

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 10.

Über die Bestimmung des Schwefels im Petroleum.

Von

Fr. Heusler.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, welche die Entschwefelung von Theer- und Erdöldestillaten zum Gegenstand hatte, und auf welche ich bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen werde, kam ich in die Lage, in gewissen Erdöldestillaten sehr geringe Mengen von Schwefel — 0,02 Proc. und weniger — bestimmen zu müssen. Mehrere der bekannten Methoden, z. B. die von Kast und Lagai (Dingl. 284, 69) beim Ohio-Erdöl — Schwefelgehalt 0,5 bis 1 Proc. — angewandte und die von mir (Ber. deutsch. G. 28, 493) bei den rohen Braunkohlentheerölen — Schwefelgehalt über 1 Proc. — erprobte Methode, liessen in diesem Fall einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt überhaupt nicht entstehen.

Eine für solche Fälle brauchbare und einwandfreie Methode der Schwefelbestimmung musste einerseits eine grosse Menge Substanz in Anwendung bringen, andererseits musste der durch Oxydation des Schwefels gebildeten Schwefelsäure eine möglichst geringe Menge fremder Salze beigemengt sein. Unter den bekannten Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen genügt den angeführten Bedingungen diejenige von Brügelmann (Z. anal. Ch. 15, 1; 175; 16, 1). Da indess die von mir ausgearbeitete Methode für den speciellen Zweck der Schwefelbestimmung im Petroleum (und ähnlichen Brennölen) erheblich einfacher ist, wie die genannte Methode, so erlaube ich mir dieselbe im Folgenden kurz zu beschreiben.

In seinem Handbuch der chemischen Technologie (14. Aufl. S. 115) beschreibt Ferd. Fischer ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas, welches darauf beruht, dass man die Verbrennungsproducte des Leuchtgases ein mehrfach gebogenes Rohr passiren lässt, durch welches Wasserstoff-superoxydlösung herabfliesst.

Man kann das gleiche Princip zur Bestimmung des Schwefels im Petroleum an-

wenden, indess ist der einfache Apparat, welchen Ferd. Fischer beim Leuchtgas angewandt hat, in dem vorliegenden Fall nicht anwendbar. Ich habe mich nach mehrfachen Versuchen mit anderen Versuchsanordnungen des folgenden Apparats bedient, welcher, wie ich glaube, zur Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in Brennölen empfohlen werden darf.

Wie Fig. 127 zeigt, besteht der von mir construirte Apparat aus 4 Theilen: einer kleinen Petroleumlampe mit Cylinder, einem Rückflusskühler und einem zwischen beiden befindlichen eigenthümlichen Mittelstück, welches die aus dem Kühler herabtropfende Flüssigkeit vermittels eines eingesetzten kleinen Trichters in den seitlichen Recipienten abfliessen lässt. Das obere weite Ende des Schlangenkühlers wird durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die

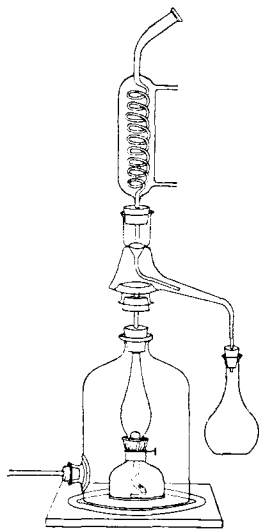


Fig. 127.

eine Bohrung wird ein Rohr eingeführt, welches mit einer passenden Saugvorrichtung — dieselbe muss einen Luftstrom von möglichst constanter Stärke ansaugen — verbunden wird; durch die zweite Bohrung wird ein capillarer Winkelheber eingeführt, durch welchen in bequemer Weise ein Zutropfen von Kaliumpermanganatlösung bewirkt wird. Diese Lösung passirt zunächst einen Bausch von Glaswolle, welcher in dem oberen weiten Theil des Kühlrohrs sich befindet. Ich ziehe Kaliumpermanganat im vorliegenden Fall als Oxydationsmittel vor; es kann nämlich bei unvollkommener Verbrennung oder bei hohem Schwefelgehalt des Petroleums vorkommen, dass die Oxydationsflüssigkeit zu langsam zutropft. Das macht sich beim Permanganat durch Entfärbung der Lösung alsbald bemerklich und der Fehler kann alsdann in geeigneter Weise verbessert werden.

Da die Laboratoriumsluft häufig schwefelhaltig ist, so ist es zweckmässig, die zur

Verbrennung benutzte Luft durch ein Natronkalkrohr zu reinigen, welches mit der zweifach tubulirten Glocke verbunden wird, in welcher die Lampe sich befindet.

Will man eine Schwefelbestimmung ausführen, so nimmt man die Lampe (ohne Cylinder) heraus, füllt sie mit mindestens 20 bis 30 g des zu untersuchenden Petroleums und wägt die Lampe sammt Inhalt auf der Handwage. Sodann setzt man die Saugpumpe sowie den capillaren Heber in Thätigkeit, wartet, bis die Permanganatlösung den ganzen Schlangenkühler bis unten hin benetzt hat, hebt sodann Kühler und Mittelstück empor, befestigt die angezündete Lampe an dem in der Glocke mittels eines Korks befestigten Cylinder, setzt die Glocke schnell auf die gefettete Glasplatte auf und senkt schnell Mittelstück und Kühler, indem man das Mittelstück mittels eines zweiten auf den Cylinder aufgesetzten Korks mit der Lampe verbindet.

Es kommt jetzt nur noch darauf an, die Höhe der Flamme bez. die Geschwindigkeit des Luftstroms so zu regeln, dass eine vollständige Verbrennung stattfindet. Das gelingt bei einiger Übung leicht, und man kann dann die Lampe 12 Stunden und länger brennen lassen.

Nach Beendigung des Versuchs ermittelt man durch Wägen der Lampe die Menge des verbrannten Petroleums. Kühler, Mittelstück und Cylinder spült man mit destillirtem Wasser aus und vereinigt die Waschwässer mit der in dem Recipienten enthaltenen Lösung. Die letztere, welche ebenso wie die während des Versuchs aus dem Kühler herabfallenden Tropfen noch überschüssiges Permanganat enthalten muss, wird mit Salzsäure gekocht, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt.

Der vorstehend beschriebene Apparat ist von der Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn, zu beziehen.

Beiträge zur

Untersuchung der Medicinal-Ungarweine.

Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium von

Dr. Seyda & Dr. Woy, Breslau.

Die Polarisation hat bei Untersuchung von Medicinal-Ungarweinen, trotzdem sie zu den regelmässig ausgeführten Operationen gehört, bisher offenbar nur eine nebensächliche Rolle gespielt. Das ist ersichtlich sowohl aus den mangelhaften Vorschriften,

welche sich über die Art der Vornahme dieser Operation fanden, als auch aus der Fassung der Polarisationsergebnisse selbst, welche z. B. ohne Angabe der Beobachtungstemperatur ohne jeden Werth sind. Es hat diese Erscheinung seinen Grund zunächst wohl darin, dass die Polarisation von Weinen überhaupt bisher nach den Angaben Neubauer's hauptsächlich nur zum Nachweis eines Zusatzes von Kartoffelzucker und etw. Rohrzucker ausgeführt wird. Vorschriften, welche in Bezug auf die Polarisation auf die Eigenheiten der Süssweine, speciell der süßen Ungarweine eingehen, gibt es zur Zeit wohl überhaupt noch nicht. Gerade die Polarisation dieser Weine kann jedoch nur dann einen wirklichen Werth haben, wenn sie unter Beobachtung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wird. Seinen Grund hat diese Besonderheit in den Eigenschaften der in süßen Ungarweinen enthaltenen Zuckerarten, der Lävulose und der Dextrose. Es dürfte endgültig erwiesen sein (vgl. d. Z. 1892, 361), dass die Zucker der süßen Ungarweine ein ziemlich gleiches Gemenge von Lävulose und Dextrose darstellen, mithin kurz als Invertzucker bezeichnet werden können. Während nun das optische Drehungsvermögen der Dextrose sehr constant, auch von der Beobachtungstemperatur nur in sehr geringem Masse abhängig ist, wird die Drehung der Lävulose gerade von der Temperatur wesentlich und ganz bedeutend beeinflusst. In ebenfalls sehr merklicher Weise verändert die Anwesenheit von Alkohol und Bleisalzen die Polarisation der Lävulose, nicht aber diejenige der Dextrose.

Alle Handelschemiker, welche in steueramtlichem Auftrage die Untersuchung von Rübenzuckern auf Raffinose auszuführen, oder Melassen nach Clerget zu untersuchen haben, werden das optische Verhalten von Invertzuckerlösungen genau kennen. Wiewohl dem Verhalten des Invertzuckers durch eine Temperaturgleichung Rechnung getragen werden kann, empfiehlt es sich, schon der leichteren Vergleichung wegen an der Normalbeobachtungstemperatur von 20° festzuhalten.

Zur Ermöglichung der Polarisation ist zunächst eine Klärung des Weines unumgänglich. Da in Folge ihrer starken und schwankenden Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker die Verwendung derselben für vorliegenden Fall ausgeschlossen ist, wird man zur Klärung mit Bleiessig greifen müssen. Wegen des Einflusses, den jedoch Bleisalze auf die Polarisation des Invertzuckers ausüben, muss der Überschuss der Bleisalze, der sich nicht vermeiden lässt,