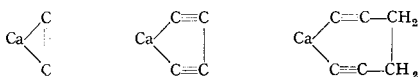


Verunreinigungen des Carbidacetylens

Von Dr. A. MÜLLER, Frankfurt/M.-Fechenheim¹⁾

Es werden der Nachweis und die Bestimmung der im Carbidacetylen enthaltenen organischen und anorganischen Verunreinigungen mitgeteilt.

Durch die Kohle werden in das Carbid S, P und As, durch den Kalk Si, durch die Luft N eingeschleppt. Die Elemente liegen im Carbid als Calciumcyanamid, Calciumsulfid, Phosphid und Arsenid, das Silicium als Ferrosilicium mit etwa 25% Silicium-Gehalt vor. Bei der Carbid-Bildung entstehen Diacetylen und Hexadiin, wahrscheinlich wie Acetylen als Calciumverbindung.



Bei der Vergasung des Carbids mit Wasser spielen sich je nach den Bedingungen verschiedene Reaktionen ab, indem das Acetylen mit Schwefelwasserstoff, Wasser und Acetylen selbst reagieren kann.

Die einzelnen Verbindungen und ihre Derivate wurden teils direkt im Rohgas, teils im Reingas (nach Schwefelsäure-, Chlorwasser- und Natronlauge-Wäsche), teils in der nachgeschalteten Aktivkohlenreinigung gefunden. Auch die Untersuchung der Rückstände gab Aufschlüsse.

So wurden im m³ Rohacetylen gefunden²⁾:

	Trockenvergasung bei 100° mg	Naßvergasung bei 60–70° mg
N als NH ₃	10	100
P als PH ₃	500	500
As als AsH ₃	20	10
S als $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1000	100
Vinylacetylen	ca. 1000	ca. 100
Divinylacetylen	positiv	positiv
Butadienylacetylen	wahrscheinlich	wahrscheinlich
S als Mercaptan	positiv	negativ
Acetaldehyd	positiv	negativ
Diacetylen	} Menge je nach } Carbid-Qualität	} wie Trocken- } vergasung
Hexadiin		

Beide Gassorten wurden gemeinsam, manchmal auch getrennt mit verd. Chlorwasser und Natronlauge gereinigt, wobei weitere Verunreinigungen entstanden: Mono- bzw. Dichloracetylen, cis- und trans-Dichloräthylen, Chloroform, Trichloräthylen, gechlorte Derivate von Vinylacetylen und Polymerisate.

Schwefelwasserstoff ist (im Gegensatz zu Angaben im dem Buch über Acetylen von Vogel³⁾) im Rohacetylen nicht zu finden. Dies ist leicht verständlich, da das Gleichgewicht $\text{CaS} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S}$ infolge des starken Überschusses an Ca(OH)_2 so stark nach links verschoben ist, daß allerhöchstens Spuren von H_2S entweichen können (u. U. als $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), die aber durch die stets folgende Abkühlung des mit Wasserdampf nach dem jeweiligen Partialdruck gesättigten Acetylens auch noch niedergeschlagen werden.

Im Trockenkalk (100% Ca(OH)_2 mit Spuren Carbid) und Kalkschlamm (ca. 14% Ca(OH)_2) findet man je nach Carbid-Qualität 0,5–1% S als H_2S .

Ammoniak läßt sich leicht bestimmen, indem eine bestimmte Gasmenge durch 2 G₂-Frittenflaschen, die mit n-Schwefelsäure gefüllt sind, geleitet und die nicht verbrauchte Schwefelsäure zurücktitriert wird. Bei der Trockenvergasung reicht anscheinend das Wasser nicht aus, um neben dem aktiven Calciumcarbid auch den Kalkstickstoff soweit zu zerlegen wie bei der Naßvergasung. Kalkstickstoff ist genug vorhanden.

Aus 1000 g Trockenkalk, der mit 5000 l Wasser 24 Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, konnten beim anschließenden Abdestillieren des Wassers erhalten werden:

h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
mg NH ₃	1630	476	374	326	360	358	306	260	153	110 = 4350

In der Gasreinigung wird durch Schwefelsäure-Wäsche das Ammoniak bis auf Spuren entfernt, die aus der Chlorwasser-Wäsche als Ammonchlorid-Nebel entweichen, durch die Natronlauge-Wäsche durchschlüpfen und dahinter durch Absorption mit verdünnter Schwefelsäure gefunden werden können. Technisch reichern sie sich in der Aktivkohle an.

Phosphorwasserstoff kann direkt durch Absorption an HgCl_2 oder sicherer nach dem Verbrennen einer bestimmten Acetylen-Menge in der Voigtschen Quarzlampe⁴⁾ (Wasserstoff-Sauerstoffstrom) und Absorption der Verbrennungsgase in G₂- oder G₄-Frittenflaschen (Sperrflüssigkeit Wasser) als P_2O_5 mit Ammonmolybdat bestimmt werden. Nach der Chlorwasser-Wäsche enthält das Acetylen nur mehr 1–2 mg/m³ Phosphor, die fast quantitativ in der Aktivkohle als Phosphorsäure hängen bleiben.

Arsenwasserstoff wurde ebenfalls nach Verbrennung in der Voigtschen Lampe bestimmt. Das in den Frittenflaschen aufgefangene Kondensat enthält meist noch Salpetersäure (vom Stickstoff-Gehalt des Sauerstoffs herrührend). Sie wurde mit SO_2 oder Na_2SO_3 weggekocht.

Die Lösung wird eingeengt und mit Schwefelsäure 1:4 auf geeignetes Vol. aufgefüllt. In 3 kleinen Reagenzgläsern (10 mm Ø, 100 mm Höhe) werden 1 bis 2 arsen-freie Zinkgranalien und 2 cm³ Schwefelsäure 1:4 gegeben. Von einer Stammlösung (1 cm³ = 1 γ As) werden 2,1 und 0,5 cm³ in die Reagenzgläser gegeben. Die Gläserchen werden mit Wattebüschchen verstopft, dann mit einem mit konz. AgNO_3 -Lösung befeuchteten glatten Hartfilter und zur Beschwerung mit einem kleinen Uhrgläschen bedeckt. Der Unterschied der 3 Konzentrationen ist gut erkennbar.

Von der zu untersuchenden Lösung wird zunächst eine Vorprobe gemacht und nach dieser die Konzentration auf etwa die Konzentration der Stammlösung gebracht. Nunmehr werden auch von dieser Lösung 3 Proben je 2,1 und 0,5 cm³ angesetzt und mit denen der Stammlösung verglichen.

Genauigkeit der Methode etwa 10%, 0,25 γ As sind noch sichtbar.

Nach der Chlorwasser-Wäsche findet man noch 90–120 γ As/m³ Acetylen, nach der A-Kohlereinigung noch 9–10 γ.

Schwefel (organisch gebunden) wird ebenfalls nach Verbrennung in der Voigtschen Lampe als Schwefelsäure gefunden und mit BaCl_2 bestimmt.

In den Chlorwasser-Waschtürmen findet man Ablagerungen von Tetrachlordiäthylsulfoxyd, in der Aktivkohle bleibt wenig Schwefelsäure haften, etwas Schwefel kann in den Ölen, die sich in der Aktivkohle ansammeln, nachgewiesen werden, und zwar in der bei 125–130° siedenden Fraktion zu 1,5–2%. Nach A-Kohlereinigung ist S nicht mehr nachweisbar. Divinylsulfid wurde bei Absorption von Rohacetylen an A-Kohle und Ausdämpfen derselben direkt erhalten; daneben wurde bei Acetylen aus dem Trockenvergaser auch ein Mercaptan nachgewiesen. Der Unterschied zwischen den Schwefel-Gehalten des trocken- zum naßvergasten Acetylen beweist, daß das Divinylsulfid erst während der Vergasung gebildet wird. Für das Vinylacetylen (bzw. Divinylacetylen) gilt dasselbe. Seine Menge wurde einerseits durch Aktivkohleabsorption und Ausdämpfen der Kohle über Wasserkühlung und Tiefkühlung aus dem Rohacetylen selbst abgeschätzt. Genauer war die Abschätzung dadurch möglich, daß Vinylacetylen die Chlorwasser-Reinigung passiert (wobei nur ein geringer Teil chloriert wird) und sich in der A-Kohle

¹⁾ Nach Arbeiten in Gendorf 1942–1944.

²⁾ Vgl. auch F. Zobel: „Die Weiterverarbeitung des Lichtbogenacetylens“, Angew. Chem. B. 20, 260 [1948].

³⁾ Verlag Otto Spamer, Leipzig 1911, S. 53–54.

⁴⁾ Hersteller Fa. Deutsche Quarzschmelze Gleichmann u. Co., GmbH., Ammendorf (Saalkreis).

anreichert, wie nachfolgend noch beschrieben wird. Acetaldehyd wurde wie Divinylsulfid im Rohacetylen nachgewiesen, die Mengenverhältnisse aber nicht nachgeprüft. Diacetylen und Hexadiin treten bei Trocken- und Naßvergasung in gleichen Mengen auf. Diacetylen ist bei der Naßvergasung leichter zu erkennen, da die zehnfach geringere Menge des fast gleichsiedenden Vinylacetylens sein Auftreten nicht so stark überdeckt. Das beste Erkennungsmittel ist die Kupfersalzbestimmung, wenn man dafür gesorgt hat, daß das Acetylen restlos abdestilliert ist. Bei stärkerem Auftreten, wie wir es bei Verwendung einer anderen Carbid-Qualität beobachten konnten, macht es sich durch sein orangerotes Kupfersalz gegenüber dem gelben des Vinylacetylens bemerkbar. Hexadiin dagegen kann im trockenvergastem und naßvergastem Acetylen gleich gut abgetrennt werden. Die gleichen Mengen, die nur von der Carbid-Qualität abhängen, beweisen, daß beide Verbindungen schon im Carbid enthalten sein müssen, da die Energie beim Vergasungsvorgang nicht ausreicht, um solche pyrogenen Prozesse wie Bildung von Diacetylen aus Acetylen auszulösen. Diacetylen wurde als Bromid identifiziert. Hexadiin wurde über sein gelbes Kupfer(I)-salz isoliert. Die Analyse des Kupfersalzes (2 At. Cu/Mol), Siedepunkt (86°), Schmelzpunkt (genau bestimmt zu -3°) und spez. Gew. (0,8) stimmten mit den Literatur-Werten überein.

Verunreinigungen durch die Chlorwasser-Wäsche.

Bei zu starker Chlor-Gabe reichert sich Mono- bzw. Dichloracetylen in den Natronlauge-Waschtürmen an. Entnimmt man dann eine Probe der Natronlauge und rührt mit dem Glasstab, so sieht man Funken unter der Flüssigkeitsoberfläche. Im Abwasserkanal der Natronlaugetürme kam es zweimal bei Überchlorungen zu heftigem Verpuffen. Weiteren wertvollen Einblick gewährten die Untersuchungen der Aktivkohle.

Nach Durchgang von etwa 35000–40000 m³ Acetylen wurde jeweils einer der 3 Aktivkohletürme, die mit etwa 6 m³ Kohle beschickt waren, durch Ausdampfen regeneriert. Der Dampf strömt dabei von oben ein und treibt das Acetylen (ca. 300 m³) mit den Verunreinigungen bei fortschreitender Erwärmung unten aus. Während gleich zu Beginn eine lebhafte Acetylen-Ausgasung stattfindet, kann man Verunreinigungen erst feststellen, wenn der Dampf an das untere Viertel des Turmes gelangt. Ein genau gemessener Teilstrom des Gases wurde durch Tiefkühlgefäße geleitet und darin im wesentlichen Vinylacetylen, Diacetylen und Dichloräthylen aufgefangen. Der Hauptstrom passiert einen gut wirkenden Wasserkühler, das Kondensat wird in einer Vorlage aufgefangen. Es wird erhalten: etwa 1 t Kondensatwasser und als untere Schicht ein Öl, dessen Menge bei naßvergastem Acetylen $\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ l, bei trockenvergastem 5 bis 6 l beträgt unter der Voraussetzung, daß das Chlorwasser richtig dosiert war. Bei Überchlorung kann erheblich mehr Öl erhalten werden.

Die Destillation dieses Öles ergab folgende Fraktionen:

	Kp	F	D	Cu-Salz-Farbe	% Cu
1) Acetylen				rot	84,1
2) Vinylacetylen	+ 5°			gelb	55,5
Diacetylen	+10°			orange	72,6
3) trans-Dichloräthylen .	48,5	-50	1,26		
cis-Dichloräthylen . .	60	-80,5	1,29		
Chloroform	61	-63,5	1,526		
4) Butadienylacetylen . .	83,4	-81			
Divinylacetylen	85	-87,8			
Hexadiin	86	-3	0,8	gelb	62,56
Trichloräthylen	87	-86	1,47		
5) C ₄ H ₆ Cl ₂	128/30	+42			
neben anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen Kp 125–130° D 1,2					
6) Rückstand, bestehend aus polymerisiertem Öl.					

Die Mengenverhältnisse wechseln, doch gilt allgemein, daß $\frac{1}{3}$ des Vol. des Gesamtöls gelöstes Acetylen und Vinylacetylen sind. Der Anteil des Dichloräthylens steigt, wenn überchlorl wurde; normal beträgt Fraktion 3 auch etwa $\frac{1}{3}$. $\frac{1}{6}$ fällt auf Fraktion 4, der Rest auf 5 und 6.

Der Destillationseffekt wurde neben Siedepunkt und spez. Gewicht durch die Kupfersalz- und die Chlor-Bestimmung verfolgt.

1 bis 2 cm³ Öl werden in einem 25 cm³ Meßkölbchen in eisgekühltes Äthanol genau eingewogen. Das Kölbchen wird verschlossen in Eiswasser gestellt und nach Temperaturlausgleich zur Marke aufgefüllt.

5 cm³ davon läßt man in einem Erlenmeyer-Kölbchen unter eine Ilosvay-Lösung (30 cm³ ammoniak. Kupfersulfat-Lösung und 10 cm³ Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung) laufen, verstößt, schüttelt gut durch und läßt 6 h stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit hydroxylaminhaltigem Wasser, dann mit dest. Wasser gut ausgewaschen. Das Kupfersalz wird mit Salzsäure zerlegt, mit Brom oxydiert, das Cu(II) mit Kaliumjodid reduziert und das ausgeschiedene Jod titriert.

Berechnung (Beispiel):

$$\begin{aligned} \text{Einwaage XH} &= 1,5 \text{ g} \\ \text{Gefunden: Cu} &= 0,5 \text{ g} \\ \text{X H + Cu} &= 2,0 \\ \text{X Cu} &= 2,0 - \frac{0,5}{63,6} = 1,992 \\ \frac{\text{Cu}}{\text{XCu}} &= \frac{0,5 \cdot 100}{1,992} = 25,1\% \end{aligned}$$

Zur Chlor-Bestimmung werden 5 cm³ der alkohol. Lösung in der Voigtschen Lampe verbrannt und das Chlor bestimmt. Diese Chlor-Bestimmung ist übrigens sehr genau und läßt sich auch bei höher siedenden Substanzen (-250°) anwenden, wenn diese im Wasserstoff-Strom unzersetzt flüchtig sind.

Die einzelnen Fraktionen wurden nach verschiedenen Methoden untersucht. In Fraktion 2 wurde das Diacetylen durch Bromierung nachgewiesen.

In Fraktion 3 wurde trans-Dichloräthylen durch Siedepunkt und spez. Gew. erkannt. cis-Dichloräthylen ist nur in untergeordnetem Maß vorhanden. Chloroform wurde bis zu einem spez. Gew. von 1,49 herausfraktioniert und dann als Phenylcarbylamin identifiziert.

Fraktion 4 siedet konstant bei 80–81°. Daraus wurde das Hexadiin als Kupfersalz mit Ilosvay-Lösung gefällt, die Restöle mit Wasserdampf abgetrieben, das Kupfersalz abgesaugt und sofort in 1 l Wasser suspendiert. Die Suspension läuft in heiße 20proz. Salzsäure ein; das Hexadiin destilliert mit etwas Wasser über, wird abgetrennt, getrocknet und destilliert.

Die „Restöle“ wurden ebenfalls destilliert. Man erhält ein Öl von D 1,25 und Chlor-Wert 55%. Der Hauptanteil ist Trichloräthylen. Durch Bromierung wurde eine bromhaltige Substanz vom Fp 108° erhalten, deren Analyse (86% Brom) das Hexabromid des Divinylacetylens (86,01%) ergab.

Fraktion 5 Kp 125–130° ist frei von kupfersalzbildenden Substanzen. Die Dichte 1,2 deutet an, daß sie im wesentlichen aus chlorierten Produkten besteht. Aus dem Gemisch konnte durch Tiefkühlung eine äußerst flüchtige Verbindung C₄H₆Cl₂ (aus Methanol farblose Prismen Fp 42°) abgetrennt werden, die nicht mit einer der bekannten Dichlorbutadien-Verbindungen übereinstimmt. Die Nitrierung gibt eine gelbe Nitro-Verbindung der Formel C₄H₂Cl₂(NO₂)₂ (aus Äthanol Fp 126°), die auch direkt aus der Gesamtfraktion 5 erhältlich ist. Aus der Nitro-Verbindung läßt sich ein Kondensationsprodukt mit Anilin erhalten, dem nach der Analyse die Formel C₄H₂Cl₂(NO₂)₂·2 C₆H₅NH₂ zukommt. (Mit Aceton aus der Hülse extrahiert Fp 192° unter Zersetzung).

Ferner wurde aus der Fraktion 5 mit Cl in CCl₄ und mit Sulfurylchlorid in 10–20% Ausbeute die Verbindung C₄H₄Cl₄ (aus Äthanol farblose Nadeln Fp 106,5°) erhalten, die mit äthanolischer Kalilauge bei 30–35° glatt 2 Mol HCl zu C₄H₂Cl₄ (Kp₇₂₀ 180–183°, Kp₁₅ 80°, Fp-4° s. 1,518) abspaltet.

Aus Fraktion 6 kann man noch etwas ausdestillieren (bis 160°), der Rest erstarrt zu einer gummiartigen Masse, wie überhaupt das Ausdämpföl stark zur Polymerisation unter Salzsäure-Abspaltung neigt.

Das Gesamtöl, die einzelnen Fraktionen und die einzelnen Verbindungen sind Kontaktgifte für die Hydrierung des Acetylen zu Äthylen. Am wenigsten stört noch Dichloräthylen, während Chloroform dem S, P bzw. As nicht nachsteht.

Von den vor der A-Kohlenreinigung vorhandenen 50–70 mg Chlor/m³ Acetylen verbleiben nachher noch 10–25 mg. Es ist zu vermuten, daß diese einer flüchtigen Chlor-Verbindung angehören, die bis jetzt noch nicht gefunden wurde.

Je reiner das Acetylen, desto gleichmäßiger arbeitet der Katalysator für die Äthylen-Hydrierung und desto längere Lebenszeit hat er. Auf Grund der vorliegenden Erkenntnisse konnten nach ihrer technischen Berücksichtigung recht zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Eingeg. am 7. Januar 1949. [A 228]