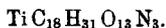


hol und Wasser. Die Analyse führte zu einer von den Brenzcatechintitanaten abweichenden Formel: $\text{HO.Ti}[\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{O.NH}_4]_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.



Ber. Ti 8.82, C 39.60, H 5.73, N 7.71.

Gef. » 8.81, 8.87, » 40.10, 39.78, » 5.68, 5.61, » 7.70, 7.61.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

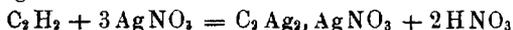
108. Richard Willstätter und Ernst Maschmann:

Maßanalytische Bestimmung von Acetylen.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborator. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Acetylen wird nach R. Chavastelon¹⁾ quantitativ bestimmt durch Titration der bei seiner Einwirkung auf Silbernitrat gemäß der Gleichung:



frei werdenden Salpetersäure. Diese Methode haben R. Kremann und H. Hönel²⁾ in einer eingehenden Untersuchung über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen auf zwei Arten ausgestaltet. Zunächst begegneten sie bei Acetylen in Aceton-Lösungen der Schwierigkeit, daß keine schöne Fällung von Acetylsilber entstand, und daß auch die Menge der entbundenen Salpetersäure »ganz unregelmäßig groß« war. Dennoch und obwohl F. Küsspert³⁾ Bedenken gegen die stöchiometrische Beziehung zwischen Acetylen und Salpetersäure geäußert, verlassen sich Kremann und Hönel auf die Gleichung von Chavastelon, ohne sie zu beweisen. Die Autoren glauben brauchbare Ergebnisse beim Eintropfen der Aceton-Lösungen in alkoholisches Silbernitrat zu finden. Entweder wird das überschüssige Silbernitrat mit Natriumchlorid ausgefällt und die Salpetersäure mit Phenol-phthalein als Indicator titriert, oder das überschüssige Silber dient als Fällungsindicator, indem der Überschuß von Alkalilauge durch schwache Braunfärbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Mit letzterem Verfahren, der Titration bis zum Auftreten der Silberoxyd-Farbe, vermochten wir nicht zu arbeiten; die Bestimmung der Salpetersäure ist nur nach Ausfällung des Silber-Überschusses gut ausführbar.

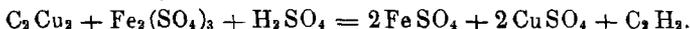
Aber die Methode führt zu falschen Werten. Es sind noch keine Bedingungen bekannt, unter denen Acetylen mit Silbernitrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung nach der Gleichung von Chavastelon

¹⁾ C. r. 125, 245 [1897]. ²⁾ M. 34, 1089 [1913]. ³⁾ C. 1904, II 1199.

reagiert und zwei Mole Salpetersäure entbindet. Die Mengen auftretender Salpetersäure finden wir bei sehr verschiedenen Bedingungen der Ausführung zwischen annähernd einem halben und ungefähr einem Äquivalent. Aus alkoholischem Silbernitrat wird ca. $\frac{1}{2}$, aus wäßrigem ungefähr 1HNO_3 frei; wenn man die von Kremann und Hönel angegebenen Bedingungen genau einhält, also die Aceton-Lösung des Acetylens langsam in alkoholisches Silbernitrat eintreten läßt und unter Schütteln einige Zeit stehen läßt, dann nähert sich die Salpetersäure-Zahl ebenfalls einem halben Mole.

Für die Bestimmung des Acetylens ist hingegen die Fällung des Cuprosalzes geeignet, die man zweckmäßig nach L. Ilosvay¹⁾ mit dem aus Kupferniträt, Ammoniak und Hydroxylamin-Chlorhydrat frisch dargestellten Reagens bewirkt. So wird nach W. Hempel²⁾ Acetylen gravimetrisch bestimmt durch Filtrieren und Auflösen des Niederschlages in Säure³⁾, Fällung des Kupfers durch Natronlauge und Wägung als Kupferoxyd.

Einfacher und rascher läßt sich das Acetylen-kupfer maßanalytisch bestimmen und zwar ganz ebenso wie das Kupferoxydul bei der Traubenzucker-Bestimmung nach G. Sonntag⁴⁾ und nach G. Bertrand⁵⁾. Das Acetylen-kupfer löst sich in einer sauren Ferrisalz-Lösung leicht auf:



Das gebildete Ferrosalz wird mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 Mol Acetylen 2 Permanganat-Äquivalente erfordert. Das entbundene Acetylen stört dabei nicht.

Ausführung. Das Gas oder die Acetylen-Lösung läßt man einige Minuten unter Schütteln auf das Reagens von Ilosvay einwirken. Dann saugt man das Kupfersalz z. B. auf einer mit gut ausgewaschenem, langfasrigem Asbest beschickten Nutsche ab und wäscht es sehr sorgfältig aus, so daß anhaftendes Hydroxylamin entfernt, aber Oxydation durch Luftsauerstoff vermieden wird. Um keine zähe Haut, die sich schwer auswaschen läßt und träge löslich ist, zu bilden, vermeidet man das Trockensaugen des Niederschlages. Wenn das Waschwasser von einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -Permanganat bleibend gerötet wird, löst man den Niederschlag von der Nutsche mit beispielsweise 25 ccm saurer Ferrisalzlösung, die aus 100 g Ferrisulfat mit 200 g konz. Schwefelsäure durch Auffüllen zu einem Liter bereitet ist. Das Filter

¹⁾ L. Ilosvay von Nagy Ilosva, B. 32, 2698 [1899].

²⁾ »Gasanalytische Methoden«, 4. Aufl. [1913], S. 208.

³⁾ Die Angabe, daß das Acetylen-kupfer sich schwer in Säure löst, finden wir nicht bestätigt; es löst sich leicht, außer wenn der Niederschlag als schleimige, zähe Haut das Filter bekleidet.

⁴⁾ Arb. aus d. Gesundheitsamt 19, 447 [1903].

⁵⁾ Bl. [3] 35, 1285 [1906].

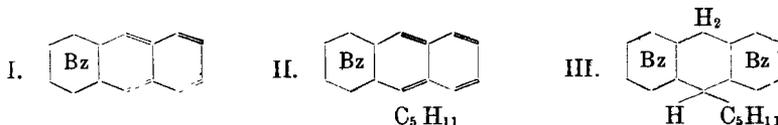
ist nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser für weitere Bestimmungen wieder bereit. Das schön grüne Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -Permanganat titriert. Die Methode wurde mit unverdünntem und verdünntem Acetylen erprobt.

Angewandtes Acetylen		verbrauchtes KMnO ₄ ccm ($\frac{1}{10}$)	gefundenes Acetylen mg	Fehler %
ccm (0°, 760 mm)	mg			
5.24	6.13	4.70	6.11	- 0.3
7.19	8.41	6.50	8.45	+ 0.5
13.69	16.02	12.27	15.93	- 0.5
17.75	20.78	15.90	20.67	- 0.5
21.37	25.00	19.15	24.90	- 0.4
25.15	29.47	22.55	29.32	- 0.5
32.50	38.18	29.45	38.28	+ 0.3
36.38	42.57	32.80	42.64	+ 0.2

109. K. v. Auwers: Über die Konstitution des Anthracens.

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Neben dem alten Graebe-Liebermannschen Symbol für das Anthracen hat in neuerer Zeit die zuerst von Armstrong¹⁾ vorgeschlagene »orthochoinoide« Formel (I.) in steigendem Maße Beachtung gefunden. So wurde sie von Hinsberg²⁾ aus Gründen, die der



Spannungstheorie entnommen waren, empfohlen und von K.H. Meyer³⁾ bei seinen Untersuchungen über das Anthranol und Anthrahydrochinon neben der Thieleschen Formel benutzt. Ferner zeigte Scholl⁴⁾, daß sich Bildungsweise und Eigenschaften gewisser Reduktionsprodukte des Flavanthrens nur verstehen lassen, wenn man für das Anthracen eine orthochoinoide Struktur annimmt, und wies zugleich darauf hin, daß auch die farbige Natur vieler einfacher Anthracen-Derivate für diese Auffassung spreche⁵⁾. Wohl den stärksten Beweis für die chinoide Natur des Anthracens hat aber Schlenk⁶⁾ erbracht, indem er feststellte, daß dieser Kohlenwasserstoff mit besonderer Leichtigkeit Natrium anlagert, eine Tatsache, die mit der alten Formel unvereinbar erscheint.

¹⁾ B. 24, R. 728 [1891]. ²⁾ A. 319, 282 ff. [1901]

³⁾ A. 339, 37 [1911]; 396, 133, 152 [1913]. ⁴⁾ B. 41, 2311 ff. [1908].

⁵⁾ Vergl. auch Kehrman, B. 27, 3349 [1894]. ⁶⁾ B. 47, 479 [1914].