

574. F. P. Treadwell und H. N. Stokes: Ueber eine Fehlerquelle bei der Benzolbestimmung in Gasgemengen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. November.)

Seit einiger Zeit mit der Analyse des Leuchtgases beschäftigt stiessen wir auf Einiges, welches uns erwähnenswerth erscheint. Im Jahre 1876 publicirte Berthelot¹⁾ eine Methode der Leuchtgasanalyse, welche darin besteht, dass er die Kohlensäure mittelst Kalilauge, die »schweren Kohlenwasserstoffe« (die der C_nH_{2n} - und C_nH_{2n-2} -Reihe) mittelst Bromwasser, das Benzol durch rauchende Salpetersäure, den Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallol oder durch Phosphor, das Kohlenoxyd schliesslich durch Kupferchlorür absorhirt. Diese Methode ist auch von Clemens Winkler in seinem »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« von 1885 empfohlen worden. Wir fanden, bei Anwendung von rauchender Salpetersäure²⁾, je nachdem wir das Gas kurz oder lange mit derselben schüttelten, ganz variirende Zahlen. In einem Leuchtgas, welches von Kohlensäure durch Kalilauge, von schweren Kohlenwasserstoffen durch rauchende Schwefelsäure befreit war, fanden wir durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür 12 pCt. Kohlenoxyd.

100 ccm des gleichen Gases, von Kohlensäure und schweren Kohlenwasserstoffen, wie oben angegeben, befreit, ergaben nach dem Schütteln mit rauchender Salpetersäure folgende Zahlen:

Volum des Gases frei von CO_2 und C_nH_{2n}	Dauer des Schüttelns mit rauchender Salpetersäure	Volum nach der Absorption
97.3	5 Minuten	87.7 3.6 pCt.
—	10 »	86.0 5.3 »
—	15 »	83.6 7.7 »
—	20 »	82.2 9.1 »
—	25 »	81.2 10.1 »

Aehnliche Resultate erhielten wir bei allen von uns nach dieser Methode untersuchten Gase. Um zu ersuchen, was von der rauchenden Salpetersäure aufgenommen worden war, prüften wir zunächst das Verhalten derselben zu Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure bereitet, durch Kalilauge und

¹⁾ Compt. rend. 83, 1255.

²⁾ Wir benutzten zu dieser Untersuchung die Hempel'schen Apparato.

Phosphor von Kohlensäure und Sauerstoff befreit und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Volum des Gases (nach Absorption d. Kohlensäure und des Sauerstoffs)	Dauer der Behandlung mit rauchender Salpetersäure	Volum nach der Behandlung
69 ccm	7 Minuten	14.6 ccm
—	10 „	7.6 „
—	12 „	6.6 „

Das übrig bleibende Gas erwies sich als reiner Stickstoff. Es war also das Kohlenoxyd quantitativ absorbirt worden.

Schon im Jahre 1871 gab Hasenbach ¹⁾ an, dass Kohlenoxyd durch Untersalpetersäure zum Theil zu Kohlensäure oxydirt wird, zum Theil aber sich mit derselben zu einer sehr flüchtigen, durch Wasser zersetzbaren Verbindung, die er nicht näher beschreibt, vereinigt. Wenn Oxydation zu Kohlensäure eintreten sollte, so müsste letztere auch von der rauchenden Salpetersäure beträchtlich absorbirt werden. Versuche in dieser Richtung zeigten auch, dass 100 ccm Kohlensäure nach 2 Minuten bis auf einen sehr geringen Rest absorbirt wurden. Es genügen die angegebenen Thatsachen um zu zeigen, dass rauchende Salpetersäure nicht verwendet werden darf zur Bestimmung des Benzols in kohlenoxydhaltigen Gasgemengen.

In Bezug auf die Verwendung des Bromwassers zur Absorption der Gase der Aethylenreihe, nach A. Winkler's Vorschlag, sind wir ebenfalls auf Unregelmässigkeiten gestossen. Wir fanden nämlich, dass ebensoviel durch Bromwasser als durch rauchender Schwefelsäure absorbirt werde und um die Richtigkeit dieser Beobachtung zu prüfen, stellten wir ein benzolhaltiges Gas dar, indem wir Luft durch Benzol leiteten. 100 ccm dieses Gases wurden 3 Minuten lang mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, von den sauren Dämpfen durch Kali befreit und dann gemessen. Das nicht absorbirte Volum betrug 98 ccm, also 2 pCt. Benzoldampf. 100 ccm desselben Gases wurden nun 5 Minuten lang mit Bromwasser geschüttelt und die Bromdämpfe mittelst Kalilauge entfernt. Es zeigte sich hier ebenfalls ein nicht absorbirter Gasrest von 98 ccm, mithin 2 pCt. Benzoldampf wie oben.

Es ist also ganz unstatthaft, Bromwasser zu benutzen, um Benzol von den Gasen der Aethylenreihe zu trennen.

Wir sind mit dem Studium der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die anderen im Leuchtgase vorkommenden Gase beschäftigt und hoffen bald Näheres hierüber berichten zu können.

¹⁾ Journ. für pract. Chem. II, 4, 1.

Nachdem wir die vorstehenden Beobachtungen gemacht hatten, fanden wir in der zweiten Auflage von Jul. Post's »Chem. Techn. Analysen 1888«, I. Lieferung, S. 108, dass Drehschmidt ebenfalls die Unbrauchbarkeit der rauchenden Salpetersäure und des Bromwassers bei der Trennung von Gasen der Aethylenreihe vom Benzol angiebt. Wir stimmen mit ihm vollkommen überein, dass es bis jetzt keine zuverlässige Methode giebt um diese Trennung auszuführen. Man muss sich vorläufig begnügen, die gesammte Summe der »schweren Kohlenwasserstoffe« bei Gasanalysen anzugeben.

Zürich. Analyt. Labor. d. Eidgen. Polytechnikums.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrg. XXI, No. 14, S. 2887: In der Constitutionsformel für das Trimethylen-trinitrosamin ist in der unteren Ecke des inneren Sechsecks zu setzen:



Nächste Sitzung: Montag, 12. November 1888, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.