

A 27

3446 - 30/5.07 - A1

Bestimmung von Isobutylen in Gasolen durch
Addition von Chlorwasserstoff (vgl. Anal. Meth. Nr. 54).

1. Literatur.

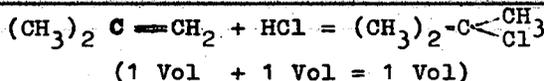
W.A. Mc Millan, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 511 (1937);
C. 1938, I, 3146.

C. Coffin, H. Sutherland, O. Maaß, Canad. Journ. Research
2, 267 (1930); C. 1930, II, 2250.

2. Allgemeines.

Diese von Mc Millan ausgearbeitete Bestimmungsmethode beruht auf einer Beobachtung von Coffin, Sutherland und Maaß, nach der Isobutylen in flüssigem Zustand bei tiefen Temperaturen mit trockenem Chlorwasserstoff chemisch unter Bildung von tertiärem Butylchlorid (Methyl-2-Propan) reagiert, während andere Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden.

Man vereinigt genau gemessene Volumina des Isobutylen zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgases und trockenes Salzsäuregas, kondensiert die Mischung beider Gase und läßt sie anschließend wieder verdampfen. Dann ist die Kontraktion der Volumina, die der Gleichung



entspricht, ein direktes Maß für das vorhandene Isobutylen.

3. Apparatur (s. Zeichnung).

Die Apparatur besteht aus den beiden etwa 100 cm³ fassenden Reaktionsgefäßen (1 und 2), den beiden zugehörigen Manometern mit verstellbarem Nullpunkt (3 und 4) und dem Salzsäureentwickler (5). Als Hilfseinrichtung gehören eine Meßbürette (6) sowie zwei Kondensationsgefäße (7 und 8) dazu. Als Absperrflüssigkeit wird reines trockenes Quecksilber verwandt.

001017

Der Salzsäureentwickler besteht aus einem gewöhnlichen Trockenturm, der in seinem unteren Teil mit 50 g chem. reinem Ammoniumchlorid beschickt ist, während der obere verengte und das eigentliche Trockenmittel enthaltende Teil mit Chlorcalcium gefüllt ist. Daran schließt sich noch eine 2,5 cm lange Schicht von reinem Bariumchlorid an. Zwei Glaswollebüsche bilden den Abschluß nach oben und unten.

Bei der im folgenden beschriebenen Methode muß das Arbeiten und der Umgang mit Gasen sowie mit Quecksilber als bekannt vorausgesetzt werden.

Grundbedingung sind ferner eine gut arbeitende Laboratoriumsvakuumpumpe mit einer Leistung von 0,1 mm Hg sowie außerdem absolut dicht schließende Hähne. Die Hähne 9, 10, 11 sind Spezialhochvakuumhähne der Firma Wilh. K. Heinz, Stützerbach i. Thür., und werden mit einem dünnen Film von Vaseline eingefettet. Alle übrigen Hähne werden mit einem guten Hochvakuumfett gedichtet.

4. Vorbereitung der Apparatur.

Vor der Inbetriebnahme wird zunächst die gesamte Apparatur einschließlich des Salzsäureentwicklers auf Vakuumdichtigkeit geprüft. Zu diesem Zwecke werden die beiden Manometer 3 und 4 durch Heben der Niveaugefäße 12 und 13 und Betätigung der unteren Hähne auf die Nullmarke eingestellt. Dann öffnet man Hahn 9, 10, 11, stellt die Dreiweghähne 16 und 17 auf Verbindung mit dem Kondensationsgefäß 7 und evakuiert die Apparatur, wobei nur der Hahn am Tropftrichter des Salzsäureentwicklers geschlossen bleibt. Nach dem Evakuieren muß die Differenz der Quecksilbersäulen in den beiden Manometern bei absoluter Dichtigkeit dem augenblicklichen Barometerstand entsprechen. Desgleichen wird auch das Quecksilber in dem Fläschchen 18 bis zur barometrischen Höhe hochgezogen.

Erst wenn die Apparatur einwandfrei dicht ist, schließt man die Hähne 9, 10 und 11 und gibt durch den Tropftrichter des Salzsäureentwicklers 25 cm³ reine konz. Salzsäure in den evakuierten Entwickler, der man auf demselben Wege so lange reine konz. Schwefelsäure tropfenweise

folgen läßt, bis Salzsäuregas aus dem Kapillarrohr 14 entweicht. Dieses Sicherheitsrohr taucht in das Quecksilberfläschchen 18, die überschüssige Salzsäure entweicht in die Abgasleitung. Der Salzsäureentwickler ist jetzt gebrauchsfertig. Zur Entnahme von HCl-Gas genügen dann jeweils einige Tropfen konz. H_2SO_4 , die man in den Entwickler tropfen läßt.

Alle Messungen werden im weiteren Verlaufe der Analyse bei einem konstanten Vergleichspunkt von 400 mm auf der linken Skala beider Manometer 3 und 4 ausgeführt. Auch die Ausmessung der Volumina von Gefäß 1 und 2 erfolgt bei diesem Stande. Man bringt daher vor der Inbetriebnahme der Apparatur die Quecksilbersäulen beider Manometer auf 400 mm, schließt die unteren Manometerhähne und bestimmt nun durch Ausmessung mit Luft mittels der Hilfsbürette 6 (100 cm^3 Inhalt mit 0,1 cm^3 Einteilung)

- a) das Volumen von Gefäß 1 von Hahn 11 und der Marke 400 des Manometers 3 an bis Hahn 10 und
- b) das Volumen von Gefäß 2 von Hahn 9 und der Marke 400 des Manometers 4 an bis zum Hahn 10.

Die Volumina werden auf 0,1 cm^3 genau ausgemessen und ihre Bestimmung wird einmalig vor der Inbetriebnahme der Apparatur ausgeführt.

5. Ausführung.

Man bringt zunächst die Apparatur bis zum Hahn 9 (geschlossen) auf höchstes Vakuum, nachdem man die beiden Manometer auf Null eingestellt hat. Sie zeigen dann (vgl. oben) bei absoluter Dichtigkeit die barometrische Höhe an, worauf Hahn 10 und 11 geschlossen werden. Dann läßt man durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 9 so viel Salzsäuregas in das Gefäß 2, bis die Differenz der Quecksilbersäulen im Manometer 4 400 - 500 mm (nicht mehr) beträgt.

Um das auf Isobutylen zu untersuchende Gas in das Gefäß 1 einzuziehen, verbindet man die Probeflasche 24 mittels Schliff mit dem Probestutzen 19 und evakuiert die Leitung vom Absperrhahn (20) der Probeflasche sowie vom Hahn 11 (geschlossen) ab über Hahn 15, 16 und 17. Dann bringt man Hahn 16 in Verbindung mit Hahn 11 und 15, öffnet

Hahn 20 und zieht nun durch vorsichtiges Drehen von Hahn 11 so viel Gas in das Gefäß 1, bis die Differenz der Quecksilbersäulen im Manometer 3 etwa 400 mm (nicht mehr) beträgt.

Darauf werden die linken Schenkel beider Manometer mittels der Niveauflaschen 12 und 13 auf den konstanten Vergleichspunkt von 400 mm eingestellt, worauf die Temperatur am Thermometer 21 und der Differenzdruck (dieser von a bis a_1 bzw. von b bis b_1) abgelesen werden. (Ablesung 1). Ist dies geschehen, öffnet man vorsichtig die unteren Hähne der Manometer und stellt die Quecksilbersäulen in den linken Manometerschenkeln auf etwa 250 mm der oberen Skala ein. Jetzt öffnet man Hahn 10, wobei Druckausgleich in beiden Gefäßen erfolgt, und kondensiert beide Gase in Gefäß 1, indem man ein Dewargefäß mit flüssiger Luft langsam unter das Gefäß 1 schiebt. Dieses Gefäß 1 ist in der Zeichnung in der gleichen Ebene mit der ganzen Apparatur gezeichnet, ist aber in Wirklichkeit um 90° nach vorne gedreht zu denken, so daß man also das Dewargefäß vor dem Manometer 3 bequem von unten unter das Gefäß 1 schieben kann.

Sobald das Gefäß 1 in die flüssige Luft eintaucht, beginnen die linken Quecksilbersäulen in beiden Manometern zu steigen, bis sie einen konstanten Endpunkt erreicht haben, was nach etwa einer Minute der Fall ist. Dann hat das Gefäß die Temperatur der flüssigen Luft angenommen und alles Gas ist kondensiert. Man entfernt nun die flüssige Luft und ersetzt das Kältebad durch ein Becherglas mit 50° warmen Wasser, wobei man erst vorsichtig erwärmt, bis die kondensierten Gase, die man kurz nach dem Entfernen der flüssigen Luft meist noch als Flüssigkeit beobachten kann, nach Verlauf von einer Minute wieder verdampft sind.

Diese Kondensation mit nachfolgendem Wiederauftauen wiederholt man noch zwei Mal, um den Inhalt beider Gefäße gut zu mischen und zur Reaktion zu bringen. Nach dem letzten Verdampfen wartet man noch 10 - 15 Minuten, damit die Gefäße Raumtemperatur annehmen, bringt die Quecksilbersäulen mit Hilfe der beiden Niveauflaschen 12 und 13 wieder auf den konstanten Vergleichspunkt von 400 mm und liest nunmehr die Temperatur und den neuen Differenzdruck ab, d.h., den Unterschied zwischen oberer und unterer Quecksilbersäule

001020

in mm, der bei geöffnetem Hahn 10 ja in beiden Manometern gleich sein muß und es bis auf einen Unterschied von höchstens 0,5 - 1 mm auch tatsächlich ist. (Ablesung 2). Damit ist die eigentliche Analyse beendet.

Um das Reaktionsgas aus der Apparatur zu entfernen und diese für eine neue Bestimmung herzurichten, schließt man Hahn 22, bringt den Dreiweghahn 16 nur in Verbindung mit Hahn 11 und 17 und evakuiert die Kondensationsgefäße 7 und 8 sowie die Zuleitungen bis Hahn 11. Dann stellt man die beiden oberen Quecksilbersäulen in den Manometern 3 und 4, wie vorhin vor dem Einleiten der Reaktion beschrieben, auf den Stand von etwa 250 mm der oberen Skala ein, bringt Hahn 17 nur in Verbindung mit Gefäß 8 und kühlt dieses mit flüssiger Luft, worauf Hahn 11 geöffnet wird, so daß die Reaktionsgase aus der Apparatur im Gefäß 8 kondensiert werden. Jetzt schaltet man Hahn 17 so, daß keine Verbindung mehr zum Gefäß 8 besteht, und bringt die ganze Apparatur bis zum Hahn 9 auf höchstes Vakuum. Hahn 11 wird dann geschlossen, womit die Apparatur für eine neue Bestimmung wieder fertig ist.

Die kondensierten Reaktions- und Restgase entfernt man aus dem Gefäß 8, indem man Hahn 22 öffnet, das Kältebad unter Gefäß 8 entfernt und nun die verdampfenden Gase durch Einblasen von Luft oder Stickstoff durch Hahn 23 in die Abgasleitung treibt. Auf diese Weise werden Korrosionen in der Vakuumpumpe durch Salzsäuregas vermieden.

6. Besondere Hinweise.

Bemerkenswert und charakteristisch für die Reaktion ist die Tatsache, daß außer Isobutylene kein anderer Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoff unter diesen Bedingungen reagiert. Es reagieren z.B. nicht

n-Butan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
i-Butan	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
1-Buten	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
cis-u. trans-2-Buten	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
1,3-Butadien	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$
Propylen	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
Aethylen	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
Acetylen	$\text{CH} \equiv \text{CH}$

001021

Das als Reaktionsprodukt zwischen Isobutylene und Salzsäure entstandene tertiäre Butylchlorid $\text{CH}_3\overset{\text{CCl}}{\text{C}}\text{CH}_3$ siedet bei $51 - 52^\circ$, würde also unter gewöhnlichen Bedingungen im Apparat kondensieren. Aus diesem Grunde arbeitet man mit den oben festgelegten Maximaldrücken, so daß das Reaktionsprodukt also unter den gegebenen Bedingungen (Raumtemperatur und Druck von nur etwa $\frac{1}{2}$ Atm. abs.) mit^{*} reinem i-Butylene findet bei den angegebenen Maximaldrücken noch keine Kondensation statt, doch findet man leicht zu hohe Resultate, sobald man über diesen Druck geht, da ja Volumenverminderung, in diesem Falle durch Kondensation bedingt, i-Butylene vortäuscht. Aus demselben Grunde ist darauf zu achten, daß Probegas und Chlorwasserstoff absolut trocken in die Apparatur gelangen. Auch in diesem Falle würde man zu hohe Resultate erhalten.

~~Enthält das zu untersuchende Gas größere Anteile an unkondensierbaren Gasen, so müssen diese auf besondere Weise vorher abgetrennt werden.~~

~~Die Durchführung einer Bestimmung dauert etwa 25 Minuten.~~

~~Die Gastemperatur bleibt unberücksichtigt, da sich die Reaktion bei konstanter Raumtemperatur abspielt. Für deren Einhaltung ist allerdings Sorge zu tragen. Zu ihrer Kontrolle wird daher die Raumtemperatur vor und nach dem Versuch abgelesen und notiert, doch erscheint sie nicht in der Berechnung. Ebenso ist auf einen etwa plötzlich stark schwankenden Barometerstand zu achten.~~

7. Berechnung.

- v_1 = Volumen des Gefäßes 1 in cm^3 ,
- v_2 = Volumen " " 2 " " ,
- V_1 = Volumen des Probegases in cm^3 ,
- V_2 = Volumen des Salzsäuregases in cm^3 ,
- V_3 = Volumen beider Gase nach der Reaktion,
- b = Barometerstand in mm bei t° (nicht auf 0° reduziert),
- t = Versuchstemperatur $^\circ\text{C}$,
- A_1 = Differenzdruck des Probegases vor d. Reaktion (Ablesung 1),

* Sicherheit noch in gasförmigem Zustande ist.
Selbst mit

001022

A_2 = Differenzdruck des Salzsäuregases vor der Reaktion (Ablesung 1),

B = Differenzdruck des Reaktionsgases nach der Reaktion (Ablesung 2).

Die absoluten Gasdrücke sind dann für

$$\text{Probegas } p_1 = b - A_1$$

$$\text{HCl } p_2 = b - A_2$$

$$\text{Reaktionsgas } p_3 = b - B$$

und die entsprechenden Gasvolumina

$$\text{Probegas } V_1 = \frac{p_1 \cdot v_1}{b} \text{ cm}^3$$

$$\text{HCl } V_2 = \frac{p_2 \cdot v_2}{b} \text{ cm}^3$$

$$\text{Reaktionsgas } V_3 = \frac{p_3 \cdot (v_1 + v_2)}{b} \text{ cm}^3$$

Da die Kontraktion nach der Gleichung (s.S.1) direkt dem i-Butylengehalt entspricht, so ist

$$\text{Kontraktion (d.h. i-Butylen)} = v_1 + v_2 - V_3 \text{ cm}^3 \text{ und}$$

$$\text{i-Butylen} = \frac{(v_1 + v_2 - V_3) \cdot 100}{v_1} \text{ Vol. \%}$$

8. Beispiel.

$$v_1 = 110,3 \text{ cm}^3 \quad A_1 = 344 \text{ mm} \quad (\text{Ablesung 1})$$

$$v_2 = 103,9 \text{ cm}^3 \quad A_2 = 390 \text{ mm} \quad (\text{ " } 1)$$

$$b = 755 \text{ mm} \quad A_3 = 405 \text{ mm} \quad (\text{ " } 2)$$

$$t = 20^\circ\text{C}$$

Dann sind die absoluten Drücke:

$$p_1 = 755 - 344 = 411 \text{ mm}$$

$$p_2 = 755 - 390 = 365 \text{ mm}$$

$$p_3 = 755 - 405 = 350 \text{ mm}$$

und die Gasvolumina:

$$V_1 = \frac{411 \cdot 110,3}{755} = 60,04 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{365 \cdot 103,9}{755} = 50,23 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = \frac{350 \cdot 214,2}{755} = 99,30 \text{ cm}^3$$

$$\text{Kontraktion: } 60,04 + 50,23 - 99,30 = 10,97 \text{ cm}^3$$

$$\text{i-Butylen} = \frac{10,97 \cdot 100}{60,04} = 18,27$$

$$\text{i-C}_4\text{H}_{10} = \frac{21,84}{78,3} \text{ Vol \%}$$

001023

- 8 -

9. Fehlergrenze.

Etwa 0,3 Vol.%. .

Nachfolgende Tabelle bietet noch einen Vergleich zwischen den Resultaten nach dieser Methode und den Ergebnissen, wie sie nach der Methode von Matuszak (vgl. Analysenmethode Nr.54) erhalten wurden.

Versuch	Vol.% i-C ₄ H ₁₀ nach		Differenz Vol.%
	Mc.Millan	Matuszak	
1	34,8	34,0	0,8
2	49,2	47,6	1,6
3	5,8	4,6	1,2
4	33,5	32,4	1,1
5	25,1	26,3	1,2
6	7,8	6,9	0,9
7	10,7 } 10,4 }	10,55	0,0
8	7,2	6,5	0,7
9	12,1 } 12,0 } 11,9 }	10,45	1,55
10	9,3	9,0	0,3

Die vorstehend angegebene Ausführung wurde in Anlehnung an die von Mc Millan (Literatur S.1) beschriebene Methode mit einigen Änderungen von Herrn A.Schmitz überprüft und ausgearbeitet.

gez. Dr. Tramm.

gez. Dr. Henke-Stark.

Apparatur zur Bestimmung von *i*-Butylen.

