes Carbid (Staub) dürfte man schon darum nicht anwenden, weil solches nicht ohne Gasverlust zu erhalten ist, ausserdem darum nicht, weil solches eine zu stürmische Gasentwicklung verursacht. Die Wägung kann in dem vorher tarirten Kolben direct geschehen, falls man eine dazu passende Waage besitzt, welche einen Ausschlag mit 50 oder mindestens 100 mg geben sollte. Im Halse des Kolbens ist ein Tropftrichter *b* angebracht, dessen untere Mündung zu einer Spitze verengt ist. Der Kolben communicirt mit einem der bekannten Zehnkugelapparate *c*. Zur grösseren Sicherheit kann man diesen allenfalls noch mit einem zweiten Zehnkugelrohr verbinden, doch kann man dies bei Einhaltung unserer Vorschriften unterlassen; wir haben wenigstens in dem zweiten Rohre nie Phosphorsäure gefunden. Der Apparat *c* wird mit 75 cc einer 2 bis 3 proc. Hypochloritlösung beschickt, was für alle praktisch vorkommenden Fälle ausreicht. Der Tropftrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt und der Ausfluss des letzteren so geregelt, dass pro Minute 6 bis 7 Tropfen austreten. Man kann dann den Apparat sich selbst überlassen, indem man nur immer wieder Wasser in *b* nachfüllt und von Zeit zu Zeit den Kolben *a* gelinde umschüttelt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Nun lässt man soviel Wasser in den Kolben laufen, dass er bis zum Halse damit gefüllt ist, saugt noch etwas Luft durch den Apparat, um das in der grossen Kugel von *c* stehende Gas durch die kleinen Kugeln hindurchzusaugen, entleert dann das Zehnkugelrohr *c* in ein Becherglas, spült nach und bestimmt die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur.

Es mögen hier umstehend Bestimmungen mit Carbiden aus zwei verschiedenen Fabriken (A und B) folgen.

Die Übereinstimmung bei A ist sehr gut, bei B ebenfalls für No. 1 bis 3 ganz genügend, während No. 4 eine grössere Abweichung zeigt. Dieses Carbid war von geringerer Qualität und ziemlich ungleichmässig,

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1895 S. 2107.

was bei der Schwierigkeit, eine Durchschnittsprobe zu entnehmen, obige Abweichung erklärlich macht.

	A	
	1	2
Abgewogene Menge, g	49,997	55,990
Mg ₂ P ₂ O ₇ , g	0,0232	0,0266
Ca ₃ P ₂ , Gew.-Proc.	0,0380	0,0389
H ₃ P, g pro kg Carbid	0,142	0,145
H ₃ P, cc pro kg Carbid	93,1	95,1

Das beschriebene Verfahren kann gleichzeitig zur Bestimmung des Schwefels benutzt werden; am besten in der Art, dass man eine schwefelsäurefreie Magnesiamixtur anwendet und die Schwefelsäure im Filtrat vom Ammonium-Magnesiumphosphat nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Chlorbaryum ausfällt. Hierbei findet man allerdings in dem von einem und demselben Carbid abgegebenen Gase ziemlich grosse Abweichungen, und man könnte schon daraus schliessen, dass bei Verschiedenheiten in der Behandlung des Carbids, Temperatur, Wassermenge u. s. w. mehr oder weniger Schwefel in das Gas geht. Jedenfalls ist dieser im Gase nicht nur in Form von Schwefelwasserstoff, sondern auch in anderen Formen vorhanden, wie aus Folgendem hervorgeht.

Es wurden nämlich Versuche angestellt, ob die beschriebene Methode, bei der die Phosphorsäure gewichtsanalytisch bestimmt wird, durch eine maassanalytische ersetzt werden könnte, indem man eine bestimmte Menge Hypochloritlösung von bekanntem Titer verwendet, nach der Operation einen Überschuss von Natriumarsenit zusetzt und diesen Überschuss durch Rücktitrieren ermittelt. Zu diesem Zweck musste natürlich der Schwefelwasserstoff aus dem Gase vorher entfernt werden, was, wie der Versuch zeigte, durch Einschaltung eines mit 75 cc 10proc. Bleiacetatlösung beschickten Zehnkugelrohres vollständig gelingt. Trotzdem entstand, nach Behandlung der Hypochloritlösung mit schwefelsäurefreier Magnesiamixtur, im Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure immer noch eine Fällung mit Chlorbaryum, was auf die Gegenwart von Schwefelverbindungen hinweist, die nicht durch die Bleiacetatlösung zurückgehalten wurden. Da diese Lösung andererseits sehr merkliche Mengen von Phosphorwasserstoff zurückhielt, so musste von der Verfolgung dieses Verfahrens abgesehen werden. Will man aber jedenfalls eine Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in dem entwickelten Gase vornehmen, so kann man ganz wie oben beschrieben verfahren, d. h. das Gas direct durch Hypochloritlösung durchleiten, die natürlich frei von Sulfat sein muss. Alsdann kann man entweder die

Phosphorsäure durch schwefelsäurefreie Magnesiamixtur ausfällen, das Filtrat ansäuern und mit Chlorbaryum behandeln, oder aber

	B			
	1	2	3	4
68,997	63,639	56,445	57,90	
0,0794	0,0812	0,0628	0,0530	
0,0942	0,1013	0,0912	0,0750	
0,352	0,378	0,341	0,280	
231	248	224	184	

man theilt die Hypochloritlösung in zwei Theile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure.

Die im Obigen beschriebene analytische Methode lässt sich auch zur Reinigung des technischen Acetylens, wo eine solche erforderlich ist, unter passenden Modificationen verwenden. Hierbei kommt in Betracht, dass auch das Ammoniak, welches spurenweis im Acetylen vorkommen kann, insofern schädlich ist, als es die Neigung des Acetylens zur Bildung von explosivem Acetylenkupfers vermehrt.

Zur Reinigung des Acetylens für technische Zwecke kann man natürlich nicht nur Natriumhypochlorit, sondern auch direct Chlorkalk gebrauchen, was man jedenfalls der Billigkeit wegen vorziehen wird. Den Chlorkalk könnte man als Lösung oder dünnen Brei in der Art anwenden, dass das Acetylen durch die Flüssigkeit hindurchstreicht, oder sonstwie in ausgiebige Berührung damit gebracht wird. Bedeutend bequemer ist aber die Verwendung des Chlorkalks in fester Form bei Gegenwart von genügend Feuchtigkeit, um eine gute Wirkung auszuüben. Am besten scheint es nach unseren Versuchen, den Chlorkalk mit ganz wenig Wasser zu Klumpen zu formen, welche das Gas gut hindurchgehen lassen, während pulvriger Chlorkalk dem Gase zu viel Widerstand entgegengesetzt und dabei auch immer Staub an dasselbe abgeben wird. Besser bringt man jedenfalls hinter dem Gefäss mit Chlorkalk ein solches an, das mit Kalk beschickt ist, und das die mit fortgerissenen festen oder gasförmigen Chlorverbindungen zurückhält.

Andererseits darf der Chlorkalk nicht so viel Feuchtigkeit enthalten, dass er schmierig wird und das Gas nicht mehr hindurchgehen lässt. Ein zu feuchtes Acetylen kann man zu diesem Zweck durch Abkühlung und Ableitung des condensirten Wassers meist hinreichend trocknen. Gründlicher wirkt natürlich eine Behandlung des feuchten Acetylens mit chemischen Trocknungsmitteln, für technische Zwecke wohl am besten mit Schwefelsäure von solcher Concentration, dass sie auf Acetylen selbst nicht einwirkt, aber noch

wasseranziehend wirkt. Eine Säure vom spec. G. 1,6 bis 1,7 entspricht dieser Bedingung. Zugleich entzieht solche (oder verdünntere) Schwefelsäure dem Gase auch einen etwaigen Gehalt an Ammoniak, wozu man natürlich auch andere Säuren benutzen könnte.

Durch Anwendung mehrerer abwechselnd geschalteter Gefässe kann man in bekannter Weise die Reagentien, also den Chlorkalk und die Schwefelsäure, vollständig ausnutzen, und den ersteren in ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk umwandeln, dessen weitere Verwendung allerdings bei seiner geringen Menge zur Zeit kaum lohnend erscheint.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Zur Analyse der Leinöle und Leinölfirnisse.

Von

Dr. Walther Lippert.

Auf Grund „jahrelanger Beobachtungen“ und „Bestätigung durch hunderte von Versuchen“ hat Herr Dr. Amsel (d. Z. 1895, 73) bekanntlich eine Untersuchungsmethode begründet, durch die es in sehr einfacher Weise möglich sein soll, sowohl über die Brauchbarkeit und Herstellungsweise eines Firnisses ein Urtheil abzugeben, als auch in Leinölen und ihren Firnissen einen Gehalt selbst

dabei nach ihm zu beobachtende Wasserreaction. An der Hand einer Reihe von Versuchen hat er diese Methode dann in einer Broschüre (Über Leinöl und Leinölfirnis. Verlag E. Speidel, Zürich) näher erläutert und diese Methode, welche im „Untersuchungsamte des deutschen Malerbundes“ in Kiel zur Einführung gelangt ist, als „Normal-Prüfungsmethode“ zur allgemeinen Annahme einer „Internationalen Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden“ empfohlen. Nach Amsel „genügt“ es, die Verseifungszahl, die Amsel'sche Wasserreaction, die Trockenfähigkeit und bez. das Alkohollösliche zu bestimmen, um die Reinheit eines Leinöls bez. Firnisses festzustellen. Die Wasserreaction, der Amsel grosse Bedeutung zumisst, ist es nun, welche hier besprochen werden soll.

Bereits vor Kurzem habe ich nachgewiesen (No. 10 d. Z.), dass mittels der genannten Reaction selbst grobe Verfälschungen mit Colophonium in Leinölen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden können, und in einer in der Chemiker-Ztg. No. 77 kürzlich erschienene Abhandlung „Über Amsel's ungekochte Leinölfirnisse“ auf die Unzuverlässigkeit und zu Missverständnissen führenden Amsel'schen Methode hingewiesen. Eine Reihe von Versuchen, welche ich dann zur weiteren Prüfung unternommen habe, möge nun an der Hand von 2 Tabellen erläutert werden.

Tabelle I.

Verschiedene Firnisse		Wasserreaction	
		Im ersten Augenblick	Nach späterer Zeit
1	Firnis mit 0,3 Proc. PbO	klar	Nach 20 bis 30 Minuten noch klar
2	- - 1,1 - -	-	
3	- - 2,6 - -	-	
4	- - 6,4 - -	-	
5	- - 0,1 - Pb-Resinat	-	Nach 30 Minuten ebenso
6	- - 0,5 - -	-	
7	- - 1,9 - -	-	
8	- - 4,6 - -	-	
9	- - 0,5 - Mn-Resinat	-	klar schwach opalisirend mehr opalisirend trübe klar
10	- - 1,6 - -	-	
11	- - 3,5 - -	-	
12	- - 5,2 - -	-	
13	- - 0,1 - Mn-Resinat alkoh. präcip.	klar	schwach opalisirend mehr opalisirend trübe -
14	- - 0,5 - -	-	
15	- - 1,5 - -	-	
16	- - 3,9 - -	-	
17	- - 1 - Braunstein	opalisirend	-
18	No. 17 mit 5 Proc. Harzöl	-	
19	- 17 - 10 - Harzöl	-	

von nur wenigen Procenten von Harzöl, Mineralöl und harzsauren Metalloxyden nachzuweisen. Den Hauptwerth legt Amsel auf die Bestimmung der Verseifungszahl und die

In Tabelle I bin ich von einem reinen Leinöl mit klarer Wasserreaction ausgegangen und habe aus ihm durch geeignetes Kochen mit mannigfachen Trockenstoffen verschiedene