

Analyse von "Feuerzeuggas"

1. Physikalische Eigenschaften

Betrachtet man ein durchsichtiges Einwegfeuerzeug, so erkennt man leicht eine flüssige und eine gasförmige Phase (Phase = einheitlicher Bereich in einem Gemisch), die miteinander in einem Gleichgewicht stehen. Entnimmt man dem Feuerzeug Gas, so verdampft etwas von der Flüssigkeit nach. Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass eine bestimmte Gasportion im flüssigen Zustand ein geringeres Volumen beansprucht als im Gaszustand, so kann man viel mehr Brennstoffs auf kleinem Raum unterbringen. Beim "Feuerzeuggas" handelt es sich um ein Gas - oder Gasgemisch - das sich unter Druck verflüssigen lässt.

Verflüssigung von "Feuerzeuggas" unter Druck

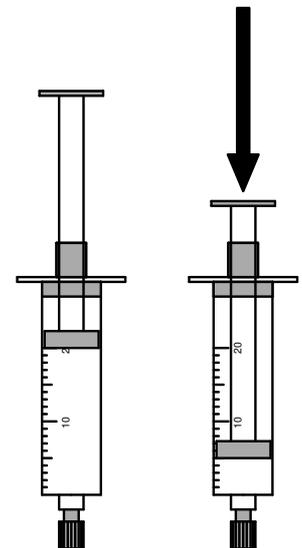
Geräte: 20 mL-Spritze, Verschlussstopfen, Adapter zur Entnahme des Gases aus einer Nachfüllkartusche für Feuerzeuge (Hinweis: Man stellt einen solchen Adapter her, indem man von einem Perfusionsbesteck die Kanüle abschneidet und das Schlauchende auf die Nachfüllkartusche steckt)

Chemikalien: Nachfüllkartusche für Feuerzeuge



Sicherheit:

Durchführung: Man füllt die Spritze mit dem "Feuerzeuggas", verschließt sie mit einem Verschlussstopfen und komprimiert kräftig. Es lassen sich winzige farblose Flüssigkeitstropfen erkennen, die beim Entspannen wieder verschwinden. Es stellt sich das ursprüngliche Gasvolumen wieder ein.



Das Experiment lässt sich deuten, wenn man davon ausgeht, dass zwischen den Teilchen im gasförmigen Zustand Anziehungskräfte herrschen. Diese sind recht schwach und haben nur eine sehr geringe Reichweiten. Es handelt sich um die **Van-der-Waals-Kräfte**, deren Stärke von der Größe und Art der Moleküle abhängen. Im gasförmigen Feuerzeuggas sind sie vorhanden, können jedoch nicht wirken, da die Moleküle zu weit voneinander entfernt sind. Durch das Komprimieren werden die Abstände zwischen den Molekülen kleiner und die Van-der-Waals-Kräfte können wirksam werden. Das Gas wird flüssig.

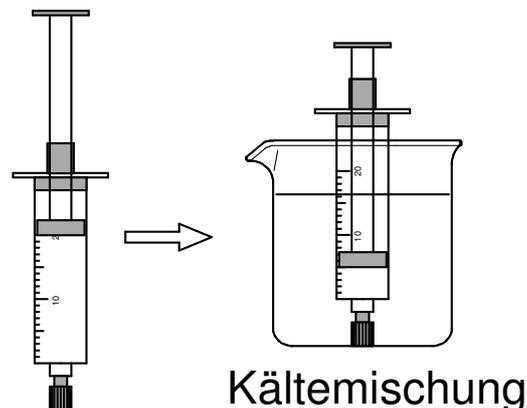
Es ist zu vermuten, dass durch eine Temperaturniedrigung die Bewegung der Teilchen stark eingeschränkt wird, und auch so eine Verflüssigung möglich ist.

Verflüssigung von "Feuerzeuggas" durch Abkühlen

Geräte: 20 mL-Spritze, Verschlussstopfen, Adapter zur Entnahme des Gases aus einer Nachfüllkartusche für Feuerzeuge (Hinweis: Man stellt einen solchen Adapter her, indem man von einem Perfusionsbesteck die Kanüle abschneidet und das Schlauchende auf die Nachfüllkartusche steckt)

Chemikalien: Nachfüllkartusche für Feuerzeuge, Eis, Streusalz

Durchführung: Man füllt die Spritze mit dem "Feuerzeuggas", verschließt sie mit einem Verschlussstopfen und stellt sie in ein Kältebad (ca. $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$), das durch Mischen vom Salz, Eis und Wasser (je 1/3) hergestellt wird. Bei leichtem Druck auf den Stempel wird das Gas flüssig. Beim Erwärmen mit der Hand stellt sich der Ausgangszustand wieder ein.



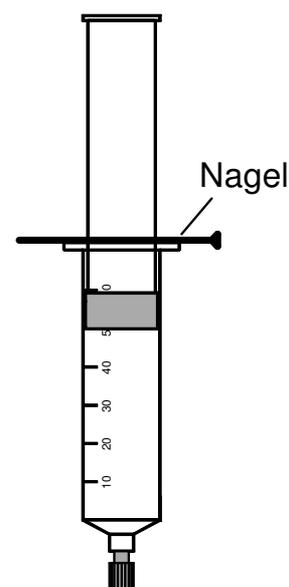
Im folgenden Versuch soll geklärt werden, ob Feuerzeuggas leichter oder schwerer als Luft ist. Dies ist wichtig zu wissen, wenn man in tiefliegenden Kellerräumen mit Campingkochern o.ä. hantiert (Explosionsgefahr durch Gas/Luft-Gemische).

Bestimmung der Dichte von Feuerzeuggas und von Luft

Geräte: 50 mL-Spritze mit Querloch im Stempel bei 50 mL, Blindstopfen, Nagel, Waage (0,001 g genau)

Chemikalien: Nachfüllkartusche für Feuerzeuge

Durchführung: Die Spritze wird mit dem Blindstopfen verschlossen und durch Herausziehen des Stempels ein Vakuum erzeugt. Bei der Markierung 50 mL wird der Stempel durch einen Nagel, der durch den Stempel geschoben wird, fixiert. Sodann wird die Masse bestimmt. Danach werden 50 mL Luft bzw. 50 mL Feuerzeuggas eingefüllt und die Masse erneut bestimmt (Nagel nicht vergessen!). Aus der Differenz erhält man die Masse von 50 mL Luft bzw. 50 mL Feuerzeuggas.

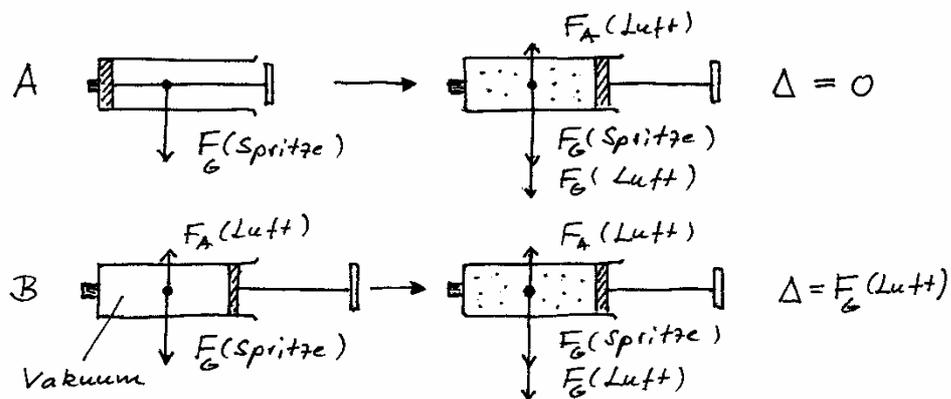


Messwerte:

Gruppe	V in mL	m(Luft) in g	ρ (Luft) in g/L	m(Gas) in g	ρ (Gas) in g/L
1	50	0,059	1,18	0,118	2,36
2	50	0,061	1,22	0,121	2,42
3	50	0,063	1,26	0,119	2,38
4	50	0,058	1,16	0,118	2,36
Mittelwert			1,205		2,38

Ergebnis: Die Dichte von Feuerzeuggas ist doppelt so groß wie die von Luft; d.h. das Gas sinkt zu Boden. Deshalb dürfen in Kellerbereichen keine Flüssiggasflaschen gelagert werden.

Weshalb muss man die Spritze vor dem Wiegen evakuieren?



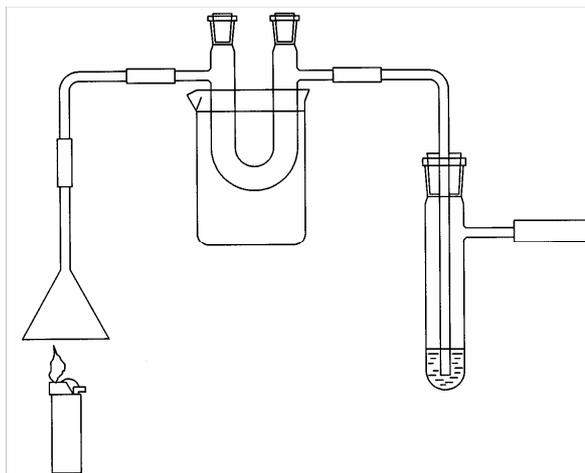
Im Fall A wird kein Unterschied in der Anzeige der Waage auftreten. Zur Gewichtskraft der Spritze addiert sich die Gewichtskraft der eingezogenen Luft. Gleichzeitig erfährt die Spritze eine Auftriebskraft, die genau so groß ist wie die Gewichtskraft der verdrängten Luft. Die resultierende Gewichts-differenz ist also Null.

Im Fall B erfährt die Spritze mit dem Vakuum eine Auftriebskraft. Die resultierende Massendifferenz entspricht der Gewichtskraft der eingezogenen Luft.

2. Qualitative Analyse

Nachweis der Elemente

Indirekter Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff



Geräte: Glastrichter, Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr, U-Rohr, Becherglas 600 ml weit, Winkelrohr (klein), Winkelrohr (groß), div. Gummiverbinder, Gummischlauch, Wasserstrahlpumpe

Chemikalien: Feuerzeug mit Gasfüllung, Eis, Kalkwasser, Cobaltpapier oder wasserfreies Kupfersulfat

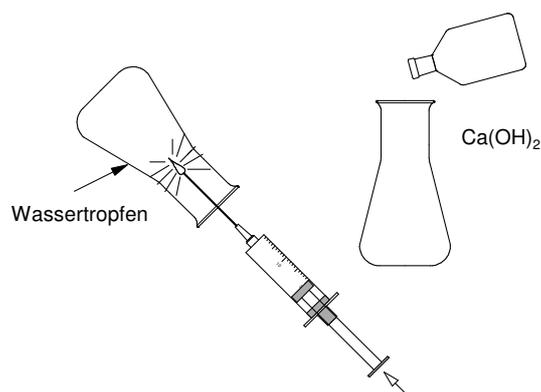
Durchführung: Man baut die Apparatur gemäß der Abbildung zusammen und füllt das Becherglas mit Eis, das Reagenzglas mit Kalkwasser. Während man das brennende Feuerzeug unter den Trichter hält, saugt man mit einem gleichmäßigen Luftstrom die Verbrennungsgase durch die Apparatur. Zu den im U-Rohr abgeschiedenen Flüssigkeitstropfen gibt man etwas wasserfreies Kupfersulfat.

Indirekter Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff (Halbmikromaßstab mit Spritzen)

Geräte: 20 mL-Spritze mit Kanüle, Erlenmeierkolben

Chemikalien: Nachfüllkartusche für Feuerzeuge

Durchführung: Man füllt die Spritze mit Feuerzeuggas und zündet dies an der Kanüle an. Durch einen gleichmäßigen Druck auf den Stempel erzeugt man



eine gleichmäßig brennende Flamme, die man in einen Erlenmeierkolben brennen lässt. Danach wird Kalkwasser zugegeben.

Beobachtungen: Im Erlenmeierkolben bilden sich kleine Wassertropfen. Das Kalkwasser trübt sich.

Hinweis: Neben den Elementen Wasserstoff und Kohlenstoff, die als Wasser bzw. Kohlendioxid nachgewiesen werden, lassen sich keine weiteren Elemente im Feuerzeuggas nachweisen. Es handelt sich somit um einen reinen Kohlenwasserstoff mit der vorläufigen Formel C_xH_y .

3. Quantitative Analyse

Mit Hilfe von Kupferoxid wird das Feuerzeuggas zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Das Kohlendioxid wird mit Hilfe eines Kolbenprobers aufgefangen und so das Volumen bestimmt. Auf die Bestimmung der Wassermasse wird in diesem Fall verzichtet.



Aus 1 Raumteil des unbekanntes Gases entstehen x Raumteile Kohlendioxid.

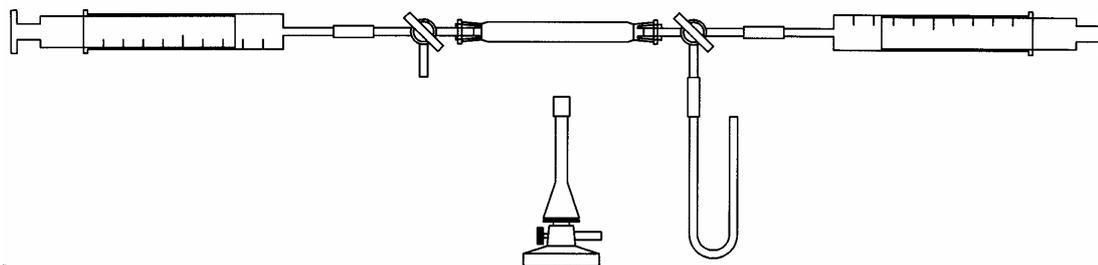
Bestimmung des CO₂-Volumens bei der Oxidation

Geräte: 2 Kolbenprober, Reaktionsrohr, Stopfen, 2 Dreiweghähne, Manometerrohr, Brenner

Chemikalien Feuerzeuggas aus Campinggaskartusche (Brennkopf abschrauben und Schlauch aufsetzen), wasserfreies CaCl₂, CuO in Stabform, Glaswolle, Stickstoff

Durchführung: Die Apparatur wird gemäß der Abbildung zusammengesetzt. Das Reaktionsrohr wird dabei in der Mitte mit CuO-Stäbchen und zu den Rändern hin mit Glaswolle, CaCl₂ und dann wieder mit Glaswolle gefüllt. Die Apparatur wird zunächst zur Vertreibung von Sauerstoff mit Stickstoff gespült und dann mit 20 ml Feuerzeuggas gefüllt. Das CuO wird kräftig erhitzt und das Gas über das glühende Kupferoxid gedrückt.

Beobachtungen: Das Kupferoxid wird zu Kupfer reduziert. Das entstehende Wasser wird vom CaCl₂ aufgenommen, das Volumen des entstehenden Kohlendioxids beträgt 80 ml.



Versuchsergebnis:

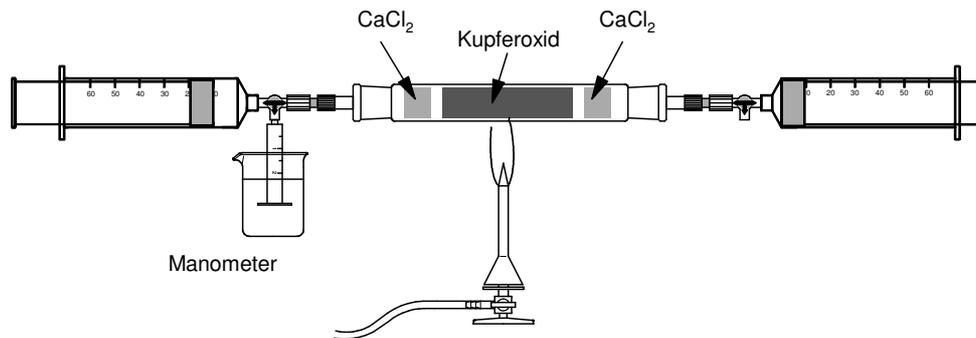
Aus 20 ml Feuerzeuggas entstehen 80 ml CO₂. D.h. es findet eine Volumenvervierfachung statt. Die Größe x ermittelt sich somit zu x = 4.

Somit gilt für die Verhältnisformel: C_4H_y

Bestimmung des CO₂-Volumens bei der Oxidation (Halbmikrotechnik)

Geräte: 2 Spritzen (50 mL, mit Silikonöl geschmiert), 1 Spritze (2,5 mL) ohne Kolben (Manometer), Reaktionsrohr (Quarz), Stopfen, 2 Dreiwegehähne, Brenner, Becherglas 100 mL (weit)

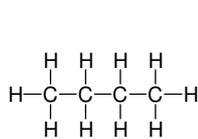
Chemikalien Feuerzeuggas aus Campinggaskartusche (Brennkopf abschrauben und Schlauch aufsetzen), wasserfreies CaCl₂, CuO in Stabform, Quarzglaswolle, Stickstoff



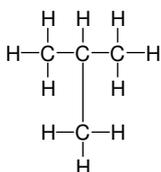
Durchführung: Die Apparatur wird gemäß der Abbildung zusammengesetzt. Das Reaktionsrohr wird dabei in der Mitte mit CuO-Stäbchen und zu den Rändern hin mit Quarzglaswolle, CaCl₂ und dann wieder mit Quarzglaswolle gefüllt. Die Spritzenhülle taucht in ein Becherglas mit Wasser als Manometerersatz. Die Apparatur wird zunächst zur Vertreibung von Sauerstoff mit Stickstoff gespült und dann mit 10 ml Feuerzeuggas gefüllt. Das CuO wird kräftig erhitzt und das Gas über das glühende Kupferoxid gedrückt. Nach dem Abkühlen der Apparatur wird die in das Wasser getauchte Spritzenhülle über den Dreiwegehahn dazugeschaltet und durch Verschieben des Kolbens für Druckausgleich gesorgt. Dann wird abgelesen.

Beobachtungen: Das Kupferoxid wird zu Kupfer reduziert. Das entstehende Wasser wird vom CaCl₂ aufgenommen, das Volumen des entstehenden Kohlendioxids beträgt 40 ml.

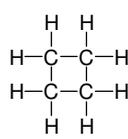
3. Beispiele für mögliche Strukturformeln



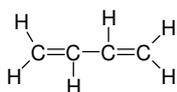
C_4H_{10}
n-Butan



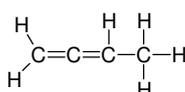
C_4H_{10}
i-Butan



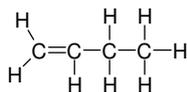
C_4H_8
Cyclobutan



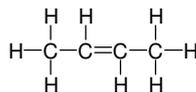
C_4H_6
1,3-Butadien



C_4H_6
1,2-Butadien



C_4H_8
1-Buten



C_4H_8
2-Buten

Dies sind einige der möglichen C4-Verbindungen. Auch Moleküle mit Dreifachbindungen sind denkbar. 4 der Verbindungen enthalten Doppelbindungen. Doppelbindungen und Dreifachbindungen in organischen Molekülen lassen sich durch die Entfärbung von Bromwasser nachweisen.

Nachweis von Doppelbindungen mit Bromwasser

Geräte: Waschflasche, Gummischlauch

Chemikalien Feuerzeuggas aus Campinggaskartusche (Brennkopf abschrauben und Schlauch aufsetzen), Bromwasser

Durchführung: Man füllt die Waschflasche zu 1/4 mit Bromwasser und leitet das Feuerzeuggas hindurch.

Beobachtungen: Es findet keine Entfärbung statt, d.h. es ist keine Doppelbindung im Molekül vorhanden

Es bleiben somit nur die Substanzen n-Butan, i-Butan und Cyclobutan als mögliche C4-Moleküle; das letztere unterscheidet sich von den ersten beiden durch die Molekülmasse bzw. der molaren Masse.

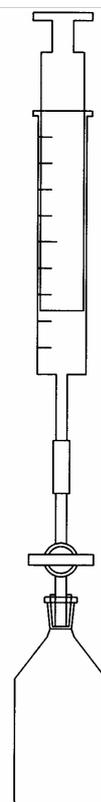
Nr.	Strukturformel	Name	Summenformel	Molare Masse [g/mol]
1	<pre> H H H H H - C - C - C - C - H H H H H </pre>	n-Butan	C_4H_{10}	58,00
2	<pre> H H H H - C - C - C - H H H C - H H </pre>	i-Butan	C_4H_{10}	58,00
3	<pre> H H H - C - C - H H - C - C - H H H </pre>	Cyclobutan	C_4H_8	56,00

4. Bestimmung der molaren Masse

Die Größe γ lässt sich bestimmen, indem man die molare Masse des Gases experimentell ermittelt. Zu diesem Zweck bestimmt man Volumen und Masse einer bestimmten Feuerzeuggasportion.

Bestimmung der molaren Masse des Feuerzeuggases

- Geräte:** 250 ml PVC-Flasche eng, Stopfen, 2-Wegehahn, Kolbenprober, Waage, Gummiverbinder
- Chemikalien:** Feuerzeuggas aus Campinggaskartusche (Brennkopf abschrauben und Schlauch aufsetzen)
- Durchführung:** Man lässt aus einem Kolbenprober 100 mL des Feuerzeuggases in eine evakuierte Polyethylenflasche strömen. Die Masse der Flasche wird vor und nach dem Einströmen des Gases bestimmt. Aus der Differenz errechnet sich die Masse der Gasportion.
- Meßwerte:**
- $m = 0,238 \text{ g}$
 - $V = 100 \text{ ml}$
 - $p = 1004 \text{ mbar}$
 - $\vartheta = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

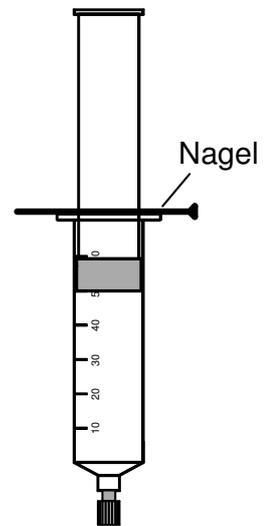


Bestimmung der molaren Masse des Feuerzeuggases (Halbmikromaßstab)

Geräte: 50 mL-Spritze mit Querloch im Stempel bei 50 mL, Blindstopfen, Nagel, Waage (0,001 g genau)

Chemikalien: Nachfüllkartusche für Feuerzeuge

Durchführung: Die Spritze wird mit dem Blindstopfen verschlossen und durch Herausziehen des Stempels ein Vakuum erzeugt. Bei der Markierung 50 mL wird der Stempel durch einen Nagel, der durch den Stempel geschoben wird, fixiert. Sodann wird die Masse bestimmt. Danach werden 50 mL Feuerzeuggas eingefüllt und die Masse erneut bestimmt (Nagel nicht vergessen!). Aus der Differenz erhält man die Masse von 50 mL Feuerzeuggas.



Messergebnis: $m = 0,119 \text{ g}$ $V = 50 \text{ mL}$ $V_m = 24,1 \text{ L/mol}$

Auswertung: mit $M = \frac{m}{n}$ und $n = \frac{V}{V_m}$ folgt

$$M = \frac{m \cdot V_m}{V} = \frac{0,119 \text{ g} \cdot 24,1 \text{ L}}{0,05 \text{ L} \cdot \text{mol}} = 57,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

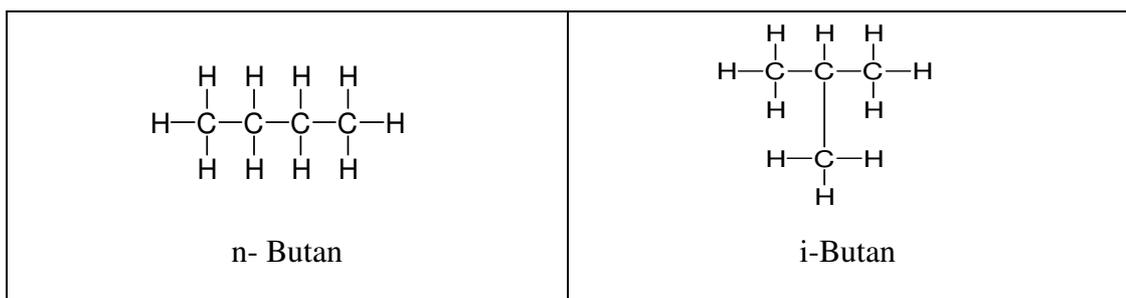
s. a. Kapitel (Das molare Volumen gasförmiger Stoffe)

Für die Verhältnisformel ergibt sich somit



mit $M = (4 \cdot 12 + 10 \cdot 1) \text{ g/mol} = 58 \text{ g/mol}$.

Es resultieren also zwei mögliche Verbindungen, nämlich die Isomere n-Butan und i-Butan



Die beiden Isomere des Butans unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften:

Name	Strukturformel	Smp in °C	Sdp in °C
n-Butan	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	-138,00	-0,50
i-Butan 2-Methylpropan	$\begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ & & & \text{H} & \\ & & & & \\ & & & \text{H} & \\ & & & & \\ & & & \text{H} & \end{array}$	-160,00	-11,70

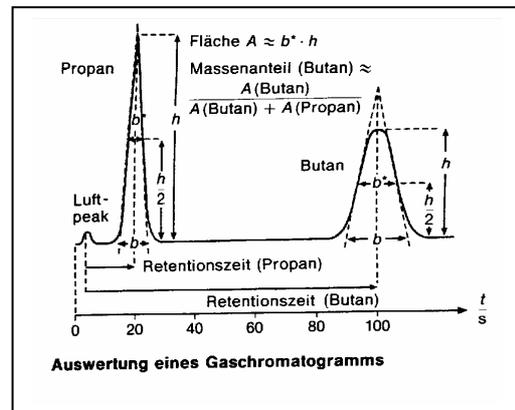
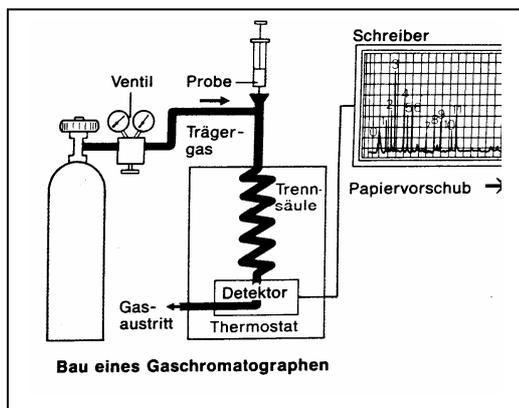
5. Gaschromatographische Untersuchung von Feuerzeuggas

5.1. Funktionsprinzip des Gaschromatographen

Das Prinzip der *Gaschromatographie* beruht auf der Tatsache, dass Moleküle sich aufgrund ihres unterschiedlichen Aufbaus auch unterschiedlich gut in einem Lösungsmittel lösen, da sie unterschiedlich starke Wechselwirkungen zu den Lösungsmittelmolekülen zeigen. Man läßt einen Gasstrom (z.B. Wasserstoffgas), die *mobile Phase*, über kleine feste Teilchen, die mit einem schwerflüchtigen Öl benetzt sind, *der stationären Phase*, strömen. Dabei lösen sich die unterschiedlichen Substanzen der Substanzprobe, die in den Trägerstrom injiziert wird, unterschiedlich gut in dem Öl der stationären Phase. Es stellt sich ein Gleichgewicht der zu trennenden Teilchen zwischen stationärer und mobiler Phase ein. Diese Gleichgewichte sind von Substanz zu Substanz, je nach Löslichkeit, unterschiedlich. Beim Durchwandern der Säule findet deshalb eine Auftrennung statt.

Mit Hilfe eines Detektors (z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor) kann man die ankommenden Substanzen registrieren und mit Hilfe eines Verstärkers auf einen Schreiber geben.

Die Zeit, die eine Teilchenart zum Durchwandern der Säule benötigt, nennt man *Retentionszeit*. Sie ist charakteristisch für eine bestimmte Substanz; durch sie läßt sich eine Substanz identifizieren. Die Fläche unter einem Ausschlag (Peak) am Schreiber ist ein Maß für die Substanzmenge.

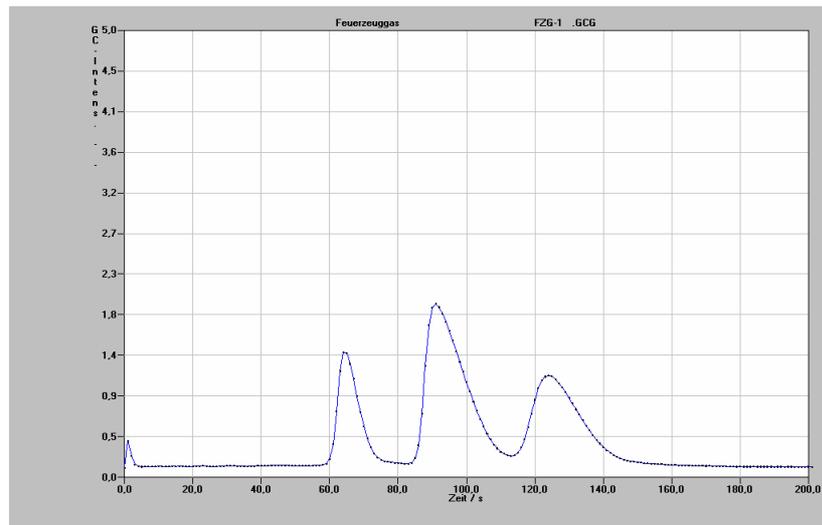


Gaschromatogramm von Feuerzeuggas

Geräte: GC nach Kappenberg, 2 mL-Spritze, Computer zur Messwerterfassung

Chemikalien: Feuerzeuggas mit Entnahmeeinrichtung,

Durchführung: Man injiziert 1 mL des Gases in den Einspritzblock des GC. Empfindlichkeit (GC-Intensität) wird auf 5 eingestellt

Messergebnis:

Auswertung: Überraschend zeigt sich, dass die Feuerzeuggasprobe neben zwei erwarteten Komponenten (n-Butan und i-Butan) noch eine dritte Substanz enthält. Es könnte sich um einen weiteren Kohlenwasserstoff handeln. Es liegt nahe zu vermuten, dass dies Propan ist. Um dies zu bestätigen, wird von reinem Propan unter den gegebenen Messbedingungen ein Gaschromatogramm angefertigt und über das des Feuerzeuggases gelegt. Ein Vergleich der Retentionszeiten macht eine Zuordnung der Peaks möglich. i-Butan wandert schneller als n-Butan durch die Säule, da die Form „kugelförmig“ ist und so die Möglichkeit mit der Füllung der Säule in Kontakt zu treten geringer ist.

