

rohen und unvollständigen Experimente St.'s vom 3. März 1890 besitzen keinen Werth und sind ungenügend, um Priorität der Erfindung zu beweisen.

Diese Entscheidungen zeigen, dass das Patentamt in der Beurtheilung der Priorität der Erfindungen einen sehr gerechten Standpunkt einnimmt. Dadurch, dass dasselbe die grösstmöglichen Ansprüche an die Vollkommenheit etwaiger Versuche stellt, durch die man Priorität beweisen will, wird der breite Sinn des Gesetzes bedeutend einge-

schränkt. Im Hinblick auf die obigen Ausführungen werden Experimente erst dann beweiskräftig, wenn sie entweder im grossen Maassstabe vorgenommen worden sind, oder wenn sie im Kleinen so detaillirt ausgeführt worden sind, dass sie ohne weitere Versuche in den Grossbetrieb übertragen werden können. Die Eigenschaften und Vorzüge der erhaltenen Producte müssen bekannt und festgestellt gewesen sein und müssen den Erfordernissen der Technik entsprechen.

Über das Vorkommen von Ammoniak im technischen Acetylen.

Von

Dr. Heinrich Bamberger.

Die schädlichen Beimengungen des technischen Acetylen lassen sich nach ihrem Ursprung in 2 Klassen eintheilen: in solche, die durch Verunreinigungen der zur Carbidherstellung verwendeten Materialien hervorgerufen sind, wie H_3P , H_2S , und in solche, deren Bildung durch den elektrischen Schmelzprocess bedingt ist, wie Ammoniak und Cyanverbindungen. Vor den ersteren kann man sich durch Auswahl möglichst reiner Rohmaterialien bis zu einem gewissen Grade schützen. Um die Bildung des Ammoniaks zu verhindern, ist ausser Beobachtung dieses Umstandes noch besondere Sorgfalt auf den Schmelzprocess selbst zu verwenden.

Die schädliche Wirkung des Ammoniaks übertrifft, da es beim Verbrennen in der Acetylenflamme in Stickstoffsauerstoffverbindungen übergeführt wird, noch die des Phosphor- und Schwefelwasserstoffs, so dass man auf das Verhindern seiner Entstehung grossen Werth legen sollte. Es kommt hier allerdings noch der günstige Umstand seiner leichten Beseitigung in Betracht.

Das Ammoniak entsteht bei der Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser aus zwei verschiedenen Verbindungen, aus Nitriden und Cyanverbindungen. Die Bildung der Nitride ist an das Vorkommen von Aluminium oder Magnesium im Kalk gebunden. Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , ist eine schon vielfach untersuchte Verbindung von hohem theoretischen Interesse, die sich beim Verbrennen des Magnesiums an der Luft neben Magnesiumoxyd bildet und sich mit Wasser schon in der Kälte in Magnesium-

oxyd und Ammoniak zersetzt. Rossel¹⁾ zeigte eine verbesserte Darstellungsweise, indem er Magnesiumpulver, über Calciumcarbidpulver geschichtet, erhitzte, wobei der grösste Theil des Magnesiums in Magnesiumstickstoff übergeführt wird. Er stützt auf diese Reaction die Annahme der schädlichen Wirkung der Magnesia im Kalk: „Magnesiumoxyd bildet bekanntlich im elektrischen Lichtbogen kein Carbid, sondern wird zu Metall reducirt, und beim Herausnehmen des heissen Carbids aus dem Ofen entsteht Magnesiumstickstoff, was u. U. eine Verunreinigung des nachher erzeugten Acetylen mit bis zu 1 Proc. Ammoniak zur Folge haben kann.“

Dieser Theorie kann man nicht ohne weiteres beistimmen. Die nachträgliche Bildung des Nitrids kann nur auf der Oberfläche der Blöcke oder Carbidmassen erfolgen oder nur noch bis zu einer sehr geringen Tiefe eindringen, was aber selbst bei einem höheren Gehalt an Magnesium nur zu einer sehr kleinen Verunreinigung des Gases beitragen würde. Thatsächlich ist bis jetzt im Calciumcarbid noch kein metallisches Magnesium nachgewiesen worden. Ein höherer Ammoniakgehalt des Acetylen ist bei Gegenwart von Magnesia im Kalk nur darauf zurückzuführen, dass im elektrischen Lichtbogen Magnesium primär reducirt und secundär sofort in das Nitrid übergeführt wird. Die Bedingungen hierfür sind stets vorhanden, da in den elektrischen Öfen immer etwas Luft circulirt, und auch die Kohlen, Koks oder Holzkohle immer geringe Mengen Stickstoff gebunden enthalten, der dann bei der hohen Temperatur des Lichtbogens in die bei dieser Temperatur beständigsten Verbindungsformen, und das sind die Nitride, übergeführt wird.

¹⁾ Zeitschr. für Calciumcarbidfabrikation und Acetyl.-Bel. I. 205.

In zweiter Stelle kommt als Ammoniak bildende Verunreinigung das Aluminium in Betracht, das in Form von Thon in den meisten Kalksorten und in den Silicaten der Koksasche in grösserem oder geringerem Maasse enthalten ist. Aluminiumoxyd wird bei Gegenwart von Kohle zu Metall reducirt, bei Überschuss von Kohle zu Aluminiumcarbid, welches letztere Bedingung bei der Darstellung des Carbids fast immer vorhanden ist. Das Metall bindet beim Verbrennen an der Luft ebenfalls Stickstoff; in höherem Maassstabe tritt dies ein, wenn es in Pulverform über Carbid geschichtet, im Gebläse erhitzt wird²⁾. Für die Bildung des Stickstoffaluminiums bei der Carbidfabrikation gelten dieselben, für Magnesium oben angegebenen Bedingungen, d. h. es bildet sich ebenfalls unter Einwirkung des Lichtbogens bei Gegenwart von Stickstoff; eine nachträgliche Bildung an der Luft kommt kaum in Betracht.

Aluminiumcarbid — sowohl käufliches, als selbst dargestelltes — enthält immer einen hohen Procentsatz an Stickstoffaluminium, den man sehr leicht auf folgende Weise constatiren kann. Eine Probe von 1 bis 2 g wird mit Wasser in der Kälte zersetzt, wobei langsame Gasentwicklung und nur geringe Erwärmung eintritt; das Gas ist fast geruchlos. Wenn die Entwicklung fast vorüber ist, setzt man überschüssige Natronlauge zu und erwärmt, wobei kräftige Ammoniakentwicklung eintritt, die man durch den Geruch sofort erkennt.

Andere Nitride kommen wohl bei der Carbidfabrikation nicht in Betracht, dagegen bilden die Cyanverbindungen eine weitere Quelle des Ammoniaks im Stickstoff.

Die Carbide haben die Eigenschaft, Stickstoff bei höherer Temperatur unter Bildung von Cyanverbindungen zu absorbiren, besonders das Baryumcarbid, so dass man darauf eine technische Herstellung von Cyanverbindungen gründete³⁾. Die Absorption von Stickstoff kann sowohl während des Schmelzprocesses im Ofen, als auch beim Erkalten von Carbidblöcken oder ausgeflossenen Massen an der Luft, aber dann nur an der Oberfläche stattfinden. Bringt man stark glühende Carbidstücke in geschlossene Kästen und lässt sie darin erkalten, so kann man beim Öffnen derselben deutlich den Geruch nach Cyan wahrnehmen. Die an heissen Carbidstücken beim Erkalten an der Luft auftretenden Anlauffarben lassen sich wohl auf oberflächliche Bildung von Cyanverbindungen zurückführen.

Die Bildung des Ammoniaks aus Cyancalcium ist eine Verseifung, welche bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf stattfindet. Diese Bedingung ist bei der Gewinnung des technischen Acetyls in den gebräuchlichen Apparaten oft gegeben, da örtliche Überhitzungen oft auftreten.

Zum Belege obiger Darlegungen führte ich zahlreiche Analysen mit den im hiesigen Betriebe gegebenen Materialien aus. Der angewandte Kalk enthält etwa 0,5 Proc. MgO und 0,2 Proc. Thon; als Kohle wurde Holzkohle verwandt. Die untersuchten Carbidproben wurden von Blöcken im Gewichte von 100 bis 150 k genommen und 50 bis 70 g zur Analyse verwandt, in der Weise, dass das Gas durch Auftropfen von Wasser entwickelt und durch titrirte Schwefelsäure geleitet wurde. Der Ammoniakgehalt schwankte zwischen 0,05 bis 0,15 Vol.-Proc. Es zeigte sich, dass die äusseren Stellen der Blöcke, die Krusten, die heiss an die Luft gebracht und da erkalteten, sowie mehrere in stark glühendem Zustande an der Luft zerkleinerte Proben von tieferen Stellen der Blöcke Analysenresultate innerhalb dieser Grenzen gaben und im Durchschnitt keinen höheren Ammoniakgehalt zeigten, als vollkommen im Ofen erkaltete Blöcke.

Von Einfluss auf den Gehalt des Acetyls an Ammoniak ist ausserdem die Art der Darstellung, d. i. das System des Entwicklers.

Bei Anwendung des Tropfsystems wird fast alles Ammoniak ins Gas übergehen; wegen der hohen Erwärmung und eintretenden Überhitzung werden auch Stickstoffaluminium und Cyancalcium zersetzt. Apparate mit Tauch- oder Überlaufsystem nehmen eine mittlere Stelle ein, und Apparate, bei denen das Carbid dem Wasser zugeführt wird, haben die günstigste Wirkung, da nur geringe Temperaturerhöhung eintritt, wobei Cyancalcium und Stickstoffaluminium unzersetzt bleiben können, und überdies das überschüssige Wasser des Entwicklers den grössten Theil des Ammoniaks absorbiert. Ich habe thatsächlich bei einem hier aufgestellten Apparat dieses Systems ohne Reinigungsvorrichtung, der seit December 1897 ununterbrochen in Betrieb ist und der von hier erzeugtem Carbid gespeist wird, Ammoniak in dem zur Verbrennung gelangenden Gase kaum nachweisen können, während dasselbe im Wasser des Entwicklers leicht zu erkennen ist.

Neheim a. Ruhr, Elektr. Lab. Juli 1898.

²⁾ L. Frank, Chemztg. Rep. 263, 97.

³⁾ N. Caro und A. Frank, D.R.P. 88363.