

mung der Verbrennungswärme natürlich das einfachste und sicherste Mittel, den Graphitierungsgrad einer Kohlelektrode zu bestimmen. Ich habe es oft gemacht, und auch in der Industrie bürgert sich diese Methode immer mehr ein. Für Alkalichloridelektrolyse muß man möglichst reine Graphitelektroden verwenden. Ich bekam von einer großen Fabrik drei Proben zur Untersuchung, maß genau und konnte nach den Verbrennungswärmern richtig voraussagen, welche Art sich am besten bewähren würde. Meine Voraussage stimmte. Bei der Aluminiumherstellung darf die Elektrode nicht aus reinem Graphit bestehen, da man sonst Polarisation erhielt; andererseits muß ein gewisser Graphitgehalt vorhanden sein, damit die Festigkeit und das Leitvermögen hoch sind, auch aus anderen Gründen. Ich konnte ein Optimum feststellen. Aus der Verbrennungswärme kann man die Lebensdauer der Elektrode abschätzen. Hier spinnen sich also von der Theorie und der Präzisionscalorimetrie immer mehr Fäden zur Praxis.

Zum Schluß noch ein Wort über den Carbonado, den schwarzen Diamanten aus Brasilien, ein in der Technik hochgeschätztes und hochbezahltes Naturprodukt. Unter dem Mikroskop sieht man eine von schwarzbrauner Masse durchsetzte Diamantsubstanz. Die Verunreinigung ist höchstwahrscheinlich schwarzer Kohlenstoff. War das Graphit, so mußte die Verbrennungswärme kleiner sein als die des durchsichtigen Diamanten, wir fanden sie aber<sup>a)</sup> etwas größer, nämlich 7884 gegen 7873 cal, also mußte die Verunreinigung amorpher Kohlenstoff sein. Das war überraschend, denn aus dem Diamant war unter Energieaufnahme ein instabileres Produkt geworden. Ich mache folgenden, wie ich glaube, entscheidenden Versuch. Bei allen Verbrennungen blieb im Platinschälchen

<sup>a)</sup> Roth u. W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925]. Roth, G. Naeser u. O. Doepeke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1397 [1926].

ein unverbrannter Rückstand, der merklich heller war als der Carbonado. Das gleiche trat bei der Behandlung von Carbonado mit heißer, konzentrierter Salpetersäure ein. Diese Rückstände wurden gesammelt und zusammen verbrannt: die Verbrennungswärme war dieselbe wie beim weißen Diamant, 7873 cal.

Manche namhafte Mineralogen bezweifeln unseren Befund und halten die schwarze Beimengung für Graphit; das ist aber nach unseren Zahlen ausgeschlossen, da die Unsicherheit des Resultates nur etwa 2 cal beträgt. Es wäre höchstens möglich, mir aber wenig wahrscheinlich, daß eine ganz hoch molekulare Kohlenwasserstoffverbindung die färbende und die Verbrennungswärme erhöhende Verunreinigung wäre. Aber wie soll die in den Diamanten hineinkommen? Auch konnten wir aus der geringeren Dichte des Carbonado gegenüber dem Diamant den vermutlichen Gehalt an amorphem Kohlenstoff berechnen und leiteten dann nach der Mischungsregel eine mit unseren Bestimmungen übereinstimmende Verbrennungswärme ab. Warum soll in Abwesenheit von Graphitkeimen nicht bei hoher Temperatur eine ein wenig Wärme verbrauchende Reaktion vor sich gehen? Vom absoluten Nullpunkt ist man bei den Temperaturen, wo sich der Diamant verfärbt, weit genug entfernt!

Ich bin am Ende. Es waren zum Teil recht theoretische Auseinandersetzungen, die aber doch den Weg zur technischen Anwendung wiesen. Und ich glaube, daß solche Messungen in der Reinkohle verarbeitenden und verwendenden Industrie noch recht wichtig werden können. Oft muß ja die Theorie vorangehen. Die hier notwendige Präzisionscalorimetrie bietet im Prinzip keinerlei Schwierigkeiten; es sind nur ein gutes Thermometer, einige Übung und sehr genaues analytisches Arbeiten erforderlich. Die Messungen können von geschulten Kräften in jedem gut eingerichteten Laboratorium vorgenommen werden. [A. 17.]

## Über die Acetylenentwicklung aus Calciumcarbid mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in flüssigem und gasförmigem Zustande.

Von Dr. ERNST BIESALSKI und Dr. HENDRIK VAN ECK,  
teilweise mitbearbeitet von Dr. Hermann Hagenest.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 24. Januar 1928.)

Allgemeines: Zu den chemischen Reaktionen, die sich durch einen auffallend stürmischen Verlauf auszeichnen, gehört unter anderen die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid im Temperaturbereich von ungefähr 1–100° nach dem bekannten Vorgang:



Die Neigung zu einem derartigen Ablauf ist so groß, daß man die geringsten Mengen von Wasserdampf mit dem Carbid nachweisen kann, und daß demzufolge selbst schnelles Pulversieren in verhältnismäßig trockener Zimmerluft eine Umwandlung von 10–12 Gewichtsprozenten des so behandelten Carbides hervorruft.

Warum dann der Wasserstoff des dem Wasser analogen Schwefelwasserstoffs nicht annähernd eine derartige Acetylenentbindung hervorruft, ist nicht ohne weiteres ersichtlich, desgleichen nicht, warum Halogenwasserstoff, schließlich auch Ammoniak unter gewöhnlichen Verhältnissen so gut wie wirkungslos bleiben.

Stellt man das Thema etwas weiter, so ergibt sich zwangslässig auch die Fragestellung nach dem Verhalten des

Carbidkohlenstoffs gegenüber freiem Halogen und Schwefel. Letzteres wird in einer zweiten Abhandlung zur Darstellung kommen.

Wiewohl nun die angezogenen Reaktionen hier und da bearbeitet worden sind, erscheint doch niemals in der ganzen Literatur eine ausdrückliche Fragestellung in obigem Sinne. Da zugleich manche der schon vorhandenen Untersuchungen unvollständig oder zu knapp gehalten sind, ergibt sich somit der Zweck und Gang unserer Arbeit aus dem Gesagten.

### I. Die Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid bei 130–450°.

Es interessierte uns fürs erste, einen kurzen Einblick in die Verhältnisse zu tun, bei denen auch Wasser eine stürmische Acetylenentwicklung nicht mehr hervorzurufen vermochte. Beispielsweise ergibt Wasser, wie ein Probeversuch lehrt, in Form von Eis in einem fest abgeschlossenen Kölben nach Kühlung mit Kohlensäureschnee kein Acetylen, wenn man Carbid hinzu-

schüttet. Bemerkenswerter ist, daß Ähnliches auch bei höherer Temperatur stattfindet, wie schon die wenigen Literaturangaben erkennen ließen, die hierüber vorlagen. So eine sehr knappe von Moissan<sup>1)</sup>; nach der bei Dunkelrotglut die Reaktion viel langsamer wird, zugleich Abscheidung von Kohle und Carbonatbildung eintritt; ferner die Patentbeschreibung von Siemens & Halske<sup>2)</sup>, wonach für Rotglut im wesentlichen folgende Gleichung zutreffen soll:



O. Ruff und E. Foerster<sup>3)</sup> bemerkten, daß Wasserdampf bei höherer ( $\sim 250^\circ$ ) Temperatur Calciumoxyd und Acetylen bildet.

#### Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid.

Das Reaktionsgefäß bestand aus Glas und hatte die Form eines U-Rohres mit einem als Zuleitung dienenden verengten Schenkel; sein Durchmesser betrug 0,8 cm, der des breiteren Schenkels 2,5 cm, ihre Höhe 34 bzw. 18 cm. Im unteren Drittel des breiteren Schenkels befand sich das mit Asbest aufgelockerte Calciumcarbid in Hirsekorngröße.

Dieser Reaktionsraum und der größte Teil des engeren Zuleitungsrohres steckten in einem Sandbad; die innere Glasswand des U-Rohres war mit Asbestpapier ausgekleidet, um jede Kondensationsbildung auszuschließen. Als Transportgas diente Stickstoff aus der Bombe, der, mit alkalischer Hyposulfitlösung völlig von Sauerstoff befreit, in ein Mensurgefäß eintrat, das auf  $85^\circ$  erhitztes Wasser enthielt, und aus ihm in zwei Stunden 0,8–1 ccm in das anschließende U-Rohr verdampfend mitführte. Vorher war dieses auf die entsprechende Erhitzungstemperatur gebracht und über eine Nebenleitung mit dem unter anderem durch Phosphorpentoxid völlig getrockneten Stickstoff durchspült worden. Der jedesmal mit Wasser von  $85^\circ$  befeuchtete Stickstoff wurde also auf die entsprechenden Temperaturen von  $130$ – $450^\circ$  erwärmt, ehe er zu dem Carbid gelangte. Auf diese Weise wurde der Wasserdampf getrocknet und die Einwirkung von flüssigem Wasser auf das Carbid vermieden.

Von den aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gasen wurde das Acetylen in drei mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllten Waschflaschen als  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  niedergeschlagen und in bekannter Weise bestimmt, der Rest der Gase im Aspirator auf Wasserstoff untersucht. Eine entsprechende Abzweigung vor den Waschflaschen mit Silbernitrat ermöglichte die Prüfung auf Kohlensäure.

Zur Verwendung gelangte gekörntes Calciumcarbid<sup>4)</sup>, dessen Gehalt, nach der Analysenmethode von Ruff und Foerster (loc. cit.) bestimmt, 96% betrug; der Rest bestand aus 2,26% in Salzsäure unlöslichen Rückständen und 1,74% nicht bestimmter Anteile.

Tabelle 1.  
Ergebnisse der Einwirkung von Wasserdampf  
auf Carbid.  
Dauer der Versuche je 2 Stunden.

Nr.	Temperatur	Verwendetes Carbid in g auf 100% $\text{CaC}_2$ berechnet	H <sub>2</sub> O-Dampf entsprechend ccm flüssigem Wasser	Gewichts-% $\text{CaC}_2$ aus dem gebildeten $\text{C}_2\text{H}_2$ berechnet
1	130	0,8518	0,8	20,67
2	130	0,9100	0,8	20,45
3	200	1,5963	1,0	14,66
4	270	1,9494	1,0	11,73
5	300	4,2986	1,4	6,92
6	320	2,5822	0,8	5,86
7	350	0,7204	0,8	5,42
8	400	1,8803	0,8	0,27
9	450	1,2645	0,8	0,00

<sup>1)</sup> Elektr. Ofen 1897, 276.

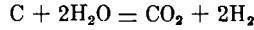
<sup>2)</sup> D.R.P. 220 486, Kl. 12 c.

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 333.

<sup>4)</sup> Es wurde uns von den Bayerischen Stickstoffwerken überlassen, wofür wir diesen besonderen Dank wissen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, bestimmten wir quantitativ nur die frei gewordenen Acetylenmengen, auf die es uns hierbei hauptsächlich ankam. Es ergibt sich aus ihnen, daß die Einwirkung des trocknen Wasserdampfes eine sehr träge ist. Schon nach einer halbstündigen Versuchsdauer zeigt sich hinter dem Reaktionsgefäß Kondenswasser, und das Calciumcarbid gibt bereits  $30^\circ$  über dem Siedepunkt des Wassers so wenig Acetylen ab, daß nur noch etwa 20 Gew.-% des Carbids zersetzt werden.

Nunmehr verläuft die Acetylenbildung schrittweise in entsprechendem Abfall, bis sie bei  $400^\circ$  so gut wie völlig aufhört. Mit dem Wachsen der Temperatur macht sich der Zerfall des Acetylenzusatzes bemerkbar, es tritt dementsprechend Wasserstoff auf, und das bis  $270^\circ$  gelb gefärbte Carbid beginnt bei etwa  $300^\circ$  Kohlenstoff abzuscheiden, es wird mehr und mehr schwarz. Nach der Gleichung



wird nun auch Kohlensäure entwickelt, deren Mengen bis  $450^\circ$  dann in erheblicher Steigerung anwachsen.

Herausgenommene Proben des bei  $450^\circ$  erhitzten Carbids zeigten sich auch gegen längere Einwirkung von wasserdampfhaltiger Luft geschützt durch eine Kruste von Kohlenstoff. Da im Innern dieser Stücke aber noch unzersetztes Carbid reichlich vorhanden ist, so erweist sich also der Zerfall des gebildeten Acetylenzusatzes in Kohlenstoff und Wasserstoff und die Umhüllung des Carbids mit dem Kohlenstoff als ein besonderer Grund für das Aufhören der Reaktion. Natürlich wird eine größere Oberfläche des Carbids diese eher verhindern, und so ergibt fein gepulvertes 86%iges Carbid unter denselben Bedingungen noch bei  $300^\circ$  so viel Acetylen, daß 20,62 Gew.-% Carbid zersetzt sind, d. h. etwa das Dreifache der in der Tabelle 1 bei  $300^\circ$  angegebenen Umwandlung.

Wichtiger erscheint, daß auch ohne Acetylenzerfall schon bei  $130^\circ$  die Reaktion so träge geworden ist, daß in zwei Stunden mit überschüssigem Wasser nur noch etwa 20 Gew.-% des Carbids zersetzt werden.

#### II. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Calciumcarbid.

Sie liegt in Verfolgung unserer Fragestellung nahe, ist aber nirgends in der Literatur, soweit wir sehen konnten, bekannt.

Zuerst erfolgte die Einwirkung durch Überleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichem Druck über fein gepulvertes 85%iges Carbid, dessen Analyse weiter unten folgt. Nach zwei Tagen ist bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Reaktion zu erkennen. Erst bei einer zwanzigstündigen Erhitzung auf  $150$  bis  $170^\circ$  hat sich das Volumen des Carbids vergrößert, die Farbe ist gelb geworden. Eine Untersuchung ergibt noch viel unangegriffenes Carbid, jedoch entwickelt das stellenweise ganz zersetzte Pulver mit Wasser kein Gas, zeigt aber einen eigentümlichen, stechenden Mercaptangeruch, wahrscheinlich herrührend von derselben organischen Verbindung, die wir später durch Einwirken von flüssigem Schwefelwasserstoff auf Acetylen kennenlernen werden. Nirgends wird eine Kohlenstoffabscheidung bemerkt.

Da in den aufgefangenen Reaktionsgasen kein Acetylen zu finden, die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs bei höheren Temperaturen aber zu befürchten war, gingen wir hier wie späterhin dazu über, die im gasförmigen Zustand versagenden Einwirkungsmittel zu verdichten und nach einem Mißerfolg mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichem Druck,

erhöhten Druck und Temperatur mit Erfolg zu Hilfe zu nehmen.

Das geschah auf folgende verhältnismäßig einfache Weise:

**Einwirkung flüssiger Gase unter Druck, teilweise auch bei erhöhter Temperatur.**

Gewöhnliche dickwandige Glasröhren<sup>5)</sup> von ca. 5 mm lichter Weite, 1½ mm Wandstärke sowie 25 cm Länge werden einseitig zugeschmolzen und nach dem Trocknen gewogen, darauf mit dem Carbid beschickt und wieder gewogen. Ungefähr 5 cm vor dem offenen Ende zieht man nunmehr das Rohr zu einer dicken Kapillare aus, spült mit scharf getrocknetem Gas genügend durch und taucht nun das Rohr schnell in flüssige Luft. Wie bei einer Thermometerfüllung läßt man darauf mehrfach die ersten Anteile des verdichteten Gases verdunsten, bis man endlich die Kapillare zuschmelzen kann, wobei zweckmäßig der untere Teil des Rohres in der flüssigen Luft bleibt. Solche richtig angefertigten Röhren halten in weitaus überwiegender Menge den Druck sehr gut aus, selbst wenn sie bis zur Hälfte mit Flüssigkeit angefüllt sind. Allein der Chlorwasserstoff mit seinem höheren Druck (25,4 Atm. bei 0°) verträgt nur etwa 3 ccm Flüssigkeitsvolumen. Chlor und Ammoniak explodierten so nach unseren Erfahrungen nie, auch bei 100° nicht.

Nach der Reaktion schneidet man die Kapillare ab, wobei das Rohr in flüssige Luft taucht, läßt das Gas dann in geeignete Absorptionsflüssigkeit einströmen, saugt nach dem Verdampfen noch den letzten Rest mit der Saugpumpe ab, wägt und wiederholt dies zur Kontrolle nach Analyse des festen Rückstandes noch einmal mit dem nunmehr leeren Rohre.

Zur Reaktion in diesem wie in allen anderen Fällen verwendeten wir das schon erwähnte 96%ige Calciumcarbid, das aber bis zum sehr mühevollen Zerreissen zu feinstem Pulver auch in einem Mörser, der mit einer Gummikappe bedeckt war, etwa 10% Zersetzung erlitt. Es wurde, wie in den meisten Fällen, nach der Ruff-Foerster-Methode (l.c.) analysiert, weil die Bestimmung nach Willstätter-Maschmann<sup>6)</sup>, die mit Ilosvayreagens arbeiten, für größere Mengen Acetylen zu zeitraubend ist. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit von Acetylen in der Zersetzungslösigkeit wurde das Gas nach dem Messen über Quecksilber in einer alkalischen Lösung von Quecksilbercyanid absorbiert.

So bekamen wir im Mittel

85,30%	CaC <sub>2</sub>
11,20%	CaO
2,26%	in Salzsäure unlösl. Rückstand
1,24%	nicht bestimmte Anteile
100,00%	

Der Schwefelwasserstoff wurde aus reinem geschmolzenem Calciumsulfid und reiner Salzsäure im Kipp entwickelt, gewaschen und mit geschmolzenem Chlorealcium und Pentoxyd getrocknet.

**Ergebnisse der Einwirkung von flüssigem Schwefelwasserstoff auf Calciumcarbid unter Druck.**

Nr. der Versuche	Carbid-Einwage in g	Gewicht H <sub>2</sub> S in g	Dauer der Einwirkung	Temperatur	Vol. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> beim Öffnen, in ccm	Gew.-% C als C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> gefunden	Gew.-% unzersetztes Carbid	Gew.-% C als organische Verbindung
1	0,7930	0,3145	4 Monate	20°	—	—	7	—
2	0,3070	0,3060	4 Tage	20°	32,1	35,6	32,0	32,4
3	0,3890	0,3568	17 Tage	20°	38,2	32,7	13,9	50,4
4	0,2390	0,1860	21 Tage	20°	29,6	42,2	20	38,8
5	0,2855	0,2046	{ 3 Tage 1½ Stunden	{ 20° 65°	33,8	48,8	10	41,2
6	0,3005	0,3380	2 Stunden	50°	30,6	34,7	20,5	44,8

Auch mit flüssigem Schwefelwasserstoff ist gegenüber der Einwirkung von flüssigem Wasser auf Carbid die Umsetzung noch immer eine sehr langsame, die aber

<sup>5)</sup> Ähnlich den Mikroschießröhren von Krause und Reihs, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1922, 896.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 939 [1920].

durch Temperaturerhöhung auf 50 oder 65° beschleunigt wird: wir erreichten hierbei eine Zersetzung des Carbids bis zu 90%. Bei dem Versuch Nr. 1, bei dem wir mit Sicherheit nur das unzersetzte Carbid quantitativ bestimmen konnten, gelingt dies zwar bis zu 93%, doch brauchten wir bei gewöhnlicher Temperatur infolge der außerordentlichen Trägheit der Reaktion vier Monate dazu. Das Carbid nimmt in allen Fällen rein weiße Farbe an, niemals wird freier Kohlenstoff oder Wasserstoff bemerkt. Das erste Einwirkungsprodukt ist Acetylen.

Da der Druck gesättigten Acetylendämpfes (57 Atm. bei 2,5°) bei derselben Temperatur bedeutend höher ist als der Druck des Schwefelwasserstoffs (10,25 Atm. bei 0°), erklärt sich auch, daß wir zwei Versuche im Verlaufe von 2 und 3½ Monaten bei gewöhnlicher Temperatur durch Explosion verloren, da wir hier die entsprechenden Füllungsgrenzen noch nicht innegehalten hatten.

Doch wird das primär gebildete Acetylen nicht in toto am Ende der Reaktion wiedergefunden, weil ein großer Teil auf überschüssigen Schwefelwasserstoff unter Bildung einer organischen Verbindung einwirkt. Bei den kleinen Substanzmengen war uns eine genaue Identifizierung nicht möglich, doch zeigt sich das Reaktionsprodukt in Form gelblicher Ölropfen, die gegen Erhitzen ziemlich beständig sind und einen äußerst stechenden, anhaftenden Geruch zeigen, der an Mercaptan erinnert.

Die Reaktion wird also im wesentlichen nach der Gleichung  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{C}_2\text{H}_2$ ,

verlaufen, wobei in einer zweiten Reaktion nunmehr die organische Acetylen-Schwefelwasserstoffverbindung entsteht.

### III. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Carbid.

Nach Moissan<sup>7)</sup> reagiert trockener Chlorwasserstoff nicht in der Kälte, bei lebhafter Rotglut aber unter Feuererscheinung und Bildung von Kohlenstoff, Wasserstoff und angeblich Acetylen. Venable und Clark<sup>8)</sup> beobachteten auch die Bildung geringer Mengen einer nicht untersuchten Flüssigkeit und Entwicklung von weißen Dämpfen.

Um eine wesentlich gemilderte und gleichmäßige Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff bei gewöhnlichem Druck zu erzielen, überführten wir durch einen scharf getrockneten und gereinigten Kohlensäurestrom den Chlorwasserstoff, nachdem er in einem Kolben aus reinem Kochsalz und

Tabelle 2.

reiner hochprozentiger Schwefelsäure freigemacht und getrocknet war, in den Reaktionsraum, der die Form eines

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 118, 501; Chem. Ztrbl. 1894, I, 718.

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 17, 303 [1895]; Chem. Ztrbl. 1895, I, 947.

U-Rohrs hatte und dessen Schenkeldurchmesser und -höhe  $8 \times 32$  bzw.  $1 \times 32$  cm betragen. Durch die Haube des mit einem Glasschliff versehenen breiteren Schenkels reichte ein Glasrohr bis nahe an den Grund, wo auf einer Einschnürung der Glaswand ein Porzellansiebchen mit einer Platte von Asbestpapier auflag. Darauf kam das Carbid, das dieselbe Zusammensetzung, wie bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs angegeben, besaß, so daß also der aus dem Glasrohr austretende Chlorwasserstoff auf das Carbid geleitet wurde. Als dann entwichen die Gase aus dem schmaleren Schenkel des U-Rohrs, dem nunmehr ein entsprechend gekühltes Gefäß zur eventuellen Bindung von Chlorkohlenwasserstoffen angefügt war. Alle Teile der Versuchsanordnung waren aus Glas und mit Glasschliffen verbunden. Als letztes folgten zwei parallel angeschlossene große Azotometergefäße von je 500 ccm Inhalt mit 45% Kalilauge, das zweite, um im Notfall die Absorption genügend lange durchhalten zu können. Acetylen wurde mit Quecksilbercyanidlösung bestimmt, nach dem üblichen Gang der Gasanalyse das Restgas bestimmt, darunter Athylenkohlenwasserstoffe mit Vanadinschwefelsäure<sup>10)</sup>. Der Rückstand im Reaktionsraum wurde auf unzersetztes Carbid und abgeschiedenen Kohlenstoff analysiert.

Nach zehnständiger Erhitzung in einem Sandbad auf 250° zeigt sich bei dieser Art der Versuchsanlage ein Maximum der Acetylenbildung, die hier von einem sonst nicht wieder beobachteten Auftreten von Athylenkohlenwasserstoffen begleitet war. Bei ungefähr gleicher Versuchsdauer erfolgt sodann bei 350, 400 und 450° ein schrittweises Absinken des Acetylengehaltes, die Athylenkohlenwasserstoffbildung schrumpft auf Spuren zusammen, so daß wir endlich bei 500° und fünfständiger Erhitzung bis auf  $\frac{1}{3}$  der maximalen Acetylenausbeute kommen.

In allen Fällen ist hier aber zum Teil starke Kohlenstoffausscheidung nicht zu verhindern, auch bleibt immer unangegriffenes Carbid zurück, von gechlorten Kohlenwasserstoffen sind jedoch Mengen, die zu identifizieren wären, nicht zu bemerken. Anfang und Ende einer Versuchsreihe seien hier als Auszug wiedergegeben:

Verwendet. Carbid in g auf 100% CaC <sub>2</sub> ber.	Ver- suchs- dauer Std.	Tempe- ratur Grad	Gew.-% C aus dem gef. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ber.	Gew.-% C aus dem gef. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ber.	Gew.-% abgeschie- der C	Gew.-% nicht abge- spaltener C
1,0436	10	250	9,50	4,42	71,39	15,12
1,8301	5	500	1,99	—	48,96	47,92

Bei der Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf Carbid, die, wie bei Schwefelwasserstoff schon beschrieben, vor sich ging,

Tabelle 3.

Versuchs- nummer	Carbid- Einzage in g	Dauer der Ein- wirkung	Tempe- ratur Grad	Vol. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> beim Öffnen in ccm	Gew.-% C als C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> gefunden	Gew.-% unzer- setzes Carbid	Gew.-% C als organ. Verb.
1 0,2430	24 Std.	20	1,4	1,96	94,1	3,9	
2 0,3190	3 Tage	20	8,0	9,55	87,9	2,55	
3 0,2280	4 Tage	20	—	—	85	—	
4 0,2860	16 Tage	20	2,5	3,2	38,2	58,8	
5 0,3020	17 Tage	20	2,2	2,48	39,6	57,9	
6 0,3225	18 Tage	20	0,6	0,6	34,8	61,8	
7 0,2580	8 Std.	45	1,6	2,13	89,5	8,37	
8 0,3810	{ 1 Tag und $\frac{1}{2}$ Std. }	20	18,0	15,1	62,0	22,9	
9 0,3480	{ 1 Tag und $\frac{3}{4}$ Std. }	20	12,8	12,5	42	46,5	
10 0,2970	10 Std.	100	1,2	1,38	31,0	67,6	

<sup>10)</sup> Lebeau u. Damiens, Compt. rend. Acad. Sciences 156, 557; Chem. Ztbl. 1918, I, 1181.

ergaben sich interessantere Aufschlüsse, die im einzelnen die Tabelle 3 lehrt.

Danach wird weder Kohlenstoff- noch Wasserstoffbildung bemerkt, als erstes Einwirkungsprodukt kann man auch hier Acetylen feststellen, das sich verhältnismäßig rasch innerhalb 24 Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringen Mengen bildet, um nach drei Tagen Reaktionsdauer auf das ungefähr Fünffache der ersten Acetylenmenge zu steigen. Als dann scheint bei noch längerer Einwirkung die Menge des gebildeten Acetylen sich zu verringern (s. Versuch 4–6), wiewohl das Carbid stark reagiert hat. Der Grund dafür liegt in der Bildung eines neuen Produktes, einer Chlorkohlenwasserstoffverbindung, die ähnlich wie beim flüssigen Schwefelwasserstoff aus dem Acetylen durch überschüssigen Chlorwasserstoff entsteht. Vorerst bewirkt aber die Bildung von Acetylen eine Drucksteigerung, und die Bildung der Chlorkohlenwasserstoffverbindung erfolgt nicht sofort.

Als wir daher in einer ersten Versuchsreihe dieser Acetylenbildung nicht genügend Rechnung getragen, zudem die Röhrchen zu stark mit flüssigem Chlorwasserstoff gefüllt hatten, explodierten alle Glasröhrchen nach 4–5 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Dabei ließ sich vorher beobachten, daß schon nach drei Tagen das Carbid weiß, und die vorher farblose Flüssigkeit gelb geworden war.

Übrigens verbreitete sich bei dieser Explosion ein brenzlig-süßlicher Geruch und an den Scherben des Glasschutzrohres hafteten kleine Stückchen einer korkartigen Masse. Man wird dabei an die Bildung von Cupren oder Carben erinnert, die bei dem Zerfall von Acetylen, jedoch erst von 180° an, unter bestimmten Bedingungen entstehen.

Wir verringerten also die Menge des flüssigen Chlorwasserstoffs, aber nur so weit, daß er auch nach der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur noch im Überschuß war; für die Einwirkung bei höherer Temperatur mußte die Chlorwasserstoffsierung jedoch so eingeschränkt werden, daß nur noch geringe Mengen desselben nach dem Öffnen der Röhrchen vorlagen. Das erklärt denn auch die in Spalte 6 abweichenden Zahlen des unzersetzten Carbids bei Nr. 9 und 10. Die Schnelligkeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Carbid wird durch die Temperatur auch hier erhöht, wie die Versuche 8 und 9 zeigen, dagegen erfordert die Reaktion des überschüssigen Chlorwasserstoffs auf das gebildete Acetylen auch bei höherer Temperatur ihre Zeit (s. Versuch 10 gegenüber 8 u. 9 in Spalte 4 u. 5).

Zur Kontrolle unserer Analysenresultate bestimmten wir die gebildeten Calciumchloridanteile, die mit den Zahlen, welche sich für Calcium aus dem umgesetzten Carbid berechnen ließen, gut übereinstimmten.

Was nun die Bildung der Chlorkohlenstoffverbindung betrifft, so bemerkten wir in den Versuchen 4–6 sowie 8–10 mehr oder weniger kleine Tröpfchen einer gelblichen Flüssigkeit, die bei fester, senkrechter Stellung der Reaktionsgefäß oberhalb der Flüssigkeit an der Glaswand hingen, sich also aus den Gasen gebildet haben werden. Sie blieben nach dem Öffnen der Kapillare und dem Verdampfen des Chlorwasserstoffs zurück, und es gelang, sie so weit zu isolieren, daß ihr Siedepunkt zu 58° bestimmt wurde und ihr Geruch als süßlich-ätherisch wie der der Chlorderivate des Acetylen erkannt wurde. Nach Sabanejeff<sup>10)</sup> gelingt

<sup>10)</sup> LIEBIGS Ann. 178, 111.

es durch konzentrierte Salzsäure aus Acetylenkupfer, d. h. in statu nascendi des Acetylen  $\text{A}\ddot{\text{t}}\text{hylidenechlorid}$  ( $1,1\text{-Dichloräthan}$ )  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , zu bilden, eine Flüssigkeit vom Siedepunkte  $57,5^\circ$ . Da Acetylen im status nascens auch bei unserem Versuche vorliegt, könnte die Salzsäure in ähnlicher Weise einwirken und sich dieselbe Chlorverbindung bilden. Bei der Besonderheit unserer Versuchsanlage war eine Vermehrung der Reaktionsprodukte und damit auch ihre genauere Identifizierung nicht möglich.

#### IV. Einwirkung von Ammoniak auf Carbid.

Ammoniak und Calciumcarbid sollen nach Salvadorelli<sup>11)</sup> erst bei  $650^\circ$  in folgender Weise reagieren:



Da bei  $627^\circ$  aber Ammoniak schon zu 99,8% in seine Bestandteile dissoziiert ist, ließen wir gasförmiges Ammoniak auf Carbid nur bis zu ca.  $500^\circ$  bei gewöhnlichem Druck einwirken, erzielten aber damit keine positiven Resultate. Aussichtsreicher erschien die Reaktion mit flüssigem Ammoniak. Nach Moissan<sup>12)</sup> bildet sich aus Calciumammonium  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8$  und Acetylen in flüssigem Ammoniak unterhalb  $15^\circ$  die leicht zersetzbare Calciumcarbidammoniakacetylenverbindung  $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Dieses und die bekannte Anlagerungsfähigkeit von Calciumsalzen an Ammoniak ließen uns auch für Calciumcarbid auf günstige Resultate hoffen; in mehreren Versuchen mit einer Einwirkungsdauer von sieben Tagen bis sechs Monaten bei Temperaturen von  $20\text{--}100^\circ$  ergab sich jedoch jedesmal, daß das Calciumcarbid so gut wie unangegriffen blieb und demzufolge eine Reaktion von Ammoniak auf Carbid auch auf diese Weise nicht stattzufinden scheint. Ebenso negativ verliefen Versuche mit reinem gasförmigen Phosphorwasserstoff und Carbid bei gewöhnlichem Druck.

#### Zusammenfassung.

Läßt man Wasser in Form trockenen Dampfes unter den angegebenen Versuchsbedingungen auf gekörntes Calciumcarbid einwirken, so vermag es nach zweistündiger Einwirkung bei  $130^\circ$  nur noch etwa 20 Gew.-% des Carbids in Acetylen umzusetzen. Diese Acetylenbildung sinkt bei zunehmender Temperatur, so daß sie bei  $450^\circ$  völlig aufhört. Es treten ferner Kohlenstoff, Kohlensäure und Wasserstoff im Verlauf der Reaktion auf.

Beim Schwefelwasserstoff gelingt die Zersetzung des Carbids in größerem Umfange nur, wenn er in flüssigem Zustande unter Druck einwirkt; so vermag man in vier Monaten bei gewöhnlicher Temperatur das angewendete Carbid bis auf 7, durch zeitweise Erhitzung bei  $65^\circ$  in ca. drei Tagen bis auf 10 Gew.-% zu zersetzen und seinen Kohlenstoff dementsprechend in organische Verbindungen zu überführen. Dasselbe gilt für den Chlorwasserstoff; in flüssiger Form und unter Druck wird hier in achtzehntägiger Einwirkungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur das angewendete Carbid bis auf etwa 35, in zehnstündiger Erhitzung bei  $100^\circ$  bis auf 31 Gew.-% umgesetzt und entsprechende Mengen Kohlenstoff in Acetylen und Äthylidenchlorid überführt, so daß kein freier Kohlenstoff auftritt.

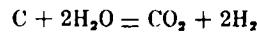
<sup>11)</sup> Gazz. chim. Ital. 35, I, 236; Chem. Ztbl. 1903, I, 754.

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 127, 917; Chem. Ztbl. 1899, I, 166; 174.

Bei der in statu nascendi erfolgenden Bildung des Acetylen und den besonderen Druckverhältnissen erfolgt dann durch Einwirken des überschüssigen, verdichten Gases die Bildung von wahrscheinlich geschwefelten oder chlorhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen als zweiter Vorgang.

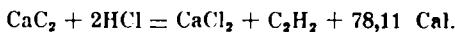
Wir dürfen also sagen: Wasser wirkt als Flüssigkeit sofort, als Dampf langsam ein, weil nicht die gasförmigen Wassermoleküle mit dem Carbid reagieren, sondern nur das aus dem Gas adsorbierter Wasser. Daß eine solche Adsorption eine große Rolle spielen kann bei Reaktionen, die sich zwischen Gas und festem Körper abspielen, ist in einer Arbeit<sup>13)</sup> nachgewiesen, nach der Chlorwasserstoff in Form von Salmiak bei  $250$  bis  $350^\circ$  am Kupfer 100mal wirksamer als in freiem Zustand ist, weil der niedrige Siedepunkt des Chlorwasserstoffs auch eine geringere Adsorption bedingt als bei dem schwerflüchtigen Salmiak.

So wird auch das verhältnismäßig hochsiedende Wasser aus dem Dampf in den reichlichen Mengen am Carbid adsorbiert, die die Acetylenausbeute zum Ausdruck bringt. Bei höherer Temperatur hindert dann der Zerfall des Acetylen die weitere Zersetzung des Carbids, indem die abgeschiedene Kohle das Carbid umhüllt. Diese Kohle gibt nach



die Kohlensäure und weiteren Wasserstoff.

Chlorwasserstoff wirkt als Gas sehr langsam ein, weil er, seinem niedrigen Siedepunkte entsprechend, viel weniger adsorbiert wird wie der Wasserdampf. Aber auch flüssiger Chlorwasserstoff reagiert auffallend langsam mit dem Carbid, obwohl, wie die Tabelle 1 lehrt, die Reaktionswärme



wesentlich größer ist als die von

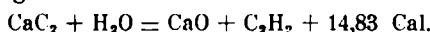
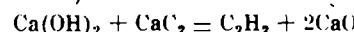


Tabelle 4.

Reaktionswärme <sup>14)</sup>	Bildungswärme <sup>14)</sup>
$\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} = \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2 + 14,83 \text{ Cal}$	$\text{CaO} = 152,1 \text{ Cal}$
$\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{dampf}} = \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2 + 25,37 \text{ "}$	$\text{CaS} = 111,2 \text{ "}$
$\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{S}_{\text{gasf.}} = \text{CaS} + \text{C}_2\text{H}_2 + 39,58 \text{ "}$	$\text{CaCl}_2 = 191 \text{ "}$
$\text{CaC}_2 + 2\text{HCl}_{\text{gasf.}} = \text{CaCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + 78,11 \text{ "}$	$-$

Dies erklärt sich daraus, daß Calciumchlorid das Carbid einschließt und schützt, während Calciumoxyd mit Wasserdampf (bis zu  $300^\circ$  etwa) hydratisiert wird zu Calciumhydroxyd, das nun ähnlich wie beim Löschen von gebranntem Kalk unter Volumenvergrößerung das Gefüge des Carbids sprengt und so die Oberfläche des Carbids vergrößert, zudem nach



das Wasser aus dem Wasserdampf auf das Carbid überträgt.

Beim Schwefelwasserstoff liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Chlorwasserstoff, es kommt die Schutzwirkung von Calciumsulfid zur Geltung, so daß auch hier das Carbid abgeschlossen wird, denn trocknes Calciumsulfid reagiert nicht mit Schwefelwasserstoffgas zu Calciumhydrosulfid, verhält sich also anders als Wasserdampf gegen Calciumoxyd.

[A.16.]

<sup>13)</sup> K. A. Hofmann u. Fr. Hartmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1925, 2466.

<sup>14)</sup> Thermochem. Werte in der Mehrzahl nach dem Ergänzungsband Landolt-Bornstein 1927.