

121. H. Arnold, E. Möllney und F. Zimmermann:
Quantitative Bestimmung des Acetylens im Leuchtgas und
Luftgemischen mit dem Ilosvaschen Reagens.

[Mitteilung aus dem Wissenschaftl. Lab. der Th. Goldschmidt A.-G.]

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Im Jahre 1899 berichtet L. Ilosvay von Nagy Ilosva¹⁾ über ein neues Reagens zum qualitativen Nachweis von Acetylen im Leuchtgas. Das nach ihm benannte Reagens, eine durch Hydroxylamin-Chlorhydrat reduzierte ammoniakalische Cuprisalzlösung, erzeugt mit Acetylen sofort einen roten Niederschlag von Acetylenkupfer.

Eine quantitative Bestimmung des Acetylens durch Überführung in die Kupferverbindung wurde bereits von Berthelot²⁾, Landolt³⁾ und R. Blochmann⁴⁾ ausgeführt. Die bisher an erster Stelle empfohlene Methode zur quantitativen Bestimmung des Acetylens ist diejenige mittels ammoniakalischer Silberlösung⁵⁾, die von Chavastelon⁶⁾, sowie von William H. Roß und Harlan L. Trumbull⁷⁾ vereinfacht wurde.

Diese Methoden geben jedoch keine zuverlässigen Werte. Bereits Fresenius und Dobriner⁸⁾ stellten fest, daß bei Anwendung von ammoniakalischer Kupferchlorür- bzw. Silbernitratlösung nicht unbedeutliche Mengen Acetylen unabsorbiert bleiben. Dagegen wollen sie in der alkoholischen Silbernitratlösung ein bedeutend besser wirkendes Reagens gefunden haben. Aber auch für dieses ist der Nachweis für die absolute Brauchbarkeit nicht erbracht.

Für Gasgemische, die neben Acetylen auch Äthylen, aber keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten, läßt sich die Bestimmung des Acetylens nach Brettscher⁹⁾ ausführen. Diese Methode gibt nach den angeführten Beleganalysen zufriedenstellende Resultate, aber nur für Gemische mit verhältnismäßig hohem Acetylen-Gehalt. Nicht brauchbar ist sie für Leuchtgas, einmal infolge des geringen Gehaltes an Acetylen, und zweitens infolge der Gegenwart von Benzol und seinen Homologen.

Die äußerst empfindlich und rasch verlaufende Reaktion zwischen Acetylen und dem Ilosvaschen Reagens, sowie die guten Eigenschaften des Niederschlages veranlaßten uns, darauf eine quantitative

¹⁾ B. 32, 2697 [1899]. ²⁾ J. pr. 1886, 498.

³⁾ Bergegeist 1864, Nr. 935; D. 174, 460. ⁴⁾ A. 173, 174 [1874].

⁵⁾ Winkler, Gasanalyse, S. 83. ⁶⁾ C. r. 125, 245.

⁷⁾ C. 1919, IV 894. ⁸⁾ Fr. 31, 213 [1892].

⁹⁾ Treadwell, Quantitat. Anal., Bd. II, 675.

Bestimmungsmethode von Acetylen im Leuchtgas und Luftgemischen aufzubauen.

Die bisherige Verwendung des Ilosvaschen Reagens nur zum qualitativen Nachweis des Acetylens im Leuchtgas ist in dem Umstande zu suchen, daß beim bloßen Durchleiten von Leuchtgas durch das Reagens das Acetylen nicht quantitativ ausfällt; wird dagegen ein abgeschlossenes Gasvolumen mit dem Reagens geschüttelt, so gelingt die Abscheidung des Acetylens quantitativ.

	I. Probe	II. Probe
Durchleiten von Gas durch eine mit dem Ilosvaschen Reagens gefüllte Waschflasche. Gefunden	0.052% C ₂ H ₂	0.06 % C ₂ H ₂
In einem Scheidetrichter abgeschlossenes Gasvolumen mit dem Reagens geschüttelt. Gefunden	0.066 » »	0.076 » »

Für ein günstiges Arbeiten ist demnach ein abgeschlossenes Gasvolumen Bedingung.

Aus Vorversuchen ergab sich zunächst folgende Arbeitsweise: Ein Scheidetrichter von ca. 3 l Inhalt wurde mit Leuchtgas gefüllt. Nachdem Innen- und Außendruck ausgeglichen war, wurden ca. 20 ccm des Ilosvaschen Reagens in den Trichter gegeben und das Ganze während einer Stunde mehrmals geschüttelt. Dabei schied sich ein roter, flockiger Niederschlag aus. Der Inhalt des Scheidetrichters wurde in ein Becherglas gespült, zwecks Vermeidung von Luftoxydation mit hydroxylamin-haltigem Wasser verdünnt und gut ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann mitsamt dem Filter in einem Tiegel mit wenig konz. Salpetersäure behandelt, letztere abgedampft, und aus dem ausgewogenen Kupferoxyd der Acetylengehalt berechnet.

Die Berechnung erfolgte auf Grund der von Treadwell¹⁾ und Blochmann²⁾ angeführten Konstitutionsformel (Cu₂C₂H₂)O, nach der 1 g CuO 140.8 ccm Acetylen bei 0° entspricht.

Ist V das Volumen des untersuchten Gases, t = Temperatur desselben, p = Barometerstand, g = Gewicht des erhaltenen Kupferoxyds, x = Gehalt an Acetylen in %, so ergibt sich x nach folgender Gleichung:

$$x = 100 \cdot \frac{g(1 + 0.00366 t)}{v \cdot p} \cdot 107.008.$$

Zwei auf diese Weise durchgeführte Bestimmungen ergaben einen Acetylengehalt von 0.048% und 0.045%.

Zur Entscheidung, ob die Reaktion zwischen Acetylen und dem Ilosvaschen Reagens tatsächlich quantitativ verläuft, mußten diese

¹⁾ Treadwell, Quantitat. Anal. Bd. II, 621.

²⁾ A. 173, 176.

Ergebnisse an Gasgemischen mit bestimmtem Acetylengehalt nachgeprüft werden. Zunächst stellten wir Acetylen-Luft-Gemische von ca. 4% bzw. 2% Acetylen her, indem wir einige ccm absolut reinen Acetylen-Gases in einer Hempel-Bürette mit Luft mischten. Die verwandte Hempel-Bürette war zwecks genauerer Ablesung am unteren Ende bis zu einem Durchmesser von 10 mm ausgezogen und, um den Einfluß von Temperaturschwankungen der Außenluft auszuschalten, mit einem Wassermantel umhüllt. Da Wasser auf das Gasgemisch absorbierend einwirkt, mußte als Sperrflüssigkeit Quecksilber verwendet werden. Nach Abmessung des Gasvolumens schlossen wir an die Bürette mittelst eines Capillarrohres ein Erlenmeyer-Kölbchen an, das ganz mit der Ilosvaschen Flüssigkeit gefüllt war, und das nach Art zweier kommunizierender Gaspipetten mit einem zweiten Kölbchen in Verbindung stand. Das Gasgemisch wurde in das Absorptionskölbchen übergedrückt, letzteres durch Quetschhahn geschlossen und eine Viertelstunde geschüttelt. Der entstandene rote Niederschlag wurde abfiltriert und in der oben angegebenen Weise weiter behandelt.

Bei größeren Verdünnungen, bis herab zu 0.04% C_2H_2 , verfahren wir so, daß wir das in der Hempel-Bürette abgemessene acetylenhaltige Gasvolumen in einen ca. 3 l fassenden Scheidetrichter überdrückten. Wir konnten dabei, wie sich bei den ersten Versuchen herausstellte, nicht mit Luft verdünnen, da die verhältnismäßig große Menge Luftsauerstoff das Ilosvasche Reagens schon nach kurzer Zeit veränderte. Wir verwandten daher als Verdünnungsmittel Kohlensäure. Nachdem der Scheidetrichter mit Kohlensäure gefüllt und etwas evakuiert war, wurde er mit der Hempel-Bürette durch ein Capillarrohr verbunden; dann wurde das Gasgemisch vorsichtig in den Scheidetrichter übergedrückt, Glashahn sowie ein Quetschhahn an der Capillarverbindung geschlossen, die Hempel-Bürette wieder mit Kohlensäure gefüllt und diese in der vorher beschriebenen Weise in den Scheidetrichter nachgedrückt. Durch dieses Nachwaschen mit Kohlensäure, das meistens zweimal vorgenommen wurde, war erreicht, daß auch die in dem Übergangsraum verbliebenen Reste des ersten Gasgemisches gänzlich in den Scheidetrichter gelangten. Nach Lösen der Verbindungen ließ man 20 ccm des Ilosvaschen Reagens bei wenig geöffnetem Hahn in den Scheidetrichter einsaugen. Nach ca. 5 Minuten langem Schütteln glich man durch vorsichtige Zugabe von Kohlensäure das Vakuum im Scheidetrichter aus und wiederholte mehrmals das Schütteln während der folgenden 10 Minuten. Der Inhalt des Scheidetrichters wurde nunmehr in ein Becherglas ge-

spült und mit hydroxylamin-haltigem Ammoniakwasser nachgewaschen. Die Weiterbehandlung des Niederschlages erfolgte wie oben.

Bei den ersten Versuchen dieser Art erhielten wir merkwürdigerweise etwas zu hohe Resultate. Bei näherer Prüfung ergab sich, daß der Acetylenkupfer-Niederschlag geringe Verunreinigungen, die aus den verwendeten Reagenzien stammten, enthielt. Für die Folge lösten wir demnach den Niederschlag auf dem Filter mit heißer Salpetersäure (1:1) und dampften nur das Filtrat im vorher gewogenen Tiegel ein. Die Ergebnisse einer nach dieser Arbeitsweise ausgeführten Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Angewandt			Einwirkungsdauer Min.	Gefundenes Acetylen	
	Gesamt-Gasvolumen ccm	Acetylen			ccm	Vol.-%
		ccm	Vol.-%			
Verdünt mit Luft	97.37	4.37	4.49	15	4.39	4.51
	93.31	1.91	2.04	15	1.92	2.06
Verdünt mit Kohlensäure	2358	5.00	0.212	15	5.04	0.214
	2358	4.10	0.170	15	4.10	0.170
	2358	2.90	0.123	15	2.93	0.124
	2358	1.77	0.075	15	1.75	0.074
	2358	1.08	0.046	15	1.11	0.047
	2358	0.91	0.039	15	0.92	0.039

Die Methode ist also recht genau und sowohl der Silbermethode als auch der von Blochmann angeführten überlegen, die beide trotz vorsichtigsten Arbeitens zu niedrige Werte ergaben:

I. Bestimmung mittels ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung:

Gesamtvolumen ccm	Angewandt		Gefundenes Acetylen	
	Acetylen		ccm	Vol.-%
	ccm	Vol.-%		
2358	4.98	0.21	2.44	0.10

II. Bestimmung nach Blochmann:

	Angewandt		Gefunden	
	Leuchtgas	Acetylen	Leuchtgas	Acetylen
Mittels ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung (Durchleiten)	5000 ccm	0.013 %	0.024 %	0.028 %
Mittels Illosvaschem Reagens	3650 "	"	"	"

Bei 20 Minuten langem Einwirken von ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung auf ein in einem Scheidetrichter abgeschlossenes Volumen Leuchtgas wurde überhaupt kein Acetylenkupfer abgetrennt.

Als dann wurde die Frage näher studiert, inwieweit die Gegenwart von Schwefelwasserstoff den quantitativen Verlauf der Me-

thode stört. Es wurden auf die vorige Weise Gasgemische untersucht, die außer Kohlensäure geringe Mengen Acetylen und Schwefelwasserstoff enthielten:

Gesamt- volumen	Angewandt				Gefundenes Acetylen	
	Acetylen		Schwefelwasserstoff			
	ccm	Vol.- ^o / _o	ccm	Vol.- ^o / _o	ccm	Vol.- ^o / _o
2358	1.59	0.067	0.50	0.021	2.06	0.087
2358	3.90	0.165	0.68	0.029	4.30	0.182

Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff ist also schädlich. Um in einem schwefelwasserstoff-haltigen Gase Acetylen bestimmen zu können, müssen wir den Schwefelwasserstoff vorher entfernen. Das geschieht am besten mit scharf getrocknetem Kupfersulfat-Bimstein¹⁾. Eine Reihe von Analysen des Essener Leuchtgases, die zu Vergleichszwecken mit und ohne vorherige Entfernung des vielleicht vorhandenen Schwefelwasserstoffs ausgeführt wurden, erbrachten folgende Ergebnisse:

1.	{	ohne vorherige Entfernung des H ₂ S	0.029 % Acetylen
	{	nach » » » »	0.032 » »
2.	{	ohne » » » »	0.039 » »
	{	nach » » » »	0.038 » »
3.	{	ohne » » » »	0.024 » »
	{	nach » » » »	0.023 » »

Die Analysen zeigen zunächst, daß die entnommenen Proben frei von Schwefelwasserstoff waren, und ferner, daß bei Behandlung mit Kupfersulfat-Bimstein irgend eine Einwirkung auf den Acetylgehalt nicht erfolgt.

Bei den obigen Versuchen war festgestellt, daß bei größerer Verdünnung mit Luft infolge der eingangs erwähnten Oxydation durch den Luftsauerstoff niedrigere Werte gefunden werden, daß hingegen bei Gegenwart von Kohlensäure die Analyse quantitativ durchführbar ist. Dies wurde durch eine weitere Reihe von Bestimmungen bestätigt. Selbst bei Verkürzung der Einwirkungsdauer auf 4 Minuten bleiben die Ergebnisse unsicher. Dagegen genügt bereits ein Zusatz von 5% Kohlensäure, um die schädliche Wirkung des Luftsauerstoffs zu beheben:

¹⁾ Fresenius, Quantitat. Anal., 6. Aufl., VI, S. 505; Lunge-Berl, III S. 290.

Ein- wirkungs- dauer Min.	Gesamt- volumen ccm	Angewandt		Gefundenes Acetylen		
		Kohlen- säure %	Acetylen ccm Vol.-%	ccm	Vol.-%	
15	3650	ohne CO ₂	3.52	0.096	2.4	0.06
10	3650	» »	3.53	0.096	3.15	0.086
5	3650	» »	3.21	0.087	2.9	0.079
4	3650	» »	2.56	0.070	1.79	0.049
15	2358	25	3.25	0.138	3.33	0.144
15	3650	10	4.07	0.111	4.13	0.112
15	3650	5	1.73	0.047	1.68	0.046
15	3650	5	3.06	0.083	3.08	0.084

Da diese Feststellungen jedoch nur an Luftgemischen mit 0.04—0.15% Acetylen gemacht worden sind, empfehlen wir, um sicher zu gehen, bei Untersuchungen von acetylen-haltigen Luftgemischen mit einem Zusatz von 10—20% Kohlensäure zu arbeiten.

10. April 1920.

122. Carl Neuberg und Elsa Reinfurth: Über die Vergärbarkeit der Brenztraubensäure unter den Bedingungen des Abfangverfahrens.

(Vergärung der Pyruvinat-Sulfite durch Hefe.)

[Aus der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für experimentelle Therapie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. April 1920.)

Die Acetaldehyd-Brenztraubensäure-Theorie der Gärung¹⁾ darf als der am meisten befriedigende Ausdruck der zymochemischen Tatsachen gelten, besonders seitdem mit Hilfe des Abfangverfahrens (der Festlegung von Durchgangsstufen mittels schwelligsaurer Salze) der Acetaldehyd in bedeutender Menge, bis 75% der Theorie, als Zwischenprodukt nachgewiesen worden ist²⁾. Von französischen Autoren ist angegeben worden³⁾, daß man durch einfachen Zusatz von kohlensaurem Calcium auch die Brenztraubensäure festhalten könne; aber leider war es nicht möglich,

¹⁾ C. Neuberg, Monogr., Jena 1913.

²⁾ C. Neuberg und E. Färber, Bio. Z. 78, 238 [1916]; C. Neuberg und E. Reinfurth, Bio. Z. 89, 365 [1918].

³⁾ A. Fernbach und M. Schön, C. r. 157, 1478 [1913]; 158, 1718 [1914].