

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 44.

3. November 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 88. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, 1. **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Zum 70. Geburtstage von Adolf von Baeyer 1729.

Adolph Frank: Über Gewinnung von Kohlenstoff — Ruß und Graphit — aus Acetylen und Metallcarbiden 1733.

Hermann Rabe: Zur richtigen Bewertung des Ventilators im Schwefelsäurekammerverfahren 1735.

Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums 1739.

A. J. Fitz-Gerald: Die elektrochemischen Industrien der Niagarafälle 1741.

Referate:

Farbenchemie 1744.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York: Die Bromindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika 1748; — Über den Terlingua-Quecksilberdistrikt in Texas 1749; — Die amerikanische Phosphatindustrie im Jahre 1904 1750; — Wien 1752; — Halle: Enthüllung des Max Maerker-Denkmal; — Handelsnotizen; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Verband deutscher Dachpappenfabrikanten 1753; — Personalnotizen; — Neue Bücher: — Bücherbesprechungen 1754; — Patentlisten 1755.

Verein deutscher Chemiker:

Märkischer Bezirksverein: Dr. Vietinghoff-Scheel: Über einige Neuerungen aus der Betriebstechnik; — Württembergischer Bezirksverein: Fritz Riedel: Über die technische Verwendung der Wache und wachähnlichen Körper 1759.

Über Gewinnung von Kohlenstoff — Ruß und Graphit — aus Acetylen und Metallcarbiden.

Vortrag, gehalten in Sektion V — angewandte Chemie — der Naturforscherversammlung in Meran, den 26./9. 1905.

Von Prof. Dr. ADOLPH FRANK-Charlottenburg.
(Eingeg. den 5./10. 1905.)

Die Gewinnung von Kohlenstoff in reiner Form als Ruß usw. bewirkte die Technik bisher meist durch Verkohlung resp. partielle Verbrennung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, wie z. B. Harze, Öle und Teere. Nach Erschließung der amerikanischen Petroleumquellen wurden auch die denselben entströmenden Gase und Dämpfe zur Herstellung von sehr feinem Ruß benutzt. Bei allen diesen Operationen wurde aber nicht der gesamte Gehalt des Materials an Kohlenstoff zu Gute gemacht, sondern ein Teil davon mit verbrannt.

Ein anderes und durchaus eigenartiges Verhalten bezüglich Abscheidung des Kohlenstoffs zeigt das Acetylen, C_2H_2 , welches zwar bei mäßiger andauernder Erhitzung auch verschiedene Polymerisationsprodukte liefert, unter gewissen Bedingungen aber, d. h. bei höherem Druck und höherer Temperatur, unter Explosionserscheinungen direkt in seine Kompo-

nenten Kohlenstoff und Wasserstoff, zerfällt. Für dies verschiedene Verhalten hatte schon Baeyer bei seinen im Jahre 1885 durchgeführten Untersuchungen über Poly-Acetylenverbindungen die Erklärung in der zwischen den Kohlenstoffatomen des Acetylens herrschenden Spannung gegeben.

Nachdem durch die Arbeiten von Moissan und Willson die technische Herstellung des Carbides und damit auch die Gewinnung des Acetylgases im Großen ermöglicht war, wurde auch dessen Benutzung für Produktion von reinem Kohlenstoff mit Erfolg versucht, und war es zunächst Houbou, welcher durch elektrische Zündung von komprimiertem Acetylen eine auch für die Technik brauchbare Darstellung von Ruß bewirkte. Bei diesem Houbou'schen Prozeß tritt aber ein vollständiger Zerfall nur dann ein, wenn der Anfangsdruck, unter welchem das Acetylen steht, sehr hoch ist. In der Praxis kann man aber infolge der hierbei entstehenden hohen Explosionsdrucke nur ziemlich niedrige Anfangsdrucke — 5—6 Atmosphären — anwenden; hierbei tritt jedoch neben dem Zerfall auch teilweise Kondensation des Acetylens ein, und kann man deshalb das Auftreten teerartiger Produkte, welche das gewonnenene Produkt verun-

reinigen, nie ganz verhindern; infolgedessen ist auch die Ausbeute an Kohlenstoff aus dem teuren Rohmaterial keine vollkommene. Die Beseitigung dieser störenden Nebenreaktionen und zugleich eine weitere Erhöhung der Ausbeute an reinem Kohlenstoff ist nun mir in gemeinsamer Arbeit mit, Dr. N. C a r o und Dr. A l b e r t R. F r a n k dadurch gelungen, daß wir nicht mehr Acetylen allein, sondern behufs gleichzeitiger Beseitigung und Verbrennung des freiwerdenden Wasserstoffes ein in entsprechenden Verhältnissen hergestelltes Gemisch von Acetylen und Kohlenoxyd oder Kohlensäure unter Druck mittels des elektrischen Funkens zur Explosion bringen.

$C_2H_2 + CO$ liefern, wenn der Prozeß vollkommen verläuft, $3C + H_2O$, mithin eine Erhöhung der Kohlenstoffausbeute um die Hälfte. Weiter haben wir dann gefunden, daß auch bei Verbrennung von Acetylen mit Kohlensäure der Sauerstoff der letzteren sich zum großen Teil mit dem Wasserstoff des Acetylens verbindet, während die zunächst zu Kohlenoxyd und dann zu Kohlenstoff reduzierte Kohlensäure die Ausbeute an Kohlenstoff entsprechend vermehrt. $2C_2H_2 + CO_2 = 2H_2O + 5C$. Beide genannten Prozesse bewirken gewissermaßen eine Sublimation des Kohlenstoffs. Ein Teil der gewöhnlichen Kohle wird auf dem Umwege über Carbid in Acetylen gas verwandelt, ein anderer Teil als Kohlenoxyd oder Kohlensäure vergast und aus dem Gemisch von Acetylen und Kohlenoxyden wird dann der ursprüngliche Kohlenstoff in reinsten Form zurückerhalten.

Für die erfolgreiche Durchzündung der Gemische von Acetylen und Kohlenoxyd müssen sie unter einem anfänglichen Druck von mindestens 6 Atmosphären stehen, der im Momente der Explosion auf 40—50 Atm. steigt. Bei 14 Atm. Anfangsdruck beträgt der Explosionsdruck 125 Atm.; ähnliche Druckverhältnisse treten auch bei der Zündung von Acetylen-Kohlensäuregemischen auf. Obgleich diese Zündungsdrücke immerhin noch erheblich niedriger als die von Berthelot und Vieille bei der Explosion von reinem, komprimiertem Acetylen gefundenen sind, so ist doch auch hier große Vorsicht und die Verwendung zuverlässiger, geprüfter Stahlgefäße geboten.

Die bei der Explosion der Gasgemische entstehenden hohen Temperaturen, bewirken leider eine teilweise rückläufige Umsetzung zwischen dem ausgeschiedenen Kohlenstoff und dem gleichzeitig gebildeten Wasserdampf, so daß die erhaltene Ausbeute, wenn auch wesentlich höher, wie aus Acetylen

allein, dem theoretisch berechneten Ausbringen von 3 Äquivalenten Kohlenstoff nicht gleichkommt, sondern nur etwa $2\frac{1}{2}$ Äquivalenten entspricht.

Der gewonnene, von Kondensationsprodukten völlig freie Ruß ist aber von ganz vorzüglicher Qualität und übertrifft bezüglich Feinheit, Schwärze und Deckkraft die besten amerikanischen Marken von Gasruß. Auffällig ist das hohe spez. Gewicht. Während anderer Ruß meist nur ein solches von 1,7 hat, steigt dies bei dem aus Acetylen auf 1,93 bis 2, und dementsprechend ist auch die elektrische Leitungsfähigkeit eine größere.

Eine noch weitergehende Verdichtung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs findet statt, wenn man die Metallcarbide des Calciums, Baryums, Strontiums, sowie mehrerer anderer Elemente in einem Strom von Kohlenoxyd oder Kohlensäure erhitzt, da die hierbei entstehende Verbrennungswärme eine noch höhere ist, als bei Acetylen. Behandelt man z. B. Calciumcarbid mit Kohlenoxyd, so liefert die Reaktion $CaC_2 + CO = CaO + 3C$ unter starkem Erglühen der Masse den gesamten ausgeschiedenen Kohlenstoff in Form von Graphit, der bei der Behandlung mit Salpetersäure die charakteristische Reaktion der Bildung von Graphitsäure zeigt. Bei dieser Zerlegung der Metallcarbide entspricht auch die praktische Ausbeute an Kohlenstoff vollkommen der theoretischen. Ich möchte hierbei noch erwähnen, wie diese Reaktion die Umkehrkarbeit des Carbidprozesses zeigt. Bei einer Temperatur von über 1600° entstehen aus Kalk und Kohle Calciumcarbid und Kohlenoxyd, während bei einer etwas tiefer liegenden Temperatur Kohlenoxyd und Calciumcarbid sich in Kalk (CaO) und Kohle umsetzen.

Aus dem so mit Kohlenoxyd behandelten Carbid erhält man, nachdem der Kalk und sonstige Verunreinigungen des Rohmaterials durch Abschlämmen und Lösen von dem ausgeschiedenen Graphit entfernt sind, einen sehr reinen, feinschuppigen Graphit, welcher beim Verbrennen nur einen sehr geringen Aschenrückstand ergibt, der sich praktisch bis auf 1% herabmindern läßt. Bemerken will ich ferner, daß auch beim Erhitzen von Carbiden mit verschiedenen anderen in Gas- resp. Dampfform angewandten Elementen, wie z. B. Chlor, Phosphor, Arsen usw. neben der Metallverbindung des betreffenden Elements der ausgeschiedene Kohlenstoff ebenfalls in Form von Graphit gewonnen wird, doch ist hierbei natürlich die Ausbeute geringer.

Der in der einen oder anderen Weise aus dem Carbid gewonnene Graphit ist wegen

seiner Reinheit für alle elektrotechnische und elektrochemische Verwendungen, wie auch als Farbmaterial und Anstrichmasse vorzüglich geeignet und dem von Acheson durch Erhitzen von Kohle im elektrischen Strom gewonnenen Produkt durchaus gleichwertig.

Der aus den Carbiden ausgeschiedene Kohlenstoff löst sich ebenfalls leicht in Eisen; deshalb bildet auch schon die rohe, diesen Kohlenstoff enthaltende Masse bei Anwesenheit geeigneter Übertragungsmittel ein sehr gutes Härtungspulver. Die sämtlichen hier erläuterten Prozesse sind durch Patente geschützt.

Infolge seines hohen spez. Gew. von 2—2,05 und seiner großen Härte, eignet sich dieser Graphit besonders zur Herstellung von Schleifkontakten, da er in einheitlicher Form diejenige Kohlenstoffkombination darstellt, welche bisher entweder durch Vermischen von Graphit mit Ruß oder durch partielle Elektrographitierung erzeugt wurde.

Eine weitere interessante und für die Technik wichtige Verwendungsmöglichkeit dieser Ausscheidungen von Kohlenstoff ist die zum Zementieren und Härten des Eisens. Erhitzt man Eisen, welches mit Carbidpulver überdeckt ist, in einer geschlossenen Muffel und leitet einen Strom von Kohlenoxyd dazu, so wird der hierbei ausgeschiedene Kohlenstoff vom Eisen mit Leichtigkeit aufgenommen und letzteres dadurch auf größere Tiefe gehärtet resp. verstäht. Auch beim Silber kann man durch eine gleichartige Behandlung eine dem Ton des sogenannten oxydierten Silbers entsprechende Schwarzfärbung mittels des eindringenden Kohlenstoffs erhalten.

In dem Acetylen und anderen Carbiden ist also ein technisch brauchbares Material zur Gewinnung von Kohlenstoff in Form von Ruß und Graphit geboten.

Für die Carbidindustrie eröffnen diese Prozesse neue Verwendungsgebiete, die um so wichtiger sind, als dabei auch die lohnende Ausnutzung der geringhaltigsten, für Beleuchtungszwecke ungeeigneten Abfälle ermöglicht wird.

Ob und wie weit es möglich sein wird, durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur oder auch durch längere Einwirkung den Kohlenstoff in seiner dritten und dichtesten kristallinen Modifikation zu erhalten, ist eine Frage, deren Studium wir ebenfalls schon näher getreten sind, für deren Lösung ich mich aber zunächst noch nicht verbürgen möchte.

Zur richtigen Bewertung des Ventilators im Schwefelsäure- kammerverfahren.

Von Dr. HERMANN RABE.

(Eingeg. d. 16./9. 1905.)

Der wesentliche Fortschritt, den das Schwefelsäurekammerverfahren infolge des Ersatzes des natürlichen Zuges durch den rein mechanischen mittels Ventilator gemacht hat, wird wohl heute von keiner Seite mehr bestritten. Ich verweise nur kurz auf das betreffende Kapitel im klassischen Handbuch L u n g e s über die Schwefelsäurefabrikation 1903, 489 ff., auf den Vortrag K e s t n e r s während des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie 1903 über den künstlichen Zug im Bleikammerprozeß, Bd. I, 623 ff. und auf den Aufsatz von H a r t m a n n und B e n k e r in dieser Z. 1903, 861 ff., in denen die wesentlichen Vorzüge gegenüber den bisherigen Zugverhältnissen ausführlich ausinandergesetzt werden. Und doch kann man beobachten, daß über die Art, in welcher der Ventilator wirkt, selbst bei solchen Fachleuten, die ihn, vollkommen mit Recht, bei allen Neuanlagen verwenden, Unklarheit herrscht, daß sie ihm Vorzüge zuschreiben, die ihm tatsächlich nicht anhaften, und auch der Natur der Sache nach nicht anhaften können.

Solange allein der Auftrieb im Kammerverfahren die Gasbewegung hervorrief, hielt man sich vollkommen berechtigt, den Zug- und Druckverhältnissen gegenüber der Atmosphäre die gründlichste Aufmerksamkeit zu widmen. Hing doch von den Angaben der Zugmesser ab, in welcher Weise der Auftrieb am günstigsten zu gestalten war, wo Widerstände eintraten, die auf die Gasbewegung störend einwirken, kurz, es konnte leicht festgestellt werden, wie die einzelnen Teile der Apparatur ineinander arbeiteten. So belehrte zu großer Druck vor dem Glover bei gleichzeitig zu großem Zuge in der Kammer den Betriebsleiter über Verstopfung im Glover, zu großer Druck in der Kammer bei gleichzeitig zu großem Zuge hinter dem Gay-Lussac über Verstopfung im Gay-Lussac, zu großer Zug im Röstofen über zu große Luftzufuhr und infolgedessen zu schwache Gase usw. Ein Fehler wurde aber schon bei diesen Beobachtungen oft gemacht, indem aus den Angaben des Zugmessers direkt auf die Gasgeschwindigkeit geschlossen wurde.

Die Zugmesser sind bekanntlich im wesentlichen sehr empfindliche Manometer, deren einer Schenkel mit dem betreffenden Apparat verbunden wird. Der andere Schenkel steht mit der Atmosphäre in Verbindung. Die Angaben des Zugmessers zeigen daher weiter nichts an als den Unterschied des Druckes des Apparates von der Außenluft. Ist dieser größer, so spricht man allgemein von „Druck“, ist er kleiner, von „Zug“. Richtiger setzt man für beide Bezeichnungen die Ausdrücke „Überdruck“ und „Unterdruck“, falls man es nicht vorzieht, die betreffenden Zahlangaben mit dem Plus-(+) oder Minus-(—)zeichen zu versehen, weil das Wort „Zug“ einen Doppelsinn enthält, der zu großen Irrtümern Veranlassung gegeben hat und leider auch heute noch gibt. Viele halten nämlich mit „Zug“ eine ganz bestimmte Gasgeschwindigkeit in der Leitung