

Quantitative Bestimmung des Acetylen.

000676

Zur quantitativen Bestimmung kann man sich der bekannten Methoden bedienen, indem man das Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchloridlösung einleitet, wobei ein rotbrauner Niederschlag entsteht, den man abfiltriert, mit Ammoniakwasser auswäscht, in Kupferoxyd überführt und daraus die Acetylenmenge berechnet². Das Überführen in Kupferoxyd geschieht durch Lösen des Acetylenkupfers in Salpetersäure, Eindampfen dieser Lösung und glühen. Dem Acetylenkupfer legt Hempel die Formel $(C_2Cu_2H)_2O$ zugrunde. Das oben erwähnte Verhalten der Kupferlösung wurde von A. Schulze dazu benutzt, eine kolorimetrische Methode der quantitativen Bestimmung des Acetylen darauf aufzubauen³. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

In ein Reagenzrohr wurden 5 cm^3 der Kupferlösung gegeben und durch diese Menge Flüssigkeit mittels einer Hämpeischen Gasbürette eine bestimmte Menge des Gasluftgemisches solange mittels eines Capillarrohres durchgesaugt, bis eine bestimmte Rotfärbung erzielt wurde.

Um nun durch diese Färbung auf den Acetylengehalt des Gasluftgemisches schließen zu können, wurde diese mit einer gleichen Färbung (hervorgeufen in der gleichen Menge Lösung) verglichen, die durch eine Anzahl Kubikzentimeter eines Gasluftgemisches vom bekanntem Acetylengehalt erhalten wurde. Riefen z.B. 50 cm^3 des Gasluftgemisches in 5 cm^3 der Kupferlösung die gleiche Färbung hervor, wie 20 cm^3 eines Acetylenluftgemisches mit 1 % Acetylen, so war in 50 cm^3 des Gasluftgemisches die gleiche Menge Acetylen wie in 20 cm^3 des bekannten Acetylenluftgemisches, nämlich $0,2\text{ cm}^3$ oder 0,4 %.

In einem anderen Falle ergab 1 cm^3 des Gemisches des gleiche Färbung wie $4,8\text{ cm}^3$ des 1 %igen Acetylenluftgemisches. Das Gasluftgemisch enthielt demnach 4,8 % Acetylen usf.

Es konnte auf diese Weise noch deutlich $0,001\text{ cm}^3$ Acetylen nachgewiesen werden.

Der einzige Nachteil, der sich bei dieser Methode unangenehm bemerkbar machte, lag darin, daß das anfangs kolloidal vorhandene Acetylenkupfer, durch welches klare, rote Lösungen in verschiedener Stärke je nach dem Acetylengehalt erhalten wurden, selbst bei sehr verdünnten Gasgemischen, also bei ganz heller Rosafärbung nach wenigen Minuten auszuflocken begann. Es mußte also im Laufe der Untersuchungen die Vergleichslösung immer frisch hergestellt werden, was zum mindesten unbequem war.

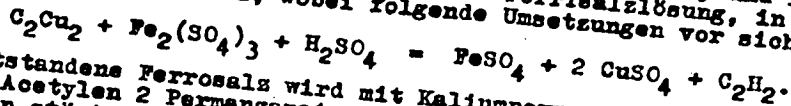
Es gelang nun, die Färbung in den verschiedensten Abstufungen dauerhafter zu machen, wenn der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung des Kupfersalzes einige Kubikzentimeter einer 2 - 3 proz. Gelatinelösung zugesetzt wurden¹. Auf diese Weise konnten die Lösungen vollkommen klar und in der Färbung unverändert drei Tage lang erhalten werden, während nach dieser Zeit die Färbungen zurückgingen.

Die Vorschrift zur Herstellung der Kupferlösung, z.B. der Kupferchloridlösung, wurde dahin abgeändert, daß vor dem Auffüllen der Lösung 6 cm³ einer 2 bis 3 proz. Gelatinelösung zugesetzt wurden. Diese Menge erwies sich bei den vielen angestellten Versuchen als die zweckmäßigste, da mit ihr die dauerhaftesten Färbungen erhalten wurden. Die bei Gelatinezusatz erhaltenen Färbungen ~~gleichen~~ wichen übrigens etwas von denen ohne diesen Zusatz ab, was aber für die Anwendung ohne Bedeutung war, da alle Vergleichsversuche mit den gleichen Lösungen vorgenommen wurden.

Die Kupferlösungen, die nach wenigen Minuten farblos werden, sind wohl mehrere Tage für den qualitativen Nachweis des Acetylen brauchbar; für die quantitative Bestimmung empfiehlt es sich jedoch, die Lösung jeden Tag neu und nur in der ungefähr benötigten Menge herzustellen, da im Laufe der Zeit die Empfindlichkeit nachläßt.

1-) Wie nachträglich festgestellt wurde, hat bereits Küssert im Jahre 1903 Untersuchungen über kolloidales Acetylenkupfer angestellt. Dabei fand er, daß das Wasserglas, das für die Darstellung von kolloidalen Silber u. Gold brauchbare Dienste als Schutzmittel leistete, beim Acetylenkupfer versagte. Dagegen lieferten Gelatinelösungen, selbst wenn sie nur 0,2 %ig waren, filtrierbare Solle von langer Beständigkeit u. prächtiger Farbe. Vergl. Zeitschr. anorgan. Chemie 34 (1903) S.453; Chem. Ztg. 27 (1903) S.107. Die oben angeführten Untersuchungen sind unabhängig von den Arbeiten Küsserts vorgenommen worden.

Zur qualitativen Bestimmung des Acetylen benutzen Willstädter und Maschmann die Fällung des Cuprosalzes nach Ilosvay und lösen das gefällte Acetylenkupfer in einer sauren Ferrisalzlösung, in der es leicht löslich ist, auf, wobei folgende Umsetzungen vor sich gehen:



Das entstandene Ferrosalz wird mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 Vol. Acetylen 2 Permanganataquivalente erfordert. Das entbundene Acetylen stört dabei nicht.

Lebeau und Damiens verwenden zur Acetylenabsorption eine alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung, durch welche das Acetylen unter Bildung einer als weißer Niederschlag sich leicht absendenden Quecksilberverbindung entfernt wird, während in einer alkalifreien Kalium-Quecksilberjodidlösung das Acetylen nur einfach gelöst wird. Das Reagens wird hergestellt aus 25 g Quecksilberjodid, 30 g Kaliumjodid und 100 ccm Wasser. Die Lösung wird im Absorptionsgefäß mit wenig Alkali alkalisch gemacht. 1 ccm der alkalischen Lösung soll etwa das 20fache Volumen Acetylen lösen.

Zur gasanalytischen Bestimmung kann man sich zur Absorption des Acetylen auch der rauchenden Schwefelsäure bedienen (Hempel: Gasanalytischen Methoden, S.265), wenn keine anderen sKW im Gas vorhanden sind.

Eine hinreichend genaue Bestimmung des C_2H_2 neben der der sKW wird durch Anwendung der folgenden Methode möglich:

Absorption des Acetylen durch eine alkalische Quecksilber (II) - cyanidlösung.

In der üblichen Weise wird in einer Pipette nach der Absorption der CO_2 mittels der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung das C_2H_2 bestimmt.

Lösung: In 80 ccm 2n NaOH werden 20 g $Hg(OH)_2$ gelöst. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar und muß häufig erneuert werden.

Qualitativer Nachweis geringer Mengen von Acetylen.

Acetylen selbst wird nachgewiesen durch ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen, die durch Hydroxylamin entfärbt werden. Leitet man durch eine solche ein Gasgemisch, in dem Acetylen enthalten ist, so erhält man selbst bei Spuren Gas eine prächtig rote Färbung. Die Lösungen erhält man nach folgenden Vorschriften:

1. 0,75 g Cuprichlorid ($CuCl_2 \cdot 3H_2O$), 1,5 g Ammoniumchlorid, 3 ccm Ammoniak (20 Proz.), 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat.
2. 1 g Cuprinitrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$), 4 ccm Ammoniak (20 Proz.), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.
3. 1 g krystallisiertes Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Alle drei Lösungen werden auf 50 ccm aufgefüllt.

000679

Quantitative Bestimmung des Acetylens.

Zur quantitativen Bestimmung kann man sich der bekannten Methoden bedienen, indem man das Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung einleitet, wobei ein rotbrauner Niederschlag entsteht den man abfiltriert, mit Ammoniakwasser auswäscht, in Kupferoxyd überführt und daraus die Acetylenmenge berechnet². Das Überführen in Kupferoxyd geschieht durch Lösen des Acetylenkupfers in Salpetersäure, Eindampfen dieser Lösung und glühen. Dem Acetylenkupfer legt Hempel die Formel $(C_2Cu_2H)_2O$ zugrunde. Das oben erwähnte Verhalten der Kupferlösung wurde von A. Schulze dazu benutzt, eine kolorimetrische Methode der quantitativen Bestimmung des Acetylens darauf aufzubauen³. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

In ein Reagenzrohr wurden 5 cm^3 der Kupferlösung gegeben und durch diese Menge Flüssigkeit mittels einer Hempelschen Gasbürette eine bestimmte Menge des Gasluftgemisches solange mittels eines Capillarrohres durchgesaugt, bis eine bestimmte Rotfärbung erzielt wurde.

Um nun durch diese Färbung auf den Acetylengehalt des Gasluftgemisches schließen zu können, wurde diese mit einer gleichen Färbung (hervorgerufen in der gleichen Menge Lösung) verglichen, die durch eine Anzahl Kubikzentimeter eines Gasluftgemisches von bekanntem Acetylengehalt erhalten wurde. Riefen z.B. 50 cm^3 des Gasluftgemisches in 5 cm^3 der Kupferlösung die gleiche Färbung hervor, wie 20 cm^3 eines Acetylenluftgemisches mit 1% Acetylen, so war in 50 cm^3 des Gasluftgemisches die gleiche Menge Acetylen wie in 20 cm^3 des bekannten Acetylenluftgemisches, nämlich $0,2\text{ cm}^3$ oder 0,4%.

In einem anderen Falle ergab 1 cm^3 des Gemisches des gleiche Färbung wie $4,8\text{ cm}^3$ des 1%igen Acetylenluftgemisches. Das Gasluftgemisch enthielt demnach 4,8% Acetylen usf.

Es konnte auf diese Weise noch deutlich $0,001\text{ cm}^3$ Acetylen nachgewiesen werden.

Der einzige Nachteil, der sich bei dieser Methode unangenehm bemerkbar machte, lag darin, daß das anfangs kolloidal vorhandene Acetylenkupfer, durch welches klare, rote Lösungen in verschiedener Stärke je nach dem Acetylgehalt erhalten wurden, selbst bei sehr verdünnten Gasgemischen, also bei ganz heller Rosafärbung nach wenigen Minuten auszuflocken begann. Es mußte also im Laufe der Untersuchungen die Vergleichslösung immer frisch hergestellt werden, was zum mindesten unbequem war.

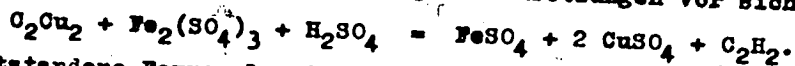
Es gelang nun, die Färbung in den verschiedensten Abstufungen dauerhafter zu machen, wenn der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung des Kupfersalzes einige Kubikzentimeter einer 2 - 3 proz. Gelatinelösung zugesetzt wurden¹. Auf diese Weise konnten die Lösungen vollkommen klar und in der Färbung unverändert drei Tage lang erhalten werden, während nach dieser Zeit die Färbungen zurückgingen.

Die Vorschrift zur Herstellung der Kupferlösung, z.B. der Kupferchloridlösung, wurde dahin abgeändert, daß vor dem Auffüllen der Lösung 6 cm³ einer 2 bis 3 proz. Gelatinelösung zugesetzt wurden. Diese Menge erwies sich bei den vielen angestellten Versuchen als die zweckmäßigste, da mit ihr die dauerhaftesten Färbungen erhalten wurden. Die bei Gelatinezusatz erhaltenen Färbungen ~~stehen~~ wichen übrigens etwas von denen ohne diesen Zusatz ab, was aber für die Anwendung ohne Bedeutung war, da alle Vergleichsversuche mit den gleichen Lösungen vorgenommen wurden.

Die Kupferlösungen, die nach wenigen Minuten farblos werden, sind wohl mehrere Tage für den qualitativen Nachweis des Acetylen brauchbar; für die quantitative Bestimmung empfiehlt es sich jedoch, die Lösung jeden Tag neu und nur in der ungefähr benötigten Menge herzustellen, da im Laufe der Zeit die Empfindlichkeit nachläßt.

1) Wie nachträglich festgestellt wurde, hat bereits Küssert im Jahre 1903 Untersuchungen über kolloidales Acetylenkupfer angestellt. Dabei fand er, daß das Wasserglas, das für die Darstellung von kolloidalen Silber u. Gold brauchbare Dienste als Schutzmittel leistete, beim Acetylenkupfer versagte. Dagegen lieferten Gelatinelösungen, selbst wenn sie nur 0,2 %ig waren, filterfähige Lösungen von langer Beständigkeit u. prächtiger Farbe. Vergl. Zeitschr. anorgan. Chemie 34 (1903) S.453; Chem. Ztg. 27 (1903) S.107. Die oben angeführten Untersuchungen sind unabhängig von den Arbeiten Küsserts vorgenommen worden.

Gasanalytischen Bestimmung des Acetylen benutzen Willstätter und Maschmann die Fällung des Cuprosalzes nach Ilcosvay und lösen das gefällte Acetylenkupfer in einer sauren Ferrisalzlösung, in der es leicht löslich ist, auf, wobei folgende Umsetzungen vor sich gehen:



Das entstandene Ferrosalz wird mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 Vol. Acetylen 2 Permanganataquivalente erfordert. Das entbundene Acetylen stört dabei nicht.

Lebeau und Damien verwenden zur Acetylenabsorption eine alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung, durch welche das Acetylen unter Bildung einer als weißer Niederschlag sich leicht absendenden Quecksilberverbindung entfernt wird, während in einer alkalifreien Kalium-Quecksilberjodidlösung das Acetylen nur einfach gelöst wird. Das Reagens wird hergestellt aus 25 g Quecksilberjodid, 30 g Kaliumjodid und 100 ccm Wasser. Die Lösung wird im Absorptionsgefäß mit wenig Alkali alkalisch gemacht. 1 ccm der alkalischen Lösung soll etwa das 20fache Volumen Acetylen lösen.

Zur gasanalytischen Bestimmung kann man sich zur Absorption des Acetylen auch der rauchenden Schwefelsäure bedienen (Hempel: Gasanalytischen Methoden, S.265), wenn keine anderen sKW im Gas vorhanden sind.

Eine hinreichend genaue Bestimmung des C_2H_2 neben der der sKW wird durch Anwendung der folgenden Methode möglich:

Absorption des Acetylen durch eine alkalische Quecksilber (II) - cyanidlösung.

In der üblichen Weise wird in einer Pipette nach der Absorption der CO_2 mittels der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung das C_2H_2 bestimmt.

Lösung: In 80 ccm 2n NaOH werden 20 g $\text{Hg}(\text{OH})_2$ gelöst. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar und muß häufig erneuert werden.

Qualitativer Nachweis geringer Mengen von Acetylen.

Acetylen selbst wird nachgewiesen durch ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen, die durch Hydroxylamin entfärbt wurden. Leitet man durch eine solche ein Gasgemisch, in dem Acetylen enthalten ist, so erhält man selbst bei Spuren Gas eine prächtig rote Färbung. Die Lösungen erhält man nach folgenden Vorschriften:

1. 0,75 g Cuprichlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1,5 g Ammoniumchlorid, 3 ccm Ammoniak (20 Proz.), 2,5 g-Hydroxylaminchlorhydrat.
2. 1 g Cuprinitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 4 ccm Ammoniak (20 Proz.), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.
3. 1 g krystallisiertes Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Alle drei Lösungen werden auf 50 ccm aufgefüllt.