

## 26. Bestimmung geringer Mengen von Acetylen in Gasen.

Literatur: L. Ilosvay von Nagy Ilosva, Ber. 32, 2698 (1899).  
W. Hempel, Gasanalyt. Methoden, 4. Aufl. (1913) S. 208  
R. Willstätter u. E. Maschmann, Ber. 53, 939 (1920).  
H. Arnold, E. Möllney u. F. Zimmermann, Ber. 53, 1034 (1920)  
R. Strebing u. A. Wojs, Z. f. analyt. Chemie 69, 20 (1921)

In Gasen, die nur wenig Acetylen enthalten (beispielsweise unter 1 Vol.-%), bestimmt man das Acetylen statt volumetrisch durch Absorption besser mittels des Reagens von Ilosvay (Cuprosalzlösung). Beim Durchleiten durch diese aus Kupfernitrat, Ammoniak und Hydroxylaminhydrochlorid hergestellte Lösung scheidet sich das Acetylen quantitativ als schöner roter Niederschlag von Kupferacetylid  $Cu_2C_2$  ab, der entweder gravimetrisch als  $CuO$  (Hempel u. Arnold, Möllney, Zimmermann a. a. O.) oder maßanalytisch mit  $KMnO_4$  (Willstätter, Maschmann a. a. O.) bestimmt wird.

### Herstellung der Ilosvayschen Lösung.

X Man löst 10 g Kupfernitrat  $\cdot 5 H_2O$ , im 500 ccm Meßkolben in wenig dest. Wasser, fügt 40 ccm 20 %iges Ammoniakwasser und dann 30 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu, schüttelt bis zur Entfärbung der Lösung und verdünnt mit dest. Wasser bis zur Marke.

Das Reagens ist nur begrenzt haltbar und namentlich gegen Luftsauerstoff empfindlich. Statt des Kupfernitrates kann man auch Kupfersulfat verwenden, doch ist diese Lösung weit weniger haltbar. Zusatz von blankem Kupferdraht erhöht die Haltbarkeit der aus dem Nitrat hergestellten Lösung, während dies bei dem aus dem Sulfat hergestellten Reagens nicht der Fall ist (vgl. Treadwell, II. Band, 9. Aufl. (1921) S. 662).

Das in trockenem Zustand äusserst explosive Kupfersalz des Acetylens ist in wässriger Suspension oder in feuchtem Zustande (z. B. auf dem Filter) ungefährlich.

### Ausführung:

Man leitet das zu untersuchende Gas durch ein Zehnkugelnrohr und mißt die Gasmenge mit einer nachgeschalteten

*Vorbereitung des Reagens: 10 g Kupfernitrat  $\cdot 5 H_2O$  in 500 ccm Meßkolben lösen, 40 ccm 20 %iges Ammoniakwasser und 30 g Hydroxylaminhydrochlorid zugeben, schütteln bis zur Entfärbung der Lösung und verdünnen mit dest. Wasser bis zur Marke.*

Gesamte Strömungsgeschwindigkeit etwa 20-30 Ltr./Std. Die Gasmenge richtet sich nach dem Acetylengehalt des Gases und soll mit Rücksicht auf die Auswaage an Kupferoxyd bzw. den Verbrauch an n/10 KMnO<sub>4</sub> nicht zu gering sein.

Der Niederschlag wird abfiltriert, wobei man die Reste des hartnäckig an der Glaswand haftenden Kupfersalzes durch kräftiges Schütteln mit Filterschleim aus dem Zehnkugellohr löst und aufs Filter bringt. Nun wäscht man den Niederschlag mit dest. Wasser solange aus, bis das Waschwasser durch einen Tropfen n/10 KMnO<sub>4</sub> dauernd gerötet bleibt, und bestimmt das Kupfersalz nach einer der beiden nachstehend beschriebenen Vorschriften.

a) Maßanalytisch mit n/10-KMnO<sub>4</sub>.

Das Acetylenkupfer löst sich in einer sauren Ferrisalzlösung leicht auf:



Das gebildete Ferrosulfat wird mit n/10 KMnO<sub>4</sub> titriert, wobei 1 Mol Acetylen 2 Permanganatäquivalente erfordert. Das entbundene Acetylen stört dabei nicht.

Herstellung der Ferrisulfatlösung.

Man löst 241 g Ferriammonalaun, Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O, im Litermeßkolben in dest. Wasser auf, versetzt mit 200 g konz. Schwefelsäure und verdünnt nach dem Abkühlen mit dest. Wasser bis zur Marke. (Die Originalvorschrift gibt statt Ferriammonalaun 100 g Ferrisulfat an). Man überzeugt sich davon, daß die hellbraune Ferrisalzlösung keinen Permanganatverbrauch hat.

25 cm<sup>3</sup> dieser Ferrisalzlösung werden mit etwa 75 ccm dest. Wasser verdünnt und schwach erwärmt, worauf man den Kupferniederschlag mit dieser Lösung vom Filter löst und in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Schwer lösliche Teilchen des Niederschlages werden mit einem Glasstab vorsichtig zerdrückt. Nach dem Auswaschen des Filters mit dest. Wasser titriert man das schön <sup>grün</sup> gefärbte Filtrat mit n/10 KMnO<sub>4</sub> bis zum Farbumschlag.

Berechnung:

1 ccm n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0013008 g C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 = 1,1109 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0°, 760) (log 1,1109 = 0,0455)  
 (Litergewicht C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0°, 760) = 1,1709)

$$C_2H_2 = \frac{\text{ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 0,0013008 \cdot 1000}{\text{angew. Liter Gas}} \text{ g/m}^3 \quad \text{oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{\text{ccm n/10 KMnO}_4 \cdot 1,1109 \cdot 100}{\text{angew. Ltr. Gas} \cdot 1000 \cdot 0,904} \text{ Vol.}\%$$

0,904 ist der Faktor für die Reduktion des Gasvolumens bei durchschnittlich 20°, 755 mm, feucht auf 0°, 760 mm, trocken.

$$\text{Formel: } f = \frac{273 \cdot (755 - 17,5)}{760 \cdot (273 + 20)} = 0,904.$$

Beispiel: Verbraucht: 40,85 ccm n/10 KMnO<sub>4</sub>.  
 Angewandte Gasmenge: 22,5 Ltr.

$$C_2H_2 = \frac{40,85 \cdot 0,0013008 \cdot 1000}{22,5} = 2,362 \quad \text{oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{40,85 \cdot 1,1109 \cdot 100}{22,5 \cdot 1000 \cdot 0,904} = 0,2231$$

Gefunden: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 2,36 g/m<sup>3</sup>  
 = 0,22 Vol. %  
 =====

b) Gravimetrisch als CuO.

Man löst den Kupferniederschlag mit heißer Salpetersäure (1:1) vom Filter, wäscht mit dest. Wasser aus und verdampft das Filtrat in einer gewogenen Quarzschale oder in einem geräumigen Tiegel (vorher gewogen) zur Trockene, worauf das gebildete Kupferniträt durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Oxyd übergeführt wird.

Berechnung: Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ——— 2 CuO

$$1 \text{ g CuO} = \frac{C_2H_2}{2CuO} = \frac{26,016}{159,14} = 0,16348 \text{ g C}_2\text{H}_2 \quad (\log 0,16348 = 0,21246 - 1)$$

1 g CuO =  $\frac{0,163}{1,1709} = 0,13962$  Liter C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0°, 760) (log 0,13962 = 0,14494 - 1)  
 (Litergewicht C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0°, 760) = 1,1709).

$$C_2H_2 = \frac{\text{gef. g CuO} \cdot 0,16348 \cdot 1000}{\text{angew. Ltr. Gas}} \quad g/m^3 \quad \text{oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{\text{gef. g CuO} \cdot 0,13962 \cdot 100}{\text{angew. Ltr. Gas} \cdot 0,904} \quad \text{Vol.}\%$$

(Faktor 0,904 s. S. 3).

Beispiel: Gef. CuO = 0,3118 g  
Angewandte Gasmenge = 22,5 Liter.

$$C_2H_2 = \frac{0,3118 \cdot 0,16348 \cdot 1000}{22,5} = 2,266 \quad \text{oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{0,3118 \cdot 0,13962 \cdot 100}{22,5 \cdot 0,904} = 0,214$$

Gefunden:  $C_2H_2 = 2,27 \text{ g/m}^3$   
 $= 0,21 \text{ Vol.}\%$

=====

Anmerkung:

Die Ergebnisse beider Methoden zeigen befriedigende Übereinstimmung. Jedoch machen schon Arnold, Möllney und Zimmermann (a.a.O.) darauf aufmerksam, daß die Auswaschung des Acetylens beim Durchleiten durch Ilosvaysche Lösung nicht ganz quantitativ verläuft. Leitet man z. B. ein Gas mit einem Gehalt von 0,235 Vol.%  $C_2H_2$  durch drei hintereinandergeschaltete Zehnkugelhöhre (Ström. Geschw. 30 Ltr./Std.), so findet man in dem Rohr 1 = 0,209 Vol.% = 89%

"	2	=	0,023	"	=	10%
"	3	=	0,003	"	=	1%
Gesamt		=	0,235	Vol.-%		= 100%

Für Betriebsuntersuchungen werden die Zahlen im allgemeinen ausreichend sein, man findet etwa 10 % zu wenig. Bei genauen Analysen müssen jedoch zwei Zehnkugelhöhre hintereinander geschaltet werden. Bei Gasen mit einem Gehalt von mindestens 0,1 Vol.%  $C_2H_2$  kann man auch die Flaschenmethode anwenden, die am genauesten ist.

Man leitet durch eine vollkommen trockene 10-Liter-Flasche, die mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen ist, das Gas so ein, daß es durch einen Hahn, der ein Verlängerungsrohr bis zum Flaschenboden trägt, in die Flasche eintritt und durch einen zweiten Hahn die Flasche verläßt.

Nach etwa 20 Minuten schließt man beide Hähne, wartet noch eine Zeit lang zum Temperatúrausgleich, stellt dann Druckausgleich mit der Atmosphäre her und füllt 100 ccm Ilosvaysche Lösung ein. Nachdem man etwa 15 Minuten unter öfterem Umschwenken der Flasche gewartet hat, öffnet man die Flasche und verarbeitet den Niederschlag nach einer der beiden oben beschriebenen Methoden.

Berechnung:

1. Mafanalytisch.

- b = Barometerstand (bei feuchten Gasen muß die Wasserdampftension berücksichtigt werden)
- t = Raumtemperatur
- v = Volumen der Flasche in Litern (mit Wasser ausgewogen)

$$C_2H_2 = \frac{ccm \ n/10 \ KMnO_4 \cdot 0,0013008 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot (273+t)}{v \cdot 273 \cdot b} \text{ g/m}^3 \text{ oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{ccm \ n/10 \ KMnO_4 \cdot 1,1109 \cdot 100 \cdot 760 \cdot (273+t)}{v \cdot 273 \cdot b \cdot 1000} \text{ Vol.}\%$$

2. Gravimetrisch.

b, t, v (wie oben).

$$C_2H_2 = \frac{gef. \ g \ CuO \cdot 0,16348 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot (273+t)}{v \cdot 273 \cdot b} \text{ g/m}^3 \text{ oder:}$$

$$C_2H_2 = \frac{gef. \ g \ CuO \cdot 0,13962 \cdot 100 \cdot 760 \cdot (273+t)}{v \cdot 273 \cdot b} \text{ Vol.}\%$$

Beispiel zur Flaschenmethode. (Restgas von der Chem.Fabr.H.)

1. Mafanalytisch.

- b = 761,6 mm
- t = 20°
- v = 10,409 Liter
- verbr. ccm KMnO<sub>4</sub> = 8,77

$$C_2H_2 = \frac{8,77 \cdot 0,0013008 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot (273+20)}{10,409 \cdot 273 \cdot 761,6} = 1,174 \text{ g/m}^3$$

$$C_2H_2 = \frac{8,77 \cdot 1,1109 \cdot 100 \cdot 760 \cdot (273+20)}{10,409 \cdot 273 \cdot 761,6 \cdot 1000} = 0,1002 \text{ Vol.}\%$$

$$\begin{aligned} \text{gef. } C_2H_2 &= 1,17 \text{ g/m}^3 \\ &= 0,10 \text{ Vol.}\% \end{aligned}$$

=====

2. Gravimetrisch.

b = 761,6 mm

t = 20°

v = 10,784 Liter

gef. CuO = 0,0723 g

$$C_2H_2 = \frac{0,0723 \cdot 0,16348 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot (273+20)}{10,784 \cdot 273 \cdot 761,6} = 1,174 \text{ oder}$$

$$C_2H_2 = \frac{0,0723 \cdot 0,13962 \cdot 100 \cdot 760 \cdot (273+20)}{10,784 \cdot 273 \cdot 761,6} = 0,1003$$

gef. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,17 g/m<sup>3</sup>  
= 0,10 Vol.%

~~Schwefelwasserstoff stört den Nachweis von Acetylen und kann durch scharf getrockneten Kupfervitriol-Bimsstein vorher entfernt werden.~~

Kolorimetrische Bestimmung des Acetylens im Gas.

Literatur: E.R.Weaver, Journ.Amer.Chem.Soc.38, 352 (1916)  
 A. Schulze, Z.f.angew.Chem. 29, 341 (1916).  
 " " " " 44, 703 (1931).  
 E. Pietsch u. A. Kotoski, Z.f.angew.Chem. 44, 309, 388, 703 (1931)  
 W. Riese, Z.f.angew. Chem. 44, 701 (1931)  
 E. Czako, " " " " 44, 388 (1931)  
 T.H. Vogel, „Das Acetylen“, 2.Aufl.(1923) S.88.  
 P. Schuftan, „Gasanalyse in der Technik(1931)S.45

Weniger genau, aber für schnelle Messungen sehr brauchbar, ist die kolorimetrische Bestimmung des Acetylens in Ilosvayscher Lösung, die mit Gelatine versetzt ist. In dieser Lösung bleibt das entstehende Acetylen-Kupfer kolloidal, so daß eine gleichmäßig gefärbte Lösung entsteht.

Man stellt sich zunächst eine Reihe von Standardlösungen von verschiedenem Acetylengehalt her, die mit Ilosvayscher Lösung verschiedene Farbtöne geben. Dann leitet man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Gases durch eine zweite Probe von Ilosvayscher Lösung, bis diese den gleichen

214  
207

Farbton wie eine Probe aus der Vergleichsskala erreicht hat. Aus diesem Farbton von bekanntem Acetylengehalt und aus der hierfür verbrauchten Gasmenge läßt sich der Acetylengehalt berechnen.

Herstellung der Standardlösungen. (Vergleichsskala).

a) Mit Acetylenwasser.

Reines Acetylen wird von Wasser bei Zimmertemperatur im Verhältnis 1:1 gelöst. So löst z.B. 1 Liter Wasser bei 760 mm nach Lendolt-Börnstein, physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. (1923) I, 767

Temp.	Acetylen gelöst
16° C	1,13 Liter
18° "	1,08 "
20° "	1,03 "
22° "	0,99 "
24° "	0,95 "

Man sättigt zunächst etwa 100 ccm dest. Wasser bei 22° mit reinem Acetylen, das man einer Bombe entnimmt und zur Entfernung geringer Mengen von Aceton durch eine Waschflasche mit wenig Wasser leitet. Dann stellt man sich von diesem Acetylenwasser Verdünnungen her:

Nr. 1 :	25ccm/250	1 ccm davon	=	0,1 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Nr. 2 :	10ccm/25	1 ccm "	=	0,4 ccm "
Nr. 3 :	25+5ccm/250	1 ccm "	=	0,12 ccm "

außerdem noch 6 weitere Verdünnungen, und zwar (aus Verdünnung

2) Nr. 4 :	5 ccm/25	1 ccm davon	=	0,08 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
3) Nr. 5 :	25 ccm/50	1 ccm "	=	0,06 ccm "
1) Nr. 6 :	50 ccm/100	1 ccm "	=	0,05 ccm "
1) Nr. 7 :	10 ccm/25	1 ccm "	=	0,04 ccm "
1) Nr. 8 :	5 ccm/25	1 ccm "	=	0,02 ccm "
1) Nr. 9 :	10 ccm/100	1 ccm "	=	0,01 ccm "

Man erhält so eine einheitliche Skala von Vergleichsfärbungen, indem man in 8 kleine Reagensgläser je 10 (oder 15) ccm mit Gelatine stabilisierter Ilosvayscher Lösung füllt 1 ccm der verschiedenen Verdünnungen zusetzt, umschüttelt und mit kleinen Gummistopfen luftdicht abschließt.

1 ccm der Verdünnung Nr.	absolute Menge $C_2H_2$ ccm
3	0,12
1	0,10
4	0,08
5	0,06
6	0,05
7	0,04
8	0,02
9	0,01

Die Lösungen sind mehrere Tage lang haltbar. Stärkere Konzentrationen anzuwenden ist nicht ratsam, da die Färbungen sonst zu dunkel werden. Dagegen läßt sich auch ein Gehalt von etwas unter 0,01 ccm  $C_2H_2$  noch gut erkennen.

$$(0,01 \text{ ccm } C_2H_2(0^{\circ},760) = 0,012 \text{ mg}).$$

b) Mit einem Gas von bekanntem Acetylengehalt.

Dieser Methode bedient man sich vorteilhaft dann, wenn man anschließend den Acetylengehalt dieses Gases laufend kontrollieren will, da man bei der Eichung unter denselben Bedingungen arbeitet wie später bei der Analyse.

Man bestimmt zunächst den Acetylengehalt nach der gravimetrischen oder maßanalytischen Methode und leitet nun verschiedene, genau gemessene Mengen dieses Gases aus einer Burette durch die Vergleichsröhrchen, die mit genau 10 (oder 15) ccm der stabilisierten Ilosvayschen Lösung gefüllt sind

Man kann z.B. mit Koksgas folgende 6 Färbungen erhalten (Koksgas = 0,092 Vol.%)

Nr.	Verbr. ccm Gas	ccm $C_2H_2$
1	10	0,0092
2	20	0,0184
3	30	0,0276
4	40	0,0368
5	50	0,046
6	70	0,0644

216  
209

Herstellung der stabilisierten Ilosvay-Lösung.

Man löst im 100 ccm Meßkolben 2 g krist. Kupfernitrat in etwa 10 ccm kaltem dest. Wasser, setzt 8 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und schüttelt bis zur Lösung. Dann versetzt man mit 10-11 ccm 20 %igem Ammoniakwasser, worauf sich die dunkelblaue Lösung schnell aufhellt. Nach Zusatz von 6 ccm 2 %iger Gelatinelösung wird mit dest. Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Nach Beendigung der Gasentwicklung ( $\text{NH}_2\text{-OH}$  wird zu Stickstoff oxydiert) wird das Reagens vor Luftzutritt sorgfältig geschützt.

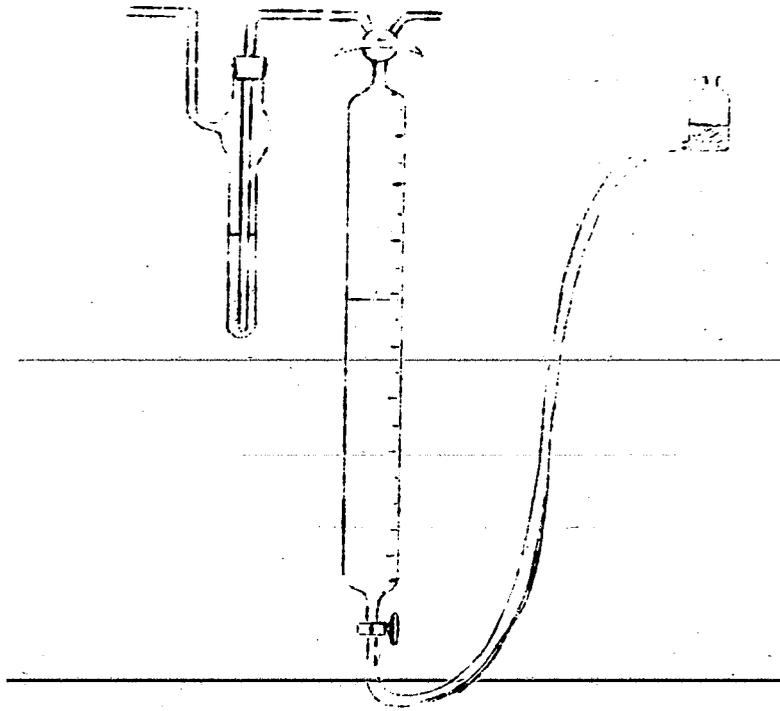
Ausführung:

Man leitet das zu untersuchende Gas, das man in einer Gasmeßbürette mit Niveauflasche abgemessen hat, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Ltr./Std. (100 ccm in 3 Min.) durch 10 (oder 15) ccm stabilisierter Ilosvaylösung, bis man einen Farbton der Vergleichsskala erreicht hat. Als Absorptionsgefäß benutzt man ein kleines Glasröhrchen von demselben Durchmesser wie die Gläser der Skala, die mit derselben Flüssigkeitsmenge gefüllt sind. Hat man die Skalenröhrchen z.B. mit 15 ccm Reagens und 1 ccm Acetylenwasser gefüllt, so beschickt man die Absorptionsröhrchen, um die Konzentration des Reagens konstant zu halten, mit 15 ccm Reagens und 1 ccm dest. Wasser oder zweckmäßiger mit 16 ccm einer aus 150 ccm Reagenslösung und 10 ccm dest Wasser bereiteten Vorratslösung. Hat man die Vergleichsskala mit Gas geeicht, so ist der Zusatz von Wasser natürlich nicht erforderlich. Zur Herstellung der Skala soll man höchstens <sup>je</sup> 1 ccm Acetylenwasser verwenden, um die Reagenskonzentration nicht zu stark herabzusetzen, weil die Absorption des Acetylens sonst zu unvollständig ist.

Das Einleitungsrohr ist zu einer feinen Spitze ausgezogen, so daß das Gas in feinen Perlen die Reagenslösung durchstreicht. Etwa auftretende Verstopfungen der Spitze beseitigt man nach jedem Versuch durch Lösen mit starker Salpetersäure (1:1).

Will man kein Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwenden, so benutzt man gesättigte Kochsalzlösung, die man mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt hat.

~~217~~  
215



Berechnung:

$$C_2H_2 = \frac{\text{ccm } C_2H_2 \text{ der Skala} \cdot 100}{\text{verbr. ccm Gas}} \text{ Vol.}\%$$

Beispiel: Angewandt: 42,7 ccm Koksgas  
Farbton der Skala: 0,046 ccm  $C_2H_2$

$$C_2H_2 = \frac{0,046 \cdot 100}{42,7} = 0,108$$

$$\underline{\underline{C_2H_2 = 0,11 \text{ Vol.}\%}}$$