universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Calciumkarbid und Acetylen

urn:nbn:at:at-ubi:2-6838

Calciumkarbid und Acetylen.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge** in Zürich.

Die ersten Mittheilungen über die Analyse des technischen Calciumkarbids und Acetylens rühren von Lunge und Cedercreutz[1]) her und werden im Folgenden zunächst berücksichtigt werden.

Calciumkarbid.

Bei der Analyse des technischen Calciumkarbids steht in erster Linie die Gesammtausbeute an Gas, welches das Calciumkarbid bei der Behandlung mit Wasser bildet. Hiermit begnügt man sich wohl in den meisten Fällen, indem man das Gas als Acetylen ansieht und berechnet. Aber bekanntlich ist das aus technischem Calciumkarbid erhaltene Gas nie reines Acetylen und enthält vielmehr bis zu 4 % Verunreinigungen. Von solchen sind zu beachten: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Nur die drei ersten dieser Körper sind als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem der Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften ertheilen, und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Die in gutem Calciumkarbid vorhandene Menge von Schwefelcalcium und Phosphorcalcium ist nur sehr gering, da man sie durch passende Auswahl der Rohmaterialien auf ein Minimum bringen kann. Aber es kann ja eben darauf ankommen, zu untersuchen, ob man ein gutes Calciumkarbid vor sich habe oder nicht.

Das Ammoniak, das allerdings, wenn überhaupt, nur spurenweise vorkommt, könnte zur Bildung von Acetylenmetallverbindungen Veranlassung geben und ist auch bei der Reinigung mit Chlorkalk schädlich.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 651.

Bei dem Phosphorcalcium ist auch nicht zu übersehen, dass der Phosphorwasserstoff die Bildung von explosivem Acetylenkupfer zu begünstigen scheint (was vom Ammoniak entschieden gilt). Wenn grössere Mengen von Phosphorwasserstoff im Acetylen vorhanden sind, so kann dies sogar dahin führen, dass das Gas selbstentzündlich wird; es ist in der That ein Fall aus der Praxis bekannt, wo ein Calciumkarbid bei Berührung mit Wasser ein sich sofort selbstentzündendes Gas ergab. Auch bewirken die Verunreinigungen des Calciumkarbids oft eine Verstopfung des Acetylenbrenners durch ausgeschiedenen Kohlenstoff.

Probenahme. Nach Lunge und Cedercreutz wird die Untersuchung des Calciumkarbids ausserordentlich dadurch erschwert, dass die Blöcke, in denen es im Handel vorkommt, nichts weniger als homogen sind. Man sollte also ein Durchschnittsmuster durch Zerkleinerung und gutes Durchmischen einer grösseren Menge herstellen. Aber es ist garnicht daran zu denken, dies in der sonst gewöhnlichen Weise zu bewirken. Während der längeren Zeit, die nothwendiger Weise vergehen muss, bis man die harte Masse genügend zerkleinert, fein gerieben und durchgemischt hat, wird durch die Luftfeuchtigkeit ein erheblicher Theil des Karbids zersetzt, wie es schon der Geruch anzeigt. Es bleibt also nichts übrig, als sich mit einem schnellen Zerschlagen in Stücke, etwa von Erbsengrösse, zu begnügen, die man auch nur gröblich durchmischen kann. Um auf diesem Wege ein auch nur einigermaassen als Durchschnitt anzusehendes Muster zu erlangen, muss man mindestens 50 g, besser aber 100 g, für jede Untersuchung verwenden. Selbst dann kann man noch nicht sicher sein, ein wirklich richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Dies wäre aber möglich, wenn man mehrere faustgrosse Stücke aus verschiedenen Theilen der Schmelze entnähme und diese in einer geschlossenen Kugelmühle oder in einer ähnlichen, die Luft abhaltenden Vorrichtung zerkleinerte und zugleich mischte. Dann könnte man sich auch bei der Analyse mit Portionen von etwa 10 g begnügen, für die man ein gewöhnliches (graduirtes) Glasgasometer verwenden kann, da sie nicht viel über 3 l Gas abgeben. Aber man müsste dann den Zerkleinerungsapparat so einrichten, dass er jedesmal vollkommen gereinigt und getrocknet werden könnte. Mangels eines solchen wird es eben bei Portionen von 50—100 g bleiben müssen.

In ganz ähnlichem Sinne äussert sich Paul Wolff[1]): Besonders wenn es im Block geschmolzen war, können nebeneinander liegende Stellen ganz ungleiche Resultate geben. In den Fabriken, die mit Abstich arbeiten, wird von jedem Abstich sofort ein Stück genommen und

[1]) Ztschr. f. Calciumkarbidfabr. III, 243.

bei Seite gelegt. Wo man Blockkarbid macht, wird der Block zunächst von der Kruste befreit, in Stücke zerschlagen, dabei möglichst viele Einzelproben genommen und dann noch weiter durch Steinbrecher etc. zerkleinert. Das noch heisse Karbid kann auf diesem Wege, besonders bei der in den Fabriken herrschenden hohen Temperatur, ohne wesentlichen Verlust durch Anziehung von Wasserdampf zerkleinert und die Proben zur Analyse daraus entnommen werden. Ganz anders liegt es bei der Probenahme durch den Empfänger oder Sachverständigen. Hier muss man aus mindestens einem Zehntel der Trommeln, unter möglichst gleichmässiger Auswahl derselben, Proben in der Art entnehmen, dass jede der Trommeln geöffnet und schnell umgeschüttet wird; während des Umschüttens sind aus jeder Lage und jeder Grösse der Stücke Proben zu nehmen, in eine bereitstehende Blechbüchse zu werfen und diese luftdicht zu verschliessen und zu versiegeln. Der Chemiker muss dann im Laboratorium den Inhalt der Büchse in einem eisernen Mörser mit breitem Pistill rasch zerkleinern, gut durchmischen und daraus für jede Einzelprobe nicht unter 50 g entnehmen.

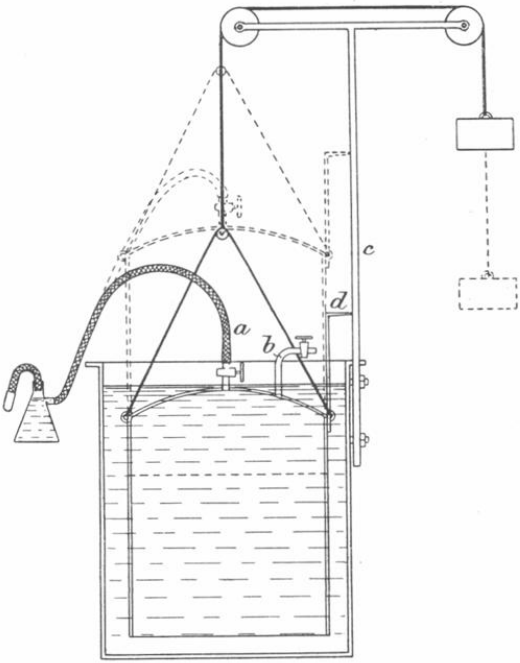
Gasausbeute. Je mehr man zur Analyse verwenden kann, desto besser, aber man kommt dann bald auf unbequeme Grössen von Apparaten. 100 g chemisch reines Calciumkarbid würden 40,625 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande ein Volumen von 34,877 l einnehmen. Technisches Calciumkarbid giebt natürlich weniger Gas aus; nach der häufig gegebenen Vorschrift (vgl. allerdings weiter unten) sollte es nicht unter 300 l pro kg liefern. Da man aber das Gas bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und im feuchten Zustande auffangen und messen muss, wobei es unter Umständen bis 20 % mehr Raum einnehmen kann, so müssen die Apparate eine entsprechende Grösse haben, es muss also z. B. zur Untersuchung von 100 g Calciumkarbid ein Gasometer von mindestens 40 l Inhalt vorhanden sein.

Da für diesen Fall die gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer doch nicht ausreichen, so kann man z. B. einen Apparat wie Fig. 130 anwenden, bestehend aus einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Blechcylinder, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man in bekannter Weise ein bis zum Boden führendes und sich dort nach oben umbiegendes festes Rohr verwenden, oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwickelungsgefäss durch ein Kautschukrohr verbunden ist, so dass die Glocke ungehindert emporsteigen kann, wie es durch die punktirten Linien in Fig. 130 bei *a* versinnlicht ist. Jedenfalls befindet sich im Deckel ein Stutzen mit Hahn *b*, durch welchen das Gas nach Beendigung der Operation ausgetrieben und verbrannt werden kann. Durch Anbringung einer Theilung an einer der Führungen *c*

und einen Zeiger *d* kann man das Volumen des entwickelten Gases ablesen.

Wenn man kein Gasometer der eben beschriebenen Art zur Verfügung hat, so kann man sich mit dem Bd. I, S. 448 abgebildeten Apparate behelfen; doch müsste bei Anwendung von 50 g Calciumkarbid die Flasche einen Inhalt von 20 l haben. Man wird das Wasser abwechselnd in zwei graduirte Cylinder ablaufen lassen und kann das Gasvolumen auf diesem Wege recht genau messen. Statt der graduirten Cylinder kann man natürlich auch eine zweite Flasche anwenden, die mit der ersten durch ein ebenfalls von einem Bodentubulus ausgehendes Kautschukrohr verbunden ist, wie es H. Bamberger[1]) vorschlägt (Fig. 131); doch ist das Höher- und Tieferstellen bei Flaschen von 20 l Inhalt keine sehr angenehme Aufgabe.

Fig. 130.



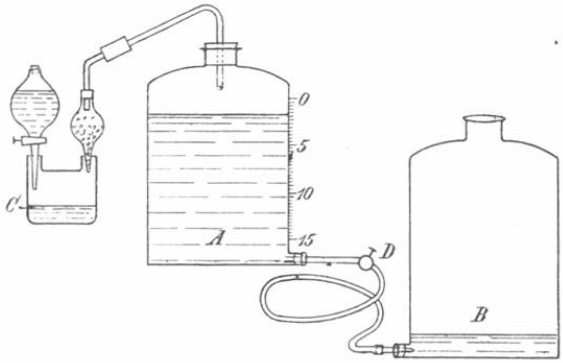
Selbstverständlich muss man berücksichtigen, dass das Acetylen in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Man darf also unter keinen Umständen reines Wasser als Sperrwasser benutzen, sondern nur solches, welches mit Acetylen vollständig gesättigt ist. Auch koncentrirte Kochsalzlösung löst als Sperrflüssigkeit sehr wenig Acetylen auf, muss aber immerhin auch einmal mit Gas behandelt sein, ehe man den Apparat für genauere Messungen verwenden kann. Man kann auch das Sperrwasser noch mit einer dünnen Oelschicht bedecken, doch ist dies bei Beobachtung der eben erwähnten Maassregeln unnöthig. Uebrigens löst auch das Oel etwas Acetylen auf, wie Fuchs und Schiff gezeigt habe

Zur Zersetzung des Calciumkarbids und Entwickelung des Acetylens kann man entweder die in Fig. 131 oder 132 skizzirten Apparate anwenden,

[1]) Ztsch. f. angew. Chem. 1898, 242.

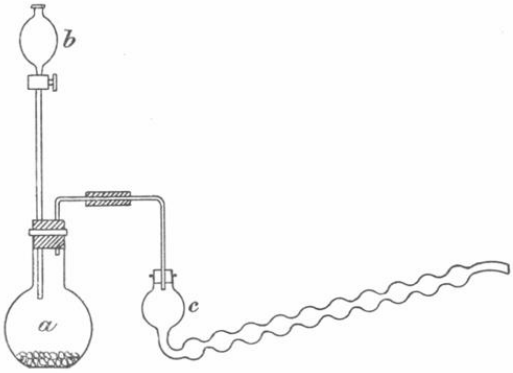
bei denen das abgewogene Karbid in den Kolben kommt und das Wasser dann einlaufen gelassen wird; oder aber man kann, wie in Fig. 133 gezeigt, umgekehrt verfahren, nämlich den Kolben *a* mit Kochsalzlösung beschicken, das Karbid in dem Rohre *b* abwägen, sofort in den weiten

Fig. 131.



und dicken Kautschukschlauch *c* stecken, der mindestens an diesem Ende ganz trocken sein muss, und dann durch Heben von *c* das Karbid in die Flüssigkeit fallen lassen. Um die Gasentwickelung nicht allzu stürmisch zu machen, wird man besser einen entsprechend starken Quetschhahn *d* einschieben und das Karbid in mehreren Portionen nach *a* gelangen lassen. In wenigen Minuten ist alles beendigt, was natürlich durch Umschütteln beschleunigt wird. Das zuletzt beschriebene Verfahren hat den Vortheil, dass man nicht wie bei dem ersten jedesmal den Kolben *a* vorher sorgfältig trocknen muss. Das erstere dagegen eignet sich mehr für den Fall, dass man das Gas nicht messen, sondern seine Verunreinigungen bestimmen will (s. u.). Auch der Bamberger'sche Apparat, Fig. 134, hat in der Flasche *C* eine ähnliche Vorrichtung, wie Fig. 131 u. 132, nämlich einen Tropftrichter; ausserdem auch eine mit

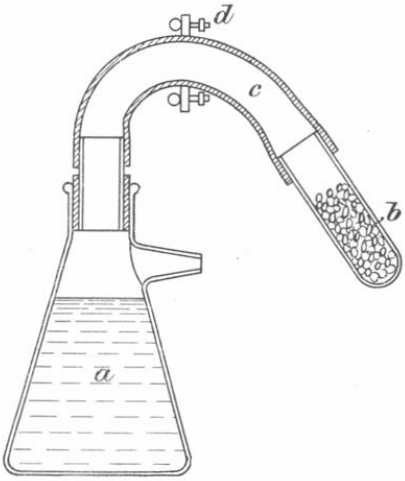
Fig. 132.



Baumwolle gefüllte Kugel im Gasabführungsrohre. Vgl. auch den ganz ähnlichen Apparat von Fuchs und Schiff, Chem.-Ztg. **21**, 875.

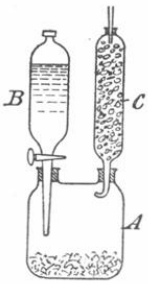
Bamberger hatte ursprünglich[1]) seinen Entwickelungsapparat für gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an reinem Calciumkarbid bestimmt, indem man aus der Flasche *A* das Gas, welches durch den Tropftrichter *B* entwickelt wird, durch ein Chlorcalciumrohr *C* entweichen lässt (Fig. 134) und den Gewichtsverlust des ganzen Apparates bestimmt. Reines CaC_2 giebt 40,625 Gewichtsprocent Acetylen ab. Das Eintropfen der im Tropftrichter enthaltenen (15—20 %) Chlornatriumlösung sollte sehr langsam, etwa in 3—4 Stunden geschehen. In beiden Fällen muss eine Salzlösung angewendet werden, weil dieser einerseits nur wenig Acetylen auflöst und andererseits dabei keine so starke Erwärmung wie mit reinem Wasser auftritt.

Fig. 133.



Man kann den gefundenen Gewichtsverlust entweder auf Procente an CaC_2 umrechnen (wobei 0,4062 g Gewichtsverlust immer = 1 g CaC_2), oder auf Liter Acetylen (wobei jedes Proc. CaC_2 immer 34,89 l C_2H_2 bei 0° und 760 mm Barometerstand entspricht). Bamberger giebt a. a. O. eine Tabelle zur Erleichterung der Umrechnung.

Fig. 134.



Für genauere Bestimmungen ist die Gewichtsverlustmethode nicht zu empfehlen, da ein vollständiges Trocknen des entweichenden Gases in einfachen Apparaten, wie man sie behufs des Abwägens anwenden muss, nicht immer sicher zu erreichen ist, was ja auch von der analogen Kohlensäurebestimmung gilt, hier aber noch leichter eintritt, weil bei dem unvermeidlichen öfteren Umschütteln zuweilen grössere Mengen Gas auf einmal entweichen.

Die Umrechnung der direkt gefundenen Volume Acetylen auf 0° und 760 mm Druck kann man sich durch die dem Bd. I d. W. beigegebenen Tabellen VI und VII sehr erleichtern. Man kann die für die Temperaturreduktion be-

[1]) Ztsch. f. angew. Chem. 1898, 196.

stimmte Tabelle VI selbst dann noch benutzen, wenn man nach dem Vorschlage von P. Wolff (a. a. O., S. 243) die Gasausbeute nicht auf 0°, sondern auf 15° umrechnen will[1]).

In diesem Fall sucht man das direkt bei t° gefundene Volumen in der Spalte für 15° auf und findet dann das auf 15° reducirte Volumen in derselben Horizontallinie unter Spalte t. Man habe z. B. aus 50 g Calciumkarbid 16,5 l Gas von 20° entwickelt. In der Tabelle finden wir:

15°	20°
16,12	15,84
17,06	16,76

Eine leichte Kopfrechnung zeigt uns, dass 16,5 nahe genug 16,2 in der Tabelle entspricht, dass also 16,5 l von 20° bei 15° ein Volumen von 16,2 l einnehmen werden. Natürlich kann man auch die Reduktion nach der Formel $\frac{273 + 15}{273 + t}$ vornehmen.

Bei der Reduktion des Barometerstandes wird man, falls zur Absperrung des Gases koncentrirte Kochsalzlösung genommen wird, die Korrektion für Wasserdampfspannung vernachlässigen können.

P. Wolff (a. a. O. S. 246) schlägt vor, dass als Handelskarbid eine Waare gelten solle, welche im Durchschnitt 280—300 l Gas bei 15° und 760 mm Druck ergiebt. Für Karbid, das zwischen 280 und 250 l ergiebt, soll eine procentuelle Reduktion eintreten. Karbid, das unter 250 l ergiebt, braucht nicht abgenommen zu werden. Das Karbid ist in Stücken von Faustgrösse bis Haselnussgrösse zu liefern, und darf in jeder Trommel nicht über 15% Staub enthalten sein. Seine Vorschläge wurden, nach dem Bericht in der Zeitschr. f. Calciumkarbidfabrikation etc. 1899, S. 260) bei der Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins am 6. und 7. Oktober 1899 zum Theil sympathisch aufgenommen. Allgemeinem Widerspruche begegnet jedoch namentlich die Bedingung, dass bis zu 15% Staub vorhanden sein dürfe, was viel zu hoch erscheint (das. S. 274 u. 293).

Die ***schädlichen Verunreinigungen des Karbids*** (Schwefel, Phosphor etc.) werden selten durch direkte Analyse desselben bestimmt, was bei ihrem kleinen Betrage auch sehr schwierig und unsicher wäre. Es ist völlig ausreichend, die in dem entwickelten Gase vorhandenen Verunreinigungen in diesem selbst zu bestimmen, wie es sofort gezeigt werden wird.

[1]) Wolff empfiehlt dies, weil sonst die einmal eingeführte Garantie von 300 l Acetylen pro kg Caliumkarbid nicht leicht erreicht werden kann, und weil bei Messung des Verbrauches doch immer die Zimmertemperatur, also etwa 15°, zu Grunde gelegt wird. Sein Vorschlag ist allerdings bisher noch nicht als Regel im Handel angenommen werden.

Das Vorkommen von Ferrosilicium, Siliciumkarbid (Karborundum) u. s. w. im technischen Calciumkarbid ist zwar wissenschaftlich interessant, aber für die Verwendung zur Acetylenentwickelung unwesentlich. Hempel und Kahl[1]) fanden in amerikanischem Calciumkarbid 6—8 % Karborundum und Eisensilicid neben 0,2—0,24 % Kieselsäure.

Moissan[2]) zersetzt Calciumkarbid mit Zuckerlösung, so dass der Kalk in Lösung verbleibt; im Rückstande (3,2—5,3 %) konnten chemisch und mikroskopisch nachgewiesen werden: Siliciumkarbid, manchmal Calciumsilicium und krystallisirte Kieselsäure, Schwefelcalcium und Schwefelammonium, Eisensilicium und Eisenkohlenstoffsilicid, Phosphorcalcium und Graphit (niemals Diamant).

Acetylen.

Ueber die im technischen Acetylen vorhandenen Verunreinigungen ist schon S. 698 gesprochen worden. Wir haben hier nur Nachweisung und Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs zu besprechen.

Den qualitativen Nachweis dieser Körper kann man nach den bekannten Methoden der Gasanalyse führen, wird aber bei den sehr geringen Mengen derselben selten sichere Resultate erhalten, und besser gleich die quantitative Untersuchung vornehmen. Die von Eckelt[3]) vorgeschlagene Prüfung auf Phosphorwasserstoff (nach Wegnahme des H_2S) durch Schwärzung von Silbernitrat ist sehr trügerisch, da das Silber auch durch andere Körper reducirt werden kann.

Zur Bestimmung von H_2S und PH_2 soll man nicht das in einem Gasometer über Wasser oder Kochsalzlösung aufgefangene Gas verwenden, da die Sperrflüssigkeit immer etwas von jenen Verunreinigungen aufnehmen wird. Man muss vielmehr das Gas aus dem Entwicklungsapparat direkt durch die Absorptionsröhren für H_2S und PH_3 streichen lassen, wie es in Fig. 132 gezeigt ist. Bei Anwendung des Bambergerschen Apparates, Fig. 134, kann man dies mit der Bestimmung der Acetylenausbeute durch Gewichtsverlust verbinden.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs schlug Willgerodt[4]) eine Oxydation mit Bromwasser vor, was aber wegen der starken Wirkung des Broms auf das Acetylen selbst zu verwerfen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 53.
[2]) Compt. rend. **127**, 457; Chem. Centralbl. 1898, **2**, 988.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 811.
[4]) Berl. Ber. 1895, 2107.

ist. Lunge und Cedercreutz (a. a. O.) haben gezeigt, dass eine Lösung von Chlorkalk oder von Natriumhypochlorit den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig oxydiren, während die unterchlorigsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Acetylen sind. Für analytische Zwecke eignet sich der Chlorkalk selbst allerdings nicht, wohl aber sehr gut eine Lösung von Natriumhypochlorit, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumkarbonat entsteht. Die filtrirte Lösung absorbirt den Phosphorwasserstoff mit aller Leichtigkeit, und man kann die entstandene Phosphorsäure dann ohne Weiteres durch Ausfällung mittels der gewöhnlichen Magnesiamischung bestimmen. Eine vorherige Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorits ist nach ihren vergleichenden Versuchen vollkommen unnöthig.

Zur praktischen Ausführung der Analyse benutzt man den Apparat Fig. 132 (S. 702); *a* ist ein gut ausgetrockneter Halbliterkolben, in den man 50 bis 70 g in erbsengrosse Stücke zerkleinertes Calciumkarbid einträgt. Fein zertheiltes Karbid (Staub) dürfte man schon darum nicht anwenden, weil solches nicht ohne Gasverlust zu erhalten ist, ausserdem darum nicht, weil solches eine zu stürmische Gasentwickelung verursacht. Die Wägung kann in dem vorher tarirten Kolben direkt geschehen, falls man eine dazu passende Waage besitzt, welche einen Ausschlag mit 50 oder mindestens 100 mg geben sollte. Im Halse des Kolbens ist ein Tropftrichter *b* angebracht, dessen untere Mündung zu einer Spitze verengt ist. Der Kolben kommunicirt mit einem der bekannten Zehnkugelapparate *c*. Zur grösseren Sicherheit kann man diesen allenfalls noch mit einem zweiten Zehnkugelrohre verbinden, doch kann man dies bei Einhaltung obiger Vorschriften unterlassen. Der Apparat *c* wird mit 75 ccm einer 2—3 %-igen Hypochloritlösung beschickt, was für alle praktisch vorkommenden Fälle ausreicht. Der Tropftrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt und der Ausfluss des letzteren so geregelt, dass pro Minute 6—7 Tropfen austreten. Man kann dann den Apparat sich selbst überlassen, indem man nur immer wieder Wasser in *b* nachfüllt und von Zeit zu Zeit den Kolben *a* gelinde umschüttelt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Gasentwickelung beendigt. Nun lässt man so viel Wasser in den Kolben laufen, dass er bis zum Halse damit gefüllt ist, saugt noch etwas Luft durch den Apparat, um das in der grossen Kugel von *c* stehende Gas durch die kleinen Kugeln hindurchzusaugen, entleert dann das Zehnkugelrohr *c* in ein Becherglas, spült nach und bestimmt die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur.

Statt der von Lunge hier wie schon früher sehr häufig angewendeten Zehnkugelröhren, die nach seinen Erfahrungen zu den wirksamsten Apparaten gehören und überall leicht zu beschaffen sind, kommt Hane-

kop[1]), der im Uebrigen genau wie oben verfährt, auf die bekannten Pettenkofer'schen Röhren zurück, die keineswegs so sicher und gut wie die Zehnkugelröhren funktioniren.

Bei ihren Analysen verschiedener Karbidsorten fanden Lunge und Cedercreutz zwischen 0,0380 und 0,0750 g Ca_3P_2 pro kg Karbid, entsprechend 93,1 bis 184 ccm H_3P, oder bei einer Annahme von 300 l Gas 0,031 bis 0,061 Volumproc. H_3P im Gase.

Nach Hempel und Kahl[2]) soll man in folgender Weise Phosphorwasserstoff im Acetylen leicht und schnell bestimmen können. Man misst das Gas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette ab, treibt es in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette welche 3 ccm einer sauren Kupfersulfatlösung enthält (bereitet aus 15,6 g krystallisirtem Kupfervitriol, 100 ccm Wasser und 5 ccm einer im Verhältniss 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure, und vorher durch eine genügende Menge von Acetylen mit diesem Gase abgesättigt), schüttelt 3 Minuten und misst den verbleibenden Gasrest. Der vierte Theil des so gefundenen Volumens entspricht dem Acetylen. (Diese Methode, wie jede Restmethode hat Uebelstände; erstens dass durch Zersetzbarkeit des Phosphorwasserstoffs mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff Fehler entstehen können, die von dem Autoren selbst erwähnt werden; zweitens, und ganz entscheidend für die praktische Anwendung, dass die im Acetylen vorkommenden geringen Mengen von Phosphorwasserstoff bei Anwendung der doch nur 100 ccm enthaltenden Quecksilbergasbüretten gar nicht mit irgend welcher Sicherheit gemessen werden können, da sie nur wenige Hundertstel eines ccm ausmachen.)

Dass im technischen Acetylen der Schwefel nicht nur als Schwefelwasserstoff vorkommt (was auch durch die stark alkalische Reaktion des Rückstandes keineswegs ganz verhindert wird), sondern auch in anderen Formen, haben Lunge und Cedercreutz a. a. O. bewiesen; es wird übrigens u. A. auch von Moissan a. a. O. erwähnt.

Diese Schwefelverbindungen werden durch die Hypochloritlösung zu Schwefelsäure oxydirt und können, falls man eine von Sulfaten freie Hypochloritlösung und schwefelsäurefreie Magnesiamixtur angewendet hat, nach Ansäuern des Filtrates von der Phosphorbestimmung durch Chlorbaryum bestimmt werden, oder, was einfacher ist, man theilt die Hypochloritlösung in zwei Theile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 594.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 53.

Nach Moissan (a. a. O.) wird H_2S im Acetylen nicht vorgefunden, wenn das Calciumkarbid durch überschüssiges Wasser zersetzt wird (was bekanntlich nur bei einer Klasse von Entwicklungsapparaten geschieht).

Ammoniak wird kaum je in bestimmbarer Menge vorkommen und müsste dann durch Durchsaugen durch Säure und Wiederaustreiben oder durch „Nesslerisiren“ (Bd. I, S. 722), nicht etwa durch Veränderung des Titers der Säure bestimmt werden, was zu Irrthümern Veranlassung geben könnte, wo es sich um so winzige Mengen handelt.