

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 4.

## Analyse und Reinigung des Acetylens.<sup>1)</sup>

Von A. Rossel (Luterbach) und E. Landriiset (Genf).

Die Reinheit des Acetylens, hergestellt durch die Zerlegung von Calciumcarbid mit Wasser, ist eben so wohl von der angewendeten Methode der Wasseraufzuführung, als von der Qualität des Carbids abhängig.

Die Zusammensetzung des Rohacetylens ist verschieden angegeben worden; wir fanden es erforderlich, durch genaue Analysen die Beimengungen, die das Gas charakterisieren, festzustellen.

Neben Acetylen sind zu berücksichtigen: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, die, wenn in geringen Mengen vorhanden, keinen wesentlichen Einfluss auf die Leuchtkraft des Gases ausüben können, Ammoniak, Thioverbindungen und besonders Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, die auch in kleineren Mengen auf die Ökonomie des Gases einen Einfluss haben können.

Die Gasanalyse führen wir nach der Hempel'schen Methode aus, die gute Resultate liefert; wir haben diese nur insofern modifiziert, dass der Messbürette in der Anordnung der Gashähne eine andere Disposition gegeben wurde. Wir wollen deshalb das Verfahren kurz beschreiben.

Luftfreies Acetylen wird erhalten, indem eine Entwicklungslasche von 5 bis 6 Liter Inhalt mit einer Trichterröhre, die den Boden der Flasche berührt, und einer Gasentwicklungsrohre versehen, mit Wasser vollständig gefüllt wird; man sättigt das Wasser mit Acetylen, indem man nach und nach in kleinen Stückchen 40 bis 50 g Carbid hinein wirft. Nachdem man die Gasentwicklungsrohre abgeschlossen hat, werden noch etwa 20 g Carbid beigefügt, die Trichterröhre aufgesetzt, wodurch das Wasser verdrängt wird; das luftfreie Rohacetylen wird zur Bestimmung sämtlicher beigemengter Gase, die nicht von Schwefelsäure absorbirt werden, verwendet. Das Entwicklungsgefäß wird mit einer Chlorcalciumröhre und diese mit einer mit reinem Quecksilber gefüllten

Hempel'schen Bürette verbunden. Den oberen Hahn der Bürette haben wir so konstruiert, dass es möglich ist, bis auf die Oberfläche des Quecksilbers die Luft der Röhren mit Acetylen vollständig zu verdrängen; dadurch wird die ganze Manipulation erheblich vereinfacht, das Einsaugen von 100 ccm luftfreiem Acetylen ohne Überdruck durch Ablassen des Quecksilbers und Nachfüllen der Entwicklungslasche mit Wasser geschieht rasch ohne weitere Vorsichtsmaßregeln; atmosphärischer Druck und Temperatur werden gemessen. Man lässt die 100 ccm Gas in der Hempel'schen Schwefelsäurebürette durch rauchende Schwefelsäure (30 Proc. SO<sub>3</sub>) absorbiren; nach 24 Stunden erhält man in ccm die Gesamtheit der beigemengten Gase.

In diesem Rest bestimmen wir Sauerstoff in der Kaliumpyrogallat-Pipette durch Absorption, Wasserstoff und Methan durch Explosion, ebenfalls nach Hempel; der Rest wird als Stickstoff notirt.

Nach diesem allgemeinen analytischen Gang wurden verschiedene Serien von Analysen ausgeführt, und zwar einzig mit Acetylen aus Handelscarbiden, die mindestens 290 Liter Gas bei 15° C. und 760 mm Atm. Druck erzeugen.

| Durchschnittsanalysen |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|
| Erste Serie           | Zweite Serie | Dritte Serie |
| Vol.-Proc.            | Vol.-Proc.   | Vol.-Proc.   |
| Wasserstoff . . .     | 0,20         | 0,3          |
| Sauerstoff . . .      | 0,10         | 0,1          |
| Stickstoff . . .      | 0,10         | 0,2          |
| Methan . . .          | —            | —            |

Der Wasserstoff röhrt offenbar von kleinen Mengen Calciummetall her, welches sehr vertheilt im Innern der Masse sich befindet und bei der Gasentwicklung mit Wasser Wasserstoff erzeugt, während Calcium an der Oberfläche, wie weiter angegeben, eine andere Reaction bewirken kann. Für die zweite und dritte Serie haben wir absichtlich Carbide verwendet, die mit einem Überschuss von Kalk hergestellt wurden, ohne dass dadurch der Calciumgehalt (resp. die Wasserstoffmenge) wesentlich vermehrt worden wäre. Bei Wechselstrom verflüchtigt sich ein Theil des überschüssigen Kalkes, der andere bleibt geschmolzen ohne chemische Änderung in der Masse zurück und erzeugt Carbide, die sich durch eine schöne Krystall-

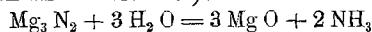
<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag, gehalten in Bern bei Anlass der Gründung des schweizerischen Carbid- und Acetylvereins.

lisation auszeichnen, aber dessen ungeachtet, minderwertig sind<sup>2)</sup>.

Im Rohacetylen haben wir immer kleine Mengen von Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen; wir glauben aber, durch das analytische Ergebniss festgestellt zu haben, dass bei Anwendung normal fabricirter Carbide die genannten Gase immer in so geringer Menge vorkommen, dass sie, was die Praxis und den Leuchtwert des Acetylen-gases anbelangt, photometrisch kaum zu berücksichtigen sind und als unschädlich erklärt werden können.

Methan haben wir im Acetylen unserer Carbide nicht nachweisen können, so dass wir die Bildung von Aluminiumcarbid in unseren Öfen für unwahrscheinlich halten.

Ammoniak ist im ungereinigten Rohacetylen immer vorhanden. Wir haben festgestellt, dass ein dolomitischer Kalk die Bildung von Ammoniak vermehrt, so dass die Magnesia als eine für die Fabrikation von Carbid schädliche Substanz zu betrachten ist. Ein Theil der Magnesia wird reducirt, das Carbid erzeugt beim Verwittern an der Luft Magnesiumstickstoff, der mit Wasser Ammoniak entwickelt<sup>3)</sup>:



Thatsache ist aber, dass wenn auch keine Magnesia vorhanden ist, Ammoniak qualitativ immer nachgewiesen werden kann, wenn Wasser auf Carbid fällt und die Masse sich stark erwärmt. Wir haben Carbid mit reiner Kohle und absolut reinem Kalk hergestellt und nach dem Tropfsystem Reactionen auf Ammoniak erhalten. Wir nehmen an, dass die kleine Menge Calcium, die an der Oberfläche des Carbids sich befindet, eine ähnliche Reaction, wie Magnesiam infolge der Bildung von Calciumstickstoff liefern kann. Aus normal fabricirten Handelscarbiden haben wir folgende Mengen Ammoniak nach dem Tropfsystem erhalten:

|    |   |                         |                               |
|----|---|-------------------------|-------------------------------|
| 1. | { | pro kg Carbid = 300 l   | Acetylen = 1,262 g = 1658 ccm |
|    |   | Magnesiahaltig in 100 l | = 0,420 = 252                 |
| 2. | { | pro kg Carbid = 300 l   | = 0,572 = 750                 |
|    |   | in 100 l                | = 0,190 = 250                 |
| 3. | { | pro kg Carbid = 300 l   | = 0,556 = 726                 |
|    |   | in 100 l                | = 0,185 = 242                 |
| 4. | { | pro kg Carbid = 300 l   | = 0,766 = 1005                |
|    |   | in 100 l                | = 0,255 = 335                 |

Es können nun 100 l Acetylen, nach dem Tropfsystem hergestellt, bis zu 500 ccm Ammoniakgas enthalten.

<sup>2)</sup> Wasserstoff kann nun durch normal fabricirte Carbide nie in grösseren Mengen erzeugt werden, was mit den von uns ausgeführten Analysen übereinstimmt.

<sup>3)</sup> A. Rossel, Zeitschrift für Calciumcarbid-fabrikation und Acetylenbeleuchtung 1898, S. 205.

Man findet in der Litteratur Angaben, die auf einen geringeren Ammoniakgehalt im Acetylen schliessen lassen, wir haben auch geringere Mengen zuweilen gefunden, die beim Einwurfsystem sich auf 0 reduciren können. Was die Reinigung des Acetylens anbelangt, muss aber die Möglichkeit der Anwesenheit des Ammoniaks Berücksichtigung finden.

Der Schwefelgehalt des Acetylens ist ebenso wie der Ammoniakgehalt verschieden, je nachdem man das Gas nach dem Tropf- oder Einwurfsystem herstellt; aber die gebildeten Thioverbindungen sind von grösserem Nachtheil für die Leuchtkraft des Acetylens als Ammoniak und sind bei der Reinigung des Gases namentlich zu berücksichtigen.

Wirft man Carbid in viel Wasser, so entsteht keine Spur von Schwefelwasserstoff; nach dem Tropfsystem entweicht ein grosser Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff und andere Thioverbindungen. Diese That-sache hat uns veranlasst, einen Apparat (Fig. 1) zu construire<sup>4)</sup>, der uns seit langer Zeit zur Controle des Carbids während der Fabrikation dient und zugleich die Menge der flüchtigen Schwefelverbindungen, die unter verschiedenen Verhältnissen entstehen, sowie den Phosphorwasserstoff festzustellen erlaubt.

Eine Flasche von 6—7 l Inhalt wird mit 5 l Wasser gefüllt. Durch den doppelt durchbohrten Stöpsel gehen eine Gasentwickelungs-röhre und ein Glasstab von 50 cm Länge, der sich leicht durch die Öffnung schieben lässt. Unter dem Kork am Glasstab lässt sich ein kleiner durchlöcherter Zinkkorb, der 25 g zerkleinertes Carbid aufnehmen kann, aufhängen. Durch Eintauchen des Korbes in das Wasser entweicht das Gas, geht durch Waschflaschen, die als Reagenzflaschen beliebig dienen können, und von da nach der

sehr genau eingetheilten Glocke eines Gasometers von 10 l Inhalt und nicht mehr als 10 cm Durchmesser. Zwischen den Wasch-

<sup>4)</sup> Apparat von A. Rossel und E. Landriiset zur Carbidcontrole und Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen und Phosphorwasserstoff. Statt der Waschflasche können die Lösungen, die die Analysen erfordern, zwischen dem Gasometer und Entwickler verbunden werden.

oder Reagenzflaschen haben wir eine Gasuhr eingeschoben, die man aber füglich weglassen kann, da die Messung des Gases in der Glocke ganz zuverlässige Resultate giebt. Der Gasmesser ist mit einem Wassermanometer und einem Thermometer versehen, um das Gasvolumen ohne Überdruck, bei jeder Lufttemperatur, messen zu können.

Die Operation ist sehr schnell ausgeführt, sie erlaubt, mit kleinen Mengen Carbid den Gang eines jeden elektrischen Ofens zu jeder Stunde festzustellen und die vielen Proben geben besser, ohne Zeitverlust, den Durchschnittsgehalt an, als Proben mit grösseren Mengen Carbid.

Zur Sättigung der 5 l Entwicklungswasser sind 60 g Carbid, die in zwei Malen dem Wasser beigegeben werden, nothwendig, was nicht unterlassen werden darf, um zuverlässige Resultate zu erzielen. Eine genaue Carbidcontrole erfordert vor Allem die vorherige Sättigung des Entwicklungswassers unbedingt, was am einfachsten mit Carbid selbst geschieht, während das Wasser des Gasometers zweckmässig mit Kochsalz gesättigt wird. Die Sättigung des Entwicklungswassers ist namentlich von grosser Wichtigkeit, wenn, wie bei unserer Methode, nur kleine Mengen Carbid im Verhältniss zu grösseren Mengen Wasser Verwendung finden.

Die Wichtigkeit der Sättigung, zugleich aber auch die Genauigkeit des Verfahrens, lassen sich durch folgende Zahlen feststellen:

| No. | Ver-gaste<br>Menge<br>Carbid<br>g | Temperatur<br>des Ent-wicklungs-<br>wassers<br>vor dem<br>Vergasen<br>° C. | Temperatur<br>des Ent-wicklungs-<br>wassers<br>nach dem<br>Vergasen<br>° C. | Gasmenge<br>auf 1 kg <sup>5)</sup><br>Carbid bei<br>15° u. 760 mm<br>Druck<br>reduciert<br>l | Temperatur<br>des Was-sers<br>des Gaso-meters<br>° C. |
|-----|-----------------------------------|--|---|--|---|
| I.  |                                   |  |   |  |   |
| 1.  | 25                                | 15   | 16  | 250  | 15  |
| 2.  | 25                                | 16   | 18  | 300  | 15  |
| 3.  | 25                                | 18   | 19  | 320  | 15  |
| 4.  | 25                                | 19   | 20  | 320  | 15  |
| 5.  | 25                                | 20   | 22  | 320  | 15  |
| 6.  | 25                                | 22   | 23  | 320  | 15  |
| II. |                                   |  |   |  |   |
| 1.  | 25                                | 12   | 13  | 290  | 12  |
| 2.  | 25                                | 13   | 15  | 290  | 12  |
| 3.  | 25                                | 15   | 16  | 321  | 12  |
| 4.  | 25                                | 16   | 17  | 320  | 12  |
| 5.  | 25                                | 17   | 18  | 319  | 12  |

Für jede Probe ist die Temperatur um 1 bis  $1\frac{1}{2}$  gestiegen; die Temperatur des Gasometerinhaltes wird dagegen von der

<sup>5)</sup> Der Einfachheit wegen sind auf der Glocke des Gasometers Zahlen angegeben, die der Ausbeute pro kg Carbid entsprechen. Mit Hülfe des Manometers wird das Gleichgewicht hergestellt und nach Ablesen von Barometer und Thermometer das Volumen auf 760 mm Druck und 15° C. reduciert.

einen zur anderen Probe nicht wesentlich beeinflusst.

Das gleiche Wasser kann wenigstens, mit Unterbrechung, für 50 Proben verwendet werden, ohne dass der Kalkschlamm hindernd wirkt, und da die Leitung durch die Wasch- und Reagenzflaschen bis zum Gasometer genügend lang ist, so wird die Temperatur des Gasometers nicht über Zimmertemperatur erhöht. Für die genaue Controle vermiedet man eine starke Temperaturerhöhung der Entwicklungsfüssigkeit, indem nicht eine zu grosse Menge Proben ununterbrochen ausgeführt werden.

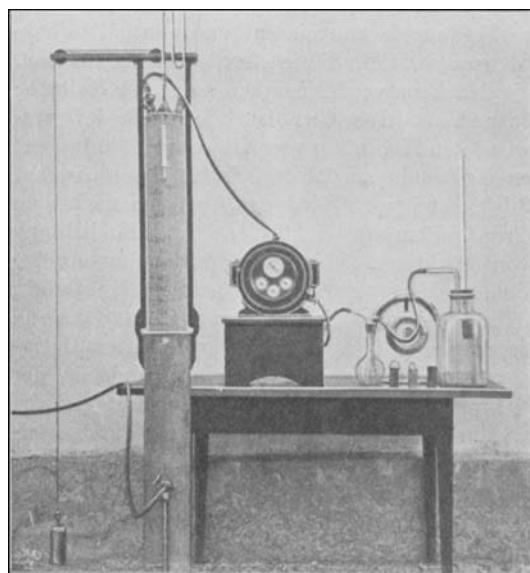


Fig. 1.

Lässt man nun das Körbchen mit 25 g Carbid bis unter den Wasserspiegel durch Herunterschieben des Glasstabes sinken, so entweicht mit dem Acetylen keine Spur von Schwefelwasserstoff; eine Bleiacetatlösung, durch welche das Gas geleitet wird, bleibt vollständig farblos. Wird dagegen das Körbchen bloss bis zur Oberfläche des Wassers hinunter geschoben, so, dass nur die unteren Stückchen Carbid benetzt werden, so steigt im Korb die Temperatur über 100° C., es bilden sich Dämpfe, und vorgelegte Bleiacetatlösung wird bald, infolge der Bildung eines starken Niederschlages von Schwefelblei, schwarz gefärbt.

Es war von Interesse, zur Feststellung der Verhältnisse zwischen Wasser und Carbid zu untersuchen, bis zu welcher Grenze die Reaction dieselbe bleibt. Wenn zu 5 l Wasser 500 g Carbid auf einmal geworfen werden, bleiben die Reactionen dieselben, die Temperatur steigt nicht bis zu 50° C.; steigert man die Menge Carbid bis zu 1250 g, so er-

höht sich die Temperatur des Wassers bis zu 85° C., es steigen Dämpfe auf und das Bleiacetat der Waschflasche fängt an sich braun zu färben, ohne dass sich jedoch ein starker Niederschlag bilden würde.

Unter diesen Verhältnissen entstehen keine Polymere des Acetylens. In der Praxis kann man bis 50 kg Carbid in 200 l Wasser ohne Nachtheil für die Qualität des Gases zersetzen, namentlich wenn, was so wie so nie anders geschehen würde, das Carbid nach und nach zum Wasser geworfen wird, so dass die Operation nicht weniger als 1/2 Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Das entweichende Gas kann jedoch kleine Mengen Schwefelverbindungen mitreissen und enthält Phosphorwasserstoff, die entfernt werden müssen.

Nach unseren Analysen kann der Schwefelgehalt des Carbids je nach der verwendeten Kohle 3 g pro Kilo Carbid betragen; er sinkt bis zu 1,5 %, kann aber bis auf 3,5 % steigen. Wird das Acetylen nach dem Tropfsystem entwickelt, so ist die Bildung von flüchtigen Thioverbindungen unvermeidlich. Diese werden quantitativ bestimmt, indem das Gas in eine nicht zu concentrirte alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natrium geleitet wird, wodurch der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird. Leitet man das Gas zuerst durch Bleacetatlösung und dann erst durch das Hypochlorit, so lässt sich der Schwefelwasserstoff von den übrigen flüchtigen Thioverbindungen, die mit dem Bleisalz nicht in Verbindung gehen, trennen.

Das Maximum von Schwefel, das wir als flüchtige Thioverbindungen im Acetylen, das nach dem Einwurfsystem hergestellt wird, nachgewiesen haben, beträgt 0,021 g in 100 l Gas oder 0,062 g pro Kilo Carbid, so dass nicht mehr als 2,1 Proc. der Totalmenge des Schwefels des Carbids im Acetylen nachgewiesen wird. Wird dagegen das Carbid nicht überschwemmt, so beträgt die Menge Schwefel, die in Form gasförmiger Verbindungen entweicht, im Minimum 0,111 g pro 100 l Acetylen, was 11,1 Proc. der Totalschwefelmenge entspricht, wovon der grösste Theil als Schwefelwasserstoff entwichen war. Diese Menge steigert sich, je nach der Quantität Carbid und der Erhöhung der Temperatur, bis zu 18 Proc. der Totalmenge des Schwefels.

Die Thioverbindungen, die nun im Rohacetylen vorkommen, erfordern eine sorgfältige Reinigung des Gases, und ihre Entfernung ist namentlich deshalb angezeigt, weil Landriiset festgestellt hat, dass bei Acetylenbrennern, die Russ erzeugen, der Schwefel nicht nur zu Schwefeldioxyd, sondern zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird, das mit der Luft-

feuchtigkeit Schwefelsäuredämpfe bildet, so dass der weissliche unangenehme Dunst, der sich bei dem Verbrennen des Acetylens oft bildet, zum grossen Theil der Anwesenheit von Schwefelsäuredämpfen zuzuschreiben ist. Bevor wir aber die Reinigungsfrage berühren, bleibt uns übrig, unsere Erfahrungen betreffend den Gehalt des Rohacetylens an Phosphorwasserstoff mitzutheilen.

Unsere Analysen haben uns überzeugt, dass dem Phosphorwasserstoff, der im Acetylen vorkommen kann, keine grössere Bedeutung zuzuschreiben ist, als den flüchtigen Schwefelverbindungen. Für die Fabrikation von Calciumcarbid stehen uns Kohlen zur Verfügung, die immer mehr oder weniger Schwefel enthalten werden; wir müssen daher mit diesem Factor rechnen. Anders verhält es sich mit dem Phosphor. Phosphorfreie Kalksteine gehören nicht zu den Seltenheiten und der Phosphorgehalt der Kohle ist immer sehr gering. Wir haben im Carbid guter Qualität nie mehr als 0,525 g Phosphor pro kg gefunden, der nur zum Theil mit Wasser in Phosphorwasserstoff übergeht. Verschiedene Analysen haben zu folgenden Resultaten geführt:

|               |       |            |
|---------------|-------|------------|
| Pro kg Carbid | 0,063 | g Phosphor |
| - - -         | 0,240 | - -        |
| - - -         | 0,291 | - -        |
| - - -         | 0,360 | - -        |
| - - -         | 0,450 | - -        |

Die Gesamtheit des Phosphors erhält man durch die Bestimmung desselben im Rückstand (nach der Entwicklung des Acetylens), nach der Molybdän- oder Citratmethode, und im flüchtigen Theil durch Oxydation des Gases mit unterchlorigsaurem Natrium. Die unterchlorigsaure Lösung, durch welche eine bestimmte Menge Gas passirt hat, versetzt man mit Salzsäure, filtrirt und fällt die Phosphorsäure nach der Neutralisation mit Magnesiamixtur.

Wir haben als Maximum einen Phosphorwasserstoffgehalt in 100 l Acetylen von 0,080 g gefunden, was 53,3 ccm entspricht, oder pro kg Carbid 0,240 g Phosphorwasserstoff und in 300 l Acetylen 159,9 ccm Phosphorwasserstoff.

Was endlich die Reinigung des Acetylens im technischen Sinne anbetrifft, so sind wir nach gründlicher Prüfung dieser Frage in der Lage, Vorschläge zu machen, die in der Praxis in Anwendung gebracht, bereits mit Erfolg befolgt werden.

Zu entfernen sind:

Ammoniak in 100 l Gas 0 bis 500 ccm Schwefelwasserstoff von 0 bis 250 ccm Phosphorwasserstoff von 20 bis 53,3 ccm

und ausserdem ist zu vermeiden, dass polymere Kohlenwasserstoffe entstehen, welche die feinen Öffnungen der Brenner verstopfen können. Vor Allem ist es angezeigt, das Carbid mit einer genügenden Menge Wasser zu zersetzen. Im Verhältniss von 200 l Wasser und 50 g Carbid erwärmt sich die Mischung nicht bis 100° C.; es entstehen keine polymeren Verbindungen und der weitaus grösste Theil des Schwefels bleibt in den Rückständen gebunden zurück. Das Gas wird gewaschen, und zwar mit einer Menge Wasser, die der Hälfte derjenigen entspricht, die man für die Entwicklung des Gases nach dem Einwurfsystem verwendet hat. Für 50 kg Carbid, daher 15 cbm Gas, sind 100 l Waschwasser erforderlich, die für mehrere Operationen dienen können. Das Waschwasser dient zur Abkühlung und hält die mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen und ebenfalls das Ammoniak vollständig zurück. Um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, der mitgerissen werden kann, bringt man ins Waschwasser 1 bis 2 kg Kalkmilch oder einfach Kalkschlamm, der das schädliche Gas vollständig bindet. Es ist angezeigt, das Gas, da wo dasselbe den Entwickler verlässt, mit Bleiacetatpapier zu prüfen; wird das Papier geschwärtzt, so ist eine Reinigung durch Kalkzusatz im Wasserreiniger angezeigt. Der grösste Theil des Schwefels wird im Entwickler zurück bleiben, und zwar im Verhältniss zu der Menge der verwendeten Entwicklungswässer und der Möglichkeit für das Gas, genügend mit dem Kalkschlamm in Berührung zu kommen. Ist die Construction des Apparates der Art, dass diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so versetzt man das Waschwasser mit so viel Kalk, dass jede Spur von Schwefelwasserstoff, der mitgerissen werden kann, zu binden.

Wenn nun durch diese einfache Methode Ammoniak und die weitaus grösste Menge des lästigen Schwefels zurück gehalten werden, so bleiben noch kleine Mengen von flüchtigen Thioverbindungen und der Phosphorwasserstoff zu binden. Wir haben bereits angegeben, nach welcher Methode diese qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Die Reinigung geschieht nach dem gleichen Prinzip und hat zu der Verwendung des Chlorkalkes als Reinigungsmittel geführt. Die Nachtheile und Vortheile der vielen Reinigungsmethoden sind weitläufig in der Litteratur besprochen worden, wir wollen die Einwände gegen diese nicht wiederholen; einen Chlorkalkreiniger, der besonders angebracht würde, können wir ebenso wenig empfehlen, wie andere umständliche Einrichtungen. Wir verfahren am einfachsten so, dass wir eine

kleine Menge Chlorkalk in den **Entwickler selbst** bringen, und zwar mindestens 5 g und nicht mehr als 20 g für 1 kg Carbid. Der Chlorkalk oxydirt den Phosphorwasserstoff und die Thioverbindungen vollständig, so dass, wenn das Wasser des Wasserreinigers noch mit Kalkschlamm alkalisch gemacht wird, weder Schwefelwasserstoff, noch Ammoniak, noch Phosphorwasserstoff entweichen können; mit einem Wort, werden nach diesem einfachen und billigen Verfahren sämmtliche Verunreinigungen entfernt resp. zurück gehalten.

In einem Einwurfapparat, der 200 l Wasser für 50 kg Carbid verlangen würde, hätte man zum Entwicklungswasser 250 g bis 1 kg Chlorkalk zuzusetzen und diese Menge für jede neue Entwicklung zu ersetzen, so dass der verbrauchte Chlorkalk mit dem Schlamm jeweilen abgelassen würde.

Die Analysen, die wir ausgeführt haben, beweisen die Vortheile dieses einfachen Verfahrens, indem wir nach der Verwendung von Chlorkalk, im Entwickler, eines Einwurfapparats und Waschen des Gases in Kalkwasser keinen Schwefel und im Maximum 12 mg Phosphorwasserstoff in 100 ccm Acetylen gefunden haben.

Unser Vorschlag für die Reinigung des Acetylengases geht nun dahin:

1. Möglichst grosse Berührung des Gases mit dem Schlamm des Entwicklungsgefäßes.

2. Zusatz von Chlorkalk zum Entwicklungswasser (5 bis 20 g pro kg Carbid).

3. Waschen und Kühlung des Gases in Kalkwasser vor seinem Eintritt in den Gasometer.

Nachtheile sind keine vorhanden; bei der starken Verdünnung und dem Überschuss von Kalk kann weder Chlor entweichen, noch Chlorstickstoff gebildet werden. Probatum est.

Wir wollen noch zum Schlusse auf einen Umstand aufmerksam machen, der von wesentlicher Bedeutung ist. Das Gas Acetylen muss unter möglichst constantem Drucke entweichen. Man erhält bei einem constanten Druck von 60 mm in der Centrale ein schönes Licht; der Druck kann bis 80 mm ohne Nachtheil erhöht werden, ein höherer Druck ist dagegen nicht vortheilhaft, namentlich bei der Verwendung der neuen vorzüglichen Brenner.

Ein Braybrenner erzeugt unter einem Gasdruck von 8—10 cm Wassersäule eine tadellose Flamme, wenn der Druck constant bleibt und das Gas nicht durch Schwefel und Phosphor verunreinigt ist. Über und unter diesem Druck schwankt die Flamme und erzeugt in beiden Fällen Russ. Besser verhalten sich die Brenner von

Stadelmann, v. Schwarz (Nürnberg) und Bähni (Biel), aber auch diese werden nur dann eine tadellose Flamme erzeugen, wenn der Gasdruck möglichst constant sein wird und das Gas nach einer einfachen rationellen Methode gereinigt wird. Dieser Umstand spricht für die Anwendung von genügend grossen Gasometern und gegen Automaten ohne Druckregulirung.

### Ueber saure Grubenwässer und deren Verwendung zur Kesselspeisung.

Von Dr. Alexander-Katz in Görlitz.

Mit der Untersuchung von Kesselspeisewässern, welche Braunkohlengruben der preussischen Oberlausitz entstammt, betraut, beobachtete ich, dass die Wässer zum Theil bereits unverdünnt, zum Theil nach mehr oder weniger starkem Eindampfen saure Reaction zeigten. Die Analyse ergab nach den gemeinschaftlich mit Dr. Willy Meyer angestellten Ermittelungen pro Liter einen Gehalt von 7 bis 27 mg Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) und bis 48 mg Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Eine eigenartige Erscheinung zeigte sich an den inneren Kesselwandungen der Betriebe, in denen jene Wässer zur Speisung benutzt wurden. Besonders um die Nietstellen der Kesselbleche herum war eine Menge von kleinen, runden pockenartigen Vertiefungen vorhanden. Die Vermuthung über diese Zerstörung des Kesselbleches ging dahin, dass die Speisewässer Bestandtheile enthielten, welche auf das Kesselblech corrodirend einwirken. Die Untersuchung der Wässer zeigte thatsächlich das Vorhandensein freier Säure. Es fragte sich nun, woher die freie Säure stammt und wodurch nur an bestimmten Stellen des Kessels durch Verwendung des Wassers eine Corrosion entstand.

Auf den Braunkohlen, deren Lager jene Wässer entstammten, war Pyrit in feinsten Krystallchen aufgelagert und eingesprengt. Die Schwefeleisen-Verbindung oxydirt sich allmählich unter dem Einfluss von Luft, Feuchtigkeit und organischen Stoffen in der Grube selbst, besonders aber, wenn sie vom Grubenwasser fortgeschwemmt wird, in dessen Bett abgelagert zu schwefelsaurem Eisenoxydul, welches vom Wasser gelöst mit diesem zur Entnahmestelle des Speisewassers fortgeführt wird. Die Sammelbrunnen, in welche die Grubenwässer einmünden, zeigen an den Wandungen und auf dem Boden Schlamm von Eisenoxyd. Es geht daraus hervor, dass sich das Sulfat unter Abscheidung von Eisenoxyd und freier Säure zersetzt, ähnlich wie

man dies bei dem photographischen Eisenentwickler beobachten kann. Ein Theil des Sulfats geht noch unzersetzt mit dem Wasser in den Kessel, wo es sich unter dem Einfluss des bis zu 10 Atmosphären gesteigerten Drucks zersetzt und die Säure frei macht. Thatsächlich zeigt auch der Kesselstein, den jene Wässer ablagnern, stets starke schichtige Ablagerungen von Eisenoxyd, und zwar von 5,2 bis 13,5 Proc.

Wenn Säure in den Kessel eintritt, so wird diese sich allmählich mehr und mehr concentriren, die Kesselbleche angreifen und schwächen. Aus dem Umstände, dass besonders in der Nähe der Nietstellen der Kesselbleche eine Menge von kleinen, runden Vertiefungen und Löchern vorhanden ist, scheint hervorzugehen, dass neben der directen rein chemischen Wirkung der Säure auf das Kesselblech auch galvanische Vorgänge vorhanden sind, welche zersetzend auf das Blech einwirken. Diese galvanischen Vorgänge treten in Gegenwart von verdünnter Säure nicht nur zwischen verschiedenen Metallen, sondern auch zwischen den gleichen Metallen auf, wenn dieselben mechanisch verschieden bearbeitet sind. Eine solche Bearbeitung desselben Metalls und eine damit zusammenhängende Verschiedenheit in der molecularen Gestaltung liegt bei Nieten und gewalzten Blechen vor. In der Regel wird zur Beseitigung des Übelstandes verordnet, dass man der Menge der Eisensulfate im Speisewasser entsprechende Mengen von Soda zusetzt und das Wasser von Eisensalzen befreit dem Kessel zuführt. Dabei ist aber zu bedenken, ob nicht etwa das durch diese Reinigung gebildete im Wasser gelöste schwefelsaure Natron innerhalb des Kessels bei dem hohen Druck von 10 bis 12 Atm. zersetzt wird, und dadurch freie Säure entsteht, die wiederum schädlich wirkt.

Die Reinigungsfrage von Speisewässern hat in letzter Zeit, abgesehen von einer Reihe von Geheimmitteln, die immer wieder angeboten und zum Nachtheil der Kesselbesitzer angewendet werden, wenig Fortschritte gemacht. Der Fortschritt oder die Veränderung der Maassnahmen zur Reinigung erstreckte sich nur auf Constructionen von Reinigungsapparaten, die fast alle auf derselben Basis arbeiten. Von Wichtigkeit ist aber für die Reinigungsfrage der Umstand, dass man nicht wie früher mit 4 bis 6 Atm. Druck im Kessel arbeitet, sondern mit dem doppelten Druck, dessen Einfluss auf die Zersetzung von im Speisewasser gelösten Salzen im Kessel nicht genügend studirt ist. Es müssen Versuche darüber angestellt werden, wie sich Salze der organischen wie anorganischen Säuren mit Alkalien, Erden und Metallen unter dem