

195. Walther Hempel und L. M. Dennis: Ueber die volumetrische Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe.

[Eingegangen am 15. April].

In Ermangelung geeigneter Trennungsmethoden bezeichnet man bei der Gasanalyse die Kohlenwasserstoffe, welche mit concentrirter Schwefelsäure oder Bromwasser absorbirbar sind, als schwere Kohlenwasserstoffe. Sehr verschiedenartige Verbindungen, die zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur eigentliche Gase (Acetylen, Aethylen u. s. w.), zum Theil Dämpfe (Benzol, Naphtalin u. s. w.) sind, werden so unter einem gemeinsamen Sammelnamen zusammengefasst. Es ist hierin der Hauptgrund zu suchen, warum die volumetrische Leuchtgasanalyse oftmals keinerlei Zusammenhang mit der Leuchtkraft erkennen lässt. Je nachdem nämlich die kohlenstoffreichen, dampfförmigen Kohlenwasserstoffe vorwiegen oder zurücktreten, ändert sich die Leuchtkraft in sehr starker Weise.

Bunsen¹⁾ hat die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bestimmt, indem er das sorgfältig zuvor über Chlorcalcium getrocknete Gas durch eine lange und weite, wenig geneigte, mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre und darauf durch eine mit Alkohol gefüllte Waschflasche streichen liess. Die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe werden von dem Alkohol zurückgehalten und können durch Eingiessen in eine gesättigte, wässrige Kochsalzlösung abgeschieden werden. Abgesehen davon, dass man bei dieser Art der Bestimmung sehr grosse Quantitäten von Gas anwenden muss, giebt der Versuch über die Volumprocente, in welchen die Dämpfe im Gas enthalten sind, keinerlei Aufschluss.

Berthelot versucht mittelst Bromwasser die Kohlenwasserstoffe zu trennen, was aber nach Treadwell und Stokes²⁾ zu ungenauen Resultaten führt.

E. St. Claire-Deville³⁾ hat eine grosse Reihe von Bestimmungen ausgeführt, indem er die Dämpfe durch Abkühlung auf -22°C . auschied. Die Verfasser haben die angeführten Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft und sind in Folge davon zu einem ganz einfachen, schnell ausführbaren Verfahren gekommen, welches gestattet, in ungefähr 20 Minuten den Gehalt an Dämpfen in Volumprocenten genau zu ermitteln.

Zur Ausführung von Bunsen's Verfahren wurden 1427 Liter des Dresdner Leuchtgases verwendet. Man erhielt 15.4 ccm flüssiger

¹⁾ Gasometrische Methoden, 2. Aufl. Seite 144.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3131.

³⁾ Journal des usines à Gaz 1889, 13.

Kohlenwasserstoffe, aus welchen durch fractionirte Destillation und Ausfrieren 3.5 ccm reines Benzol abgeschieden werden konnten.

1497 Liter gaben nach der Methode von E. St. Claire-Deville 13 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe mit 5 ccm Benzol.

Dass beide Methoden nicht übereinstimmende Werthe lieferten, ist in dem Umstande zu suchen, dass es unmöglich ist, eine Temperatur von -22° für mehrere Tage constant zu halten. Obgleich bei unseren Versuchen die Verhältnisse sehr günstig waren, da wir dieselben während sehr kalter Wintertage anstellten, sind wir trotz aller Sorgfalt nicht im Stande gewesen, sehr bedeutende Temperaturschwankungen zu vermeiden. Immerhin lehrt der Versuch, dass die Bunsen'sche Methode auf das gewöhnliche Leuchtgas angewendet, mehr Kohlenwasserstoffe liefert als die von E. St. Claire-Deville. Wir haben dann versucht, ob man nicht unter Anwendung von ganz wenig absolutem Alkohol aus 100 ccm Gas die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe absorbiren und direct volumetrisch bestimmen könnte.

Es hat sich gezeigt, dass dies mit Leichtigkeit gelingt, vorausgesetzt, dass man nur nachträglich die Alkoholdämpfe mit ganz wenig Wasser wieder absorbirt. Das anzuwendende Verfahren ist das nachfolgende:

Das Leuchtgas wird in einer einfachen Gasbürette¹⁾ über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser gemessen. Hierauf wird es vermittelst einer ganz engen Verbindungscapillare in eine Gaspipette übergeführt, in welcher sich über Quecksilber 1 ccm absoluten Alkohols befindet und mit diesem 3 Minuten lang geschüttelt. Man bedient sich hierfür zweckmässig einer Gaspipette, die nach Art der Explosionspipetten²⁾ eingerichtet ist. Durch Heben oder Senken der Niveaueugel kann man vermittelst einer an die Capillare der Pipette angesteckten Bürette mit Leichtigkeit jede beliebige Quantität von Alkohol oder Wasser einsaugen oder austreiben. Um zu verhindern, dass der angewendete Alkohol ausser den Dämpfen Gase absorbirt, sättigt man denselben vor dem eigentlichen Versuche mit dem Leuchtgas, indem man ungefähr 50 ccm Leuchtgas in die Pipette einsaugt und mehrere Minuten mit dem Alkohol schüttelt und dann wieder austreibt. Beim Ueberführen des Gases lasse man das Sperrwasser nur bis in die Capillare treten; man vermeide die Verdünnung des Alkohols. Das durch das Schütteln mit Alkohol von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen befreite Gas wird hierauf in die Bürette zurückgeführt, wobei man ängstlich vermeidet, dass Alkohol in die Verbindungscapillare tritt, um eine Verunreinigung des Gummischlussesstückes der Bürette auszuschliessen. Um nun den Alkoholdampf aus

¹⁾ Gasanalytische Methoden von Waither Hempel S. 22, Fig. 17.

²⁾ Ebendasselbst S. 102, Fig. 44.

dem Gasreste zu absorbiren, bringt man denselben wieder in eine Pipette, in welcher sich 1 ccm Wasser über Quecksilber befindet, und schüttelt 3 Minuten lang, worauf man das Gas in die Bürette zurückführt. Die so erhaltene Volumdifferenz entspricht den Dämpfen. Das verwendete Wasser muss ebenfalls vorher mit dem Gase gesättigt sein. Temperaturdifferenzen sind möglichst zu vermeiden.

Ueber die Genauigkeit, welche so erreicht werden kann, geben nachfolgende Zahlen Aufschluss.

Hundert Kubikcentimeter Dresdner Leuchtgas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette mit Temperatur- und Barometercorrection (Pettersson'sches Rohr) gemessen, ergaben in 2 Versuchen:

0.74 und 0.70 pCt dampfförmiger Kohlenwasserstoffe.

Um ein Gas von bekanntem Gehalt an dampfförmigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten, wurden 90 ccm des obigen Leuchtgases eine ganz kurze Zeit in einer Pipette mit Benzol zusammengebracht. Es ergab sich eine Volumvermehrung auf 93.1 ccm. Dieses Gas in der beschriebenen Weise behandelt ergab

89.4 ccm. Gasrest.

Bei einem zweiten Versuch gaben in ganz gleicher Weise 90 ccm Gas nach dem Behandeln mit Benzol 93, nach der Absorption mit Alkohol 89.4 ccm.

Die Versuche lehren, dass man im Stande ist, mit 1 ccm Alkohol und 1 ccm Wasser aus einem Gas, welches etwa 3 pCt. Dämpfe enthielt, diese quantitativ genau zu absorbiren.

Das Gas, in einer gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Gasbürette gemessen, im Uebrigen aber ganz gleich verfahren, ergab:

0.5 — 0.63 pCt. Dämpfe.

Ein Oelgas in dieser Weise analysirt ergab 4.6 pCt. dampfförmige Kohlenwasserstoffe.

Da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in beträchtlichem Grade in Natronlauge löslich sind, so fiel bei der gewöhnlichen Leuchtgasanalyse die Kohlensäurebestimmung immer etwas zu hoch aus.

Dieser Fehler wird nun in einfachster Weise vermieden, wenn man die Bestimmungsmethoden in nachstehender Reihenfolge vornimmt: Dampfförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas.