

fertigte Röhren ermöglichen es, auch bei tagelangem Rühren jeden Wasserverlust der Lösung auszuschliessen. Eine auf der Führung aufruhende, auf der Achse des Rührers fest sitzende Holzwelle dient zur Verbindung mit dem Motor, während das obere Ende der Achse wieder in einem eingeklemmten Glasrohr als Führung läuft.

3. Pipetten zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, insbesondere gesättigter Lösungen nach W. Meyerhofer und A. P. Saunders. Diese neuen Pipetten ge-

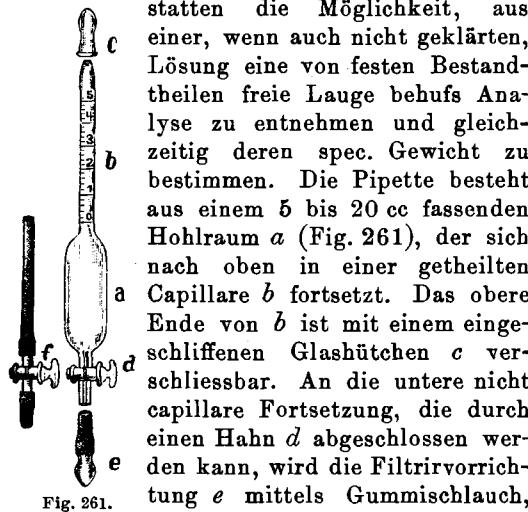


Fig. 261.

Glas an Glas, angesetzt. Die kugelförmige Erweiterung von *e* dient zur Aufnahme von Watte, die von unten her eingeführt wird. Zum Saugen befestigt man noch den Hahn *f* mittels Gummischlauchs an *b*, worauf nach Anstieg der Flüssigkeit bis zur Capillare bei halbgeschlossenem Hahne weitergesaugt wird, da sonst die Flüssigkeit leicht über die Capillare hinaussteigen könnte. Man nimmt jetzt die Pipette rasch aus der Flüssigkeit heraus, schliesst den unteren Hahn, liest den Stand in der Capillare ab, setzt das Glashütchen auf und wägt, nachdem man zuvor das Ende der Röhre unterhalb des Hahnes *d* gereinigt hat. In ähnlicher Weise wird die Pipette calibrirt. Die erhaltenen Resultate weichen kaum in der vierten Decimale von einander ab.

Die neuen Apparate werden von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstr. 50 angefertigt.

Über Reinigung des Acetylens mittels saurer Metallsalzlösungen.

Von

Albert R. Frank, Charlottenburg.

In seiner Abhandlung über den heutigen Stand der Acetylenbeleuchtung in No. 40 und 41 dieser Zeitschrift hebt Dr. P. Wolff die Notwendigkeit hervor, das aus dem technischen Carbid gewonnene Acetylen vor seiner Verwendung bez. Verbrennung auf geeignete Weise von denjenigen Verunreinigungen zu befreien, durch welche Gefahr herbeigeführt oder die Leuchtkraft der Flamme herabgesetzt werden könnte.

Die von Dr. Wolff gegebenen analytischen Resultate über die Zusammensetzung von Acetylen, welches aus Carbiden verschiedener Herkunft gewonnen wurde, stimmen im Grossen und Ganzen mit den von mir gefundenen Zahlen überein. Es braucht hier wohl nicht noch einmal auf die schon öfters von verschiedenen Seiten hervorgehobenen Unterschiede hingewiesen zu werden, welche sich bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Acetylen finden, das aus sonst ganz gleichwertigem Carbid entwickelt wurde, je nachdem ein Apparat zur Verwendung kam, der auf dem Prinzip „Carbid ins Wasser“ oder „Wasser auf Carbid“ beruhte. Ein Vorkommen von Siliciumwasserstoff im Acetylen habe ich bisher niemals beobachteten können.

Des Weiteren setzt Dr. Wolff die Entstehung der verschiedenen Verunreinigungen auseinander und kommt schliesslich zu einer Besprechung derjenigen Reinigungsmethoden, welche sich bis jetzt als für die Praxis brauchbar erwiesen haben. Als solche bezeichnet er das von ihm verbesserte Verfahren von Lunge und Cederkreutz, welches in der Hauptsache auf einer Oxydation der Verunreinigungen durch Chlorkalk beruht. Weiter bespricht derselbe das von mir eingeführte Verfahren der Reinigung von Acetylengas mittels saurer Metallsalzlösungen, welches sich hauptsächlich auf Absorption der schädlichen Beimengungen des Acetylens gründet, in der Weise, dass beim Passiren der Gase Ammoniak durch die Säure neutralisiert wird, Schwefelwasserstoff sich als Metallverbindung niederschlägt und der Phosphorwasserstoff gebunden wird. Dr. Wolff gibt dem von ihm gefundenen Verfahren den Vorzug, weil nach seiner Ansicht gegen die Anwendung saurer Metallsalzlösungen einige Bedenken vorliegen.

Es soll nun hier zunächst festgestellt werden, dass es keineswegs geboten ist, die

sauen Metallsalzlösungen in flüssiger Form als Reinigungsmittel in Anwendung zu bringen, es hat sich vielmehr gezeigt, dass eine Masse, die durch Aufsaugen der betreffenden Lösungen mittels poröser Körper, namentlich Kieselguhr hergestellt wird, ebenso günstig wirkt, wie die Flüssigkeit selbst und nebenbei den grossen Vortheil bietet, dass eine Verminderung des Gasdrucks nur in geringstem Maasse stattfindet. Diese trockne bez. halbfeuchte Masse eignet sich deshalb ganz besonders für kleine Apparate, da das Volumen, welches sie einnimmt, ein verhältnismässig sehr geringes ist und die Wartung bez. Beaufsichtigung keine Mühe macht. Selbstverständlich lassen sich aber auch grosse Anlagen, z. B. Centralen für Städte- oder Fabrikbeleuchtung, mit trockner Reinigung versehen, jedoch würde ich bei einem grossen Betriebe es immer für richtiger halten, zugleich mit der Reinigung des Gases eine Waschung desselben vorzunehmen und für diesen Zweck Flüssigkeiten zur Anwendung bringen. Der hierdurch erzielte Vortheil liegt hauptsächlich darin, dass der mit Wartung der Anlage ständig betraute Beamte auch gebotenen Falls eine Regeneration der Reinigungsmasse vornehmen kann, die sich naturgemäss bei Verwendung der Flüssigkeit leichter als bei der festen Masse bewirken lässt. Diese Regeneration geschieht in der Weise, dass man die erschöpfte Flüssigkeit aufkocht bez. stark durchlüftet, nachdem man vorher Niederschläge, die aus Schwefelkupfer bestehen, durch Filtration entfernt hat. Durch das Aufkochen wird der Phosphorwasserstoff, der bei der von mir verwendeten Concentration nicht Phosphorkupfer bildet, sondern eine lose Verbindung mit dem Kupferchlorür eingeht, wieder ausgetrieben und die Flüssigkeit ist, nachdem man etwas metallisches Kupfer zugesetzt und sie mit Salzsäure auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht hat, wieder vollkommen gebrauchsfähig. Es sind augenblicklich Arbeiten darüber im Gange, auch die halbfeuchte Reinigungsmasse nach ihrer Erschöpfung wieder in einfacher Weise gebrauchsfähig zu machen, und werde ich bez. später darüber berichten. Selbstverständlich wird jeder Besitzer eines Apparates, der nicht eine eigens mit Wartung desselben betraute Persönlichkeit zur Verfügung hat, sich nur dann mit der Regeneration befassen, wenn dieselbe sehr einfach ist und er wird es in den meisten Fällen vorziehen, die erschöpfte Masse durch frische zu ersetzen, besonders da nach weiter unten angestellten Berechnungen die Reinigungsapparate so gebaut werden können, dass eine Auswechsel-

lung nur alle 3 bis 6 Monate zu erfolgen hat und die Reinigungsmasse selbst durch langes Aufbewahren sich in keiner Weise zersetzt oder in ihrer Wirksamkeit zurückgeht. Hierin liegt ein grosser Vortheil gegenüber der Verwendung von Chlorkalk, der bekanntlich bei Aufbewahrung selbst in geschlossenen Fässern häufig schon nach kurzer Zeit an seinem Gehalt an wirksamem Chlor verliert.

Dr. Wolff hat als eine bedeutende Schwierigkeit bei der Anwendung saurer Metallsalzlösungen als Reinigungsmittel die Apparatenfrage hervorgehoben. Die von ihm vertretene Ansicht, dass eine Verwendung von Metallgefäßen ausgeschlossen sei, ist jedoch vollkommen irrig. In der chemischen Grossindustrie haben sich seit langer Zeit bereits die säurefest emaillirten eisernen Gefässer, wie sie von verschiedenen Firmen geliefert werden, vorzüglich bewährt und stark concentrirten Säuren gegenüber selbst in der Hitze Stand gehalten. Ausserdem ist es ja auch gar nicht geboten, Metallgefässer zur directen Aufnahme der Reinigungsmasse oder -Flüssigkeit zu verwenden; es haben sich vielmehr auch im praktischen Gebrauch Reinigungsapparate aus glasirtem Thon, die in Metallgefässer eingesetzt werden, durchaus geeignet gezeigt. Dieselben bieten noch den Vortheil, dass sie für Entleerung und Neufüllung leicht aus der schützenden Hülle entfernt werden können. Eine Schwierigkeit nach dieser Richtung hin besteht also keineswegs. Ebenso unbegründet ist die Behauptung, dass bei der Anwendung saurer Metallsalzlösungen sich explosive Verbindungen bilden können. Die Möglichkeit hierzu wäre hauptsächlich für Kupferlösungen vorhanden und zwar müsste die Säure durch das Ammoniak vollkommen neutralisiert werden, bevor Bildung von Acetylenkupfer eintritt. Nun ist aber bei den von mir verwendeten Lösungen das Verhältniss von Säure zu Kupfer so berechnet, dass selbst bei einem dauernd sehr starken Ammoniakgehalt der Gase das Kupfer, das sich in der Lösung befindet, als Schwefelkupfer schon viel früher niedergeschlagen, ist als die Säure neutralisiert wird. Eine Gefahr ist bei der Verwendung von Flüssigkeit also ebenso vollständig ausgeschlossen wie beim Gebrauch der halbfeuchten Reinigungsmasse, und darf man es einer Methode nicht zum Vorwurf machen, wenn sie von Unkundigen in falscher Weise verwendet wird; derartige auf Unkenntniß und Nachlässigkeit beruhende Unfälle können bei jeder Beleuchtungseinrichtung vorkommen und sind bei der Reinigung nach dem Wolff'schen Verfahren ebenfalls

nicht ausgeschlossen, da auch hier die als Waschflüssigkeit vorgeschlagene Säure allmählich von Ammoniak neutralisiert werden und dann die von Wolff erwähnte Bildung von Chlorstickstoff im Chlorkalkgefäß eintreten kann. Es braucht hier wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass nur bei der Anwendung von Kupfer-, Silber- oder Quecksilberlösungen, die Möglichkeit für die Bildung einer Acetylenmetallverbindung vorhanden ist, dass dagegen beim Gebrauch anderer Metallsalze, wie z. B. derjenigen des Eisens, explosive Metallacetylidy nicht entstehen, während andererseits die Reinigungswirkung gleichfalls eine recht gute ist.

Dr. Wolff hat bei der Besprechung meines Verfahrens auch darauf hingewiesen, dass das Acetylen selbst bei der Reinigungsmethode angegriffen werde, „indem es theilweise absorbirt, theilweise zu aldehydartigen Verbindungen oxydiert würde“. Es ist ja bekannt, dass concentrirte Salzlösungen das Acetylen weit weniger absorbiren als Wasser und so nimmt auch z. B. eine salzaure Kupferchlorürösung, die sich zur Reinigung besonders eignet, nur wenige Proc. ihres Volumens an Acetylen bis zur Sättigung damit auf; dieselbe wird nicht annähernd so viel Gasverluste herbeiführen wie die zu einer einzigen Entwicklung erforderliche Menge Wasser. Was andererseits die von Dr. Wolff angeführte oxydirende Wirkung des Reinigungsmittels und etwaige Bildung aldehydarteriger Verbindungen betrifft, so möchte ich dazu Folgendes bemerken: Bereits vor etwa 3 Jahren hatte ich Versuche angestellt, um aus Acetylen durch directe Wasseranlagerung Aldehyd zu gewinnen. Es würde zu weit führen, hier eine eingehende Darstellung der dabei erzielten Resultate zu geben und will ich nur hervorheben, dass die Concentration und Temperatur der Lösungen von grösstem Einfluss auf die Aldehydbildung war. Bei der von mir als Reinigungsflüssigkeit verwendeten, stark concentrirten salzauren Kupferchlorürösung tritt eine Aldehydbildung oder irgend eine andere Oxydation des Acetylens nur im geringsten Maassstabe ein. Die zahlreichen Analysen des gereinigten Gases, die ich angestellt habe, ergaben einen Gehalt von 99,3 bis 99,5 Proc. Acetylen; daneben waren etwas Stickstoff und Sauerstoff und Spuren von Äthylen nachzuweisen. Wenn Dr. Wolff Aldehyd und andere Zersetzungspoducte des Acetylens gefunden hat, muss er entweder nicht die Flüssigkeit in richtiger Concentration verwendet haben oder er hat sich durch den Geruch des reinen Gases

täuschen lassen, der bekanntlich ätherisch-aldehydartig ist.

Schliesslich möchte ich noch einige Angaben über die Gebrauchsduer der Reinigungssubstanz machen. Ich lege hierbei die Resultate zu Grunde, die im technischen Betrieb bei der Verwendung von Carbiden deutscher, amerikanischer und schweizer Fabriken erzielt wurden. Als Reinigungssubstanz dienten die bereits mehrfach erwähnten stark salzauren Kupferchlorürösungen oder eine salzaure Eisenchloridlösung bestimmter Concentration, die gleichfalls das Acetylen selbst nicht angriff. Mit 1 k Eisenchloridflüssigkeit oder halbfeuchter Masse wurden im Durchschnitt 7 bis 10 cbm Acetylengas, mit 1 k Kupferchlorürflüssigkeit oder halbfeuchter Masse 18 bis 25 cbm Acetylen vollkommen gereinigt, ohne dass die Reinigungsmasse selbst jedoch erschöpft war. Bei Verwendung des Kupfersalzes war die vollständige Regeneration eine sehr einfache und möchte ich infolge des hohen Nutzeffektes sowie der absoluten Zuverlässigkeit und guten Haltbarkeit eine salzaure Kupferchlorürösung, flüssig oder halbfeucht verwendet, als das geeignete Reinigungsmaterial für Acetylengas ansprechen. — Bei einem Preise von etwa 50 Pf. für 1 k dieser Masse, welcher bei Herstellung grösserer Quantitäten derselben nicht überschritten wird, stellt sich der Preis für die Reinigung des Acetylens aus 1 k Carbid auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Pf.; hierbei ist die Möglichkeit der Regeneration der erschöpften Masse unberücksichtigt geblieben, die natürlich bei Centralen und grossen Anlagen stets zur Ausführung gelangen und die Kosten der Reinigung noch weiter herabsetzen würde.

Bei den für Beleuchtung von Wohnhäusern und Villen jetzt meist gebräuchlichen 20 bis 30 flammigen Apparaten mit einem Stundenumsum von 20 l per Flamme ist bei täglich sechs Stunden Brenndauer ein Reinigungsapparat erforderlich, der 12 bis 15 k Masse aufnehmen kann. Diese Quantität reicht nach oben gemachten Angaben und den durch den längeren praktischen Gebrauch bestätigten Erfahrungen 3 bis 4 Monat und macht sich die eingetretene Erschöpfung bei Benutzung des Apparates durch verminderte Leuchtkraft und staubige Beschaffenheit der Flamme, sowie auch durch die beim Verbrennen des ungenügend gereinigten Gases entstehenden Nebel von Phosphorsäure und Schwefelsäureanhydrid in der unangenehmsten Weise bemerkbar. Aber selbst wenn die Masse nicht mehr auf Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wirkt, ist darin noch ein so grosser Theil

von freier Säure vorhanden, dass das Ammoniak völlig gebunden wird; die Gefahr einer Bildung explosiver Metallacetylide also in keinem Falle vorhanden ist.

Das Ergebniss meiner Untersuchungen über die Verwendung saurer Metallsalzlösungen zur Reinigung von Acetylengas fasse ich dahin zusammen:

Saure Metallsalzlösungen bestimmter Concentration entfernen in einer Operation sämtliche schädlichen Verunreinigungen des technischen Acetylengases. Im praktischen Gebrauche haben sich Eisen- und Kupfersalze am besten bewährt.

Die Reinigungssubstanz kann in flüssiger sowohl wie in fester Form (nach Aufsaugung durch poröse Körper, wie Kieselguhr u. s. w.) zur Verwendung kommen.

Die Reinigungsmasse lässt sich in der einfachsten Weise regeneriren und sind daher die Kosten des Verfahrens sehr geringe; sie betragen jedoch, selbst wenn man auf die Regeneration verzichtet, nur etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Pf. für 1 k Carbid gerechnet.

Mit 1 k der Reinigungssubstanz werden bis zur jedesmaligen Erschöpfung 20 bis 25 cbm Acetylengas von allen schädlichen Bestandtheilen befreit.

Das Acetylen selbst wird von der Reinigungsmasse nicht angegriffen oder zersetzt.

Das gereinigte Gas riecht angenehm ätherisch-aldehydartig.

Die Erschöpfung der Reinigungsmasse macht sich sofort beim Verbrennen des Gases durch staubiges Aussehen der Flamme und übeln Geruch der Verbrennungsgase bemerkbar, jedoch ist selbst bei andauernder Vernachlässigung die Möglichkeit der Bildung gefährlicher Verbindungen ausgeschlossen. Die Reinigungssubstanz wirkt bis zu ihrer Erschöpfung gleichmässig und verliert auch bei ihrer Aufbewahrung nichts von ihrer Brauchbarkeit. Zur Aufnahme der Reinigungssubstanz dienen Metallgefässe verschiedener Construction, die entweder säurefest emaillirt oder mit einem Thoneinsatz versehen sind.

Stabilmachen von Schiessbaumwolle.

Von

H. Flemming.

Die Veröffentlichung des Herrn J. C. A. Simon Thomas im 44. Heft dieser Zeitschrift bietet mir eine Veranlassung zu nachfolgendem Hinweis. Wenn auch neuerdings die Methoden zur Herstellung der Schiesswolle derart vervollkommen worden sind, dass in den grossen Fabriken allgemein davon Abstand genommen wird, Zusätze zu verwenden, welche die Nitrocellulose „stabil“, d. h. haltbar machen sollen, so zeigt doch das von Simon Thomas angeführte Beispiel, dass solche Zusätze noch keineswegs als entbehrlich bezeichnet werden können. Es dürfte deshalb nicht ohne Werth sein,

die beteiligten Kreise auf einen Körper aufmerksam zu machen, welcher meines Wissens zum Stabilmachen von Schiesswolle bisher noch keine Verwendung gefunden hat, aber dazu in hohem Maasse geeignet erscheint: das Nitroguanidin, $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$.

Dasselbe ist mit Leichtigkeit sehr rein zu gewinnen und zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Beim Verpuffen liefert es alkalisch reagirende Gase und gibt, wie Thiele (Ann. Chem., Bd. 270) gezeigt hat, mit starken Säuren Salze, z. B. ein Nitrat und ein Chlorhydrat. Das salpetersaure Nitroguanidin bildet nach oben genanntem Autor und nach meinen Erfahrungen luftbeständige, perlmuttenglänzende Blätter; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Die Verwendung des Nitroguanidins als Neutralisationsmittel für die durch Zersetzung der Schiesswolle freiwerdende Salpetersäure hätte den doppelten Vortheil vor kohlen-saurem Kalk oder Natron, dass es nicht versifend auf die Schiesswolle wirkt und beim Verbrennen keine Asche hinterlässt. Da es ferner selbst beim Erhitzen verpufft, muss man auch grössere Mengen zur Schiesswolle zumischen können, ohne ihre Wirkung merklich zu beeinträchtigen.

Schreiber dieses ist nicht in der Lage die Zweckmässigkeit seines Vorschlags durch eigne Versuche zu prüfen; möge dasselbe von berufener Seite geschehen.

Zur Besetzung der neuen Lehrstühle für chemische Technologie.

Von

Gustav Rauter.

Es ist in der letzten Zeit wiederholt die Frage aufgeworfen worden, wie die neu zu gründenden Lehrstühle für technische Chemie am besten zu besetzen seien. Dass die Errichtung von solchen unbedingt nötig ist, darüber sind sich wohl alle einig; aber während die Einen der Ansicht sind, man müsse auf sie Männer berufen, die in der Technik thätig gewesen sind, glauben Andere, dass man sie Theoretikern anvertrauen müsse, die sich ja schnell die nötigen Kenntnisse in der Technologie aneignen würden. Es wird dabei auf berühmte Professoren dieses Faches in früheren Zeiten hingewiesen, die auch nicht aus der Praxis hervorgegangen seien und doch Tüchtiges geleistet hätten. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die chemische Technologie früher ganz bedeutend weniger umfangreich war als heute, sodass es auch dem draussen Stehenden leicht war, sich mit ihr vollkommen vertraut zu machen. Es ist damit ähnlich, wie mit dem Verhältniss der Chemie zur Medicin. Früher lag die Chemie in den Händen