

bleiben, und wird damit nicht nur ein großer Verbrauch an Salpetersäure, sondern auch eine schnelle Abnutzung des Apparates unumgänglich verbunden sein. —

Wir glauben danach, genügend Gründe angeführt zu haben, welche uns bestimmen, die alte Form der Bleikammern den Meyerschen Tangentialsystemen vorzuziehen. — Wir sind gleichzeitig mit vorstehenden Ausführungen den vielseitig geäußerten Wünschen unserer Freunde nachgekommen, unsere Ansicht über diese Konstruktion zu äußern. Der Erfinder derselben ist verschiedentlich bemüht gewesen, uns zu einem Versuche seiner Konstruktion in Verbindung mit unseren bewährten Spezialeinrichtungen für den Bleikammerprozeß zu bewegen; da wir aber, wie gesagt, das Prinzip dieser Konstruktion nicht für vorteilhaft halten, so haben wir uns im Interesse unserer Kundschaft nicht zu einem derartigen Versuche entschließen können, namentlich auch im Hinblick darauf, daß der Erfolg bezüglich der Leistung und der sonst in Frage kommenden vielseitigen Gesichtspunkte bis dahin auf Seite der Besitzer der alten Kammerkonstruktion und auf unserer Seite war, trotz der von Herrn Dr. Meyer geschmähten alten Oblongkammern, von unseren neueren Kammerkonstruktionen gar nicht zu reden. —

## Schwefelbestimmung in Calciumcarbid.

Von Ingenieur Hj. LIDHOLM.  
(Eingeg. d. 22.2. 1904.)

Unter den Verunreinigungen des Handelscarbids ist der Schwefel eine der wichtigsten, da er das aus dem Carbid hergestellte Acetylen verunreinigt. Er kommt hauptsächlich als Calcium- und Aluminiumsulfid vor, von denen das letztere von Wasser momentan in Schwefelwasserstoff und Hydroxyd zersetzt wird; auf Schwefelcalcium wirkt kaltes Wasser beinahe nicht ein. Ein Carbid mit viel Aluminiumsulfid gibt also mit kaltem Wasser ein schwefelwasserstoffreicheres Gas als ein Carbid mit wenig Aluminiumsulfid, auch wenn die beiden Carbide gleich viel Schwefel enthalten. Um also die Qualität des Carbids beurteilen zu können, wäre es ja ideal, wenn man den Schwefel jedes der beiden Sulfide getrennt bestimmen könnte, aber noch weitere Umstände müssen berücksichtigt werden. Mit warmem Wasser wird auch Calciumsulfid zersetzt, nachdem es zuerst Calciumsulhydrat gegeben hat, und dann geht auch ein Teil seines Schwefels in das Acetylen. In der Praxis, d. h. in Acetylenentwicklern, und namentlich in solchen schlechter Konstruktion wird das Wasser erheblich erwärmt, und somit trägt auch das Calciumsulfid dazu bei, schwefelwasserstoff-

haltiges Acetylen zu geben. Aus diesen Gründen bedeutet es nicht so viel, daß man die beiden Sulfide nicht leicht trennen kann, obwohl dies das beste wäre, aber die Wichtigkeit der Gesamtschwefelbestimmung springt sofort ins Auge. Den Schwefelgehalt des Acetylens zu bestimmen, um das Carbid zu beurteilen, wie es bisher üblich war, ist natürlich nicht so gut, da die Entwicklungstemperatur nicht reguliert werden kann. In der letzten Zeit, speziell seit dem Internationalen Kongresse für angewandte Chemie im Juni 1903, bei welcher Gall seine Methode vorführte, hat auch der Deutsche Acetylenverein<sup>1)</sup> die Frage aufgenommen.

Nach Gall wird der Schwefel des Carbids in folgender Weise bestimmt. Das Carbid wird in Wasser geworfen, der Schwefel soll quantitativ in der Kalkmilch bleiben, wenn man genügend Wasser nimmt, und kann nach vollständiger Oxydation als Baryumsulfat bestimmt werden. Diese Methode aber scheint mir nicht einwandfrei zu sei. Erstens ist es wohl zweifelhaft, ob aller Schwefelwasserstoff im Wasser zurückgehalten wird, und zweitens muß man die Schwefelsäure aus einer sehr verdünnten Lösung fällen. Nach der Oxydation ist der Schwefel nämlich als Calciumsulfat vorhanden, und nach Zusatz von Salzsäure, um das Calciumhydroxyd zu lösen, ist eine sehr große Wassermenge erforderlich, um das Calciumsulfat in Lösung zu bringen, da es in einer Chlorcalciumlösung natürlich sehr schwerlöslich ist. Die Calciumionen des Chlorids drängen die Konzentration derjenigen des Sulfats beträchtlich zurück.

Da ich in der Carbidindustrie tätig bin, habe ich eine genauere Methode zu finden gesucht. Daß mir dies gelungen ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen. Die Grundgedanken, die mich dabei leiteten, waren: Da Carbid mit Wasser auch organische Schwefelverbindungen gibt, wäre es wünschenswert, das Carbid erst zu zerstören, dann den Schwefel mit Säuren auszutreiben und den Schwefelwasserstoff aufzufangen. Die Zerstörung des Carbids kann dadurch erzielt werden, daß man das Carbid mit bestimmten Salzen schmilzt, die für diesen Fall natürlich schwefelfrei sein müssen. Nitrate sind ungeeignet, weil sie den Schwefel in Schwefelsäure überführen; auch ist Bestimmung der Schwefelsäure in einer Lösung, die größere Mengen Nitrate enthält, unmöglich ohne vorhergehende Zerstörung der Nitrate. Chlorcalcium zersetzt wohl das Carbid beim Schmelzen, aber die Temperatur, die erforderlich ist, um die Masse flüssig zu halten, ist so hoch, daß auch dieses Salz sich nicht eignet. Natrium-Kaliumcarbonat versagt aus denselben Gründen; wenn man aber dem Carbonat Ammoniumchlorid beimischt, das sich beim Erhitzen dissoziiert und Chlorwasserstoff an die Schmelze abgibt, wird die Reaktionsmasse sehr leichtflüssig, und das Carbid wird unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. Der Schwefel, welcher

<sup>1)</sup> Acetylen in Wiss. und Ind. 6, 260 (1903).

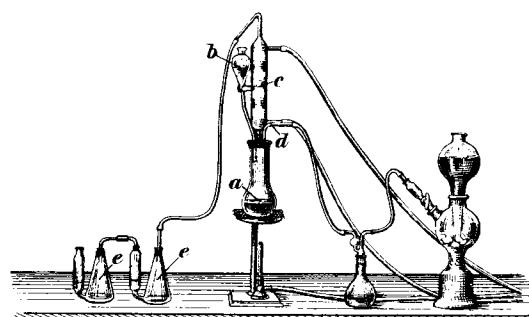
im Carbid ausschließlich als Sulfidschwefel vor kommt, wird dabei nicht oxydiert, und wenn ein kleiner Teil durch Luftsauerstoff oxydiert werden sollte, so bewirkt der ausgeschiedene, sehr fein verteilte Kohlenstoff seine Reduktion bis zum Sulfid. Aus dieser Schmelze kann nun der Schwefel durch Säuren als Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Dieser wird dann entweder durch Bromsalzsäure oder Wasserstoffsperoxyd zu Schwefelsäure oxydiert und als Baryumsulfat bestimmt, oder nach Schulte<sup>2)</sup> als Kadmiumsulfid gefällt und als Kupferoxyd gewogen. Ich ziehe das letztere Verfahren der Zeitersparnis wegen vor.

Zur Ausführung der Methode sind folgende Reagenzien und Lösungen erforderlich:

1. Durch Schmelzen vollkommen entwässertes, chemisch reines Kalium-Natrium-carbonat, welches nach dem Schmelzen pulverisiert wird.

2. Durch Erhitzen tunlichst entwässertes, absolut schwefelfreies Chlorammonium.

3. „25 g Kadmiumacetat (oder billiger, aber ebenso gut, 5 g Kadmiumacetat + 20 g Zinkacetat) werden mit 200 ccm Eisessig und des-



tilliertem Wasser in der Wärme gelöst, zu 1 l verdünnt und filtriert.

4. 120 g kristallisierter Kupfervitriol werden unter Hinzufügen von 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 1 l gelöst<sup>3)</sup>.

5. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19.

Um den Schwefelwasserstoff aus der Schmelze zu treiben, verwende ich den in der Figur dargestellten Apparat. a ist eine Kochflasche von etwa 500 ccm Inhalt, welche mit einem, zum Einleiten von Kohlensäure dienenden, bis auf den Boden reichenden Rohre d, dem Tropftrichter b und dem Rückfluskkühler c versehen ist. e sind zwei Absorptionsgefäße beliebiger Konstruktion; ich ziehe die Volhard'sche wegen ihrer Handlichkeit vor. Die Rohre d setzt man, unter Zwischenschaltung von Waschflaschen mit Quecksilberchlorid- oder Bleiacetatlösung, mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung.

Die Probenahme erfolgt durch Pulverisieren des Carbids und Ziehen eines Durchschnittsmusters in üblicher Weise. Die kleine Menge

<sup>2)</sup> Stahl und Eisen 16, 865 (1896).

<sup>3)</sup> Zitiert nach Classen: Ausgew. Meth. d. Anal. Chem. 1, 521.

Acetylen, die während des Pulvers durch Einwirkung von dem Wasser der Luft entweicht, kann nur so minimale Mengen Schwefel enthalten, daß diese gar nicht in Betracht kommen.

Die Bestimmung wird in der folgenden Weise durchgeführt: Man mischt etwa 3 g von dem zu untersuchenden, gepulverten Carbid mit der fünfzehnen Menge Kalium-Natrium-carbonat und zwei Teilen Chlorammonium in einem Porzellantiegel und erhitzt die Masse bei bedecktem Tiegel über einem kräftigen Spiritusbrenner (z. B. Barthelbrenner). Eine Leuchtgas- oder Acetylenflamme kann wegen ihres Schwefelgehaltes nicht verwendet werden. Die Masse schmilzt sehr leicht, und durch Umschwenken des Tiegels mit der Zange bewirkt man, daß das Carbid möglichst vollständig zersetzt wird. Nachdem der Tiegelinhalt eine Zeitlang (etwa fünf Minuten) flüssig gehalten worden ist, wird er auf eine Marmorplatte oder ähnliches ausgegossen, damit der Tiegel bei Erkalten nicht zerspringt. Dann wird das ausgegossene und erkaltete Schmelzprodukt mit dem Tiegel in die Kochflasche a gebracht, wos nach der Apparat, wie die Figur es zeigt, zusammengesetzt wird. Als dann füllt man in die Absorptionsgefäßee eine geeignete Menge von der Acetatlösung und leitet, zur Verdrängung der Luft aus dem Apparate, etwa fünf Minuten lang einen lebhaften Strom von Kohlensäure hindurch. Man stellt nun den Kohlensäurestrom ab und läßt etwa 100 ccm Wasser durch den Tropftrichter in den Apparat fließen. Es zeigt sich dann, daß manchmal noch einige kleine Blasen von Acetylen entstehen, aber die dabei als organische Verbindungen entweichende Schwefelmenge — der Schwefelwasserstoff wird von der Acetatlösung aufgenommen — ist verschwindend klein. Danach werden etwa 25 ccm der obgenannten Salzsäure in den Trichter gegossen, dessen Hahn so eingestellt wird, daß die Säure in den Kolben tropft. Carbonate und Sulfide werden zersetzt, und der Schwefelwasserstoff wird in den Vorlagen aufgenommen. Nachdem die Gasentwicklung im Kolben beendigt ist, werden Kohlensäureentwickler und Kühler in Betrieb gesetzt und der Kolbeninhalt etwa zehn Minuten in lebhaftem Kochen gehalten, um allen Schwefelwasserstoff in die Vorlagen zu treiben. Das zweite Absorptionsgefäß verwendet ich nur zu Kontrolle dafür, daß kein Schwefelwasserstoff aus dem Apparate entweicht; es zeigt sich nämlich, daß das erste bei mäßigem Gasstrom dieses Gas vollständig aufnimmt.

Als dann werden die Vorlagen ausgeschaltet. In die Flüssigkeit, welche Zink- oder Kadmiumsulfid enthält, werden 10 ccm der sauren Kupferlösung gegeben, wodurch die Sulfide zu Schwefelkupfer umgesetzt werden, so daß das Gemisch ein graues Aussehen erhält. Die Schwefelsäure der Kupferlösung soll dazu dienen, die Acetate in Sulfate überzuführen, weil letztere leichter auswaschbar sind als die Acetate. Nachdem das Schwefelkupfer abfiltriert, mit warmem Wasser — dieses Schwefelkupfer wird nicht vom Luftsauerstoff oxydiert — ausgewaschen

und getrocknet worden ist, wird der Niederschlag geröstet und schließlich bei bedecktem Tiegel scharf geglüht, um Spuren von Kupfersulfat in Kupferoxyd zu verwandeln. Durch Multiplikation des Gewichtes des Kupferoxyds mit 0,4028 erhält man das Gewicht des Gesamt-schwefels.

Nach dieser Methode habe ich eine Reihe von untereinander sehr genau übereinstimmende Resultaten erhalten. Ich teile hier einige derselben mit (s. nebenstehende Tabelle).

Wie ersichtlich, ist die Methode sehr genau. Eine Analyse ist in ca. drei Stunden ausgeführt, und die Porzellantiegel, die zweck-

Carbidmuster Nr.	Analyse Nr.	Schwefelgehalt in %
1	1	0,603
	2	0,605
	3	0,610
	4	0,600
2	1	0,585
	2	0,588

mäßig 4 cm Durchmesser haben, können wiederholt benutzt werden.

Chemisches Laboratorium der Alby Carbidfabrik (Schweden) im Februar 1904.

## Sitzungsberichte.

### Verein deutscher Portlandzement-Fabrikanten.

In der am 24. und 25./2. stattgehabten Hauptversammlung führte Direktor Schott den Vorsitz. Dr. Framm teilte folgende bei der Prüfung verschiedener Zemente gefundene Grenzwerte mit:

	Minimum	Maximum	Mittelwerte 1903	1902
Glühverlust	0,95	6,78	2,52	2,51
Spezifisches Gewicht	3,049	3,213	3,112	3,142
Magnesia	0,56	3,55	1,65	1,58
Zugfestigkeit	16,4	30,7	21,8	22,4
Druckfestigkeit	162	437	245	243

Die Mittelwerte der Analysen der untersuchten Zemente waren:

	Minimum	Maximum	Mittel
Kieselsäure	20,05	28,82	22,2
Tonerde	4,43	9,64	7,39
Eisenoxyd	0,69	5,99	3,0
Kalk	57,26	67,64	63,14
Magnesia	0,83	3,55	1,65
Schwefelsäure	0,70	3,01	1,66

Kalkhohe Zemente zeigen auch die höchste Festigkeit.

Namens der Kommission für Revision der Normen schlug Dr. Prüssing folgende Änderung der Begriffserklärung für Portlandzement vor: „Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel von nicht unter 3,1 spez. Gew., bezogen auf den geeglühten Zustand, und mit nicht weniger als 1,7 Gewt. Kalk auf 1 Gewt. Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindesten zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.“ Der Verein beschloß, diese Definition anzunehmen und sie den beteiligten Ministerien zu unterbreiten.

Zur Lösung der Schlackenmischfrage arbeitet eine besondere Kommission unter Beteiligung des Ministeriums der öffentlichen Arbeiten. Der Verein läßt daneben für eigene Rechnung Versuche vornehmen, bei denen vier Portlandzemente mit vier Eisenportlandzementen verglichen werden. Wie sich schon jetzt ergeben hat, hat der Eisenportlandzement höhere Normenfestigkeit, nach langer Luft-

erhärting aber niedrigere Festigkeiten als Portlandzement.

Gegen die Erteilung des Patentes von Dr. Passow zur Verbesserung der Schlacke durch Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd ist Einspruch erhoben und die Erteilung des Patentes vorläufig abgelehnt worden.

Direktor Grauer berichtete über den von Dr. Schmidt und Unger in Lauffen durch Schmelzen im elektrischen Ofen erhaltenen „kristallisierten“ Portlandzement. Ingenieur Weidner wies jedoch darauf hin, daß es einen kristallisierten Portlandzement nicht geben kann, da Portlandzement ein Mineralgemisch ist, und ein Gemisch niemals kristallisieren kann, sondern nur immer Kristalle seiner einzelnen Bestandteile liefern kann.

Direktor Schott berichtete über Glühversuche mit Portlandzement im elektrischen Glühofen von Herzeus. Der Glühverlust wurde gefunden:

bei 150°	zu 0,6%
„ 300 „	1,0 „
„ 400 „	0,6 „
„ 600 „	2,9 „
„ 900 „	3,2 „
„ 1525 „	5,9 „

Hiernach ist ziemlich sicher, daß im Portlandzement freier Ätzkalk vorhanden ist. Die Kohlensäureabgabe erfolgt schon bei 600°.

Ingenieur Weidner sprach über ein eigenartiges Verhalten eines in Zementmörtel ausgeführten Entwässerungskanales. Die verwendeten Mauerziegel enthielten 0,9% Gips, der sich an feuchten Stellen im Mörtel anhäufte und bis zu 20% betrug. Der Zement trieb dadurch auf und wurde zerstört. F.

### Chemische Gesellschaft zu Rom.

Sitzung vom 11.2.

Vorsitzender Prof. Cannizzaro, F. Garelli und P. Jalciola berichten über kryoskopische Untersuchungen an Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Es wurde nachgewiesen, daß  $H_2S$  in wässriger Lösung sehr wenig dissoziiert ist, ebenso  $CO_2$ . — E. Rimini beweist, daß Myristicin eine Allylseitenkette besitzt. Daraus erklärt sich sein Verhalten gegen sal-