

Kehren wir zur Wolle zurück, so erklärt sich die Tatsache, daß die mit Säuren auf vorgeschriebene Art behandelte Wolle eine größere Energieverminderung erfahren hat, als der bloßen Salzbildung an Aminogruppen entspricht, am besten im Sinne obiger Ausführung durch die Annahme, daß bei der Einwirkung der wässerigen Säuren primär eine mehr oder weniger weitgehende, energieverzehrende, hydrolytische Aufspaltung von Polypeptidbindungen stattfindet.

Ähnliche Ansichten über die Einwirkung von Säuren und sauren Farbstoffen auf Wolle bzw. Seide sind schon von B. W. S u i d a und Mitarbeitern<sup>30)</sup> auf Grund anderer Überlegungen geäußert worden.

Im vorstehenden haben wir den Nachweis für den Mechanismus der Umsetzung von Wolle mit Säuren auf energetischer Basis erbracht. Die an sich gelinde Einwirkung, äußerlich nicht bemerkbar, wird deutlich in einer starken Herabsetzung der Verbrennungswärme. Es zeigt sich dabei so recht, eine wie empfindliche Methode die Calorimetrie organischer Verbindungen sein kann, wenn es sich darum handelt, geringfügige innere Umwandlungen in großen Molekülverbänden nachzuweisen, was mit den gewöhnlichen chemischen Methoden nicht immer im gleichen Maße gelingt.

Inwieweit die einzelnen Säuren nun die Proteinmoleküle angreifen, ist individuell verschieden, hängt

<sup>30)</sup> Monatsh. Chem. 25, 1107 [1904]; 26, 413, 855 [1905]; 27, 225, 1193 [1906]. Ztschr. Farbenindustrie 6, 41 [1907]. Ztschr. angew. Chem. 22, 2132 [1909].

aber sicher mit der jeweiligen H-Ionenkonzentration zusammen. Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure sind von den untersuchten die aktivsten. Interessant ist besonders das Verhalten von Pikrinsäure und Naphtholgelb S ohne und mit Schwefelsäurezusatz. Die Aufnahme von Farbsäure wird wohl in beiden Fällen durch die Gegenwart der Schwefelsäure erhöht, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie die Verbrennungswärme der „Salze“ dadurch sinkt. Die Schwefelsäure hat hier moleküllockernd gewirkt und dann das Feld den „schwerfälligeren“, größeren Molekülen überlassen, die sich mit ihren zahlreichen Nebenvalenzen, hervorgehend aus ihrem ungesättigten Farbstoffcharakter, besser festhalten und außerdem schwerer lösliche Salze bilden können. Es sei hierbei noch einmal hingewiesen auf die Bildung von Molekülverbindungen im Sinne jener Theorie von Pfeiffer über die Betätigung von Nebenvalenzen.

Ziehen wir aus unseren Ergebnissen bei der Einwirkung von Säuren auf Wolle die Folgerungen für die beim entsprechenden Färbeprozess sich abspielenden Vorgänge, so ist zu sagen, daß eine chemische Wechselwirkung auf jeden Fall eintritt und vorherrscht. In Einzelphasen mag sie dann von Vorgängen überlagert werden, die einer Betätigung von Nebenvalenzen speziell hochmolekularer Farbstoffe entspringen und zu Molekül- oder Adsorptionsverbindungen führen können. Eine reine Adsorptionstheorie, wie sie befürwortet worden ist, könnte aber den hier berichteten Ergebnissen nicht gerecht werden. [A. 24.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Acetylen.

Von Dr. E. PIETSCH und Dr. A. KOTOWSKI.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 21. Februar 1931.)

Bei der Untersuchung des Methanzerfalls in heterogener Reaktion am glühenden, einseitig mit Erdalkalioxyd bedeckten Platinkontakt bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup> sowie in homogener Reaktion mittels des Elektronenstoßverfahrens<sup>2)</sup> bei Methandruck von etwa  $10^{-2}$  cm Quecksilber wurden wir vor die Aufgabe gestellt, das beim Zerfall entstehende Reaktionsprodukt auf einen etwaigen Gehalt an Acetylen zu untersuchen. Unter den für den Nachweis in Frage kommenden Methoden ist die Fällung des Acetylen aus einer schwach ammoniakalischen Kupfer(I)-Salzlösung nach Ilosva (s. weiter unten) in Form des Kupferacetylenids infolge der charakteristischen Färbung dieses Reaktionsproduktes in besonderem Maße geeignet<sup>3)</sup>. Hinzu kommt, daß der entstehende Niederschlag sehr schwer löslich ist, wie aus den Untersuchungen von J. Scheiber, H. Reckleben<sup>4)</sup> hervorgeht. Diese Autoren, die die Grenze der Nachweisbarkeit des Kupfers durch Acetylen in einer ammoniakalischen, durch Hydroxylamin reduzierten Lösung festzulegen suchten, konnten Kupfer bei Abwesenheit organischer Salze noch in einer Verdünnung

von 1 : 1,1 · 10<sup>6</sup>, und bei Anwesenheit organischer Salze (Ammoniumacetat, -tartrat) in einer Verdünnung von 1 : 0,2 · 10<sup>6</sup> zur Fällung bringen.

Dem intensiv kirschrot gefärbten Niederschlag kommt nach den Untersuchungen von J. Scheiber<sup>5)</sup> und J. Scheiber, H. Reckleben<sup>6)</sup> wahrscheinlich die Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O zu. Es soll hier nicht weiter auf die Konstitution dieses Niederschlages eingegangen werden, über die in der Arbeit von J. Scheiber, H. Reckleben<sup>4)</sup> eingehende Literaturnachweise gebracht werden.

Über die Empfindlichkeit des Nachweises von Acetylen als Acetylenid liegen unseres Wissens Angaben in der Literatur nicht vor. Auch die grundlegende Arbeit von L. Ilosva von Nagy Ilosva<sup>7)</sup> bringt keine zahlenmäßigen Angaben. Lediglich die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Acetylen in Form von Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O quantitativ bestimmbar ist, ist von H. Arnold, E. Möllney, F. Zimmermann<sup>8)</sup> sowie von J. A. Muller<sup>9)</sup> untersucht worden. Es gelang den erstgenannten, 0,04 Vol.-% Acetylen genau zu bestimmen, ohne daß diese Zahl als untere Grenze anzusehen wäre. Bei der quantitativen Bestimmung ist nach Angabe dieser

<sup>1)</sup> G.-M. Schwab u. E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. 121, 189 [1926]; Ztschr. Elektrochem. 32, 430 [1926].

<sup>2)</sup> Unsere diesbezügliche Untersuchung erscheint demnächst.

<sup>3)</sup> Über die Eignung verschiedener Metallsalzlösungen, Acetylen unter Bildung charakteristischer schwerlöslicher Verbindungen zu absorbieren, siehe die eingehende Arbeit von F. Tauber, Dissert. Zürich 1919; W. D. Treadwell u. F. A. Tauber, Helv. chim. Acta 2, 601 [1919].

<sup>4)</sup> J. Scheiber u. H. Reckleben, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 223 [1911].

<sup>5)</sup> J. Scheiber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 3816, 3820, 3828 [1908].

<sup>6)</sup> J. Scheiber u. H. Reckleben, l. c. S. 210.

<sup>7)</sup> L. Ilosva von Nagy Ilosva, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2627 [1899].

<sup>8)</sup> H. Arnold, E. Möllney u. F. Zimmermann, ebenda 53, 1034 [1920].

<sup>9)</sup> J. A. Muller, Bull. Soc. chim. France (4) 27, 69 [1920].

Autoren darauf zu achten, daß das Gas mit der Lösung längere Zeit im abgeschlossenen Volumen durchgeschüttelt wird, da bei bloßem Durchleiten (die Strömungsgeschwindigkeit wird nicht angegeben) Acetylen wohl weitgehend, aber nicht quantitativ zur Absorption gelangt.

Störend auf den Ablauf der Reaktion wirkt neben Schwefelwasserstoff<sup>10)</sup> vorzugsweise Luft bzw. Sauerstoff. Nach Arnold, Möllney, Zimmermann läßt sich 1 Vol.-% Acetylen im Gemisch mit Luft noch einwandfrei quantitativ bestimmen. Enthält das Gemisch dagegen nur einige Promille oder einige zehntel Promille Acetylen, so ist eine quantitative Bestimmung nicht mehr ohne weiteres möglich. In diesem Falle genügt, wenn die Gegenwart von Luft nicht zu vermeiden ist, ein Zusatz von Kohlensäure im Mindestbetrage von 5 Vol.-%, besser jedoch in Mengen von 10 bis 20 Vol.-%, um den störenden Einfluß des Luftsauerstoffs auszuschalten. Für die Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises haben wir bei unseren Versuchen (s. weiter unten) die Gegenwart von Luft vollständig ausgeschlossen.

Die von uns verwendete Methode ist bereits von L. Ilosva von Nagy Ilosva<sup>7)</sup>, gestützt auf die Beobachtung von Lossen<sup>11)</sup>, daß ammoniakalische Kupfer(II)-Sulfatlösung durch Hydroxylamin zu farblosem

Kupfer(I)-Salz reduziert wird, ausgebildet worden. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei das richtige Verhältnis der Bestandteile des Reagens, denn nur so ist es nach Ilosva<sup>7)</sup> möglich, die geringsten Spuren von Acetylen zu erkennen und die Niederschläge von Kupfer-Acetylenid immer von gleich nuancierter und lebendiger Farbe zu erhalten. Die Güte des Reagens ist bestimmt durch die Menge des anwesenden Ammoniaks und Hydroxylamins. Ist Ammoniak nur in der eben zur Auflösung des Kupfer(II)-Salzes erforderlichen Menge und Hydroxylamin nur in der zum Ablauf der Reduktion gerade hinreichenden Konzentration in der Lösung vorhanden, so entstehen durch Acetylen erst gelblich-braune, späterhin grünliche Niederschläge. Bei Gegenwart von zu wenig Ammoniak erscheint weiterhin an der Oberfläche der Lösung ein lichtgelber pulveriger Körper, der aber die Brauchbarkeit des Reagens nicht stört. Ist andererseits zuviel Ammoniak vorhanden, wodurch auch ein erhöhter Verbrauch an Hydroxylamin bedingt wird, so gelingt es nicht, einheitlich gefärbte Niederschläge zu erzielen. An Stelle der so charakteristischen, kirschrot gefärbten Niederschläge werden dann nur solche erhalten, deren Farbton zwischen licht- und dunkelziegelrot schwankt.

<sup>10)</sup> Cu-Acetylenid wird durch Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Ist das auf Acetylen zu prüfende Gas schwefelwasserstoffhaltig, so wiegt der entstehende Niederschlag mehr, als der im Gas vorhandenen Acetylenmenge entspricht; siehe hierzu: J. Scheiber, l. c. S. 3824; J. Scheiber u. H. Reckleben, l. c., S. 210, 223; H. Arnold, E. Möllney u. F. Zimmermann, l. c., S. 1034.

<sup>11)</sup> Lossen, *LIEBIGS ANN.*, Suppl. 6, 236 [1868].

Unter Berücksichtigung der angeführten Gesichtspunkte kam Ilosva zur Angabe folgender Mengenverhältnisse, die auch von F. P. Treadwell und W. D. Treadwell<sup>12)</sup> übernommen worden sind. Für je 50 cm<sup>3</sup> des Reagens sind danach erforderlich:

0,75 g CuCl<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O + 1,3 g NH<sub>4</sub>Cl + 3 cm<sup>3</sup> wss. NH<sub>4</sub>OH (20–21% NH<sub>3</sub>) + 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid oder  
1 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O + 4 cm<sup>3</sup> wss. NH<sub>4</sub>OH (20–21% NH<sub>3</sub>) + 3 g Hydroxylaminhydrochlorid oder  
1 g CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O + 4 cm<sup>3</sup> wss. NH<sub>4</sub>OH (20–21% NH<sub>3</sub>) + 3 g Hydroxylaminhydrochlorid.

Das Kupfer(II)-Salz wird in einem Kölbchen in wenig Wasser gelöst, erst das Ammoniak, dann langsam das Hydroxylaminhydrochlorid hinzugegeben, durchgeschüttelt und auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt. Die mit CuCl<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O erhaltenen Lösungen sind ganz farblos, aber ein wenig trübe, was sich noch mehr bei Abwesenheit von Salmiak bemerkbar macht. Die Lösungen sind ein bis zwei, auch drei Tage lang sehr gut verwendbar. Mit dem vierten Tage ist eine Abnahme ihrer Empfindlichkeit zu beobachten. Die mit solchen Lösungen erzielten Niederschläge werden von Tag zu Tag leichter ziegelrot,

obgleich die Lösung etwa 14 Tage lang klar bleibt. Nach Treadwell hält sich das nach Ilosva hergestellte Reagens unge-

fähr eine Woche lang, wenn es unter Petroleum aufbewahrt wird. Darüber hinaus wird seine Stabilität durch den Zusatz von Kupferdraht zur Lösung erhöht. Weiterhin ist nach Treadwell das aus Kupferchlorid und aus Kupfervitriol hergestellte Reagens weniger beständig als das aus

Kupfervitriol hergestellte. Selbst bei Zusatz von Kupferdraht ergeben nach Ilosva die aus dem Nitrat bereiteten Lösungen weniger beständige, dagegen außerordentlich lebhaft gefärbte Niederschläge.

Wir gingen bei der Herstellung des Reagens stets von Kupfervitriol aus, und änderten die Ilosva'sche Vorschrift dahin ab, daß wir das feste Kupfer(II)-Salz sofort in etwa 8 cm<sup>3</sup> 10%igem Ammoniak lösten.

Zur Ausführung der Versuche wurde die in Abb. 1 schematisch wiedergegebene Hochvakuumapparatur verwendet, deren Evakuierung durch eine Quecksilber-Diffusionsstrahlpumpe nach Volmer erfolgte; als Vorpumpe fand eine Ölkapselpumpe nach Gaede Verwendung. Zur Druckablesung wurde für die Drucke bis zu einigen Millimetern herab das Quecksilbermanometer M<sub>1</sub>, für die geringeren Drucke das McLeod-Manometer M<sub>2</sub> benutzt. Reines Acetylen<sup>13)</sup> wurde zu den Versuchen aus einer Stahlbombe entnommen und in den vorher auf 10<sup>-4</sup> cm Quecksilber ausgepumpten Vorratskolben B unter einem Druck von etwa 40 cm Quecksilber, ausreichend für die ganze Versuchsreihe, abgefüllt. Zwischen die Acetylenbombe und den Vorratskolben B ist die Waschflasche A geschaltet, die eine Beobachtung des Gasstromes gestattet. Zu Beginn eines jeden Versuches wird das zwischen

<sup>12)</sup> Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., Leipzig-Wien 1922, Bd. 2, S. 663.

<sup>13)</sup> Für die freundliche Überlassung des reinen Acetylens möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. E. Schröer, Berlin, verbindlichst danken.

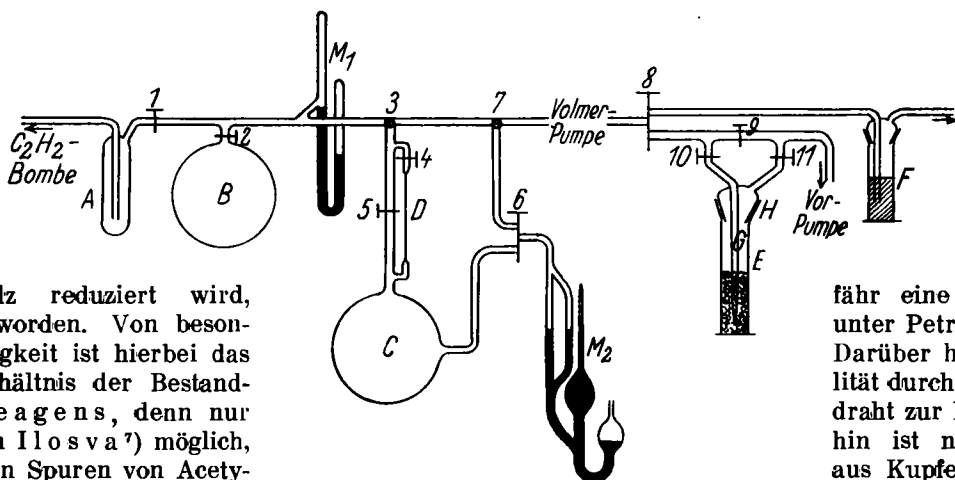


Abb. 1.

den Glashähnen (1) und (7) liegende System unter Ausschluß des durch Hahn (2) verschlossenen Vorratsgefäßes B durch das Pumpenaggregat auf Hochvakuum ( $10^{-4}$  cm Quecksilber) gebracht. Hierauf wird in den durch entsprechende Stellung des Dreiweghahnes (3) zwischen Hahn (1), (2), (3), (4) und (5) liegenden Teil der Apparatur durch vorsichtiges Öffnen von Hahn (2) aus dem Vorratsgefäß B Acetylen unter dem Druck von 1 bis 3 cm Quecksilber abgefüllt. Nunmehr wird entweder auf dem Wege über Hahn (4) und die Drosselcapillare D oder, bei Verwendung größerer Acetylenmengen über Hahn (5) der Versuchskolben C mit der für den Versuch benötigten Acetylenmenge gefüllt. Entsprechende Stellung des Zweiweghahnes mit doppelter Bohrung (6) gestattet die Druckablesung in dem mit C verbundenen System durch das McLeod-Manometer  $M_2$ . Nach Schließen von Hahn (4) bzw. (5) und Umlegen von Hahn (3) und Hahn (6) wird über Hahn (7) das gesamte System bis Hahn (1) mit Ausnahme von B und C auf Hochvakuum gebracht und nach Absperren des Pumpenaggregats durch Dreiweghahn (7) unter Öffnen der Hähne (4) und (5) Druckausgleich im gesamten System hergestellt und in  $M_2$  nach Umlegen von Hahn (6) der für den Versuch maßgebende Acetylendruck abgelesen. Hierauf wird  $M_2$  durch Hahn (6) endgültig vom System abgelegt. Das gesamte für den Versuch in Frage kommende Volumen ist also das zwischen den Hähnen (1), (2), (6) und (7) liegende; es wurde zu  $V = 5800 \text{ cm}^3$  bestimmt.

Die in V abgesperrte Acetylenmenge wurde nunmehr durch Wasserstoff oder Kohlensäure, die einer Stahlbombe entnommen wurden, so weit verdünnt, daß in V ein Gesamtdruck von etwa 53 cm Quecksilber hergestellt wurde. Um hierbei die Vermischung mit der in den Zuführungsleitungen befind-

lichen Luft zu vermeiden, wurde (nachdem die Quecksilberdiffusionspumpe abgekühlt war) durch die Ölvorpumpe bei abgelegten Hähnen (10) und (11) über Hahn (9) bei geeigneter Stellung des Zweiweghahns mit doppelter Bohrung (8) die Rohrleitung bis Hahn (7) evakuiert, dann durch Umstellung von Hahn (8) die Ölpumpe abgelegt und über die Waschflasche F, die zu einem Drittel mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, bis Hahn (7) Wasserstoff bzw. Kohlendioxyd eingeleitet, dann, durch erneutes Umlegen von Hahn (8) das Gas abgepumpt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Gasspülung dürfte praktisch der Gaszuführungsweg sauerstofffrei gemacht worden sein. Vor dem Einlassen von Wasserstoff bzw. Kohlendioxyd in das System V über Hahn (7) muß zwischen der Bombe und Hahn (7) bereits ein gewisser Gasdruck hergestellt sein, um ein Zurückströmen des in V abgesperrten Acetylens in Richtung (8) zu verhindern. Nach Einlassen des Gases wird durch Hahn (7) das Volumen V wieder abgesperrt und in  $M_1$  der Gesamtdruck — etwa 53 cm Quecksilber — abgelesen. Die Acetylenkonzentration ergibt sich aus den Ablesungen in  $M_1$  und  $M_2$ .

Der eigentliche Nachweis des Acetylens erfolgt in der mit dem Schliff H versehenen Waschflasche E, die durch die Hähne (10) und (11) mit dem übrigen System in Verbindung steht. Das Rohr G, das etwa 1 cm über dem Boden der Waschflasche endet, ist zu einer Capillare ausgezogen, um das Gas in Form möglichst kleiner Blasen durch die Reaktionsflüssigkeit durchsaugen zu können. Vor jedem Versuch wird die Flasche E bei geschlossenen Hähnen (10) und (11) nach vorherigem Einlassen von Luft auf dem Wege über Hahn (11) bei abgelegter Vorpumpe vom Schliff abgezogen, bis etwa zu

Tabelle 1.  $V = 5800 \text{ cm}^3$ .

Nr.	$P_1$ in $10^{-3}$ cm Hg	Füllgas	$P_2$ in cm Hg	$P_3$ in cm Hg	$10^{-4}$ Vol.-% $\text{C}_2\text{H}_2$	$10^{-5}$ g $\text{C}_2\text{H}_2$	t	S in l/Std.	Reaktionsbild
1	18,6	$\text{CO}_2$	53,2	9	350	137	17	11,92	Rotfärbung der Versuchslösung unmittelbar nach Beginn des Versuchs. — Roter flockiger Niederschlag.
2	3,9	$\text{CO}_2$	53,5	12	78	28,7	32	5,71	Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 1.
3	1,1	$\text{CO}_2$	52,5	5	21	8,83	33	6,40	Nach einiger Zeit schwache, dann intensive Rotfärbung der Lösung. Ein fein verteilter schwebender Niederschlag ist während des Versuchs erkennbar. Setzt sich nach Beendigung des Versuchs ab.
4	0,68	$\text{CO}_2$	54,8	1,5	12	5,66	103	1,48	Nach 30 min schwach gelbrote Färbung der Lösung. Nach 50 min deutlich rötlich. Nach 70 min deutlich rosa. Nach 90 min zwischen den Glasperlen fein verteilter roter Niederschlag erkennbar bei deutlich rötlicher Lösung.
5	0,35	$\text{CO}_2$	53,2	2	6,6	2,99	55	4,26	Nach Beendigung des Versuchs. deutliche Rosafärbung der Lösung. Der Niederschlag wurde von den in der Lösung vorhandenen Filtrierpapierfasern adsorbiert, nach deren Absitzen er deutlich erkennbar wird.
6	0,2	$\text{CO}_2$	54,2	1,5	3,7	1,73	129	1,87	Während des Versuchs und unmittelbar darauf wird weder Rotfärbung der Lösung noch Niederschlagsbildung beobachtet. — Am folgenden Tage ist der am zugesetzten Filtrierpapier adsorbierte Niederschlag deutlich erkennbar.
7	—	$\text{CO}_2$	52	1,75	—	—	138	1,74	Lösung bleibt vollkommen farblos. Kein Niederschlag. — Auch am folgenden Tage ist das abgesetzte Filtrierpapier vollkommen farblos.
8	—	$\text{H}_2$	52	3,3	—	—	142	1,57	Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 7.
9	0,18	$\text{H}_2$	52	1,7	3,5	1,56	139	1,75	Versuch einen Tag nach dem Einfüllen des Acetylens in V ausgeführt. Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 7.
10	0,41	$\text{H}_2$	52,6	1,55	7,8	3,63	123	1,90	Nach dem Versuch ist die Lösung kaum gefärbt. Der am Filtrierpapier adsorbierte rote Niederschlag ist deutlich erkennbar.
11	0,2	$\text{H}_2$	52,6	3,05	3,8	1,67	125	1,51	Nach dem Versuch ist die Lösung farblos. Der am Filtrierpapier adsorbierte rote Niederschlag ist deutlich erkennbar.
12	0,1	$\text{H}_2$	52,5	1,6	1,9	0,857	137	1,70	Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 7.
13	0,21	$\text{H}_2$	52,3	1,5	4	1,80	135	1,72	Versuch einen Tag nach dem Einfüllen des Acetylens in V ausgeführt. Deutliche, aber schwache Rotfärbung des Filtrierpapiers erkennbar.
14	0,13	$\text{H}_2$	53,3	1,5	2,4	1,10	177	1,34	Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 7.
15	0,18	$\text{H}_2$	53,2	1,4	3,4	1,56	133	1,80	Reaktionsbild wie bei Versuch Nr. 7.

einem Drittel ihres Volumens mit Glasperlen und dann mit 50 cm<sup>3</sup> der vor jedem Versuch frisch bereiteten Reaktionslösung beschickt und wieder auf den leicht gefetteten Schliff H aufgesetzt.

Die Flasche E wird nun unter Öffnen der Hähne (10), (11) und (8) an die Vorpumpe gelegt. Da infolge der Druckverminderung eine starke Gasentwicklung aus der Lösung einsetzt und die Flüssigkeit in der Flasche hochgerissen wird, schaltet man die Vorpumpe wiederholt auf kurze Zeit aus und ein, bis die Gasblasen langsam genug durch die Flüssigkeit hindurchgehen. Nunmehr wird Hahn (10) auf etwa  $\frac{1}{3}$  Öffnung gestellt und durch entsprechende Stellung von Hahn (7) das System V mit der Ölpumpe in Verbindung gesetzt. Hahn (10) wird nun so eingestellt, daß das Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1,7 bis 1,9 l/Std. durch E hindurchtritt. Der Versuch erstreckt sich unter diesen Bedingungen, da V etwa 4 l Gas unter Normaldruck enthält, auf 2 bis 2½ Stunden. Sobald die Strömungsgeschwindigkeit absinkt, wird Hahn (10) entsprechend weiter geöffnet. Ist der Druck in V auf 1 bis 2 cm Hg gesunken, so wird das Reaktionsgefäß E durch die Hähne (10) und (11) von der übrigen Apparatur abgelegt.

Durch wiederholte Blindversuche (vgl. Versuch Nr. 7 und 8 in Tabelle 1) wurde festgestellt, daß der verwendete Wasserstoff bzw. das Kohlendioxid innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze der hier verwendeten Methode absolut frei von Acetylen waren.

In Tab. 1 sind die Versuchsergebnisse eingetragen. Außer der Angabe über den Gasdruck des Acetylens  $P_1$ , den Gesamtgasdruck  $P_2$  vor dem Versuch und  $P_3$  nach dem Versuch und das verwendete Füllgas erfolgt eine Angabe über den Acetylengehalt des Gases in Volumprozent sowie über die durch die Lösung tatsächlich durchgeleitete Acetylenmenge in Gramm, die Strömungsgeschwindigkeit  $S$  des Gases in Liter Gasgemisch/Std., bezogen auf Normaldruck, die Versuchsdauer  $t$  in Minuten und über das in E sich einstellende Reaktionsbild.

Die Daten in Tabelle 1 ergeben also folgendes Bild hinsichtlich der Nachweisbarkeit des Acetylens:

Tabelle 2.

Reaktionsbild	10 <sup>-4</sup> Vol.-% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Sofortige Rotfärbung der Lösung . . .	bis zu 78
Niederschlagsbildung bereits während des Versuchs erkennbar . . . . .	bis zu 12
An Filtrierpapier erkennbarer Niederschlag . . . . .	bis zu 3,7
Negativer Befund . . . . .	ab 3,4

Es zeigt sich also, daß die Empfindlichkeit des Nachweises durch Zugabe kleiner Stückchen von Filtrierpapier (Gesamtfläche pro Stück: etwa 3 bis 5 mm<sup>2</sup>) mit möglichst faserigen Rand beträchtlich gesteigert werden kann. Der kolloidal in der Lösung suspendierte Niederschlag wird

an den faserigen Rändern bevorzugt adsorbiert und hebt sich so von der helleren Fläche in günstiger Weise ab. Bei den geringsten zum Nachweis kommenden Konzentrationen erfolgt nur eine Anfärbung der Ränder des Filtrierpapiers, während die Fläche vollkommen weiß bleibt. Verwendet man weiches Filtrierpapier, so kann es sich, infolge der Bewegung der Lösung während des Versuchs, zu feinen Fasern auflösen, die ihrerseits den Niederschlag adsorbieren und sich erst nach dem Versuch auf den Glasperlen als rosa gefärbte Schicht absetzen. In diesem Zusammenhang dürfte es von Interesse sein, darauf hinzuweisen, daß J. Scheiber, H. Reckleben<sup>14)</sup>, die die oben charakterisierte Reaktion zum Nachweis des Kupfers ausgebildet haben, feststellten, daß die Brauchbarkeit der Reaktion durch die Neigung des Niederschlags, längere Zeit kolloidal in Lösung zu bleiben, eine Beeinträchtigung erfährt. Sie setzten, um eine raschere Abscheidung desselben zu erzielen, der Lösung Natriumchlorid zu oder erzeugten in der Lösung eine weiße Fällung von Magnesium- oder Aluminiumhydroxyd, an der sich der Niederschlag adsorbierte; auch durch Filtrieren konnte der Niederschlag früher sichtbar gemacht werden.

Bei der Ausführung des Versuches kann im Falle sehr niedriger Acetylendrucke (vgl. Versuch Nr. 13 in Tabelle 1) durch Adsorption an den Glaswänden eine Konzentrationsverminderung in der Gasphase eintreten. Wurde beispielsweise das Acetylen (ohne Zusatz des Mischgases H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>) etwa 24 Stunden in der Glasapparatur stehengelassen, und erst dann der Versuch durchgeführt, so konnte aus dem Reaktionsbild deutlich auf eine Konzentrationsverminderung geschlossen werden.

Als Ergebnis dieser Untersuchung ist also festzuhalten, daß Acetylen mit Ilosvascher Lösung noch in einer Konzentration von 3,7 · 10<sup>-4</sup> Vol.-%, entsprechen 1,7 · 10<sup>-3</sup> g Acetylen in etwa 4 l Gasgemisch unter Normaldruck bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von etwa 1,7 bis 1,9 l Gasgemisch bei Normaldruck pro Stunde mittels der oben beschriebenen Anordnung eindeutig nachgewiesen werden kann.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein danken wir ergebenst dafür, daß wir die Arbeit in seinem Institut ausführen konnten. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Arbeit durch Gewährung der Mittel ermöglichte, sind wir gleichfalls zu Dank verpflichtet.

[A. 30.]

<sup>14)</sup> J. Scheiber u. H. Reckleben, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 223 [1911].

## Die kontinuierliche Kontrolle des Salzgehaltes von Kesselspeisewasser mittels visuell durchgeführter Leitfähigkeitsmessungen.

Zu der Arbeit von E. Rother u. G. Jander.

Der Aufsatz<sup>1)</sup> von Dr. E. Rother und Prof. Dr. G. Jander könnte den Eindruck erwecken, als handele es sich bei der beschriebenen Apparatur um ein Gerät, welches zum erstenmal ermöglicht, die Leitfähigkeit bzw. den Salz- oder Chlorgehalt von Kondensaten oder anderen Elektrolyten registrierend aufzuzeichnen.

Derartige Instrumente gibt es jedoch bereits seit Jahren, und sie sind auch in fast sämtlichen inländischen sowie vielen ausländischen Großkraftwerken, überhaupt in Betrieben, in denen Kondensate und Destillate zur Kesselspeisung Verwendung

finden, teils anzeigend, teils registrierend in einwandfreiem Gebrauch.

Gerade die in den letzten Jahren an Kondensate aller Art gestellten hohen Anforderungen in bezug auf Reinheit machten ein derartiges Gerät zu einem unentbehrlichen Betriebsinstrument, da sich ja bei der titrimetrischen Untersuchung, die normalerweise nur einmal am Tage vorgenommen wird, kein klares Bild über die wirklichen Betriebsverhältnisse ergibt. Der in dem Artikel angegebene maximal zulässige Verunreinigungsgrad des Kondensats (500 mg Chlor/l) mag für bestimmte Betriebe und vor allen Dingen nur bei verhältnismäßig niedrigem Kesseldruck zutreffen, jedoch hat die Erfahrung gelehrt, daß bereits ein Gesamtsalzgehalt von 6 bis 8 mg/l, ausgedrückt als Härtebildner, bei den heute in Großkraftwerken vorherrschenden höheren Betriebsdrücken auf die Kesselsteinbildung ungünstigen Einfluß hat. Bei Höchstdrücken, beispielsweise bei 100 at, liegt die Grenze schon bei 3 bzw.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 952 [1930].