

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 3.

Über die Analyse des Acetylgases.

Von

Walther Hempel und Leopold Kahl.

Es ist unzweifelhaft, dass die Beleuchtung mit Acetylgas, wegen der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit der es aus Calciumcarbid hergestellt werden kann, überall da, wo man den Anschluss von grossen Gasanstalten oder elektrischen Centralen nicht hat, von der allergrössten Bedeutung ist. Auch ist es sicher, dass man lernen wird, die Herstellung und Handhabung des Acetylgases so zu beherrschen, dass die Beleuchtung damit keine grösseren Gefahren mit sich bringt, als die sind, mit welchen man bei der Handhabung des gewöhnlichen Leuchtgases oder Petroleums zu thun hat. Fragt man nach den Umständen, auf welche bei der Herstellung des Gases Werth zu legen ist, so steht obenan möglichste Reinheit des Gases. Als Verunreinigung kommen neben Sauerstoff und Stickstoff der Luft vor Allem Phosphorwasserstoffgas in Frage. Da der Rückstand, welcher bei der Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser bleibt, der Hauptsache nach aus Calciumhydroxyd, Eisencarbid, Eisensilicid und Carborundum besteht, also stark alkalisch reagirt, so ist es ganz sicher, dass das Acetylgas keinen Schwefel als Schwefelwasserstoff enthalten kann. Die geringen Quantitäten Schwefel, welche einzelne Forscher gefunden haben, sind wahrscheinlich als schwefelhaltige organische Verbindungen darin. Ein aus New-York stammendes Calciumcarbid, welches wir untersuchten, enthielt 6 bis 8 Proc. Carborundum und Eisensilicid neben 0,2 bis 0,24 Proc. Kieselsäure.

Da grössere Quantitäten von Phosphorwasserstoff im Acetylgas dies selbstentzündlich machen können, so ist es nothwendig, dass dieselben entweder durch die Herstellung von phosphorarmem Calciumcarbid von Haus aus ausgeschlossen werden, was unzweifelhaft das Einfachste sein wird, oder dass man sie nachträglich durch passende Absorptionsmittel entfernt. Jedenfalls ist es wünschenswerth, gasanalytische Methoden zu besitzen, mittels deren man in möglichst schneller Weise den Gehalt des Acetylgases an Phosphorwasserstoff bestimmen kann.

Lunge hat kürzlich (d. Z. 1897, 651)

Ch. 98.

für diesen Zweck vorgeschlagen, abgewogene Mengen von Calciumcarbid in einem passenden Zersetzungsapparat mit Wasser zu zerlegen und das so entstehende Acetylgas durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu leiten. Der Phosphorwasserstoff wird dabei zu Phosphorsäure oxydirt, diese soll gewichtsanalytisch bestimmt werden. Obgleich kein Zweifel ist, dass diese Methode von grosser Schärfe ist, so ist sie doch zu zeitraubend; es ist wünschenswerth, eine Methode zu haben, die rein volumetrisch die Trennung des Acetylgases vom Phosphorwasserstoff gestattet, sodass die Analyse in wenigen Minuten ausgeführt werden kann.

Aus diesem Grund haben wir eine Reihe von Lösungen untersucht, von denen sich hoffen liess, dass sie als Trennungsmittel von Phosphorwasserstoff und Acetylen verwendet werden könnten. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Quantität Phosphorwasserstoff durch Erhitzen von alkoholischer Kalilauge mit weissem Phosphor dargestellt und derselbe über Wasser in einem gläsernen Gasometer aufgefangen. Derselbe enthielt erhebliche Mengen von Wasserstoff und geringe Quantitäten von Luft; die nachfolgend mitgetheilten Zahlen können darum keinen Anspruch auf völlige wissenschaftliche Richtigkeit machen. Das Acetylen wurde aus einem continuirlich wirkenden Apparat, nach dem Princip des Döbereiner'schen Feuerzeugs construirt, immer frisch hergestellt.

Die Gase wurden in der Weise mit den Reagentien zusammengebracht, dass man 1 cc des Reagens in eine mit Quecksilber gefüllte Pipette brachte, hierauf 100 cc Gas einführte, dann 3 Minuten lang schüttelte und hierauf den nicht absorbirten Theil des Gases in einer Gasbürette mass. Bei Reagentien, die das Quecksilber stark angreifen, wurde das Reagens in einen kleinen Kugelabsorptionsapparat gebracht, dersich zwischen einer mit Quecksilber gefüllten Gaspipette und einer Gasbürette befand; durch 3 Minuten lang dauerndes Hin- und Herführen wurde die Absorption bewirkt.

Die in der nachfolgend mitgetheilten Tabelle angeführten Zahlen geben die Anzahl Cubikcentimeter Gas an, welche 1 cc des fraglichen Reagens bei der obig mitgetheilten Arbeitsweise zu absorbiren vermochte.

Angewandetes Reagens	Absorbirter Phosphorwasser- stoff in cc	Absorbirtes Acetylen in cc
I. 1 cc salzsaures Kupferchlorür nach Cl. Winkler's Vorschrift dargestellt (Hempel, Gasanalytische Methoden S. 161)	39,8	9,4
II. 1 cc salzsaure Kupferchloridlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 10 g krystallisirtes Kupferchlorid, $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$, 100 cc Wasser und 5 cc concentrirte Salzsäure	8,6	5,2
III. 1 cc schwefelsaure Kupfersulfatlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 15,6 g Kupfervitriol, $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ mit 100 cc Wasser und 5 cc einer verdünnten Schwefelsäure, die erhalten wurde durch Mischen von 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure mit 4 Volumen Wasser	8,8	0,2
IV. 1 cc unterchlorigsaures Natron, hergestellt durch Zusammenbringen von 10 g krystallisirter Soda mit 100 cc Wasser und einem Überschuss an Chlorkalk und hierauf folgendem Filtriren	3	0,6
V. 1 cc unterbromigsaures Natron, hergestellt durch Zusammenbringen von 100 g Atznatron mit 1250 cc Wasser und 25 g Brom	Beim Zusammenkommen mit den Gasen traten Explosionen ein	
VI. Dieselbe Lösung wie unter V., nur 4 fach mit Wasser verdünnt .		1,3
VII. Unterchlorigsaures Natron, hergestellt durch Einleiten von Chlor in Atznatron. Dieselbe war durch Zusatz von Atznatron und Wasser auf ganz gleichen Titer und ganz gleiche Alkalinität mit Lösung V. gebracht worden. Der Titer wurde mit Penot'scher Lösung, die Alkalinität mit Normalschwefelsäure bestimmt		0,7
VIII. Übermangansaures Kali, 5 procentig 1,25 Proc.	3,2 1	2,6 1,2
IX. Salpetersaures Silber, 3 Proc.		1,6
X. Salpetersaure Kupfersulfatlösung, hergestellt durch Zusammenbringen von 250 cc concentrirter Salpetersäure, 250 cc Wasser und 78,0 g Kupfervitriol, $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$	1,2	0,8

Diese Werthe lehren, dass von den untersuchten Lösungen die schwefelsaure Kupfersulfatlösung das beste Absorptionsmittel zur Trennung von Phosphorwasserstoff und Acetylen ist.

Vielfache Versuche, die so gewonnenen Resultate zur Absorption in Gaspipetten zu verwerthen, führten zu dem Resultate, dass die Einwirkung des Lichtes von grossem Einfluss auf die Resultate war. Zunächst wurde versucht, in einer mit Acetylen gas gefüllten doppelten Gaspipette eine mit Acetylen gas gesättigte schwefelsaure Kupfersulfatlösung herzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass selbst im zerstreuten Tageslicht die Kupferlösung beim Stehen immer neue Quantitäten von Acetylen aufnahm. Die gleiche Erscheinung zeigte unterchlorigsaures Natron. Ein eingehenderes Studium der Reaction lehrte ferner, dass das Verhalten des Acetylgases ein ganz verschiedenes ist, je nachdem dasselbe mit Kupfersulfat allein oder mit Kupfersulfat und metallischem Quecksilber bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff zusammengebracht wird. Wir fanden, dass bei Gegenwart von Quecksilber und überschüssigem Kupfersulfat die Volumverminderung, welche durch die Absorption des Phosphorwasserstoffs aus Acetylen gas entsteht, genau dem 4fachen Volum

des vorhandenen Phosphorwasserstoffs entspricht.

Um zunächst festzustellen, ob Acetylen gas, welches frei ist von Phosphorwasserstoff, sich verschieden verhält, je nachdem es nur mit Kupfersulfat oder mit Kupfersulfat und Quecksilber zusammengebracht wird, wurde in der Weise verfahren, dass man Acetylen gas zunächst mit Kupfersulfat vollständig von allem Phosphorwasserstoff befreite und dann in einem passenden kleinen Kugelapparat einerseits mit Kupfersulfat, andererseits mit Kupfersulfat und Quecksilber zusammenbrachte.

Die Messungen ergaben, dass 2 cc einer sauren Kupfersulfatlösung in beiden Fällen genau dieselbe Menge, nämlich 0,4 cc absorbirten. Die Durchführung der Versuche wurde wesentlich erschwert durch den Umstand, dass der Phosphorwasserstoff sich im Licht in Berührung mit lufthaltigem Wasser unter Abscheidung von Phosphor und Bildung von Wasser zersetzt, wodurch es ausserordentlich schwer wird, Gasmische von genau bekannter Zusammensetzung auch nur für kurze Zeit herzustellen.

Die nachfolgend mitgetheilten Werthe sind in der Weise erhalten, dass man in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette genau gemessene Quantitäten von Acetylen

und Phosphorwasserstoff zusammenbrachte. Der Phosphorwasserstoff war durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Ätzkali mit weissem Phosphor hergestellt.

Die directe Absorption mit Bromwasser in einer gewöhnlichen Absorptionspipette ergab aus einem Gemisch von 50,4 cc Stickstoff und 48,2 cc des dargestellten Phosphorwasserstoffs eine Volumabnahme von 25,8 cc. Eine zweite Absorption mit dem verbliebenen Gasrest ergab keine weitere Volumverminderung. Hieraus berechnet sich der Gehalt dieses Phosphorwasserstoffgases zu 53,5 Proc.

Ein Gemisch von 94 cc Stickstoff und 2 cc desselben Phosphorwasserstoffgases ergab bei der Absorption mit Kupfersulfatlösung eine Volumverminderung von 1 cc, entsprechend einem Gehalt von 50 Proc.

Ein Gemisch von 91,8 cc Stickstoff und 22 cc Phosphorwasserstoff ergab mit Kupfersulfat 1,1 cc, entsprechend 50 Proc.

Ein Gemisch von 94 cc Stickstoff und 5,2 cc Phosphorwasserstoff ergab 5 cc, entsprechend 57,6 Proc.

Ein Gemisch von 91,6 cc Stickstoff und 5,2 cc Phosphorwasserstoff ergab 3 cc, entsprechend 57,1 Proc.

Ein Gemisch von 94,3 cc Stickstoff und 2,9 cc Phosphorwasserstoff ergab 1,5 cc, entsprechend 51,7 Proc.

Alle Versuche wurden mit möglichster Sorgfalt ausgeführt. Die vorhandene Schwankung in den erhaltenen Resultaten hat ihren Grund in der Zersetzlichkeit des Phosphorwasserstoffs durch den in Wasser gelösten Sauerstoff unter Einfluss des Lichtes. Da man gezwungen ist, die Büretten feucht zu halten, um keine Fehler durch die Tension des Wasserdampfes zu erhalten, so ist dieser Einfluss selbst bei der Arbeit über Quecksilber nicht auszuschliessen.

Die nachfolgenden Werthe zeigen aber trotzdem zur Genüge, dass man in einer sauren Kupfersulfatlösung und Quecksilber ein sehr gutes Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff aus Acetylgas hat.

Als Mittelwerth ergibt sich für den verwendeten Phosphorwasserstoff ein Gehalt von 52,4 Proc.

Gemische von Acetylen und Phosphorwasserstoff ergaben nun beim Schütteln mit Quecksilber und 3 cc einer vorher mit Acetylgas gesättigten sauren Kupfersulfatlösung, wie zu Versuch III hergestellt, die nachfolgenden Werthe:

Die vorhandenen Schwankungen haben zum Theil auch ihren Grund in der Schwierigkeit, das Reagens in stets gleicher Weise mit Acetylgas gesättigt zu erhalten.

Ange- wendete Menge des Acety- len- gases	Angewen- dete Menge des 52,4 proc. Phosphor- wasserstoffs	Gefun- dene Volum- ver- minde- rung	Menge des Phos- phor- wasser- stoffs, welcher vorhan- den war	Durch den Ver- such gefundene Phosphorwasser- stoffmenge unter der Annahme, dass dieselbe den 4. Theil der gef. Volumverminde- rung beträgt
92,8	5,6	11,2	2,9	2,8
90,2	7,4	13,4	3,9	3,4
94,6	2,4	4,6	1,2	1,15
92,2	5,2	10,6	2,7	2,65
94	3,2	8,3	1,67	2,0
82	5,4	11	2,82	2,75

Zum Zweck der Bestimmung des Phosphorwasserstoffs in einem Acetylgas misst man dasselbe zunächst in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette, dann treibt man dasselbe in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, welche 3 cc der wie oben beschrieben zubereiteten sauren Kupfersulfatlösung enthält, die durch Zuführung von einer genügenden Menge von Acetylen vorher für dieses Gas abgesättigt worden ist, schüttelt 3 Minuten und misst hierauf den verbleibenden Gasrest. Der vierte Theil des so gefundenen Volums entspricht dem Acetylen.

Dresden, den 5. Januar 1898.

Die Ammoniaksodafabrikation und der Sodahandel der Vereinigten Staaten.

Von

J. A. Bradburn.

[Fortsetzung von S. 15.]

Im District von Detroit reichen die Salzlager bis ungefähr 1400 Fuss tief, in Cleveland liegen dieselben noch tiefer, bis 2200 Fuss. Die folgende Tabelle (von der geologischen Vermessung von Ohio, „Economic Geology“ Vol. V und VI) gibt das Resultat eines gut angebohrten Lagers ausserhalb der Stadt Cleveland. Der Schachtrand liegt ungefähr 780 Fuss oberhalb des Meeresspiegels:

	Fuss	Gesammte Tiefe Fuss
Drift, Sand, Thon und Kies	40	40
Schieferthon, Farbe ändernd	1310	1350
Kalkstein, fest	310	1660
Sand mit erster Salzwasserader	40	1700
Kalkstein	290	1990
Steinsalz und Schieferthon	164	2154
Schieferthon	15	2169
Kalkstein	81	2250
Steinsalz	50	2300
bläulicher Schieferthon	40	2340
Sand	20	2360
Schieferthon	18	2378
Kalkstein	22	2400
Steinsalz	20	2420