

41. — 1869. Nr. 3 342. Hayford und Paul: Paraffin, Palmöl, Wasserglas und Ammoniumcarbonat.  
 42. — 1872. Nr. 3 067. Möller: wie 29.  
 43. — 1876. Nr. 4 363. Alexander: Bleisulfat, Calciumchlorid, Sublimat, Natriumcarbonat und Ammoniumphosphat.  
 44. — 1888. Nr. 12 964. Murchison: Arsenik, Kupfervitriol, Ätznatron, Salpeter, Schwefel und Salammonia.  
 45. — 1889. Nr. 12 203. Sublimat, Seife, Methylalkohol, Terpentin und Ammoniumchlorid.  
 46. — 1891. Nr. 10 595. Müller und Stader: Anstrich mit Carbonicum und Eintauchen in ammoniakalische Kupferlösung.  
 47. — 1896. Nr. 4 709. Simpson: Ammoniakalische Schellacklösung, Alaun, Ätznatron, Ton, Bleiweiß, Kaliumchlorat.  
 48. — 1905. Nr. 20 143. Whitehead und Marino: wie 33.  
 49. — 1906. Nr. 23 381. Wildenhayn: Mischung von Teeröl mit Teersäuren wird durch Zusatz von harzester-schwefelsaurem Alkali oder Ammoniaksalze oder Ammoniak emulsioniert.  
 50. — 1909. Nr. 8 176. Gerlache: wie 9.  
 51. — 1909. Nr. 12 587. Hasselmann: wie 17.  
 52. — 1911. Nr. 8 468. Koenmann: wie 92.  
 53. — 1911. Nr. 26 268. Hasselmann: wie 17.

## VIII. Italien.

54. — 1903. Nr. 66 371. Rüters: wie 23.  
 55. — 1906. Nr. 84 982. Marino: wie 33.  
 56. — 1907. Nr. 92 004. Marino, wie 33.  
 57. — 1908. Nr. 99 632. Marino: wie 33.  
 58. — 1909. Nr. 100 994. Rüters: wie 23.  
 59. — 1910. Nr. 103 624. Gerlache: Wie 9.  
 60. — 1910. Nr. 104 311. Hasselmann: wie 17.  
 61. — 1910. Nr. 108 193. Rüters: wie 23.  
 62. — 1911. Nr. 114 220. Rüters: wie 23.  
 63. — 1912. Nr. 120 894. Monseur: wie 12.

## IX. Norwegen.

64. — 1899. Nr. 7 416. Simpson: wie 83.  
 65. — 1911. Nr. 19 538. Hasselmann: wie 17.

## X. Österreich.

66. — 1877. Nr. 27/846. Rogé, Poret, Baffoy und Dupré: ammoniakalische Bleisalzlösungen.  
 67. — 1889. Nr. 39/499. Lambrecht: Borax, Spiritus, Schellack und Salmiakgeist.  
 68. — 1898. Nr. 48/966. Rüters: wie 23.  
 69. — 1902. Nr. 8 799. Rüters: wie 23.  
 70. — 1902. Nr. 12 434. Rüters: Teeröl, Harz und Ammoniumcarbonat mit Natronlauge.  
 71. — 1904. Nr. 19 774. Brinkmann: Entharzen durch Durchpressen von Salmiaklauge.  
 72. — 1910. Nr. 43 668. Gerlache: wie 9.

## XI. Portugal.

73. — 1912. Nr. 7 993. Monseur: wie 12.  
 74. — 1912. Nr. 8 193. Monseur: wie 13.

## XII. Quensland.

75. — 1888. Nr. 479. Murchison: wie 44.  
 76. — 1889. Nr. 664. Murchison: wie 44.

## XIII. Rußland.

77. — 1901. Nr. 5 845. Rüters: wie 23.  
 78. — 1911. Nr. 20 851. Gerlache: wie 9.

## XIV. Schweden.

79. — 1908. Nr. 24 131. Marino: wie 33.  
 80. — 1910. Nr. 28 317. Hasselmann: wie 17.

## XV. Schweiz.

81. — 1909. Nr. 46 329. Hasselmann: wie 17.  
 82. — 1911. Nr. 48 253. Hasselmann: wie 17.

## XVI. Ungarn.

83. — 1898. Nr. 13 015. Simpson: Zinkoxydammoniak oder Zink-Kupferoxydammoniak.  
 84. — 1903. Nr. 27 137. Rüters: wie 23.  
 85. — 1910. Nr. 47 765. Hasselmann: wie 17.

## XVII. Vereinigte Staaten.

86. — 1869. Nr. 95 585. Hayford: wie 41.  
 87. — 1883. Nr. 273 861. Loomis: wie 16.  
 88. — 1887. Nr. 359 384. Brisley und Finch: Erdöl, Kalk, Teeröl und Ammoniakwasser.

89. — 1905. Nr. 801 859. Everett: Acetate durch Kohlendioxyd und Ammoniak ausfällen.  
 90. — 1910. Nr. 959 505. Gerlache: wie 9.  
 91. — 1911. Nr. 971 194. Hasselmann: wie 17.  
 92. — 1910. Nr. 987 888. Koenmann: Entharzen durch Waschen mit Ammoniakwasser.  
 93. — 1910. Nr. 1 007 877. Koenmann: Erst Ammoniumpolysulfid durch Holz pressen, dann Sauerstoff.  
 Ebenso Italien. 1910. Nr. 118 201.

## XVIII. Westaustralien.

94. — 1888. Nr. 162. Murchison: wie 44.

[A. 123.]

## Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Acetylens.

Von Dr.-Ing. ARMIN SCHULZE, Charlottenburg.

(Ringeg. 8./6. 1916.)

In der Zeitschrift für angew. Chem. (29, II, 249 [1916]) fand sich kürzlich ein Referat über Untersuchungen zur colorimetrischen Bestimmung von Acetylen, welche E. R. Weaver im J. Am. Chem. Soc. 38, 352—361, 1916, veröffentlicht hat. Weaver verfährt dabei folgendermaßen: Das zu prüfende Gas wird in eine ammoniakalische Kupferoxydulösung geleitet, welche Gelatine und Alkohol enthält. Die erhaltene rote kolloidale Lösung wird verglichen mit einer als Grundmuster dienenden Lösung eines roten Farbstoffes oder mit einem Rubinglase. Das Verfahren ist sehr empfindlich; es werden noch 0,03 mg Acetylen gefunden, und bei Mengen bis 2 mg ist die Genauigkeit besser als 0,05 mg. Schwefelwasserstoff und größere Mengen Sauerstoff und Kohlendioxyd stören die Reaktion; man entfernt diese Gase durch Durchleiten durch eine heiße alkalische Pyrogallollösung, wobei Acetylen nicht verloren geht.

Es dürfte vielleicht nicht uninteressant sein, im Anschluß hieran Versuche bekannt zu geben, welche ich bereits im Jahre 1911 in ähnlicher Weise über den gleichen Gegenstand in der Untersuchungs- und Prüfstelle des Deutschen Acetylenvereins angestellt habe, und die im Jahre 1914 im Anschluß an andere Untersuchungen über bestimmte Acetylenapparate veröffentlicht werden sollten.

Infolge des Kriegsausbruches mußten damals die Veröffentlichungen unterbleiben.

Gelegentlich eines Gutachtens, das die Untersuchungs- und Prüfstelle des Deutschen Acetylenvereins an das preußische Handelsministerium über einen Acetylenapparat nach dem Spülsystem im April 1911 zu erstatten hatte, kam es darauf an, zu bestimmen, wieviel Acetylen durch die bei Abstellung der Gasentnahme eintretende Nachvergasung entwickelt wird und wie sich diese Gasmenge — es handelte sich bei diesem Apparat um die Genehmigung zur Aufstellung in Innenräumen — im Raum verbreitet.

Da bei dem erwähnten Apparat nun die Nachvergasung durch besondere Mittel im allgemeinen auf ein Mindestmaß heruntergedrückt war, kamen für die Bestimmung des Acetylen einerseits nur geringe Mengen Gas in Betracht, andererseits aber mußten die Bestimmungen möglichst schnell und oft vorgenommen werden, damit die Verteilung des Acetylen im Raum und seine Vermischung mit Luft möglichst genau festgestellt werden konnte.

Vorversuche, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, ergaben nun, daß keine der gewöhnlichen für die Bestimmung von Acetylen angewandten Methoden<sup>1)</sup> für diese Zwecke geeignet erschien. Die Bestimmung des Acetylen durch Ausfällen von Acetylenkupfer war zu umständlich und zeitraubend, kam also von Anfang an kaum ernstlich in Betracht. Die volumetrische Bestimmung durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure ging verhältnismäßig ebenfalls langsam vor sich. Eine Absorption mittels ammoniakalischer Kupferchlorür- oder einer Silbernitratlösung mußte deshalb verworfen werden, weil durch den

<sup>1)</sup> H e m p e l, Gasanalyt. Methoden. 1900. S. 206, 261; 1913, S. 208, 265.

sich ausscheidenden Niederschlag von Acetylenkupfer oder Acetylensilber sehr leicht ein Verstopfen der Capillaren der Absorptionspipetten eintrat; auch ging die Absorption immer noch verhältnismäßig langsam vor sich.

Die Verwendung von Aceton als Absorptionsmittel, die schließlich noch in Betracht gezogen wurde, zeigte infolge der leichten Flüchtigkeit dieses Lösungsmittels ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse.

Es wurde schließlich deshalb eine Methode angewandt, die sich auf Beobachtungen stützt, welche Ilosvay<sup>2)</sup> seinerzeit mit Kupferoxydsalzen anstellte, die durch Hydroxylaminchlorhydrat reduziert waren. Wird nämlich Acetylen in eine solche farblose Kupferlösung<sup>3)</sup> eingeleitet, so entsteht zunächst je nach der Menge des eingeleiteten Gases eine mehr oder minder starke Rotfärbung der Lösung. Man kann mit dieser Lösung selbst Spuren von Acetylen sehr deutlich nachweisen, indem man das auf Acetylen zu prüfende Gas mit einigen Kubikzentimetern dieser Lösung schüttelt, wobei bei Gegenwart von Acetylen mindestens eine Rosafärbung eintritt. Handelt es sich darum, etwa bei Undichtigkeiten festzustellen, ob Acetylen ausströmt, oder will man in einem Raum die Strömung oder Verteilung von Acetylen ermitteln, so kann man auch frisch mit der Kupferlösung getränktes Streifen von Filterpapier verwenden.

Um die Eigenschaft dieser Lösung, sich selbst bei Spuren von Acetylen z. B. in Acetylen-Luftgemischen deutlich zu färben, quantitativ verwerten zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

In ein Reagensrohr wurden 5 ccm der Kupferlösung gegeben und durch diese Menge Flüssigkeit mittels einer Hempeischen Gasbürette eine bestimmte Menge des Gas-Luftgemisches so lange mittels eines Capillarrohres durchgesaugt, bis eine bestimmte Rotfärbung erzielt wurde.

Um nun durch diese Färbung auf den Acetylengehalt des Gas-Luftgemisches schließen zu können, wurde diese mit einer gleichen Färbung (hervorgerufen in der gleichen Menge Lösung) verglichen, die durch eine Anzahl Kubikzentimeter eines Gas-Luftgemisches von bekanntem Acetylengehalt erhalten wurde. Riefen z. B. 50 ccm des Gas-Luftgemisches in 5 ccm der Kupferlösung die gleiche Färbung hervor wie 20 ccm eines Acetylen-Luftgemisches mit 1% Acetylen, so war in 50 ccm des Gas-Luftgemisches die gleiche Menge Acetylen wie in 20 ccm des bekannten Acetylen-Luftgemisches, nämlich 0,2 ccm oder 0,4%. In einem anderen Falle ergab 1 ccm des Gemisches die gleiche Färbung wie 4,8 ccm des 1%igen Acetylen-Luftgemisches. Das Gas-Luftgemisch enthielt demnach 4,8% Acetylen usf.

Es konnten auf diese Weise noch deutlich 0,001 ccm 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 Färbungen in den verschiedensten Abstufungen dauerhafter zu machen, wenn der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung des Kupfersalzes einige Kubikzentimeter einer 2—3%igen Gelatinelösung zugesetzt wurden. Auf diese Weise konnten die Lösungen vollkommen klar und in der Färbung unverändert 3 Tage lang erhalten werden, während nach dieser Zeit die Färbungen zurückgingen.

Ilosvay gibt für die Herstellung der Lösungen folgende Vorschriften an:

1. 0,75 g Cuprichlorid ( $CuCl_2 \cdot 3 H_2O$ ), 1,5 g Ammoniumchlorid, 3 ccm Ammoniak (20%ig), 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat.

2. 1 g Cuprinitrat [ $Cu(NO_3)_2 \cdot 5 H_2O$ ], 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 2697 [1899].

<sup>3)</sup> Genaue Vorschriften für die Herstellung solcher Lösungen werden weiter unten gegeben.

3. 1 g kryst. Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Man löst das Kupfersalz in einem 50 ccm Kölbchen in wenig Wasser, läßt Ammoniak langsam hinzulaufen, fügt das salzaure Hydroxylamin hinzu, schüttelt um und füllt alsdann auf 50 ccm auf.

Diese Vorschrift wurde bei der Kupferchloridlösung (1), mit der die Versuche und Untersuchungen vorgenommen wurden, dahin abgeändert, daß vor dem Auffüllen der Lösung 6 ccm einer 2—3%igen Gelatinelösung zugesetzt wurden. Diese Menge erwies sich bei den vielen angestellten Versuchen als die zweckmäßigste, da mit ihr die dauerhaftesten Färbungen erhalten wurden; dagegen war es gleichgültig, ob eine 2- oder 3%ige Gelatinelösung angewendet wurde, da die erhaltenen Färbungen mit verschiedenen Mengen Acetylen bei der 2- und 3%igen Lösung fast gleich waren. Die bei Gelatinezusatz erhaltenen Färbungen wichen übrigens etwas von denen ohne diesen Zusatz ab, was aber für die Anwendung ohne Bedeutung war, da alle Vergleichsversuche mit den gleichen Lösungen durchgeführt 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 zu gebrauchenden Menge herzustellen, da im Laufe der Zeit die Empfindlichkeit nachläßt.

Die beschriebene Methode läßt sich natürlich auch für die Bestimmung des Acetylen in Lösungen, z. B. im Wasser verwenden; jedoch ist dann die Empfindlichkeit der Methode, wie Versuche ergaben, bedeutend kleiner, was vielleicht auf Umwandlung des Acetylen in wässriger Lösung (vgl. Vogel, „Das Acetylen“ 1911, Seite 27) und auf der durch die wässrige Lösung verursachten Verdünnung der Flüssigkeitsmenge beruhen mag. Eingehendere Untersuchungen, die darüber noch angestellt werden sollten, konnten infolge anderer Arbeiten nicht fortgeführt werden.

Selbstverständlich ist es für denjenigen, der sich häufiger mit solchen Untersuchungen beschäftigen muß, zweckmäßiger, an Stelle der von Zeit zu Zeit neu herzustellenden Vergleichslösungen sich einer Farbenskala zu bedienen, die er sich auf Grund einmal hergestellter Vergleichslösungen durch Papierstreifen oder Farbstofflösungen vom hellsten Rosa bis zum dunklen Kirschrot anfertigt. Die Bestimmung des Acetylengehaltes würde dann in ähnlicher Weise erfolgen wie viele andere colorimetrische Bestimmungen, z. B. die Ammoniakbestimmung nach Neßler. Berücksichtigt müßte aber auch hierbei werden, daß die Empfindlichkeit der Kupferlösung, wie schon oben erwähnt, für Acetylen-Luftgemische größer ist als für wässrige Lösungen von Acetylen.

Ich habe im Jahre 1914 auch versucht, die Methode für die Bestimmung des Carbidgehaltes im Kalkstickstoff, die ja eigentlich auf der unmittelbaren Messung der durch Einwirkung von Wasser auf den Kalkstickstoff entwickelten Acetylenmenge beruht, nutzbar zu machen. Die Versuche haben in der Weise, wie ich sie vorgenommen hatte, leider damals nicht den gewünschten Erfolg ergeben, was vielleicht auf die Anwesenheit anderer chemischer Körper (Cyanamid, Dicyandiamid) in den wässrigen Auszügen des Kalkstickstoffs zurückzuführen ist. Das schließt aber nicht aus, daß es trotzdem gelingen kann, ein Verfahren zu finden, das gestattet, die colorimetrische Methode auch für diese Bestimmung zu verwenden.

[A. 97.]

## Über den Jodgehalt des Staßfurter Sylvins und Carnallits.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 29./5. 1916.)

Die Frage, ob die Staßfurter Salze Jod enthalten oder nicht, wurde schon öfters der Prüfung unterzogen. Die Beantwortung war teils eine bejahende, teils eine verneinende<sup>1)</sup>. Durch vorliegende Untersuchungsergebnisse

<sup>1)</sup> Vgl. Gmelin-Kraut, „Handbuch der anorganischen Chemie“ Bd. I, Abt. II, S. 433 und Angew. Chem. 23, 342 [1910].