

Die Ursache der Erhitzung und Chlorentwicklung von Acetylen-Chlorkalk- Reinigungsmasse.

Von

Felix B. Ahrens.

Es ist bekannt, dass das aus Calciumcarbid und Wasser entwickelte Acetylen niemals chemisch rein ist, sondern im Mittel 0,5 Proc. Beimengungen enthält, von denen gewisse Schwefel- und Phosphorverbindungen in der Praxis lästig empfunden werden. Sie zu entfernen, ist die Aufgabe der Acetylen-Reinigungsmassen; von diesen erfüllen die salzsaure Kupferchlorürlösung nach Frank und die Ullmann'sche saure Chromsäurelösung, die beide in Kieselguhr aufgesaugt, als Trockenmassen Verwendung finden, in praktisch genügender Weise ihren Zweck, wenn sie auch beide nicht im Stande sind, die erwähnten Verunreinigungen quantitativ herauszuschaffen (vergl. d. Zft. 1899, 660). Nur das älteste der vorgeschlagenen Reinigungsmittel, der Chlorkalk, entfernt vollständig den Phosphorwasserstoff, sowie die organischen Schwefel- und Phosphorverbindungen durch Oxydation aus dem technischen Acetylen. Er wird daher vielfach in Combination mit saurer Chlorcalciumlösung und Eisenoxydhydrat zur Acetylenreinigung verwendet. Leider aber zeigt der Chlorkalk andere unangenehme Nebenwirkungen, er veranlasst die Bildung von Kohlenoxyd und von gechlorten Verbindungen. Leitet man kohlenoxydfreies Rohacetylen durch einen Thurm mit Chlorkalk und darauf durch Blutlösung, so zeigt die letztere stets mit grosser Schärfe das Kohlenoxydspectrum; indessen ist die Menge des entstandenen Kohlenoxyds nur sehr gering und kann daher gegen die Anwendung des Chlorkalks nicht besonders sprechen. Verbrennt man das aus einem Chlorkalkthurme tretende Acetylen durch Kaliumpermanganatlösung, so findet man in dem farblosen Filtrate sehr grosse Mengen von Chlor; dieselben sind erheblich geringer, wenn man auf den Chlorkalkthurm noch einen Thurm mit Kalk folgen lässt. Immerhin haften dem mit Chlorkalk behandelten Acetylen stets organische Chlorverbindungen an, welche bei der Verbrennung des Gases zerstörend und verstopfend auf die Brenner

wirken können. Doch auch dieser Umstand scheint in der Praxis bei Verwendung von Specksteinbrennern kaum lästig empfunden zu werden; wenigstens habe ich Klagen darüber nie gehört, obwohl meine eigene Wahrnehmung an den einige Monate in Betrieb gewesenen Brennern eigenthümlich lange Flammenspitzen und mehr oder minder deutliches Russen nicht leugnen konnte. Dagegen sind mir viele Fälle bekannt geworden, in denen bei Chlorkalkreinigung das aus der Leitung strömende Acetylen einen unerträglichen Chlorgeruch zeigte; die Beleuchtung der Stadt Vespceem musste beispielsweise zeitweilig ganz unterbrochen werden, weil der Chlorgeruch in den Häusern nicht auszuhalten war. Und noch eine andere auffällige Betriebsstörung wurde mitunter beobachtet: der Chlorkalkreiniger erhitzte sich plötzlich sehr stark, und fast momentan war die frisch aufgegebene Reinigungsmasse wirkungslos. Es schien mir von Wichtigkeit, diesen auffälligen Thatsachen und ihren Ursachen nachzuspüren. Ich glaubte zunächst, dass es sich dabei um eine Reaction zwischen Acetylen und Chlorkalk handelte, die unter günstigen Bedingungen bei hohem Gehalte der Masse an wirksamem Chlor eintreten könnte. Wunderbar war es freilich, dass mir bei monatelangem Durchleiten von Acetylen durch besten Chlorkalk niemals ein solches Erhitzungsphänomen entgegengetreten war. Ich versuchte daher, eine Reaction dadurch einzuleiten, dass ich den Chlorkalkthurm während des Durchleitens des Acetylens langsam bis auf fast 100° erwärmte; es schien dabei wohl ein Acetylenverbrauch einzutreten, da die Flamme des verbrennenden Gases kleiner und kleiner wurde, ohne aber je ganz zu verlöschen, indessen die plötzliche heftige Reaction blieb auch jetzt aus. Es war daher klar, dass jene Betriebsstörungen kaum ihren Grund in einer Reaction zwischen Acetylen und Chlorkalk haben konnten. Es wurden nunmehr Reinigungsmassen hergestellt, wie sie gewöhnlich in der Praxis gebraucht werden, d. h. es wurde frischer, hochprocentiger Chlorkalk zur Vergrösserung der Oberfläche mit Sägespänen vermischt und zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit mit etwas Wasser angefeuchtet. Dabei wurde das Verhältniss Chlorkalk,

Sägespäne und Wasser vielfach variirt, und es zeigte sich, dass von einer gewissen Wassermenge an eine Erhitzung der Mischung eintritt, die bis zu 130° gemessen wurde;

Temperatursteigerungen Aufschluss, welche bei verschiedenen Mischungen von Chlorkalk (von 34 Proc.), Sägespänen und Wasser beobachtet worden sind.

Chlorkalk g	Sägespäne g	Wasser cc	Temperaturmaximum		Bemerkungen
			von °	erreicht in Minuten	
30	20	5	45	10	Nach 56' werden, da die Temp. sinkt, 5 cc H ₂ O zugegeben; Temp. fällt auf 61,5° und steigt in 17' auf 118°.
30	20	10	69	50	
30	20	15	120	4	Nach 3' beginnt die Exhalation von Wasserdampf.
20	30	12	117	7	
20	20	5	40	11	Nach 3' starke Dampfentwicklung; die Masse schäumt etwas.
20	20	8	66	15	
20	20	10	125	17	Nach 1' lebhafte Dampfentwicklung.
20	20	15	123	5	
20	20	20	115	3	Nach 1' kocht die Masse.
20	20	30	116	4	
20	20	50	106	2	Grenzwert, bei dem bei nicht ganz gleichmässiger Mischung die Reaction noch eintritt.
20	10	8	46	12	
20	10	8	126	7	Die Erwärmung von 21° (Zimmertemp.) auf etwa 37° tritt beim Vermischen von Chlorkalk mit Wasser ein.
20	10	9	130	7	
20	10	10	125	5	Kochen und Schäumen der Masse.
20	7,5	5	39	—	
20	7,5	8	52	20	Lebhaftes Aufschäumen der Masse, die das ganze Gefäss füllt.
20	7,5	10	128	6	
20	7,5	15	127	6	Starkes Schäumen.
20	5	5	37	—	
20	5	8	46	6	Nach 4' beginnt die Masse sehr stark zu schäumen, so dass sie über das ziemlich hohe Becherglas läuft.
20	5	10	49	10	
20	5	12	125	4	Nach 6' ebenso.
20	5	15	116	6	
20	5	30	110	8	Etwas Dampfentwicklung; kaum Chlorgeruch.
10	20	10	78	5	
7,5	20	10	71	7	Das Becherglas beschlägt, keine Exhalation von Dämpfen.
7,5	20	15	76	5	
7,5	20	20	79	2	Die Masse stösst wenig Dämpfe aus.
5	20	10	64	7	

diese Erhitzung der Masse tritt nicht sofort nach stattgehabter Mischung ein, sondern erst nach einer bestimmten von dem Mengenverhältniss abhängigen Zeit. Sie ist begleitet von einer Exhalation von Strömen von Wasserdampf und Chlor. Beide Erscheinungen, die starke Erhitzung sowohl wie das Auftreten des unerträglichen Chlorgeruches haben dieselbe Ursache, und an beiden ist das Acetylen selbst ganz schuldlos. Mit dieser Erklärung dürften auch die oft gehörten Klagen, der Chlorkalk sei in seiner Reinigungsfähigkeit wenig ergiebig, ihre Begründung finden. Ich habe stets festgestellt, dass der Chlorkalk einen hohen Nutzungswerth hat. Ist durch längeres Lagern der Chlorkalk wesentlich in seinem Gehalte an wirksamem Chlor herabgegangen, so treten die oben erwähnten Erhitzungserscheinungen nicht mehr auf.

Die folgende Tabelle giebt über die

Beim Vermischen von 50 g Chlorkalk mit 12,5 cc Wasser steigt die Temperatur um etwa 11 bis 12°, um nach kurzer Zeit wieder zurückzugehen; nun wurden 5 g Sägespäne und 4 cc Wasser zugegeben, und als nach 7 Minuten keine Temperatursteigerung beobachtet wurde, wurden nochmals etwa 5 g Späne und etwas Wasser zugefügt, worauf in 10 Minuten eine Temperatursteigerung bis zu 125° und ein starkes Schäumen der Masse eintrat.

Um den directen Nachweis zu erbringen, dass es sich bei diesem Erhitzungsphänomen um Wärmeentwicklung bei der Reaction zwischen Hypochlorit und Sägespänen handelt, wurde eine klare, kalte Chlorkalklösung mit Sägespänen vermischt, und auch hier trat nach kurzer Zeit eine Reactionstemperatur von 95° auf. Parallelversuche, welche in derselben Weise mit reiner Cellulose in feiner Vertheilung und Chlorkalklösung an-

gestellt wurden, ergaben das Ausbleiben von bemerkenswerthen Temperatursteigerungen; demnach dürften es wohl die Lignin-substanzen der Sägespäne sein, welche mit dem Hypochlorit in Reaction treten und dabei viel Wärme entwickeln.

Für die Acetylenechnik ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man den Chlorkalk entweder mit sehr viel Sägespänen oder mit sehr wenig Wasser vermischen muss, um vor unliebsamen Reactionen bewahrt zu bleiben; am besten lässt man die Sägespäne aber

279,5 k Salpetersäure	von 46,2°
286	43,0
270	40,2
78	36,2
70	31,0
5	40,6
63	21,0
51	3,0
<hr/>	
1102,5 k	

ganz fort und nimmt statt ihrer Kieselguhr, Kokspulver, Ziegelmehl, Bleichromat (Wolff'sche Masse) oder dergl.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Huth, danke ich bestens für seine Hülfe bei dieser Arbeit.

Breslau, im Juli 1899.

Demonstrationsdestillationen von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vacuum-Verfahren).

Von
Konrad Francke.

Anschliessend an die in Heft 12 d. Zft. erfolgte Publication über das Verfahren Valentiner's zur Darstellung von Salpetersäure sei es gestattet, im Nachstehenden einen kurzen Bericht zu geben über einige Demonstrationsdestillationen, die in der Zeit vom 3. bis 8. Juli a. c. in der Chemischen Fabrik von Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz im Beisein zahlreicher Vertreter der chemischen Industrie ausgeführt wurden¹⁾.

Die Versuche begannen am 3. Juli mit einer Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 59 bis 60° Bé.

Um 7 Uhr morgens begannen in Gegenwart der Theilnehmer die Abwägungen und wurde die Retorte beschickt mit

1000 k Salpeter (96 Proc. NaNO_3 ; 1,0 Proc. NaCl) und 1350 k Schwefelsäure von 60° Bé.

Um 8 Uhr wurde der Apparat geschlossen, Feuer angemacht und 9 $\frac{1}{2}$ Uhr destillirte bei 85° und 52 cm Vacuum an der Retorte und 61 cm Vacuum an den letzten Tourills die erste Säure über. Die Destillation dauerte bis 5 $\frac{1}{2}$ Uhr nachmittags; 5 $\frac{3}{4}$ Uhr wurde bei 195° das Bisulfat abgelassen und war die Operation einschl. Abziehen sämtlicher Säure um 6 $\frac{1}{4}$ Uhr abends vollständig beendet. Es wurden erhalten:

Bé. (83,42 Proc. HNO_3)	= 233,2 k HNO_3
(70,68 HNO_3)	= 202,1
(62,48 HNO_3)	= 168,7
(53,22 HNO_3)	= 41,5
(43,48 HNO_3)	= 30,4
(63,57 HNO_3)	= 3,8
(28,03 HNO_3)	= 17,7
(4,09 HNO_3)	= 2,1

699,5 k HNO_3

1000 k Salpeter von 96 Proc. NaNO_3 entsprechen 711,6 k HNO_3 ; folglich wurden als Ausbeute erhalten 98,3 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Die Prüfung der erhaltenen Säure auf Chlor ergab schwache Opalisation bei Zusatz von Silbernitrat; Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. An Bisulfat wurden erhalten 1295 k, frei von unzersetztem Nitrat.

Der Durchschnitt der Säure ergab incl. der beiden Wasservorlagen 40,6° Bé.; ohne die Wasservorlagen wurden erhalten 988,5 k Salpetersäure von 42,4° Bé. An Kohlen wurden für Heizung der Retorte verbraucht 360 k Braunkohlen (Verdampfungs-werth 1:2) und 20 k Steinkohle.

Am folgenden Tage erfolgte eine Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure von 62° Bé.

Es wurden abgewogen:

1000 k Salpeter von 96 Proc. NaNO_3 ,	
960 k Schwefelsäure von 60° Bé.	} = 1300 k
340 k Schwefelsäure von 65,6° Bé.	
Schwefelsäure von 62° Bé.	

Mit der Beschickung wurde 8 $\frac{1}{2}$ Uhr morgens begonnen, der Apparat wurde 9 $\frac{1}{4}$ geschlossen und unter Vacuum gesetzt, Feuer angemacht und lief die erste Säure 9 $\frac{1}{2}$ bei 90° und 55 cm Vacuum (vorn an der Retorte). Bei der Vertheilung des Salpeters in der Retorte brach die Schaufel, mit welcher der Arbeiter die Vertheilung zu bewirken hatte, ab und ist der Salpeter nicht gleichmässig genug ausgebreitet worden, infolgedessen Klumpenbildung des Salpeters stattfindet und die Zersetzung des letzten Restes des Salpeters Schwierigkeiten verursacht. Bis 5 $\frac{1}{2}$ verläuft die Destillation glatt, und resultiren bereits etwa 95 Proc. der theoretischen Ausbeute; dann muss aber, um die Zer-

¹⁾ Vom Reichsgesundheitsamt war Herr Regierungsrath Dr. von Buchka erschienen, das Ausland war durch Herren aus Belgien, Holland, Italien, Österreich, Russland und Schweden vertreten und wohnten neben Vertretern der Industrie auch Professoren und Studierende der Universität Leipzig den Versuchen bei.