

Analytisch-technische Untersuchungen

Methodisch Neues zur schnellen und exakten Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von festen und flüssigen Brennstoffen¹⁾.

Von Prof. Dr.-Ing. G. LAMBRIS.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Cl. in Königsberg am 5. Juli 1935.
(Eingeg. 8. Juni 1935.)

Die genaue Kenntnis des Wasserstoffgehaltes von festen und flüssigen Brennstoffen ist in zweifacher Hinsicht von besonderer Bedeutung. Sie gibt einerseits in dem Gehalt der Ausgangs- und der Hydrierungsprodukte (Treiböle usw.) an Wasserstoff einen näheren Einblick in das Fortschreiten des Hydrierungsvorganges, andererseits stellt sie die Voraussetzung für die Ermittlung des unteren Heizwertes dar. Es kommt noch hinzu, daß bei reinen organischen Substanzen gerade der exakte Wert für den Wasserstoffgehalt in vielen Fällen entscheidend ist.

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes durch die Elementaranalyse ist in der üblichen Form, zumal bei flüssigen Brennstoffen, Ölen und Ölgemischen, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Schon frühzeitig²⁾ wurde versucht, das Verbrennungswasser und damit den Wasserstoff im Anschluß an die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe zu ermitteln. Diese Bestimmungsart dauert aber viele Stunden, da die bei der Entspannung aus der Bombe austretenden Gase nur langsam durch die Absorptionsgefäß durchgeleitet werden dürfen und auch das Erwärmen der Bombe in einem Ölbad auf 110° unter Durchleiten trockner Luft, um das kondensierte Wasser überzutreiben, lange Zeit in Anspruch nimmt.

Als geeigneter Ausgangspunkt für eine exakte und in wesentlich kürzerer Zeit durchführbare Bestimmung des in der calorimetrischen Bombe entstehenden Verbrennungswassers erschien die von M. Dolch³⁾ und E. Strube zur Bestimmung des Feuchtigkeitswassers in Brennstoffen und anderen Stoffen ausgearbeitete **Entmischungsmethode**, die darin besteht, daß das zu bestimmende Wasser durch Alkohol aufgenommen und dann der Wassergehalt dieses Alkohols bestimmt wird. Hierzu werden genau 20 cm³ Alkohol mit genau 20 cm³ Petroleum⁴⁾ durchmischt, dann wird festgestellt, bei welcher Temperatur der Entmischungspunkt liegt. Man soll nicht über 45° hinausgehen, da bei höheren Temperaturen die Bestimmung durch Verdampfen von Alkohol ungenau wird. Die Entmischungspunkte werden in einem Koordinatensystem als Ordinaten, die zugehörigen Wassermengen je außerhalb 100 g des ursprünglichen Alkohols als Abszissen eingetragen. Da bei Übergang zu einem anderen Alkohol oder einem anderen Petroleum die Eichkurve neu aufgestellt werden muß, empfiehlt es sich, von beiden einen größeren Vorrat (etwa je 10 l) bereitzuhalten.

Die von Dolch verwendete Apparatur⁵⁾ (Abb. 1) zur Bestimmung des Entmischungspunktes besteht aus einem etwa 150 mm langen Reagensrohr von 30 mm lichter Weite, in welches mittels Normalschliff ein Verschluß eingesetzt ist,

¹⁾ Vorliegende Arbeit stellt eine Erweiterung des Vortrages dar. Der experimentelle Teil wurde unter Mitwirkung von Fr. Dipl.-Ing. H. Lechner und Herrn Dr.-Ing. H. Boll durchgeführt. Auch an dieser Stelle sei der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

²⁾ Vgl. Berthelot, Compt. rend. 115, 317 [1892].

³⁾ M. Dolch, Brennstoff-Chem. 11, 429 [1930] und Brennstoffchemisches Praktikum S. 11 (Halle 1931); vgl. ferner B. Rassow u. A. Reckeler, diese Ztschr. 45, 266 [1932].

⁴⁾ Alkohol und Petroleum müssen die gleiche Temperatur haben, was sich durch Aufbewahrung der Vorratsflaschen am gleichen Ort leicht erreichen läßt.

⁵⁾ Das Verfahren ist der Firma Franz Hügershoff, Leipzig, durch Reichspatent geschützt. Diese Firma liefert auch die abgebildete Apparatur (Abb. 1).

der einmal ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Thermometer und daneben einen Stutzen trägt, der zur Führung eines kleinen, von Hand oder maschinell zu betätigenden Rührers aus Nickeldraht dient; die Skala des Thermometers reicht von —10 bis +50°; das ganze Gefäß ist zum besseren Schutz gegen Wärmebeeinflussung während der Bestimmung (mittels eines Stopfens) in ein weiteres Rohr eingesetzt, das als Luftpantel wirkt. Je nach Lage des Entmischungspunktes erfolgt entweder Erwärmung im Wasserbad oder Abkühlung durch Eiswasser. Eine Erhöhung des Wassergehaltes des Alkohols um 1% bedingt ein Ansteigen des Entmischungspunktes um mehr als 10°.

Unsere Methode geht nun einerseits von der calorimetrischen Verbrennung, andererseits von der Wasserbestimmung nach der Entmischungsmethode aus und verbindet diese beiden je in ihrem Bereich exakten Vorgänge: In der calorimetrischen Bombe wird eine bestimmte Menge der Substanz unter Sauerstoffdruck verbrannt. Das Verbrennungswasser ist teils als Dampf, zum weitaus größeren Teil aber als Kondensat vorhanden. Die Menge des bei der Entspannung dampfförmig entweichenden Wassers wird genau berechnet. Mittels vorher in die Bombe eingebrachten Bariumcarbonats werden die entstandenen Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) neutralisiert. Als dann wird die Bombe unter Einhalten genauer Versuchsbedingungen mit einer an sich beliebigen Menge des Alkohols, für den eine Eichkurve aufgestellt ist, ausgespült und der Alkohol samt Wasser und Niederschlag gewogen. Von dem auf besondere Art filtrierten Alkohol werden 20 cm³ entnommen, mit 20 cm³ Petroleum versetzt und auf ihren Entmischungspunkt untersucht. Aus dem an Hand der Eichkurve abgelesenen Wert läßt sich das Verbrennungswasser und daraus der Wasserstoffgehalt der Substanz genau berechnen.

A. Eigene Erfahrungen betreffs der Entmischungsmethode.

Die höchste Genauigkeit (innerhalb weniger hundertstel Prozente) wird erreicht, wenn man von einem unvergällten annähernd absoluten Alkohol ausgeht⁶⁾. Jedoch auch mit einem Alkohol, der mit Petroleumbenzin vergällt ist, lassen sich noch sehr genaue Werte für den Wasserstoffgehalt (innerhalb 0,1 bis höchstens 0,2%) feststellen. Diese

⁶⁾ Ein solcher Alkohol wird seitens der Reichsmonopolverwaltung mit einem mittleren Wassergehalt von 0,7% geliefert.

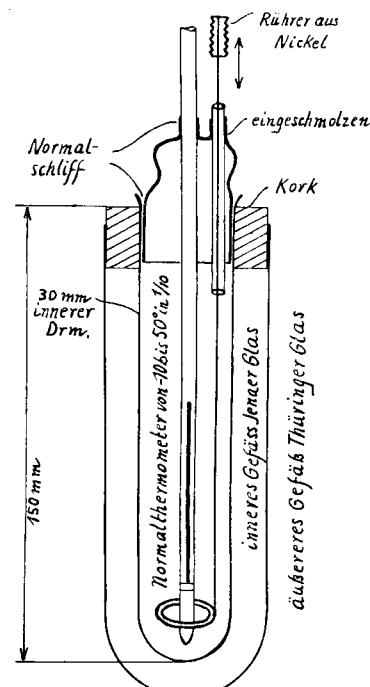


Abb. 1.

Übereinstimmung ist für die allermeisten Zwecke schon deshalb ausreichend, weil auch durch die normale exakte Elementaranalyse eine größere Genauigkeit nicht erreicht wird. Man vergällt durch Zugabe von 1 l Petroleumbenzin zu 100 l Alkohol. Es empfiehlt sich, die geringen Mengen niedrigst siedender Anteile (bis 75°) vorher abzudestillieren, wodurch der Charakter eines vergällten Alkohols nicht geändert wird. Gleich gut verwendbar ist der Alkohol, der bereits zu einem Entmischungsversuch gedient hatte, und der, nach vorherigem Abdestillieren von dem Petroleum, entwässert und dann nochmals destilliert wird. Andere Vergällungsmittel als Petroleumbenzin sind hier ungeeignet, da sie die Genauigkeit der Bestimmung stärker beeinflussen.

Ein Maß für den Wassergehalt des ursprünglichen Alkohols, der nicht über 0,5 bis etwa 0,7% betragen soll, ist die Lage des Entmischungspunktes. Liegt dieser unter etwa 10°, dann hat der Alkohol den gewünschten Wassergehalt, und man kann mit der Eichung beginnen; liegt er wesentlich höher, so wird der Alkohol vorher in bekannter

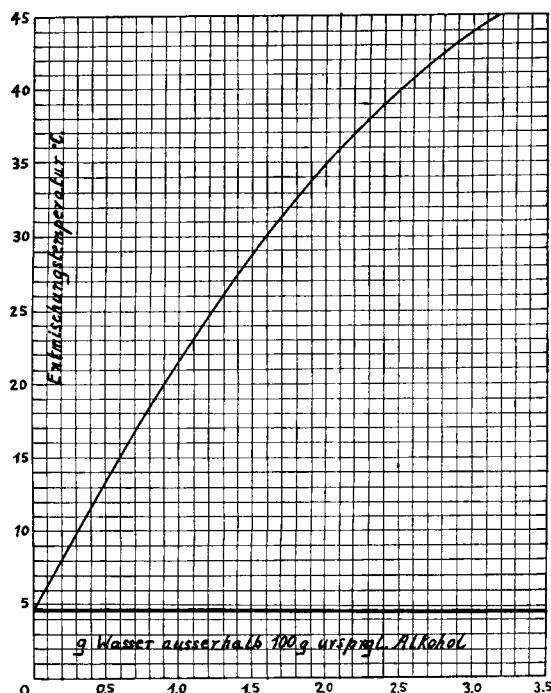


Abb. 2.

Weise entwässert. Den ursprünglichen Wassergehalt setzt man gleich Null und läßt die Eichkurve (Abb. 2) in dem durch den Versuch ermittelten Entmischungspunkt als Nullpunkt⁷⁾ für den Wassergehalt beginnen. Da der Vorratsalkohol bei häufigem Öffnen der Vorratsflasche geringe Mengen Wasser aus der Luft aufnimmt, was sich durch Ansteigen des Entmischungspunktes zu erkennen gibt, so muß letzterer von Zeit zu Zeit neu bestimmt werden. Der geringen Erhöhung entsprechende Wassergehalt wird an Hand der Eichkurve, die naturgemäß bestehen bleibt, abgelesen und bei den späteren Versuchen in Abrechnung gebracht.

Zweckmäßig trägt man die Eichkurve in möglichst großem Maßstabe auf, so daß man die Zentigramme Wasser noch genau ablesen und die Milligramme schätzen kann. Es empfiehlt sich, bei der Eichung etwa 15—20 Kurvenpunkte festzulegen. Beträgt hierbei die Einwaage an Alkohol a Gramm, die Einwaage an Zusatzwasser b Gramm, so berechnet sich die Menge des Zusatzwassers außerhalb 100 g des ursprünglichen Alkohols: $x = \frac{b \cdot 100}{a}$. Dieser

⁷⁾ Dieser Nullpunkt für den Wassergehalt lag z. B. für den verwendeten Alkohol bei 4,70°; er muß für jeden Alkohol gesondert bestimmt werden.

Wert wird jeweils in Verbindung mit der zugehörigen Entmischungstemperatur als Kurvenpunkt eingetragen.

Um für die bei steigender Temperatur verschwindende bzw. beim Abkühlen entstehende Trübung des Alkohol-Petroleum-Gemisches einen genauen Vergleichspunkt zu haben, empfiehlt es sich, auf der Außenseite des Mischgefäßes einen Streifen aus Seidenpapier anzubringen oder aber das Mischgefäß außen mit einem mattgeätzten Streifen zu versehen. Sobald dieser gerade verschwindet oder gerade sichtbar wird, liest man die Temperatur ab.

Enthält die zu untersuchende Substanz Feuchtigkeitswasser, so muß dieses, wie bei jeder Elementaranalyse, zur Ermittlung des Wasserstoffgehaltes in Abzug gebracht werden. Die Bestimmung der Feuchtigkeit erfolgt zweckmäßig nach der eigens hierzu von *Dolch*⁸⁾ ausgebildeten Entmischungsmethode.

Die Schwierigkeiten, das bei dem calorimetrischen Versuch entstehende Wasser exakt zu bestimmen, konzentrierten sich im wesentlichen auf vier Punkte: Die Neutralisation der Säuren, das Ausspülen der Bombe mit dem Alkohol, die Gewinnung eines vollkommen trübungsfreien Alkohols nach dem Ausspülen der Bombe und schließlich auf die Ermittlung des in der Bombe dampfförmig enthaltenen Wassers; sie sind im folgenden unter B, C, D und E näher behandelt.

B. Neutralisation der Säuren.

Da auch bei der Verbrennung stickstoffreicher Substanzen infolge der in der Bombe lokal auftretenden hohen Temperatur aus dem Stickstoff des Bombensauerstoffes unter Mitwirkung des Wassers Salpetersäure entsteht, die später den Entmischungspunkt stark beeinflussen würde, so muß die Säure vorher neutralisiert werden (das gleiche gilt für die Schwefelsäure, die sich aus schwefelhaltigen Substanzen bildet), und zwar durch Zugabe von Bariumcarbonat in die calorimetrische Bombe vor der Verbrennung. Außerdem werden etwa 10 kleine Glasstäbchen⁹⁾ in die Bombe eingebracht; durch Drehen der Bombe läßt sich so das Bariumcarbonat auf der gesamten inneren Oberfläche verteilen, und die Neutralisation ist in wenigen Minuten vollständig. Für die allermeisten Substanzen genügen 0,3—0,4 g Bariumcarbonat; auf Ausnahmen ist später noch verwiesen. Voraussetzung ist die Gegenwart einer gentigenden Menge Wasser. Diese ist aber, wie zahlreiche Versuche ergaben, stets dann vorhanden, wenn der Schwefelgehalt der Substanz nicht größer ist als der Wasserstoffgehalt. Das heißt also: Bei z. B. 4% Wasserstoffgehalt darf der Schwefelgehalt bis zu 4% betragen usw. In den allermeisten Fällen liegt aber der Schwefelgehalt ganz wesentlich tiefer. Auch hier soll auf Ausnahmen später noch verwiesen werden.

Der Stickstoffgehalt der zu verbrennenden Substanz darf beliebig hoch liegen, da stets nur ein ganz untergeordneter Teil in Salpetersäure übergeht.

C. Das Ausspülen der Bombe mit dem Echalkohol.

In ein Glasgefäß mit umgebogenem Ausflußrohr, das oben einen Gummistopfen mit engem Glasrohr trägt und unten durch einen Glashahn abgesperrt werden kann, füllt man etwa 50 cm³ des Echalkohols ein und verbindet das Ausflußrohr durch ein kurzes Gummistück mit dem einen Ventilansatzrohr der Bombe. Dann werden bei sonst geschlossener Bombe die Ventile geöffnet, und man läßt etwa 30 cm³ des Alkohols in die Bombe einfließen; dann werden die Ventile wieder geschlossen, und die Bombe wird abgenommen. Durch mehrmaliges Umwenden werden die Wände mit dem Alkohol benetzt und das Wasser durch den Alkohol aufgenommen. Dann wird der Bombenkopf abgeschraubt und der Alkohol nebst Niederschlag durch einen Trichter¹⁰⁾ in einen vorher

⁸⁾ a. a. O.

⁹⁾ Die Glasstäbchen haben ein Gewicht von je etwa 0,7 g.

¹⁰⁾ Die Glasstäbchen werden auf dem Trichter durch eine kleine Drahtspirale zurückgehalten.

gewogenen verschließbaren Meßkolben gegeben. Mit dem Rest des Alkohols (etwa 20 cm³) werden Bombentiegel und Bombenkopf einmal möglichst schnell ausgespült und diese Alkoholmengen nebst Niederschlag gleichfalls durch den Trichter in den Meßkolben übergeführt. Dann wird der Meßkolben zurückgewogen und so das Gewicht des mit dem Verbrennungswasser + Niederschlag beladenen Alkohols festgestellt.

Ein kleiner Fehler entsteht dadurch, daß das Barium als Carbonat eingewogen wird, infolge der Neutralisation bildet sich eine unbekannte Menge Sulfat und Nitrat, wodurch sich das Gewicht erhöht. Nun wird aber die Bombe mit etwa 40 g Alkohol ausgespült. Im Vergleich zu diesem Gewicht macht die geringe Veränderung des Gewichtes des Bariumcarbonates nichts aus¹¹⁾. Auch geringe Anteile des Niederschlags, die bei dem Ausspülen mit Alkohol der Bombe etwa anhaften bleiben, können vernachlässigt werden.

D. Trennung des Niederschlages von dem Alkohol.

Die Arbeitsweise ist aus Abb. 3 ersichtlich. Zunächst wird das Glasgefäß a (Inhalt etwa 250 cm³) evakuert. Dann gibt man auf das Glasfilter b¹²⁾ den in dem Meßkolben zur Wägung gebrachten, durch Niederschlag getrübten Alkohol

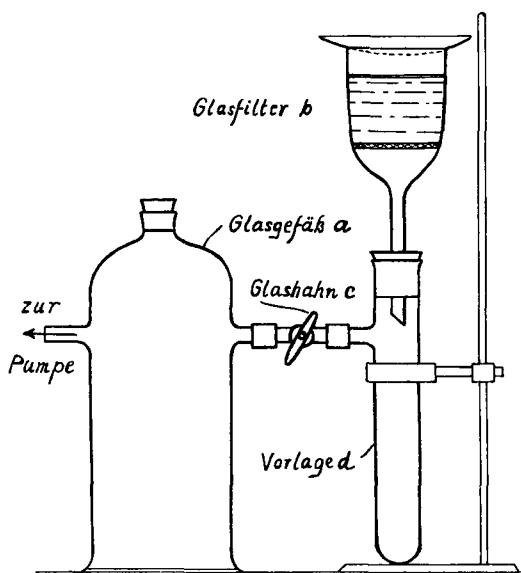


Abb. 3.

und bedeckt mit einem Uhrglas. Durch einmaliges Drehen des Glashahns c wird in der Vorlage d Vakuum erzeugt, und der Alkohol tritt durch das Glasfilter in die Vorlage (Inhalt etwa 30 cm³) ein. Da der evakuierte Raum der Vorlage in sich abgeschlossen ist, wird während des Filterierens kein Alkoholdampf abgesaugt. Der filtrierte Alkohol ist vollkommen trübungsfrei; die 20 cm³ übersteigende Menge dieses Alkohols wird zweckmäßig auf Säurefreiheit geprüft. Hierzu wird der Alkohol mit destilliertem Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Methylorange oder Methylrot versetzt. Die Farbe des Indicators zeigt sofort an, ob eine vollkommene Neutralisation stattgefunden hat. Dies ist unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen (Wasserstoff : Schwefel $\geq 1:1$) stets der Fall.

E. Formel zur Berechnung der Wassermenge, die bei der Entspannung der Bombe dampfförmig entweicht.

$$G = g \cdot V_0 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (p_1 \text{ und } p_2 \text{ in ata}) \quad (1)$$

In dieser Formel¹³⁾ bedeuten: G die zu berechnende Menge des dampfförmigen Wassers in mg, g das Dampfgewicht (mg/l) bei t°, der Temperatur, mit der die Gase bei der Entspannung aus der Bombe austreten, V₀ den

¹¹⁾ Der Niederschlag, um z. B. 0,04 g falsch bestimmt, beeinflußt das Gewicht des Alkohols und damit den Wasserstoffgehalt der Substanz nur um 0,1%, bezogen auf 100 Wasserstoff. Bei 10% Wasserstoffgehalt einer Substanz würde hierin nur ein Fehler von 0,01% liegen, der außer Betracht bleiben kann.

¹²⁾ Glasfilternutsche der Firma Schott u. Gen., Jena, Filter 11 G 4 (früher mit 11 e G 3/-7 bez.). Filter, die mehrfach benutzt sind, lassen sich durch Ausspülen des anhaftenden Niederschlages mit Wasser in umgekehrter Richtung wieder gebrauchsfertig machen.

¹³⁾ Herr Prof. Dr.-Ing. H. Bonin hatte die Freundlichkeit, die obige Formel aufzustellen, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

Rauminhalt (Liter) der calorimetrischen Bombe, p₁ den Anfangsdruck¹⁴⁾ und p₂ den Enddruck der Gase in der Bombe. Da stets auf den Enddruck p₂ = 1 atm entspannt wird, ist in diesem Falle:

$$G = g \cdot V_0 \cdot \ln p_1 \quad \text{oder} \quad (2)$$

$$G = g \cdot V_0 \cdot 2,3026 \cdot \log p_1 \quad (2a)$$

Bei adiabatischer Expansion nimmt Gleichung 1 den Ausdruck an: $G = \frac{1}{n} \cdot g \cdot V_0 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$. Da also durch nicht isothermische Expansion der Fehler erheblich werden kann, muß auf sehr langsames Ausströmen der Gase geachtet werden. Eine Entspannung in 3—4 min ist aber als sehr langsames Ausströmen anzusehen.

Um die an Hand der vorstehenden Formel (2 bzw. 2a) berechneten Werte mit experimentell gefundenen Werten zu vergleichen, wurden bei einigen Versuchen die bei der Entspannung der Bombe austretenden Gase durch Phosphorpentoxyd geleitet. Die berechneten und die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Temp. der Gase °C	Anfangsdruck ata	Wasserdampfge wicht mg	
		ber.	mit P ₂ O ₅ gef.
15	21	11,3	10,8
20	21	15,2	15,0
25	21	20,2	19,6

Die an Hand der Formel berechnete und die experimentell gefundene Menge Wasserdampf stimmen demnach gut überein. Es wurde daher bei den späteren Hauptversuchen stets die Berechnung durchgeführt. Um die Menge des jeweilig bei der Entspannung dampfförmig austretenden Wassers direkt ablesen zu können, sind die Werte, bezogen auf 11 Bombeninhalt, für Temperaturen von 5—26° und Drucke von 20 und 25 atü in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2¹⁵⁾.

Temp. der Gase °C	Wasserdampf- gewicht mg/l für Anfangsdruck		Temp. der Gase °C	Wasserdampf- gewicht mg/l für Anfangsdruck	
	20 atü	25 atü		20 atü	25 atü
5	20,6	22,0	16	41,1	44,0
6	22,0	23,5	17	43,6	46,7
7	23,4	25,1	18	46,3	49,6
8	25,0	26,8	19	49,1	52,6
9	26,6	28,5	20	52,1	55,8
10	28,4	30,4	21	55,2	59,1
11	30,2	32,4	22	58,5	62,6
12	32,2	34,5	23	61,9	66,3
13	34,2	36,7	24	65,6	70,2
14	36,4	39,0	25	69,4	74,3
15	38,7	41,4	26	73,4	78,6

Durchführung der neuen Methode: Von der zu untersuchenden Substanz werden, wie bei der Heizwertbestimmung, etwa 0,5—1 g — bei festen Substanzen als Brikett — genau eingewogen in das Calorimeterschälchen¹⁶⁾ gebracht und mit Zünddraht (und Zündfaden) versehen. Die Bombe muß glatte Wandungen haben und zwei Ventile besitzen. Auf den Boden der Bombe gibt man 0,3—0,4 g

¹⁴⁾ Unter Anfangsdruck ist hier der in der Bombe verbleibende Druck nach beendeter Verbrennung zu verstehen. Dieser weicht von dem Sauerstoffdruck vor der Verbrennung nur wenig ab. Da man den Druck nach der Verbrennung nicht kennt, so kann man für p₁ den am Manometer vor der Verbrennung abgelesenen Druck einsetzen. Der hierdurch bedingte Fehler liegt unterhalb 1 mg Wasser und kann daher vernachlässigt werden.

¹⁵⁾ Die in Tabelle 2 angegebenen Werte braucht man nur mit dem jeweiligen Rauminhalt der Bombe in Liter zu multiplizieren, um zu den absoluten Werten für das Wasserdampfge wicht zu gelangen. Da die Werte der Tabelle auf Grund der jeweiligen Tensionen über reinem Wasser berechnet sind, in der Bombe sich aber eine verd. Säurelösung befindet, so liegen die berechneten Werte etwas zu hoch. Der hierdurch bedingte Fehler kann aber im Rahmen der Gesamtbestimmung vernachlässigt werden.

¹⁶⁾ Dieses wird zweckmäßig in der Bombe befestigt, da das Schälchen (Quarz) sonst bei dem späteren Umwenden der Bombe durch die Glassäbchen beschädigt werden könnte. Auch evtl. vorhandene Asche bleibt so in dem Schälchen zurück.

Bariumcarbonat¹⁷⁾) und etwa 10 Glasstäbchen. Dann wird die Bombe geschlossen, mit 20—25 ml Sauerstoff¹⁸⁾ versehen und in das Calorimetergefäß eingesetzt. Nach Einfüllen der zugehörigen Menge Wasser in das Calorimetergefäß und Einschalten des Rührers wird sogleich gezündet. Nach etwa 10 min wird die Bombe aus dem Wasser herausgenommen. Bei der Entspannung läßt man die Gase innerhalb etwa 5 min durch ein über das Gasaustrittsventil gestecktes Glasrohr treten, in das man ein Thermometer fügt, um die Temperatur der Gase ablesen zu können. Die hier festgestellte Temperatur bildet zusammen mit dem Anfangsdruck die Unterlage für die Berechnung des dampfförmig austretenden Wassers.

Es folgen die Neutralisation der Säuren (s. B), das Ausspülen der Bombe mit dem Eichalkohol (s. C), die Trennung des Niederschlags von dem Alkohol (s. D) und schließlich die Bestimmung der Entmischungstemperatur. An Hand der Eichkurve (Abb. 2) läßt sich aus der Lage des Entmischungspunktes der Wassergehalt außerhalb 100 g des Alkohols, für den die Eichkurve aufgestellt ist, ablesen und durch einfache Umrechnung die Wassermenge auf die eingewogene Menge Alkohol beziehen. Aus dem so erhaltenen Wert berechnet sich dann die Menge des aus der eingewogenen Substanz entstandenen Verbrennungswassers, unter Berücksichtigung des beim Entspannen dampfförmig austretenden Wassers.

Ausführungsbeispiel: Es wurden 1,2855 g Rohrzucker verbrannt. Es bedeuten:

	g
A: Gewicht des nach Ausspülen der Bombe zur Wägung gebrachten Alkohol + Wasser + Niederschlag	38,2824
n: Einwaage an Bariumcarbonat	0,3526
W: Wassermenge (außerhalb 100 g ursprünglicher Alkohol) nach Bestimmung des Entmischungspunktes an der Eichkurve abgelesen	1,975
w: Wassermenge (außerhalb 100 g ursprünglicher Alkohol), die der Alkohol in der Vorratsflasche infolge Berührung mit der Luft evtl. neu aufgenommen hat (nach der Entmischungsmethode bestimmt)	0,000
d: Wassermenge, die während der Entspannung der Bombe dampfförmig ausgetreten ist (an Hand der Formel 2 oder 2a bzw. der Werte der Tabelle 2 berechnet)	0,0089

Das gesamte aus der eingewogenen Substanz entstandene Verbrennungswasser¹⁹⁾ berechnet sich zu:

$$x = \frac{(A - n) \cdot (W - w)}{100 + W} + d = 0,7435 \text{ g}$$

Bringt man hiervon die Korrektur für den Zündfaden (2,3 mg Wasser) in Abzug und rechnet auf den Wasserstoffgehalt um, so ergeben sich die folgenden Werte:

Wasserstoffgehalt des Rohrzuckers: ber. 6,48%, gef. 6,45%. (Weitere Werte: 6,42, 6,43, 6,49%).

Diese große Genauigkeit innerhalb weniger hundertstel Prozente wird, wie eingangs erwähnt, beim Arbeiten mit unvergälltem Alkohol erreicht. Ist der Alkohol mit Petroleumbenzin vergällt, dann liegt die Genauigkeitsgrenze in Übereinstimmung mit der normalen exakten Elementaranalyse innerhalb 0,1—0,2 %. In Tabelle 3 ist eine Reihe von Versuchswerten zusammengestellt.

Die Werte für Wasserstoff bei Parallelbestimmungen liegen um nur 0,04 bis höchstens 0,09 % auseinander; dabei werden die theoretischen Wasserstoffgehalte von chemisch reinen Substanzen bis auf einige hundertstel Prozente erreicht bzw. überschritten.

¹⁷⁾ Das Bariumcarbonat (chem. rein) wird vorher feinst gepulvert und getrocknet.

¹⁸⁾ Der Bombensauerstoff ist praktisch trocken. Eine Bombenfüllung bringt nur etwa 1 mg Wasser mit, das auch für genaue Bestimmungen vernachlässigt werden kann.

¹⁹⁾ Falls die Ausgangsstoff Feuchtigkeitswasser enthält, muß dieses für die Berechnung des Wasserstoffgehaltes naturgemäß in Abzug gebracht werden; für die Berechnung des unteren Heizwertes bleibt das Feuchtigkeitswasser unbegriffen. Ist bei der Verbrennung ein Zündfaden verwendet worden, so muß das diesem entstammende Wasser in allen Fällen abgezogen werden. Für einen Zündfaden (4,0 mg Cellulose) macht diese Korrektur 2,3 mg aus.

Tabelle 3.

	Wasserstoff %	
	ber.	gef.
A) Chemisch reine Substanzen:		
Salicylsäure	4,38	4,30—4,39
Benzoesäure	4,96	4,87—4,93
Naphthalin	6,30	6,32
Rohrzucker	6,48	6,42—6,49
Harnstoff	6,71	6,75
Xylool	9,50	9,44
B) Technische Produkte:		
Steinkohle	4,07—	4,15
Braunkohle	4,29—	4,36
Teer	5,45—	5,54
Anthracenöl	5,82—	5,87
Pech	5,99—	6,03
Bernstein	10,14—	10,19
Gasöl	13,05—	13,14
Paraffinöl	13,79—	13,86

Die bei der calorimetrischen Verbrennung entstehende **Salpetersäure** muß bestimmt werden, wenn es sich um die genaue Korrektur für die Verbrennungswärme handelt. Eine weitere Korrektur für die Verbrennungswärme beansprucht die aus schwefelhaltigen Substanzen entstehende **Schwefelsäure**. Darüber hinaus ist aber die Kenntnis der gebildeten Menge Schwefelsäure für die Ermittlung des Schwefelgehaltes der Substanz von Bedeutung. Während für die Feststellung auch des exakten Wasserstoffgehaltes ein quantitatives Erfassen des Niederschlages, wie bereits betont wurde, nicht erforderlich ist, muß zur Ermittlung der Säuren der Niederschlag naturgemäß vollständig zur Wägung gebracht werden. Dies läßt sich aber nach beendeter Wasserbestimmung leicht erreichen, indem man den in der Bombe nach Ausspülen mit dem Eichalkohol noch haften gebliebenen Anteil des Niederschlages nachträglich mit etwa 96%igem Alkohol²⁰⁾ ausspült und zu dem Niederschlag auf der Glasfilternutsche hinzufügt, so daß diese nunmehr den gesamten Niederschlag (Bariumcarbonat, -sulfat, -nitrat) trägt. Nach Absaugen des Alkohols und Trocknen des Niederschlages bei 110° ermittelt man dessen Gesamtgewicht. Bariumnitrat wird unter Durchsaugen von kaltem Wasser in Lösung gebracht und an Hand des Gewichtsverlustes die Menge der Salpetersäure berechnet²¹⁾. Das unverändert gebliebene Bariumcarbonat wird auf der mit einem Uhrglas bedeckten Nutsche mit sehr verdünnter Salzsäure vorsichtig gelöst und nach vollständigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen des Niederschlages aus dem verbleibenden Bariumsulfatrückstand die Menge der Schwefelsäure bzw. des Schwefels berechnet. Die Schwefelgehalte stimmen gut überein. Z. B. ergaben sich für ein Anthracenöl: 0,84 und 0,86, für einen Teer: 1,08 und 1,11% Schwefel.

Zu den Substanzen, die ihrer besonderen Zusammensetzung nach für die Wasserstoffbestimmung gemäß vorliegender Methode Ausnahmen darstellen, gehören einerseits Stoffe mit sehr geringem Wasserstoffgehalt bei gleichzeitigem Schwefelgehalt (technische Kokse) und andererseits reine organische Substanzen mit normalem Wasserstoff, aber sehr hohem Schwefelgehalt (z. B. Sulfonal, Thioharnstoff). Die Neutralisation der Säuren durch Bariumcarbonat in der calorimetrischen Bombe erfolgt nur dann glatt, wenn das Verhältnis Wasserstoff : Schwefel $\geq 1 : 1$ ist. Bei den als Ausnahmen bezeichneten Stoffen ist dieses Verhältnis kleiner als 1 : 1. Es muß daher, um die Wassermenge zu erhöhen, ein wasserstoffreicher Zusatzstoff (z. B. Paraffinöl nach Roth) mitverbrannt werden, da sonst die Neutralisation der Säuren unvollständig ist und der Entmischungspunkt

²⁰⁾ Falls nur die Schwefelsäure bestimmt werden soll, wird der restliche Niederschlag statt mit Alkohol mit Wasser ausgespült.

²¹⁾ Eine Reihe von Salpetersäurebestimmungen ergab als Mittelwerte: Titrimetrisch bestimmt 47,0 mg, als Bariumnitrat bestimmt 47,8 mg Salpetersäure.

zu hoch gefunden wird. Der Wasserstoffgehalt des Paraffinöls wird vorher exakt bestimmt und bei der Verwendung als Zusatzstoff in Abrechnung gebracht. Entsprechend einem höheren Schwefelgehalt der Substanz muß auch die Menge des Bariumcarbonats vergrößert werden.

Zusammenfassung.

Ausgehend von zwei je in ihrem Bereich exakten Bestimmungsarten betreffend einerseits die Verbrennung von organischen Substanzen in der calorimetrischen Bombe und andererseits die Bestimmung des Wassergehaltes von Alkohol nach der Entmischungsmethode wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die es gestattet, den Wasserstoffgehalt der verschiedenartigsten Substanzen schnell und exakt zu bestimmen.

Die Unterschiede der erhaltenen Werte lagen sowohl für chemisch reine Substanzen — z. B. Salicylsäure, Benzoesäure, Naphthalin, Rohrzucker, Harnstoff, Xylol — wie auch für technische Produkte — z. B. Steinkohle, Braunkohle, Teer, Anthracenöl, Pech, Bernstein, Gasöl, Paraffinöl — je innerhalb von 0,04 bis höchstens 0,09% Wasserstoff; die Genauigkeit ist demnach sehr groß. Verwendet man mit Petroleumbenzin vergällten Alkohol, so liegt die Genauigkeit für den Wasserstoff innerhalb 0,1 bis höchstens 0,2%, d. h. innerhalb derjenigen der normalen exakten Elementaranalyse.

Die neue Methode läßt sich, da die calorimetrische Bombe keiner Vorbereitung bedarf, jederzeit sofort aufnehmen und beansprucht für eine Wasserstoffbestimmung insgesamt etwa $1\frac{1}{2}$ h; sie gestattet ferner die gleichzeitige Bestimmung der bei der Verbrennung in der calorimetrischen Bombe entstehenden Salpetersäure und der Schwefelsäure und damit des Schwefelgehaltes der Substanz. Ausnahmen bilden nur Substanzen mit sehr niedrigem Wasserstoffgehalt (technische Kokse) oder sehr hohem Schwefelgehalt, sofern dieser den Wasserstoffgehalt übersteigt. In diesen Fällen ist das Mitverbrennen eines wasserstoffreichen Zusatzstoffes erforderlich.

[A. 91.]

Eine neue elektroanalytische Methode der Alkalibestimmung.

Von Dr. KARL ABRESCHE.

(Eingeg. 27. August 1935.)

Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre der Universität Bonn (Direktor: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr. h. c. Th. Remy).

In der Agrikulturchemie wird vorzugsweise die klassische gravimetrische Bestimmung der Alkalien angewandt, während titrimetrische und physikalische Methoden sich nur für bestimmte Anwendungsgebiete durchsetzen konnten. Bei allen bisher bekannten Kalium- und Natriumbestimmungen sind aber mehr oder weniger zeitraubende Operationen zur Isolierung einer wägbaren bzw. titrimetrisch oder colorimetrisch meßbaren Verbindung erforderlich. Die in dieser Mitteilung beschriebene elektroanalytische Schnellmethode stellt eine Vereinigung chemischer und physikalischer Arbeitsmethoden dar. Sie gestattet eine Kalium- und Natriumbestimmung in Lösungen, welche die Kationen Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium neben beliebigen Anionen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure usw. enthalten können. Obwohl die Elektroanalyse mit Quecksilberelektroden in der Mehrzahl ihrer Anwendungsmöglichkeiten hinsichtlich Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung nachsteht, dürfte sie doch gerade bei Serienanalysen eine für viele Aufgaben brauchbare Ergänzung darstellen.

Beschreibung des Meßverfahrens¹⁾.

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Glasgefäß, dessen Boden mit einer als Anode dienenden Quecksilberschicht bedeckt ist. Die bisher übliche Ausführung des Gefäßes als Erlenmeyer-Kolben mit seitlich angeschmolzenem Glasrohr erwies sich für Serienanalysen als ungeeignet. Es wurde daher vom Berichterstatter eine neue Form entwickelt, die sich wegen ihrer Einfachheit und leichten Reinigungsmöglichkeit gut bewährte. In den Boden eines Bechergläschens von 25 cm^3 Inhalt ist ein Platindraht eingeschmolzen. Der Anschluß an den positiven Pol einer 3—4-Volt-Batterie wird durch einfaches Eintauchen in einen Quecksilberkontakt hergestellt. Die Kathode besteht aus einer engen Glascapillare, durch welche aus einem Niveaugefäß Quecksilber tropft. Diese Elektrode ist unter Zwischenschaltung eines empfindlichen Galvanometers mit Empfindlichkeitsregler an den Schleifkontakt eines mit der Batterie parallelgeschalteten Potentiometers angeschlossen.

¹⁾ Über das „Kalimeter“, ein Gerät zur Alkali-Schnellbestimmung, unterrichtet ein Aufsatz von K. Abresch in der Chem. Fabrik 8, 380 [1935]. Dort auch Schaltschema und Literatur; vgl. a. Heyrovsky, Philos. Mag. J. Sci. 45, 303 [1923] u. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 488 [1925].

Legt man nun mit Hilfe des Spannungsteilers eine kontinuierlich steigende Spannung an die mit einer leitenden Flüssigkeit gefüllte elektrolytische Zelle, so wird, solange keine Arbeit zur Abscheidung von Ionen an der Kathode geleistet wird, kein nennenswerter Stromfluß auftreten. Sowie aber das Abscheidungspotential eines in der Lösung vorhandenen Kations erreicht ist, wird eine Amalgambildung eintreten. Die hierbei geleistete Arbeit kommt in einem Ansteigen der Stromstärke zum Ausdruck. Bei zunehmender Steigerung der Elektrolyspanspannung erreicht jedoch die Intensität des Stromes wieder einen konstanten Wert. Dieser Vorgang ist so zu erklären, daß die Zahl der Ionen, die auf dem Tropfen abgeschieden werden kann, durch die räumlich begrenzte Reduktionswirkung des Tropfens ebenfalls begrenzt ist. Es werden an jedem Tropfen nur noch soviel Ionen abgeschieden werden können, wie sich in seiner unmittelbaren Nähe befinden. Diese Menge ist der Konzentration der Lösung direkt proportional. Mithin ist auch die sich einstellende Stromstärke (Sättigungsstrom) der Konzentration des Kations in der Lösung direkt proportional.

Eine graphische Darstellung der bei diesem Vorgang auftretenden Stromänderungen, wie sie auch mit Hilfe einer von Heyrovsky angegebenen Apparatur photographisch festgehalten werden kann, zeigt Abb. 1.

Die Entstehung des bei unedlen Metallen auftretenden, mehr oder weniger ausgeprägten Zurückgehens der Stromstärke dürfte dadurch bedingt sein, daß sich die Oberflächenspannung des kathodischen Quecksilbers mit der angelegten Spannung ändert, wodurch Tropfengröße und Tropfgeschwindigkeit beeinflußt werden. Bei einer Spannung von $2\frac{1}{2}$ —3 Volt kann man sogar ein lebhaftes Sprühen des Quecksilbers beobachten.

Der Galvanometerausschlag (in der graphischen Darstellung der Abstand H) ist nur dann direkt proportional der Konzentration des reduzierten Kations, wenn Temperatur und Viscosität der Lösung, sowie die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers konstant gehalten werden. Obwohl diese Bedingungen unschwer zu erfüllen sind, konnte die ebenso elegante wie empfindliche Methode in der analytischen Chemie nur langsam Eingang finden. Dies trifft besonders für die Verwendung zur Bestimmung der Alkalien

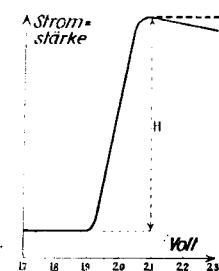


Abb. 1.