

2744 - 30/5.05 - 9

Tr.W., den 14. Januar 1943.

Herrn

Dir. Dr. G r i m m e

Hiermit überreihhe ich Ihnen einen Entwurf von Arbeitsvorschriften für die Synthesekontrolle bestehend aus 57 Seiten. Abschriften wurden an folgende Abteilungen verteilt:

1. Gaslabor - z.Hd. von Herrn Dr.Laymann
2. Kontrollabor - z.Hd. von Herrn Schmiegelt
3. Synthesekontrolle - z.Hd. von Herrn Köppelmann.

P. Köppelmann

Bescheinigen hiermit die Abschrift einer Arbeitsvorschrift für die Synthesekontrolle erhalten zu haben:

Köppelmann
Schmiegelt
Wagner

Arbeitsvorschriften für die Synthesekontrolle.

Probenahme.

Es werden regelmässig folgende Proben genommen:

- A
1. Ofen-Proben I. Stufe
 - a) Eingang (= Synthesegas I. Stufe)
 - b) Ausgang (= Endgas I. Stufe)
 2. Ofen-Proben II. Stufe
 - a) Eingang (= Synthesegas II. Stufe)
 - b) Ausgang (= Endgas II. Stufe)

Zur Entnahme von Ofenproben sind in ^{den} Synthesegaszufuhr- und Endgasabfuhrleitungen in unmittelbarer Nähe der Kontaktöfen Gasentnahmeröhrchen (\emptyset 10 mm) eingebaut. Als Gassammler werden 35 l Tubusflaschen mit geeigneter Vorrichtung gebraucht (verbesserte Gassammler nach Krah ^x). Die Proben werden in der Kontakthalle genommen, indem man die Gassammler direkt an die entsprechende Gasentnahmeröhre anschliesst. Zur Kondensataufnahme ist eine Abscheideflasche einzuschalten. Das Gas befindet sich in den Gasentnahmeröhren unter Überdruck. Die Gasabnahmegeschwindigkeit ist durch ^{Abblasen des Ventils} ~~Ablasstrom~~ so zu regeln, dass die Probenahme von Ein- ^{und} Ausgang zu gleicher Zeit geschieht und auf eine Zeitspanne von ca. einer Stunde ausgedehnt wird. Die Ofenproben dienen zur Kontrolle einzelner Öfen.

B Tagesproben.

Zur Entnahme von Tagesproben ist in der Sammelleitung des Endgases II. Stufe nach der Kondensation ein Gasentnahmeröhrchen eingebaut, an welchem ein Fernleitungsrohr angeschlossen ist. Dieses endet im Laboratorium für Synthesekontrolle. Ein Gassammler (35 Ltr.-Tubusflasche wie bei Ofenproben) ist direkt im Labor aufgestellt. Zwischen Gassammler und Fernleitungsrohr sind ein Druckregler und ein Manometer eingebaut, die die Gasabnahme proportional dem Gasdruck in der Fernleitung ermöglichen, d.h. proportional dem Gasgesamt^{durch} ~~fluss~~ ^{fluss} in der Hauptleitung einzustellen. Die Abnahmegeschwindigkeit ist so zu regeln, dass der Gassammelbehälter in ca. 22 Stunden gefüllt ist.

x) Krah, Exakte Probenahme aus Gasströmen wechselnder Zusammensetzung und Geschwindigkeit, Die Chemische Fabrik, 6.4.1940, S. 126.

Um Absorption von Gasbestandteilen in der Sperrflüssigkeit möglichst zu vermeiden, wird der Sperrwasseraufnahmebehälter von Luftzufuhr abgeschlossen, und ^{über} ~~unter~~ das Sperrwasser ein Teilstrom des überflüssigen Gases geleitet. Während der Kondensation wird der Gasaustrittshahn des Sperrwasserbehälters geschlossen, dagegen bleibt der Eintrittshahn geöffnet. Das Gas wird bei Unterdruck durch die Kondensations-Destillations-~~destillations~~ ^{destillations}apparat geleitet; bei dieser Anleitung wird 1. das Ansaugen von Sperrwasser in den Gassammler durch den Gasüberdruck ~~und~~ ^{im} Sperrwasserbehälter erleichtert, und 2. kommt das Sperrwasser auch während des Kondensierens mit Luft nicht in Berührung.

C Dekade-Proben.

Zur Entnahme von Dekade-Proben sind in den Sammelleitungen des

- 1.) Endgases I. Stufe vor der Kondensation,
- 2.) ^{Synthese des G. auf Aktivkohle} Endgases II. Stufe nach der Kondensation, und

§. 1 Restgases zum Gasometer (nach Aktiv-Kohle-Anlage ~~II~~)

Gasabnehmerohr eingebaut und an den Fernleitungsrohren, die in der Versuchshalle enden, angeschlossen. Das Gas ist in den Fernleitungsrohren unter Überdruck. Die Probenahme geschieht in 35 Ltr. Gassammlern (35 Ltr. Tubusflaschen), ähnlich wie bei Tagesproben. Die Abnahmegeschwindigkeit wird so reguliert, dass in 24 Stunden der Gassammler gefüllt ist. Es wird von dem Gassammler eine Gasmaus für Orsat-Analyse entnommen, von dem Rest wird eine dem Gasumsatz ^{di} im Betrieb proportionale Menge in den Sammelgasometer eingedrückt. Die Überleitung des Gases geschieht in der Weise, dass in der Sperrwasser-Aufnahmeflasche mittels eines Druckballes bei erforderlicher Hahnstellung Überdruck erzeugt wird, und das Sperrwasser durch ein Steigrohr in den Gasaufnahmebehälter gedrückt wird; Damit ist der notwendige Überdruck ^{durch} ~~aus~~ ^{für die} Probeentnahme in die Gasmaus und für Überleiten der Probe in ^{den} Glockengasometer vorhanden. (Als Schutzmassnahme wird die Sperrwasserflasche mit einem Drahtnetz umgeben.) Es werden in 10 Tagen in gleicher Proportion zum Gesamtumsatz ^{in Sammelgasometer} ~~in den Sammelgasometer~~ eingedrückt. Als Sammelgasometer ^{ist} ~~wird~~ ein mit Sperrwasser gefüllter Glockengasometer gebraucht. An diesem ist eine Fernleitung ^{die im Labor für Synthesekontrolle endet, angeschlossen.} ~~die im Labor für Synthesekontrolle endet, angeschlossen.~~ Die auf diese Weise entnommene Durchschnittsprobe wird als Dekade-Probe bezeichnet und der Gaszerlegung unterworfen. Das im Labor für Synthesekontrolle endende Fernleitungsrohr wird direkt an di

Kondensations-Destillationsapparatur angeschlossen, und das Gas aus dem Sammelgasometer mit Unterdruck angesaugt.

Gaszerlegung.

Anwendung: Auf komplizierte Gasgemische.

Im Rahmen der Synthesekontrolle werden regelmässig die im Abschnitt "Probenahme" erwähnten Proben ausser Ofenproben Eingang I. Stufe (Synthesegas I. Stufe), von welcher nur Orsat-Analysen gemacht wird, der Gaszerlegung unterworfen. Unregelmässig werden untersucht, Gasol, ~~Stopf~~gas und andere Proben. Von sämtlichen Proben wird vor der Zerlegung die Orsat-Analyse gemacht, unter besonderer Beachtung des CO_2 -Gehaltes.

Zweck: Da die vollständige quantitative Analyse eines komplizierten Gasgemisches durch aufeinanderfolgende systematische volumetrische Bestimmung der Komponente mit genügender Genauigkeit nicht durchführbar ist, weil manche Bestandteile, deren genaue Bestimmung oft ganz besonders wichtig ist, in kleinen Konzentrationen enthalten sind, wird das Gasgemisch durch Kondensation und darauffolgende fraktionierte Destillation in einzelne Fraktionen zerlegt. Kondensation und Destillation werden in einem Arbeitsgange ausgeführt (Apparatur siehe Abbildung). Jede Fraktion wird für sich analysiert. Die Zusammensetzung des Ausgangsgases ergibt sich dann durch Kombination der Analyse der einzelnen Fraktionen unter Berücksichtigung ihrer mengenmässigen Anteile.

Masseinheiten: ccm-Angaben in Vol. %.

Prüfgerät.

Gasometer.

Zur Probeentnahme werden mit geeigneter Vorrichtung versehene 35 Ltr. Tubusflaschen (verbesserte Gassammler nach Kraus) gebraucht. Dekade-Sammelproben werden in Glockengasometer aufgespeichert (ca. 250 Ltr.). Als Gasvorlagen zum Auffangen von Fraktionen bei der Gaszerlegung werden je nach Bedarf 5 bis 25 Ltr. Tubusflaschen mit gleicher Vorrichtung wie ∇ zur Probeentnahme verwendet.

Glasfilterwaschflaschen.

Zur Absorbierung von CO_2 werden mit Kalilauge gefüllte Glasfilterwaschflaschen gebraucht. Zur Orientierung sind in der Tabelle Nr. 1 einige Werte der vorkommenden Zusammensetzung einzelner Proben

angegeben. Laut ~~Literaturangaben~~ ~~absorbiert~~ 1 ccm KOH-Lösung ~~(2:1)~~ ^{absorbiert} 40 ccm CO₂ (siehe Heimer S. 33). Aus angegebenen Daten ist die jeweils ungefähr vorkommende CO₂-Gesamtmenge zu entnehmen und die erforderliche KOH-Menge zu errechnen, die für die Grössenwahl und Anzahl von benötigten Gasfilterwaschflaschen bestimmend ist. Falls Gas mit Überdruck durch die Apparatur geleitet wird, was bei Verstopfung von Filterfritten zum heftigen Herausdrücken des Korkens führt, ist es zweckmässig, über den Glasstopfen eine Spiralfeder zu legen. Diese Feder kann an zwei Ösen, die an dem am Flaschenhals befestigten Metallband angebracht sind, befestigt werden.

Tabelle Nr. 1

Einige Angaben über die zu kondensierenden Gasmengen und vorkommenden Zusammensetzungen.

Bezeichnung	Menge des zu kondensierenden Gases	Beispiele für Zusammensetzung							CO ₂ -Menge in ccm	Erforderl. KOH-Menge ccm
		CO ₂	CnHm	O ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	N ₂		
Ofenprobe E I	ca. 30	23,0	2,0	0,0	17,0	31,9	8,5	17,6	6900	173
E II	ca. 30	31,9	2,2	0,0	9,7	18,4	17,2	20,6	9570	240
Tagesproben E II	ca. 25	31,0	2,1	0,0	11,5	17,2	15,2	23,0	7750	194
Dekadenproben E I	ca. 120	20,7	1,9	0,0	18,5	33,2	8,5	17,2	24840	621
E II	ca. 120	30,2	2,2	0,0	12,0	17,9	14,2	23,5	36240	906
Restgas zum Gasometer	ca. 170	31,0	0,2	0,0	12,4	18,3	13,1	25,0	52700	1318

Schutzkasten.

Die mit Kalilauge gefüllten Gasfilterwaschflaschen sind in einem vollkommen abgeschlossenen Kasten anzubringen. Um die Gasströmung beobachten zu können, ist es erforderlich, den Kasten an beiden Seiten mit Glasscheiben zu versehen.

Trockentürme.

Um Einfrieren der Destillationskolonne bzw. der Zuleitungen zu verhindern, ist es erforderlich, das Gas nach der KOH-Wäsche zu trocknen; ^{hier} Es werden mit Chlorcalcium gefüllte Röhren gebraucht.

Die Zahl (1-2) und Grösse von Trockenröhren ist so wählen, dass die Geschwindigkeit des^{zu} trocknenden Gases im richtigen Verhältnis zur Menge des vorhandenen Trockenmittels steht. Um das Gas möglichst in Berührung mit dem CaCl_2 zu bringen, ist auf eine gleichmässigkeit feine Körnung des Trockenmittels und gute Füllung der Trockenröhre zu achten. Bildung von Hohlräumen ist zu vermeiden! Um ~~Wit~~reissen von Staubteilchen zu verhindern, sind beide Enden der Trockenröhre mit Watte abzuschliessen.

Kondensationsgefässe.

Als Kondensationsgefässe werden Rundkölbchen benutzt. Ein- und Ausgang des ersten Kölbchens (für Trockeneiskühlbad) sind mit Hähnen versehen, wobei der Eingang als Kühlschlange mit ca. 10 Windungen ausgebildet ist, die den senkrechte stehenden Ausgang umschlingt. Bei kleineren Modellen endet der Ausgang mit einem Röhrchen, dagegen schliesst^{er} bei grösseren mit 11/10 Schliff ab. Die Verbindung mit dem Destillations~~röhren~~^{kölbchen} wird durch eine Brücke hergestellt, die an einem Ende mit einem Röhrchen, an dem andern mit 11/10 Schliffkern endet. Das zweite Kölbchen (Destillationskölbchen) hat eine seitliche Einleitung, die mit einem Hahn versehen ist, dagegen endet der Ausgang mit 11/10 Schliff, der zum Aufsatz auf dem unteren Schliffkern der Destillationskolonne dienen soll. Der Eingang mündet ca. 10 bis 12 mm oberhalb des Kölbchens. Er verläuft nach einer kurzen Biegung in einem Abstand von ca. 12 mm parallel dem Ausgang und biegt unterhalb des Schliffes ab. In dieser letzten Biegung ist ein Hahn vorgesehen.

Die zur Kondensierung vorgesehene Gasmenge und Zusammensetzung bestimmt die erforderliche Kolbengrösse. In der Tabelle Nr.2 sind die für regelmässige Proben gebräuchliche^{en} Grössen angegeben. ~~Abgesehen von der Rundkölbchengrösse werden für sämtliche Kolben für das erste Kühlbad (Kohlensäure[?] Propylalkohol bis -78°C) die als Eingang dienende Kühlschlange aus 6 mm Glasrohr, der Ausgang aus ~~6 oder 12~~ mm Glasrohr angefertigt. Ebenso für sämtliche Kolbengrössen für das 2. Kühlbad (Flüssige-Luft-Kühlung). Die Einleitung wird aus 6 mm Glasrohr angefertigt; dagegen endet der Ausgang, wie schon erwähnt, mit 11/10 Schliff. Die Länge des Ausgangsrohres einschliesslich Schliffaufsatz beträgt ca. 200 mm.~~

Tabelle Nr. 2

Die zur Kondensation einzelner Proben erforderlichen Kolbengrößen:

Bezeichnung	Menge des kondensierenden Gases Ltr.	Kondensationsgefäß mit Kühl-schlange ccm	Destillationskolben ccm
Ofenproben E I	ca. 30	7	10
E II	ca. 30	7	10
Tagesproben			
E II	ca. 25	7	10
Dekadenproben			
E I	ca. 120	25	50
E II	ca. 120	50	100
Restgas zum Gasometer	ca. 170	7	100

Destillationskolonne. (Fraktionierkolonne)

Das Destillationsgerät besteht aus:

- a) Eigentliches, mit einem Vakuummantel umhülltes, Kolonne und dazugehöriges Aktivkohlegefäß,
- b) dem Kolonnenkopf-Aufsatz und
- c) dem Destillieraufsatz.

Der Kolonnenkopfaufsatz wird aus Kupfer, alle anderen Teile werden aus Jenaer-Geräteglas²20 angefertigt.

Die eigentliche Kolonne besteht aus einem Rohr mit 6,7 mm Innen- und 8,4 mm Aussendurchmesser. Es werden bei γ gleichen anderen Abmessungen 2 verschiedene Gesamtlängen gebraucht, nämlich:

- a) 765 mm,
- b) γ 915 mm.

Die Mitte der Kolonne wird in einer Länge von 560 mm bzw. 650 mm von einem Glasmantel, der an seinen Enden mit dem Kolonnenröhrchen festgeschmolzen, in der Mitte mit einem Abpumpzapfen und am unteren Ende mit einem Seitenrohr (90°) versehen ist, umhüllt. Bei beiden Kolonnengrößen bleibt eine vom Mantel nicht umhüllte γ Länge unten von 55 mm, oben von 210 mm. Die beiden Enden des Destillationsrohres sind mit 11/10 Schliffkern versehen; der untere dient zum Aufsatz des Kondensations- (Destillations-) Kölbchens, auf dem oberen Röhrchen wird der Kolonnenkopf-Aufsatz aufgesetzt und an dem Schliffkern der Destillieraufsatz angebracht. 65 mm unterhalb des oberen Mantelteiles (d.h. 275 mm vom oberen Ende der Kolonne entfernt) ist die Destillationskolonne mit einer Abtropfvorrichtung versehen. Der Mantel wird von innen bis auf einen schmalen senkrecht verlaufenden Streifen zur Beobachtung des Rückflusses versilbert. Dann wird ein mit Aktiv-Kohle gefülltes Gefäß (Gesamtlänge 220 mm, \varnothing 45 mm), welches ebenso in 8 mm Rohr endet, an das Seitenrohr (\varnothing 8 mm) angeschmolzen. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt 290 bis 300 mm. In einer Entfernung von 200 mm vom Mantel wird das Rohr unter einem Winkel von 90° nach unten abgebogen.

Das Aktiv-Kohle-Gefäß wird in einem hochsiedenden Ölbad erhitzt und Luft und Feuchtigkeit aus dem Mantel durch den Abpumpzapfen mit einer Vakuumpumpe sorgfältig abgesaugt, der danach zugeschmolzen wird.

weitere, welche senkrecht nach unten verläuft und zur Abnahme von Benzinfraktionen vorgesehen ist, endet mit einem 7/10 Kern, der bei Gasdestillation von einer Hülle abgeschlossen wird.

Manometer.

An dem Seitenrohr des Kolonnenkopfaufsatzes ist ein Quecksilbermanometer angebracht. Um das Überlaufen des Quecksilbers bei Drucksteigerung in der Apparatur zu vermeiden, ist das offene Ende des U-Rohres mit einer Glaskugel zur Aufnahme des Quecksilbers versehen.

Verbindungsstück.

Zwischen Manometer und Destillataufnahmebehälter ist ein Verbindungsrohr angebracht, das mit einem Hahn endet. Um bei Unterdruckbildung in der Destillationsapparatur das Ansaugen von Wasser aus dem Gasometer zu verhindern, ist ein Sperrventil eingebaut.

Gasaufnahmebehälter.

Als Gasaufnahmebehälter werden 5 bis 25-Liter-Tubusflaschen mit derselben Vorrichtung wie bei Probenahme gebraucht.

Sperrwasseraufnahmebehälter.

Zur Sperrwasseraufnahme werden geeichte Flaschen und Messzylinder gebraucht. Die abgelaufene Sperrwassermenge dient zum Ausrechnen des Gasvolumens in dem Gasaufnahmebehälter. ~~Während~~ Während der Destillation läuft das Sperrwasser frei ab, ~~Ebenso~~ Ebenso bei der Kondensation, wenn das Gas mit Überdruck durch die Apparatur geleitet wird. Wird dagegen während der Kondensation das Gas mit Unterdruck durch die Apparatur geleitet, so wird der erforderliche Unterdruck in der Sperrwasseraufnahme- flasche durch Anschluss an eine Wasserstrahlpumpe erzeugt, In diesem Falle ist die Flasche mit einem Gummistopfen abgeschlossen und mit erforderlichen Zu- und Ableitungsröhrchen versehen.

Thermoelement.

Zur Messung der Temperatur wird ein Thermoelement angefertigt; als +Pol dient 0,5 mm Chromnickeldraht, als - Pol 0,5 mm Konstantan. Um gleichmässige Temperaturübertragungen zu erzielen, werden die zur Aufnahme der Schmelzstelle der Thermoelemente dienenden Öffnungen mit Öl gefüllt und nach dem Einstecken der Thermoelemente mit Asbest abgedichtet. Die Drähte sind mit Isolationsröhrchen versehen und von einer Schutzhülle umgeben. Die anderen Enden des Thermoelements werden an ein ^{em} Millivoltmeter angeschlossen.

Zusammenbau.

Zum Zusammenbau der Apparatur wird ein Brett (10 mal 7 cm) mit drei senkrecht stehenden Stangen und einigen Querstangen benutzt. Zuerst wird die Kolonne auf dem Stativ befestigt. Das von einer Schutzhülle umgebene Dewar-Gefäss wird unter das Aktivkohle-Gefäss geschoben. Ein mit entsprechender Bohrung versehener Gummistopfen wird über die beiden Enden der Kühlt-schlange so weit auf den Kupferzylinder des Kolonnenkopfauf-satzes geschoben, dass dieser Platz zum Einspannen ^{der} Klemme übrig lässt. Auf den oberen Teil der Kolonne wird eine Kork-scheibe bis zum Glasmantel und anschliessend der Gummistopfen mit dem Kolonnenkopfaufsatz geschoben. Der aus dem Stopfen herausragende Teil des Kupferzylinders wird in einer Klemme eingeklemmt und am Stativ befestigt. Auf dem Schliffkern der Kolonne wird der Destillieraufsatz aufgesetzt und mit 2 Spiralfedern an den beiderseits angebrachten Haken befestigt. Das Seitenrohr des Destillieraufsatzes wird in eine Kerbe des Gummistopfens eingelassen, ebenso beide in Schutzhüllen eingeschlossene Thermodrähte. Auf den Gummistopfen wird ein Dewar-Gefäss gestellt, dass den ganzen Kolonnenkopf umhüllt und vor Einfluss der Aussentemperatur schützt.

Arbeitsweise.

Verfahren.

Vorbereitung: Die gut zusammengebaute Apparatur ist mit trockenem Luftstrom sorgfältig zu trocknen und auf Dichtigkeit zu prüfen. Die zur CO_2 -Absorbierung erforderliche KOH-Menge ist in geeignete Glasfilterwaschflaschen zu füllen, die in den Schutzkasten eingesetzt werden. Zum Trocknen des Gases werden je nach Bedarf 1 bis 2 Türme mit gleichmässig gekörntem CaCl_2 gefüllt, und an Waschflaschen angeschlossen. Das als erstes Kühlbad dienende Dewar-Gefäss ist mit gestossenem Trockeneis (CO) und Propylalkohol zu füllen. Das zweite Kühlbad (das den Destillationskolben umgibt) ist mit flüssiger Luft zu füllen, ebenfalls das unter dem Aktivkohle-Gefäss sich befindende Dewar-Gefäss und ein weiteres, aus dem flüssige Luft zur Kühlung des Kolonnenkopfaufsatzes angesaugt wird. Die Destillationsapparatur, an die beide Kondensationskölbchen angeschlossen sind, wird mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das eine Ende der Kühlschlange des Kolonnenkopfaufsatzes wird an einer Wasserstrahlpumpe, das zweite an einem in flüssige Luft eingetauchten Röhrchen angeschlossen, und der Kolonnenkopfaufsatz auf die notwendige Temperatur abgekühlt ($\text{im V} = -170^\circ\text{C}$). Die Glasfilterwaschflaschen mit den angeschlossenen Trockentürmen werden mit dem zur Kondensierung dienenden Gas sorgfältig durchspült bis zur vollständigen Luftverdrängung. ^{erfolgreich} Dann wird die komplette Apparatur bei geschlossenen Hähnen zusammengebaut.

Kondensation.

Sobald alles vorbereitet ist, d.h. Kolonnenkopfaufsatz auf die erforderliche Temperatur abgekühlt, Dewargefässe mit flüssiger Luft bzw. gestossenem Trockeneis und Propylalkohol gefüllt, die Luft aus Waschflaschen und Trockenröhren mit dem zu kondensierenden Gas verdrängt (sind), wird die evakuierte Destillationsapparatur an der Gaszuführ-Seite an dem CaCl_2 Turm, an der anderen ^{an der} Seite mit Sperrwasser gefüllten Vorlage zur Destillatabnahme bei geschlossenen Hähnen angeschlossen. Durch vorsichtiges Öffnen der Hähne wird der Druckunterschied in der Destillationsapparatur und in den Waschflaschen ausgeglichen.

Um das Gas durch die Destillationsapparatur leiten zu können, ist es erforderlich, Überdruck im Gasometer oder Unterdruck in der Sperrwasseraufnahmeflasche zu erzeugen.

a) Arbeitsweise mit Überdruck.

Der untere Hahn des Gasbehälters wird an die Wasserleitung angeschlossen und durch vorsichtiges ^{das} Regulieren des Hahnes zur Überwindung des Widerstandes des Destillationsgerätes notwendige Überdruck aufrecht erhalten. Die eigentliche Kondensation bzw. Destillation verläuft bei einem Überdruck von ca. 5 mm Hg (der Widerstand von Waschflaschen und Trockenröhren wird nicht angezeigt, da das Manometer an der Gasabnahme ^{seite} der Apparatur angeschlossen ist). Das Sperrwasser aus der Flasche zur Aufnahme des Destillats wird bei dieser Arbeitsweise in einem Messzylinder oder in einer offenen graduierten Flasche aufgefangen und gemessen.

b) Arbeitsweise mit Unterdruck.

Der mit erforderlicher Vorrichtung versehene zur Sperrwasseraufnahme dienende Behälter wird an einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch Regulierung von Zusatz-Luftzufuhr wird der zur Überwindung des Widerstandes des Destillationsgerätes notwendige Unterdruck eingestellt. Bei dieser Arbeitsweise befindet sich die ganze Apparatur unter Vakuum, und das zur Gasverdrängung aus dem Gasbehälter dienende Sperrwasser wird angesaugt. Während der Kondensation zeigt das Manometer einen Unterdruck von ca. 80 mm.

Das Gas wird gleichmässig durch die Apparatur geleitet. CO₂ wird in Wasdhflaschen absorbiert, die bei gegebener Temperatur kondensierbaren Anteile werden in beiden Kühlbädern kondensiert, und die im Restgas noch vorhandenen verflüssigbaren Anteile werden beim Durchstreichen durch die Kolonne und den Kolonnenkopf zurück gehalten. Die unkondensierbaren (bezeichnet "Inerte") werden in einer mit Sperrwasser gefüllten Vorlage mit einer Abnahmegeschwindigkeit von 200 bis 250 ccm in der Minute aufgefangen, das verdrängte Wasser gemessen und das daraus gemessene entnommene Gasvolumen auf Normalverhältnisse umgerechnet. Während der ganzen Kondensationsdauer wird der Kolonnenkopfaufsatz auf konstanter Temperatur gehalten, (^{3,5} $t_{mv} = -170^{\circ}C$) ebenso muss genügend Trockeneis-Propylalkohol bzw. flüssige Luft in den Kühlbädern vorhanden sein. Wenn die zur Kondensation vorgesehene Gasmenge kondensiert ist, (1-5 Ltr 20 Ltr. Flaschen Inerten) wird durch Schliessen der Hähne die Apparatur abgestellt.

Durchführung der fraktionierten Destillation.

Die in ~~Kondensationsgefäßen~~ ^{erhaltenen} kondensierte Mischung enthält zum Teil auch ~~Inerte.~~ ^{insbesondere} Beim Festwerden einer Gasphase kann ein nicht-kondensierbares Begleitgas in derselben gelöst bleiben. Die Mischung muss in eine geeignete Zahl von Fraktionen zerlegt und in ~~ei~~ für die gasförmigen Destillate bestimmten Vorlagen aufgefangen werden. Die Vorlagen werden gewechselt, wenn der Siedepunkt gewiss vorher bestimmte Temperaturen erreicht. Für die regelmässige Synthesekontrolle genügt es, die Mischung in Inerten und die einzelnen C-Zahl-Bereiche von C₁ bis C₄ zu zerlegen. C₅ und andere bleiben im Kolben als flüssige Phase und werden zurückgewogen.

Da in einem Arbeitsgang reine Fraktionen nicht zu erzielen sind, ist es erforderlich, gegebenenfalls Zwischenfraktionen zu nehmen, insbesondere bei Gasolzerlegung in einzelne Bestandteile. Im allgemeinen genügt es jedoch, nur in einzelnen C-Zahl-Bereiche zu zerlegen und die Zusammensetzung durch C-Zahl-Bestimmung zu ermitteln. Bei der Zerlegung ohne Abtrennung von Zwischenfraktionen ist besonders darauf zu achten, dass eine Entstehung von Gemischen aus 3 C-Zahl-Fraktionen vermieden wird.

Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile sind aus den Tabellen Nr. 3 und 4 zu entnehmen.

Tabelle 3

Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile.

Stoff	Formel	Mol-Gew. m	D _{20/4°}	Schmelzpunkt °C	Siedepkt. °C	Wasserlöslichkeit bei 18°C	
						=1000 α ¹ 2)	Absorption ⁴ koef. α ¹
Wasserstoff	H ₂	2,016			-252,8	19,65 ³⁾	0,01844 ⁴⁾
Stickstoff	N ₂	28,016			-195,8	17,58	0,01649
Kohlenoxyd	CO	28,000			-190,0	25,5	0,02402
Sauerstoff	O ₂	32,000			-183,0	34,6	0,03263
Kohlendioxyd	CO ₂	44,000			-78,5	987	0,928
Luft					-192,5 bis -183 ⁴⁾	21,5	0,01937
<u>Methanreihe</u>							
Methan	CH ₄	16,03	0,415 (-164)	-184	-161,4	36,7	0,03448
Äthan	C ₂ H ₆	30,05	0,546 (-88)	-172	-88,3	53,2	
Propan	C ₃ H ₈	44,06	0,585 (-44,5)	-189,9	-44,5		
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58,08	0,600 (0)	-135	+ 0,6		
i-Butan	C ₄ H ₁₀	58,08	0,603 (0)	-145	-10,2		
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,09	0,631	-131,5	+ 36,2		
i-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,09	0,621	-159,7	+ 28,0		
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	86,11	0,660	-94,3	+ 69,0		
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	100,12	0,684	-90,0	+ 98,4		
n-Octan	C ₈ H ₁₈	114,14	0,702	-56,5	+124,6		
n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,17	0,747	-32,0	+174,0		
<u>Äthylenreihe</u>							
Äthylen	C ₂ H ₄	28,03	0,566 (-102)	-169,4	-103,8	137,5	0,129
Propylen	C ₃ H ₆	42,05	0,609 (-47)	-185,2	-47,0	230	0,22
n-Butylen	C ₄ H ₈	56,06	0,668 (0)	-130	+ 1		
i-Butylen	C ₄ H ₈	56,06	-	-	+ 6		
n-Amylen	C ₅ H ₁₀	70,08	0,651	-139	+ 36,4		
n-Hexylen	C ₆ H ₁₂	84,09	0,683	-98,5	+ 64,1		

1) Flüssige Luft ist ein binäres Flüssigkeitgemisch Sauerstoff-Stickstoff und hat demnach keinen konstanten Siedepunkt. Von der frischen flüssigen Luft beträgt er etwa -192°C und steigt nach dem Absieden des Stickstoffs auf ungefähr -183°C.

2) α¹ ist die Ostwaldsche Löslichkeit, die das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit und in der Gasphase darstellt, also die von 1 cm³ Flüssigkeit (Wasser) gelösten cm³ Gas unter der Versuchstemperatur ~~angibt~~ bei einem Gasdruck von 760 mm Hg angibt.

3) Siehe Schufftan, Gasanalyse in der Technik, 1931, S.73.

4) Siehe Brückner, Handbuch der Gasindustrie, Bd.6, 1937, S.30. - 15 -

Tabelle 4

Die wichtigsten Gasbestandteile nach steigendem Siedepunkt geordnet.

Fraktionen Bezeichnung	Stoff	Formel	Siedepkt. °C	Atm				
				-180°	-170°	-150°	-130°	-120°
Inerte (bis 170°C)	Wasserstoff	H ₂	- 252,8					
	Stickstoff	N ₂	- 195,8	4,7				
	Kohlenoxyd	CO	- 190,0	3,2				
	Sauerstoff	O ₂	- 183,0	1,6				
C ₁ -Fraktion (-160 bis -120°C)	Methan	CH ₄	- 161,4	135 mm	350	1720	7410	11050
C ₂ -Fraktion (-105 bis -80°C)	Athylen	C ₂ H ₄	- 103,8		1,2	17	120	250
	Äthan	C ₂ H ₆	- 88,3			5	10	50
	Kohlensäure	CO ₂	- 78,5					
C ₃ -Fraktion (-250 bis -30°)	Propylen	C ₃ H ₆	- 47,0				2	5
	Propan	C ₃ H ₈	- 44,5 (-38)				2	4
C ₄ -Fraktion (-12 bis +10°)	Isobutan	(CH ₃) ₃ CH	- 12,2					
	Isobutylene	CH ₃ CH ₂ C=CH ₂	- 6,6					
	Buten-1	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	- 6,47					
	n-Butan	C ₄ H ₁₀	- 0,5					
	Buten-(2) Transform	H-C-C-H ₃ CH ₃ -C-H	+ 0,3 (-0,4)					
	Buten-2 cis-Form	H-C-C-H ₃ H-C-CH ₃	+ 3,73					
C ₅ -Fraktion (bleibt in flüss.Phase im Dest.Kolben)	i-Pentan	C ₅ H ₁₂	+ 28,0					
	n-Pentan	C ₅ H ₁₂	+ 36,2					

t geordnet.

Dampfdruck in mm Hg												
-150°	-130°	-120°	-110°	-100°	-90°	-80°	-70°	-60°	-40°	-20°	0°	+20°
1720	7410	11050	16400	23100	31750							
17 5	120 10	250 50	470 100 35	956 300 105	1606 700 280	2698 1212 673	4020 1969 1429	5700 2880 3268	10868 5926 7463	18580 10678 14668	25050 17936 26068	30552 23230 42788
	2 2	5 4	14 12	33 28	69 59	134 115	241 200	411 >300	1108 910	2280 1966	4460 3750	7030 6688
			3 1	7 2	16 5	31 12	57 25	100 46	264 141	596 355	1192 769	
				0,2 0,1		1,5 0,8		8 5	32 21	100 68	<6 184	<600 >400

Der für eine gute Fraktionierung notwendige Rückfluss und die Abnahmegeschwindigkeit des Destillats werden durch entsprechende Anwärmung des Kolonnenkopfaufsatzes und des Destillierkolbens reguliert. Die Kolonnenkopfkühlung wird mit zeitweiligen Unterbrechungen durchgeführt, und bei C₄-Fraktionen das den Kolonnenkopf umgebene Dewargefäss entfernt. Die Fraktionierung der kondensierten Anteile erfolgt so, dass die Kolonnenkopftemperatur mit zeitweiliger Flüssige-Luft-Kühlung und die Temperatur des Destillierkolbens durch Heben und Senken des Kühlbades (Dewargefäss mit flüssiger Luft) auf die erforderliche Temperatur gebracht wird.

Wenn die C₁-Fraktion zum grössten Teil überdestilliert ist, werden die Hähne geschlossen. Das flüssige Luft Kühlbad wird so hoch gehoben, dass ca. 3/4 des Kolbens von flüssiger Luft umgeben ist, dann das CO₂-Propylalkohol-Kühlbad entfernt und das Kondensat durch mässiges Anwärmen des Kolbens aus dem Kolben des zweiten Kühlbades in den Kolben des ersten Kühlbades zum Teil übergetrieben, sodass zum Teil auch flüssige Anteile (Pentan) übergehen. Die Abnahme der C₁-Fraktion wird fortgesetzt, bis bei einem guten Rückfluss die Temperatur des Destillieraufsatzes auf -120° gestiegen ist, und in der Gasvorlagen nur selten vereinzelte Gasblasen übergehen. Dann werden die Hähne der Gasabnahme-Kapillare geschlossen und die Gasvorlagen gewechselt. Entstehung von Überdruck in der Apparatur während des Wechselns der Vorlage wird durch Heben des Kühlbades vermieden.

Wenn die neue Gasvorlage angeschlossen ist, wird die erforderliche Kolonnenkopftemperatur eingestellt, mit Senken des Kühlbades der Destillierkolben angewärmt, bis der erforderliche Überdruck entstanden ist und mit Abnahme der folgenden Fraktion begonnen werden kann. Die Abnahme der Fraktionen wird in folgenden Temperaturbereichen ausgeführt:

Inerte (während der Kondensation) bis -170°C

C ₁ -Fraktion	von	-160°	bis	-120°
C ₂ -	"	-105°	"	- 80°
C ₃ -	"	- 50°	"	- 30°
C ₄ -	"	- 12°	"	+ 10°

+höhere KW-Stoffe

C₅ bleiben in flüssiger Phase im Destillierkolben und werden zurückgewogen. Bei den letzten Fraktionen wird das Kühlbad entfernt und mit ganz geringer Flamme der Destillationskolben erwärmt, sodass auch C₅ zum Teil in Dampfphase übergeht, und zur Verdrängung von C₄ aus der Kolonne dient. Nach der Abnahme der C₄-Fraktion

wird unter den Destillierkolben wieder ein Kühlbad gestellt, um Kondensieren der C_5 -Dämpfe zu bewirken. Die im Kolben kondensierten Anteile werden zurückgewogen.

Bei Trennung der Fraktionen ohne Zwischenfraktion können folgende Gemische entstehen:

- 1.) C_1 -Fraktion mit Beimischung von C_2
- C_2 - " " " " C_3
- C_3 - " " " " C_4
- C_4 - " " " " C_5

2.) Wird eine Fraktion, z.B. C_1 und die darauf folgenden nicht sorgfältig ausdestilliert und mit Abnahme der folgenden Fraktionen begonnen, so können folgende Mischungen entstehen:

- 2/ C_1 -Fraktion ohne Beimischung von C_2 , dagegen
- C_2 - " mit " " D_1
- C_3 - " " " " C_2
- C_4 - " " " " C_3

und in flüssigen Phase bleibt etwas C_4 , was mit Stickstoff-Durchspülung abgetrieben und ~~mit~~ ⁱⁿ einer ~~mit~~ ^{extra}-Vorlage aufgefangen werden kann.

3.) Wird die vorausgehende Fraktion, z. B. C_1 , nicht restlos ausdestilliert, dagegen die Destillation der folgenden Fraktion so weit getrieben, dass auch die nächste z.T. übergehen kann, so bekommen wir C_2 -Fraktion mit Beimischung von C_1 und C_3 , also ein Gemisch von 3 Fraktionen, dessen Zusammensetzung durch C-Zahl-Bestimmung nicht zu errechnen ist. ^{Die Bildung} ~~Eine Entstehung~~ eines Gemisches von ~~3, 5~~ ^{Kü-Stoffen mit zweifacheren C-Zahlen} ~~Zahl Fraktionen~~ ist auf jeden Fall zu vermeiden. Nur bei sorgfältig eingehaltener Temperatur des Kolonnenkopfaufsatzes und geeignetem Rückfluss ist eine scharfe Trennung von Fraktionen gewährleistet.

Es sei noch auf einige Umstände hingewiesen, die bei angehenden Laboranten Schwierigkeiten verursachen:

Es ist darauf zu achten, dass die Thermoelemente des Kolonnenkopfaufsatzes und des Destillieraufsatzes die gleiche Temperatur anzeigen. Während der Kondensation (bei gleichmässiger Durchführung ^{von} Kühlung) sind die Temperaturen üblich gleich.

Bei der Abnahme von Fraktionen kommt folgendes vor:

Die Kühlung wird abgestellt und die Destillation fortgesetzt,

bis die Temperatur des Destillieraufsatzes noch im zulässigen Temperaturbereich liegt. Wird so längere Zeit ohne Kühlung des Kolonnenkopfes destilliert, bis sich die Temperatur des Destillieraufsatzes der Grenztemperatur nähert, so kommt es vor, dass die Temperatur rapide steigt und die Grenze überschritten wird. Wird nun mit heftiger Kühlung begonnen und diese soweit fortgesetzt, bis der Destillieraufsatz die erforderliche Temperatur anzeigt, so sind ziemlich grosse Temperaturdifferenzen zwischen Destillier- und Kolonnenkopfaufsatz (Kupferblock) zu beobachten, dafür den Temperatúrausgleich eine gewisse Zeit erforderlich ist. Nach dem Ausgleich der Temperaturen ist dann aber der ganze Kolonnenkopf zu sehr abgekühlt. Die Schwierigkeiten können vermieden werden, wenn während der ganzen Destillationszeit die flüssige Luft-Kühlung, soweit sie erforderlich ist, oft und kurzzeitig angeschlossen werden.

Anwärmung des Destillierkolbens.

Im ersten Abschnitt der Destillation wird durch Heben und Senken des Kühlbades die erforderliche Erwärmung erzielt, wobei zum Beispiel bei der Abnahme ^{der} von C_1 -Fraktion im Anfang der Destillierkolben zum Teil sich noch in der flüssigen Luft befindet. Es ist darauf zu achten, dass während dieser Periode der Kolben durch Einwirkung der Zimmertemperatur nicht so stark erwärmt wird. Es ist notwendig, aus dem Dewargefäss so viel flüssige Luft zu entfernen, bzw. ein anderes Gefäss mit einem wenig flüssiger Luft zu nehmen, so dass beim Senken des Kühlbades der Kolben noch immer vom Dewargefäss, nicht von der Zimmerluft, umgeben ist. Bei weiterer Destillation wird das Dewargefäss entfernt, und durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner die Destillation aufrecht erhalten.

Rückfluss.

Beim Einstellen des Rückflusses ist vor allem eine Stauung im oberen Teil der Kolonne (Kolonnenkopf) zu vermeiden. Folge einer Stauung ist nicht nur eine schlechte Fraktionierung, es kann sogar vorkommen (besonders bei Zerlegung von Gasol), dass flüssige Phase über die Spitze des Destillieraufsatzes in die Abnahmekapillare eingedrückt wird, dort plötzlich verdampft und sich durch stürmische Gasströmung im Gasbehälter bemerkbar macht.

Bemerkung: Nicht beschriebene Einzelheiten der Apparatur sind aus beiliegenden Abbildungen zu entnehmen.



Bild
No 1

1. Gasaufnahmebehälter.
 2. Im Gummistopfen eingebaute Vorrichtung für Gasaufnahmebehälter.
 3. Druckregler.
 4. Sperrwasserabfluss-Vorrichtung.
 5. Gasleitung zum Druckregler.
 6. Leitung vom Druckregler zum Gasaufnahmebehälter.
 7. Leitung zum Gasometer.
 8. Leitung für Teilstrom.
 9. Sperrwasseraufnahmebehälter mit Drahtnetz (als Schutz).
- An dieser Stelle wird ein Gummiball zum Eindrücken des Sperrwassers in den Gasaufnahmebehälter eingebaut.

Das Gas kommt aus der Fernleitung 5, geht zum Druckregler 3 und von dort durch 6 in den Gasaufnahmebehälter 1. Das Sperrwasser fließt durch die Sperrwasserabflussvorrichtung 4 in die Sperrwasseraufnahmeflasche 9. An der Fernleitung ist eine zweite Leitung angeschlossen, durch die ein Teilstrom, 8, des Gases über das Sperrwasser geleitet wird. Dadurch bleibt das Sperrwasser

vom Luftzutritt vollkommen abgeschlossen. An der mit einem \rightarrow bezeichneten Stelle wird, wenn der Gasaufnahmebehälter mit Gas gefüllt ist, ein Druckball eingebaut. Bei erforderlicher Hahnstellung wird Gas aus der Teilstromleitung in den Sperrwasseraufnahmebehälter mittels des Druckballes eingedrückt. Durch das Steigrohr steigt nun das Sperrwasser in den Gasaufnahmebehälter und wird auf die erforderliche Marke eingestellt, die Hähne werden geschlossen. - Das Gas befindet sich im Gasaufnahmebehälter unter Überdruck. Für eine Orsatanalyse wird eine Gasmaus mit Gas gefüllt, das überschüssige Gas aber durch ein Sperrwassergefäß bis zum Druckausgleich ausgelassen. Der Gasaufnahmebehälter wird nun an den Glockengasometer (Sammelgasometer) angeschlossen, dann wird wieder mit Hilfe des Druckballes Gas aus der Teilstromleitung in die Sperrwasseraufnahmeflasche gedrückt, bis die abgemessene Gasmenge restlos aus dem Gasaufnahmebehälter in den Gassammler übergeleitet ist, d.h. bis der Gasaufnahmebehälter mit Sperrwasser gefüllt ist.

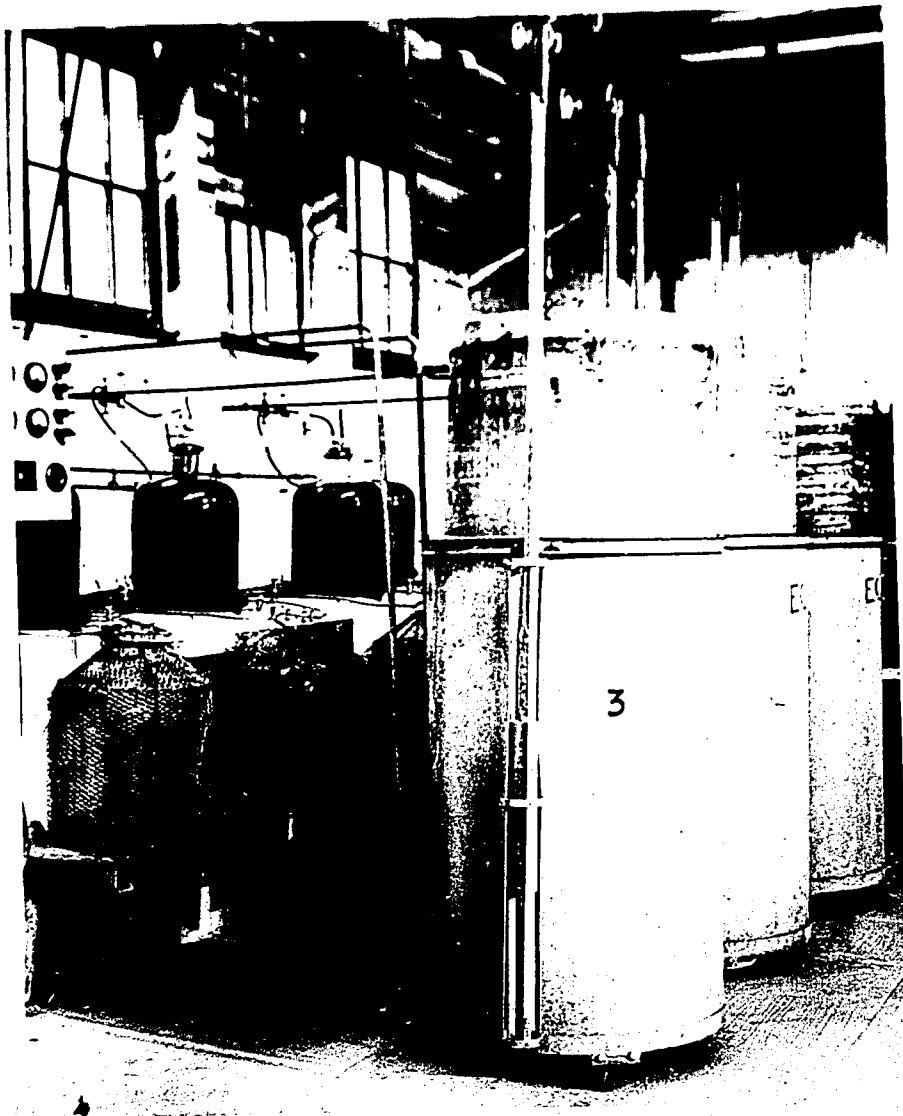


Bild
No II

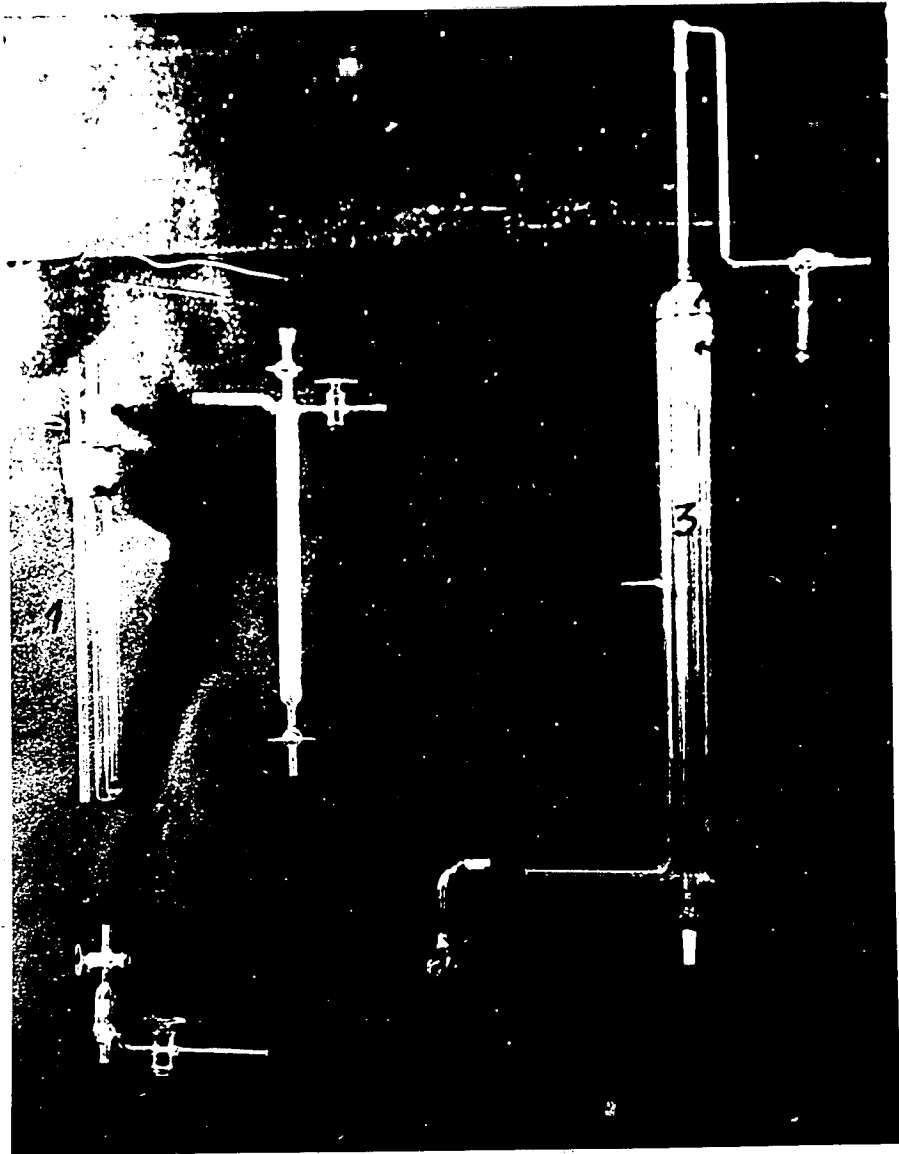
Gasaufnahmebehälter (Tubusflaschen) und Glockengasometer.
(Nähere Beschreibung siehe Bild 1.)



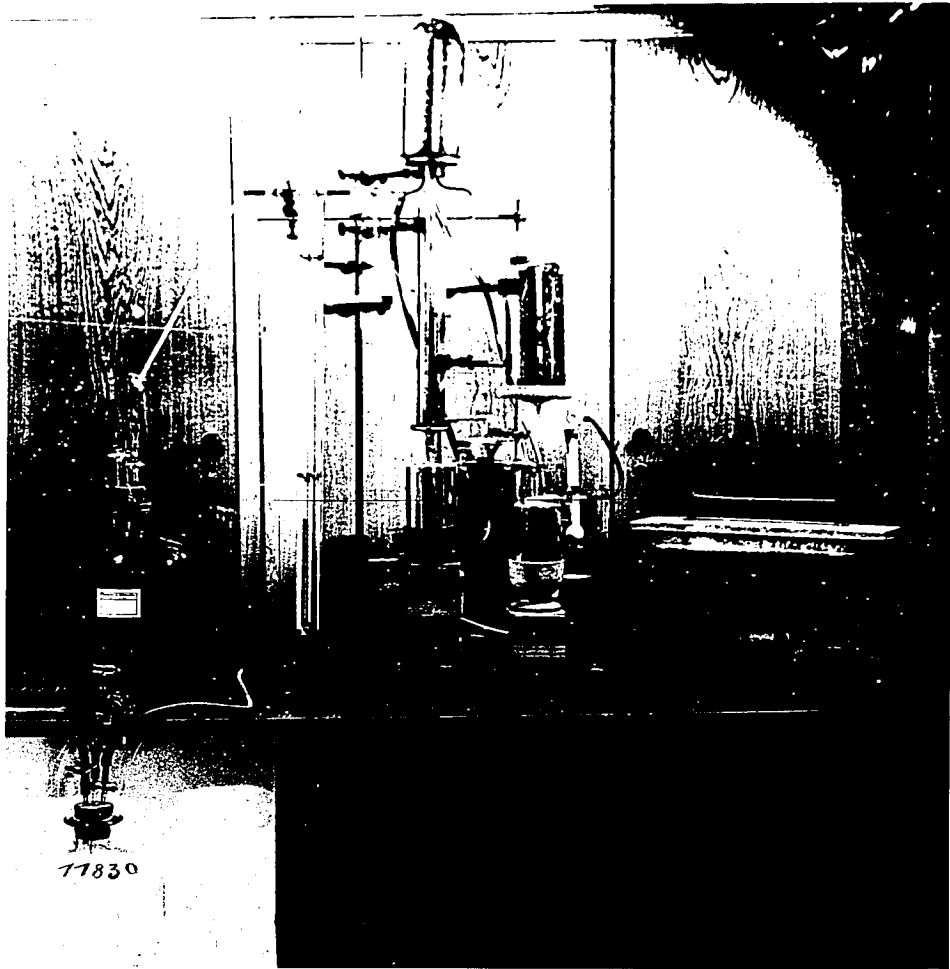
Bild
No III

1. Gasaufnahmebehälter
2. Druckregler
3. Manometer
4. Fernleitung
5. Wasserabscheiderflasche
6. Elektr. Heizvorrichtung
7. Teilstrom-Leitung
8. Sperrwasseraufnahmebehälter

Das Gas wird durch die Fernleitung über ein Manometer und den Druckregler in den Gasaufnahmebehälter geleitet. In der Höhe der Wasserabscheideflasche zweigt eine weitere Leitung ab, die einen Teilstrom des Gases über Sperrwasser leitet. Die elektrische Heizvorrichtung, die sich automatisch auf 50° einstellte und zur Vermeidung ^{die} der Absorbierung der schweren Kohlenwasserstoffe dienen sollte, hat sich in der Praxis nicht bewährt. Wenn der Gasaufnahmebehälter gefüllt ist, was ca. 20 Std. dauert, wird der Gasaufnahmebehälter an die Condensations-Destillationsapparatur angeschlossen, und die Probe einer Gaszerlegung unterworfen. Es wird mit Unterdruck gearbeitet (siehe S.12). Bei erforderlicher Hahnstellung wird das Sperrwasser aus dem Sperrwasseraufnahmebehälter durch das Steigrohr in die Gasvorlage angesaugt. Über das Sperrwasser wird Gas aus der Teilstromleitung geleitet, und damit das Sperrwasser vom Luftzutritt abgeschlossen.



B111
NS-11



71830

B.M.
M.W.

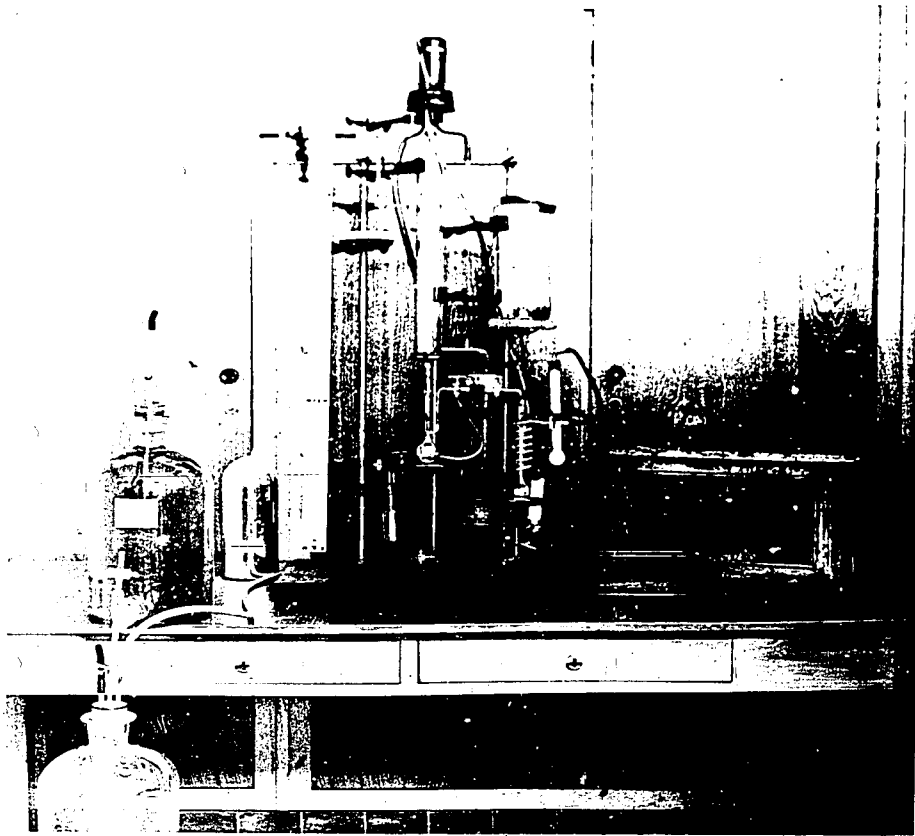
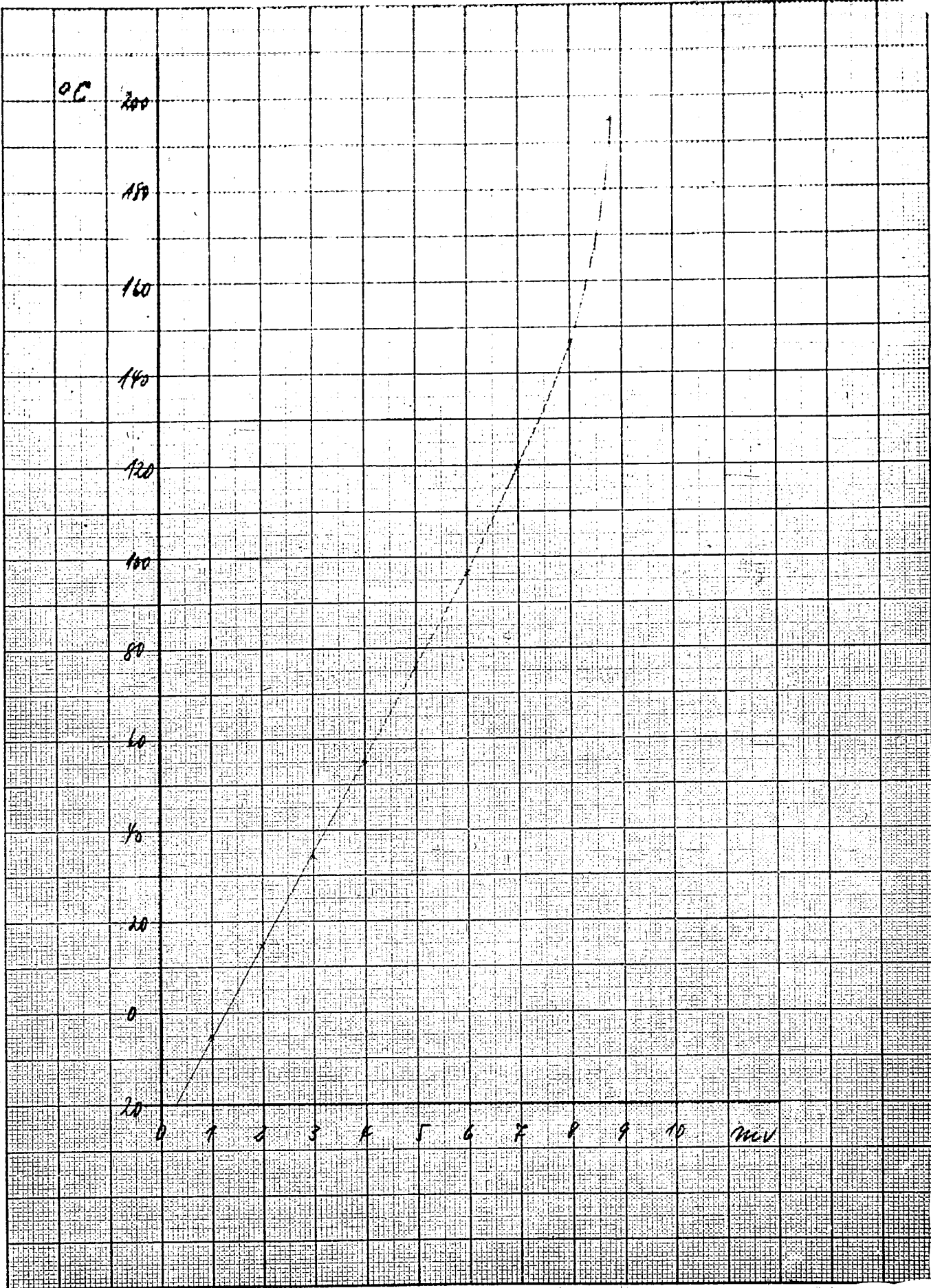


Bild
N^o VII

Beschreibung siehe Seite 16



Vollständige Volumetrische Gasanalysen.
(Orsatanalyse)

Prüfgerät.

Es wird in folgender Reihenfolge von links nach rechts (zusammengebauter Orsatapparat) verwendet.

- 1) 100 cm³ Flasche für Sperrwasser
- 2) Eine mit Kühlmantel und Niveau-Flasche versehene ca. 500cm³ Bürette zur Gasabmessung für N₂-Feinbestimmung.
- 3) Eine mit Kühlmantel und Niveau-Flasche versehene 100,0 cm³ Messbürette mit 0,1cm³ Teilungen.
- 4) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für KOH) zur Kohlen-säureabsorption.
- 5) Absorptionspipette mit Glasstäben (für rauchende Schwefel-säure) zur schweren Kohlenwasserstoffe-Absorption.
- 6) Absorptionspipette mit Glasstäben (für 87 %-ige Schwefel-säure) zur Butylen-Propylen-Absorption.)
- 7) Absorptionspipette mit Glasstäben (für Silberschwefel-säure) zur Äthylen-Absorption.)
- 8) Absorptionspipette mit Glasstäben (für Pyrogallol-Lösung) zur Sauerstoff-Absorption.
- 9) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für Kupferchlorürlösg.) zur CO-Absorption.
- 10) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für β-Naphthol, - Cu₂O- und H₂SO₄-Lösung).
- 11) Dann folgt der Verbrennungs-⁴ofen, bestehend aus einem mit Kupferoxyd gefüllten ^{Nickelrohr} Nikoterm-Röhrchen (20 cm lang, Innendurchmesser 7,3 mm, Aussendurchmesser 10 mm), Gas oder elektrischer Heizvorrichtung und Kühlvorrichtung.
- 12) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für KOH) zur CO₂-Absorption nach der Verbrennung.
- 13) Ein mit Dreiweghahn und Niveau-Flasche versehenes Ausweichabsperreffäß für Sperrwasser.

Zusammenbau der Apparatur.

Beim Zusammenbau der Apparatur sind, soweit wie möglich, schädliche Räume zu vermeiden, d.h. das Volumen der Verbindungsleitungen zwischen Mess- und Absorptionsraum mit Absorptions- bzw. Sperrflüssigkeit. Es ist darauf zu achten, dass in den Schlauch-

verbindungen Glas an Glas stösst, dass. möglichst enge Kapillaren und T-Stücke für den Rechen verwendet und zweckentsprechend zusammengebaut werden. Falls die seitlichen Kapillaransätze nicht in gleicher Höhe sind, sind die Kapillaren durch Unterlagen unter den Hahnhülsen in die gleiche Höhe zu bringen, da dadurch erst ein Aneinanderstossen der Kapillaren in den Schlauchverbindungen ermöglicht wird. Die unteren Kapillaren müssen fest (nötigenfalls durch Unterlagen) auf der Schiene des Stativs liegen, andernfalls ^{brechen} die Kapillaren beim Aufdrücken auf die Hähne leicht durchbrechen.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien.

Sperrflüssigkeit.

Die beste Sperrflüssigkeit (nach Kobe) besteht aus 20 % Natriumsulfatlösung mit 5 % ~~iger~~ Schwefelsäure. Ebenso geeignet (nach Hoffmann) ist eine Kochsalzlösung, die aus 22 Gew.-Teilen Kochsalz in 78 Gew.-Teilen Wasser besteht. Eine Zugabe von 1-2 % Flussäure in das Sperrwasser für Niveau-Flaschen soll das Fettigwerden der Messbüretten verhindern.

Kalilauge zur Kohlensäure-Absorption.

Die präzürhlichsten Lösungen sind KOH in Wasser im Verhältnis 3:1 oder 2:1.

1 cm³ einer Lösung (2:1) absorbiert sicher 40 cm³ CO₂. Nach Bayer besteht die beste Absorptionslösung für CO₂ aus 28 Gew.-Teilen KOH und 72 Gew.-Teilen Wasser.

Absorptionsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Rauchende Schwefelsäure mit 15-20 % SO₃ absorbiert die Olefine vollständig. Niedriger SO₃-Gehalt vermindert die Absorptionskraft. Höherer begünstigt Angriffe auf Paraffinkohlenwasserstoffe. (Es ^{gibt} sind Hinweise, dass rauchende Schwefelsäure unter Umständen etwas Sauerstoff abgibt.)

b) 87 %-ige Schwefelsäure zur Absorption von Propylen und Butylen. 87 %-ige Schwefelsäure absorbiert die höheren Homologen schneller. Äthylen langsamer, und kann daher für ungefähre Trennung dienen. In 10 Minuten werden mit hinreichender Vollständigkeit die

höheren Homologen (Butylen und Propylen) absorbiert, aber fast kein Äthylen.

o) Silberschwefelsäure zur Absorption des Äthylens.

(Ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe).

Es wird konzentrierte (94 %ige) H_2SO_4 mit 0,5-0,6 % Silbersulfat ~~xxxxxxx~~ gebraucht. (Konzentrierte H_2SO_4 mit 1-2 % Silbersulfat absorbiert ausser Äthylen beträchtliche Mengen an Kohlenoxyd.) Die Wirkung des Silberkatalysators wird noch erhöht, wenn man Nickelsulfat (es löst sich sehr wenig) hinzugebt. Diese Schwefelsäure nimmt keine Paraffin-Kohlenwasserstoffe auf.

Pyrogallol-Lösung zur Absorption des Sauerstoffes.

Es wird alkalische Pyrogallol-Lösung (Trioxybenzol 1,2,3) gebraucht.

Pyrogallol entwickelt bei der Absorption von Sauerstoff etwas Kohlenoxyd. Diese Kohlenoxydentwicklung nimmt zu mit der

1. Sauerstoffkonzentration in dem zu untersuchenden Gas,
2. Erschöpfung des Absorptionsmittels,
3. Bei langsamer Absorption.

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, ^{daher nicht bei Temp. unter 18° arbeiten} vom Mol.-Verhältnis Pyrogallol zu Alkali und vom Alkaligehalt.

Die grösste Absorptionsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn man auf ein Mol.-Pyrogallol 4,8 Mol.-Kaliumhydroxyd nimmt.

Bis zu einer bestimmten Gesamtkonzentration nimmt das absolute Aufnahmevermögen für Sauerstoff zu. Die helle Lösung wird nach Brückner hergestellt aus:

1 g Pyrogallol + 1,5 g Kaliumhydroxyd + 5 g Wasser.

Diese Lösung absorbiert 264 normal-mil.ltr.Sauerstoff/g Pyrogallol.

Es werden von verschiedenen Analytikern verschiedene Messverhältnisse angewandt. Als gut ausprobierte Lösung wird angegeben:

- a) 1 Vol. 25 % Pyrogallollösung wird mit 5-6 Vol. konzentrierter KOH (1:2) gemischt. 1 ccm Lösung absorbiert 12 ccm O_2 .
- b) 3-4 Vol. KOH (1:3) werden mit 1 Vol. Pyrogallussäure 1:5 gemischt.

Zweckmässig ist es, die Lösung kurz vor Gebrauch zu mischen und vor Luft zu schützen. Noch besser erfolgt die Mischung in der zur Absorption ^{bestimmten} ~~verwendeten~~ Gaspipette.

Lösungen zur Absorption des Kohlenoxyds.

Die gebräuchlichsten Lösungen zur Absorption von Kohlenoxyd sind Kupferchlorürlösungen. Kupferchlorür und CO verbinden sich in neutraler, saurer und ammoniakalischer Lösung unter Bildung von schwerlöslichem Doppelsalz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ nahezu quantitativ. Die Lösungen werden nach sehr verschiedenen Vorschriften hergestellt. (U.a. werden auch Zusätze von Zinn (II)-chlorid empfohlen, welche nach anderen Angaben meistens von geringerer Bedeutung sein sollen.) Nachstehend sind einige Beispiele aufgeführt:

a) Neutrale Kupferchlorürlösung.

265 g Ammonchlorid werden in 750 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird erhitzt und nach Zugabe von 125 g Kupfer (I)-chlorid unter Luftabschluss über Kupferspiralen aufbewahrt, bis die Lösung wasserklar ist. Die Konzentration der Lösung kann noch um 50% herabgesetzt werden, ohne dass ihre Eigenschaften geringer werden. Die Absorption geht rasch vor sich und erreicht hohe Endwerte. Im besten Falle kann je Mol. Kupfer (I)-chlorid ein Mol. Kohlenoxyd absorbiert werden.

b) Salzsäure-Kupferchlorürlösung.

Mit steigender Salzsäurekonzentration nimmt die Absorptionssgeschwindigkeit für Kohlenoxyd zu, das Aufnahmevermögen hingegen ab. Das meiste Kohlenoxyd nimmt eine Lösung mit 10 g Kupfer (I)-chlorid und 150 ml 20% Salzsäure auf. Diese Lösung nimmt 850 ml Kohlenoxyd oder 0,38 Mol. Kohlenoxyd/Mol. Kupfer(I)-chlorid auf.

Nach Biebesheimer (S.47) wird die wirksamste Lösung folgendermaßen hergestellt:

In eine 2 Itr. Flasche wird als Bodensatz eine 1-2cm hohe Schicht von Kupferoxyd, der-gleichen einige Kupferdrahtnetzröllchen oder Kupferdrähte gegeben. Die Flasche wird mit HCl 1,125 gefüllt und mehrere Tage bei öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die anfänglich bräunliche Lösung wird farblos. Entnimmt man der Flasche von der Lösung, so füllt man sofort wieder von 1,125 HCl nach, eventuell gibt man auch Kupferstäbe zu.

c) Ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

200 g Kupfer(I)-chlorid werden mit 250 g NH_4Cl und 750 ccm Wasser in einer verschlossenen Flasche geschüttelt. Auf 1 Vol. dieser

Lösung wird 1 Vol. Ammoniak von der Dichte 0,900 zugesetzt. Die Lösung ist über metallischem Kupfer unter Luftabschluss aufzubewahren. Die Lösung absorbiert langsam und gleichmässig das Kohlenoxyd. Pro Mol. Kupfer(I)-chlorid wird ca. 0,22 Mol. Kohlenoxyd absorbiert.

Es sei bemerkt, dass Salzsäure-Dämpfe durch einfaches Überleiten in Kalilauge entfernt werden, während ammoniakalische Lösung meist einen doppelten Arbeitsgang durch Einleiten in rauchende Schwefelsäure und Kalilauge benötigt.

Laut Literatur-Angaben kann im besten Falle je Mol. Kupfer(I)-chlorid absorbiert werden:

- a) in neutraler Lösung 1 Mol. Kohlenoxyd.
- b) in Salzsäure-Lösung, 0,38 Mol. Kohlenoxyd.
- c) in ammoniakalischer Lösung 0,22 Mol. Kohlenoxyd.

Der Ablauf der Reaktion $\text{CuCl}_2 + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ erfolgt unter Umständen aber auch von rechts nach links, indem sich das $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ in seine Bestandteile zerlegt. Diese Umkehrung tritt hauptsächlich auf, wenn das Kupferchlorür länger im Gebrauch und der Teildruck des Kohlenoxyds der Additionsverbindung so gross ist, dass es wieder abgegeben wird.

Es ist zweckmässig, das Gas nach der CO-Absorption in Kupferchlorür noch durch β -Naphthallösung zu leiten, da die Absorptionsverbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}$ stabiler ist.

β -Naphthollösung.

200 ccm H_2SO_4 (Dichte 1,84) werden mit 25 ccm destilliertem Wasser vermischt und abgekühlt. Das Cu_2O wird in einer Porzellanschale mit der Säure unter schnellem vollständigem Verreiben versetzt, bis alles Cu_2O suspendiert ist. Hierauf wird in gleicher Weise das β -Naphthal damit vermengt und das Ganze durch Glaswolle filtriert. Es wird empfohlen, nass hergestelltes Cu_2O zu verwenden, da dieses besser absorbiert. Diese Sulfatlösung bindet je Mol. Kupfer(I)-sulfat 2 Mol. Kohlenoxyd.

Laut Literaturangaben werden Grenzkohlenwasserstoffe nicht merklich absorbiert, dagegen wird Aethylen begieriger aufgenommen als Kohlenoxyd.

Kalilauge zur Absorbierung der bei der Verbrennung gebildeten Kohensäure.

Siehe Punkt 2..

Verfahren.

Vorbereitung:

Es ist zu prüfen, ob die Gesamtapparatur einwandfrei sauber ist. Bei Verunreinigungen in den Kapillaren der einzelnen Pipetten ist die Brücke mit Wasser zu spülen und mit Luftstrom zu trocknen. Anschliessend sind alle Hähne sauber zu machen und einzufetten. Dann werden die Absorptionsflüssigkeiten hochgesaugt.

Das Verbrennungsröhrchen ist gut mit Kupferoxyd zu füllen und in die Apparatur einzubauen. Gebrauchtes Kupferoxyd muss wieder oxydiert werden. (Die Wiederoxydation verläuft am besten bei einer Temperatur von 400°C unter langsamem Durchleiten von Luftstrom.) Die vorbereitete Apparatur ist auf Gasdichtigkeit zu prüfen. Dann leitet man Stickstoff einige Minuten durch, bis die Luft aus dem gesamten Totraum verdrängt und derselbe mit Stickstoff gefüllt ist.

Während des Durchleitens von Stickstoff sowie bei allen darauf folgenden Ablesungen werden das Verbrennungsröhrchen und die Messbürette mit fliessendem Wasser gekühlt. Es ist darauf zu achten, dass in den Verbindungskapillaren kein Überdruck bzw. Unterdruck entsteht, dah. die Sperrflüssigkeit muss immer auf einen bestimmten Stand gebracht werden.

Ausführung der Analyse.

An die vorbereitete Orsatapparatur wird ein Gasbehälter (Gasausgasvorlage u. dergl.) angeschlossen. Durch Einleiten der Sperrflüssigkeit in den Gasbehälter wird Überdruck erzeugt. Die Zuleitung zur Messbürette wird durch mehrmalige Durchspülung von anderen Gasen frei gemacht, das zu untersuchende Gas in die Bürette eingeleitet und auf 100,0 ccm eingestellt. Es sei bemerkt, dass bei Anwendung von 100 ccm die konstatierten Volumenveränderungen in ccm gleichzeitig auch Vol.% sind. Bei Anwendung von anderen Gasmengen ist eine Umrechnung erforderlich. In der Tabelle Nr. 5 sind die im Rahmen der Synthesekontrolle regelmässig zu analysierenden Proben aufgezählt. Die Bestimmung von Bestandteilen, die in den genannten Proben praktisch nicht enthalten sind, wird nicht durchgeführt. In der betreffenden Rubrik ist ein -, dagegen bei den zu bestimmenden Bestandteilen ein + Zeichen.

Bezeichnung der Probe	CO ₂	Ungesätt. KW (Olefine) in H ₂ SO ₄			O ₂	CO	H ₂	Gesätt. KW (Paraffine)	N ₂	N ₂ - Fein- best.	C- Zahl	CnHm Titrat.
		rauchen- de	87 %	Silber- H ₂ SO ₄								
Ofen-Probe I. Stufe	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Eingang (= Sy I)	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ausgang (= E I)	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ofen-Probe II. Stufe												
Eingang (= Sy II)	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ausgang (= E II)	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
<u>Tages-Proben</u>												
Endgas II. St. n. d. Kondens.	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
<u>Dekaden-Proben</u>												
Endgas I. St. v. d. Kondens.	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Endgas II. St. n. d. Kondens.	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Restgas z. Gasometer n. A. K. Anl.	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Inerte	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+
C ₁ -Fraktion	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+
C ₂ -Fraktion	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+
C ₃ -Fraktion	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-
C ₄ -Fraktion	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-

} nur bei Restgas-
proben

CO₂-Bestimmung.

Das Gas wird wiederholt in die Kalilauge eingeleitet und zurückgeführt, bis die Volumenkonstanz erreicht ist. Erfahrungsgemäss ist nach drei bis viermaligem Einleiten das CO₂ vollkommen absorbiert. Die Volumenabnahme ist gleich CO₂-Gehalt in der Gasprobe.

Gemeinsame Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Ähnlich wird das Gas mehrmals in rauchende Schwefelsäure (15% SO₃) eingeleitet, zurückgeführt und die Schwefelsäuredämpfe mit KOH absorbiert. Der Unterschied zwischen der Ablesung nach der CO₂ Absorption mit KOH und der Schwefelsäuredämpfe-Absorption ist der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen.

Da rauchende Schwefelsäure auch Paraffin-Kohlenwasserstoffe angreift, sind reproduzierbare Werte nur dann zu erzielen, wenn die Schwefelsäure-Einwirkung auf die Gasprobe bei Parallelversuchen von gleicher Dauer ist. Es ist gebräuchlich, das Gas 3 mal mit gleicher Geschwindigkeit durch rauchende Schwefelsäure zu leiten.

Getrennte Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. (schwere)

Es ist erforderlich, Propylen und Butylen getrennt vom Aethylen zu bestimmen; dann wird das Gas nach der CO₂-Absorption in KOH in 87 %ige Schwefelsäure (nicht in rauchende Schwefelsäure) geleitet. Volumenabnahme ist die Summe von Propylen- und Butylen-Gehalt. Anschliessend wird das Gas in Silberschwefelsäure geleitet und Aethylengehalt bestimmt.

Sauerstoff (O₂) Bestimmung.

(bei Temp. nicht unter 16°)

Das Gas wird mehrmals in die alkalische Pyrogallollösung geleitet, bis Volumenkonstanz erreicht ist. Die frische Lösung ist farblos, die gebrauchte braun. Sie schimmert bei der Aufnahme von Sauerstoff schwach violett. Die Volumendifferenz ist der Sauerstoffgehalt.

Kohlenoxydbestimmung.

Die Hauptmenge des Kohlenoxyds wird in Kupferchlorürlösung absorbiert, die Kohlenoxydreste in β -Naphthol.

Bestimmung von H₂ und Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Im Gasrest bleiben noch Wasserstoff, Paraffinkohlenwasserstoffe und Stickstoff. Die brennbaren Bestandteile werden durch Überleiten über erhitztes Kupferoxyd zu Wasser und Kohlensäure fraktioniert oxydiert. Der Rest ist Stickstoff.

H₂-Verbrennung.

Das mit Stickstoff gefüllte Verbrennungsrohr wird auf 270 bis 290°C erhitzt und durch Heben und Senken des ^{Niveau} ~~Bev~~gefäßes das Gas über das erhitzte Kupferoxyd hin und her geleitet, bis keine Kontraktion mehr erfolgt. Man lässt abkühlen, wobei sich der entstandene Wasserdampf als flüssiges Wasser niederschlägt. Die eingetretene Volumenkontraktion ~~des~~ ^{ist gleich dem} Wasserstoffgehaltes. Bei der selektiven Verbrennung ist auch die Arbeitstemperatur genau zu achten. Am geeignetsten ist eine Temperatur von 290°C im Innern des Rohres. Wird aber das Gas zu schnell über das Kupferoxyd geleitet, so kann die freiwerdende Verbrennungswärme eine lokale ~~hohe~~ ^{starke} Temperaturerhöhung hervorrufen, und dadurch kann eine Verbrennung von Paraffinkohlenwasserstoffen zustande kommen. (Beim erstmaligen Überleiten darf die Geschwindigkeit 20 ccm/min. nicht übersteigen.) Nach der Verbrennung des Wasserstoffes ist es erforderlich, durch Einleiten in Kalilauge zu prüfen, ob sich Kohlensäure gebildet hat. Die entstandene Kohlensäure ist dann je nach der Natur des untersuchten Gases in Rechnung zu stellen. Ist die vorherige Absorption des CO unvollständig erfolgt, so kann die bei 300°C entstandene Kohlensäure ganz oder zum Teil aus CO entstanden sein. Dementsprechend wird dieser Betrag zum CO-Gehalt hinzugezählt. Bei dieser Temperatur verbrennen auch merklich höhere Kohlenwasserstoffe C₃H₈, C₄H₁₀ u. a., deren Verbrennung mit Volumenvergrößerung erfolgt. Gegebenenfalls ist es erforderlich, durch CO₂-Bestimmung die reine H₂-Kontraktion auszurechnen.

Verbrennung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Die Verbrennung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen erfolgt über Kupferoxyd bei Temperaturen über 700°C. Zur quantitativen Verbrennung des Methans ist helle Rotglut und häufiges Überleiten des Gases notwendig. Das Gas wird gleich in die Kalilauge geleitet, um die entstandene Kohlensäure zu entfernen. Tritt keine Volumenkontraktion mehr ein, so ist die Verbrennung beendet, und

man hat nach dem Abkühlen in der Volumendifferenz direkt ccm CH_4 , (bzw. Paraffinkohlenwasserstoffe) der Rest ist Stickstoff.

Da bei den hohen, zur Verbrennung des Methans erforderlichen Temperaturen Sauerstoff merklich abgespalten, dagegen bei tieferen Temperaturen wieder quantitativ absorbiert werden kann, ist es erforderlich, während des Abkühlens, das Gas über das CuO zu leiten.

C-Zahl-Bestimmungen.

Um die Zusammensetzung von Gemischen aus 2 % C-Zahl-Fractionen zu ermitteln, evtl. um das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe zu errechnen, ist es erforderlich, die C-Zahl zu bestimmen. Zur Bestimmung der C-Zahl wird das durch Verbrennung sich bildende CO_2 gemessen. Das Gas wird mehrmals ~~dar~~ über Kupferoxyd geleitet, bis konstanter Stand bzw. Volumenabnahme zu konstatieren ist. Erst dann wird das Gas in Kalilauge eingeleitet. Die Differenz zwischen tiefstem und höchstem Stand sind ccm des entstandenen CO_2 . Die Differenz zwischen dem Stand nach der H_2 -Verbrennung und zweiten (Rotglut)-Verbrennung ist der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der CO_2 -Gehalt, dividiert durch den Gehalt der gesättigten schweren Kohlenwasserstoffen, ergibt dann die C-Zahl. Die C-Zahl-Bestimmung wird durch ~~die~~ ^{die} ~~einander~~ verlaufenden Reaktionen erschwert. Es ist notwendig, die optimalen Bedingungen mit reinen Gasen zu prüfen. Es ist besonders darauf zu achten, dass während der Verbrennung die CO_2 -Verbrennung-Absorption wegen unsauberer Kapillaren und dergleichen vermieden wird.

N_2 -Feinbestimmung.

Zur N_2 -Feinbestimmung werden 400-500 ccm des zu untersuchenden Gases direkt verbrannt. Das Gas wird über das bis zur Rotglut erhitzte Kupferoxyd direkt in Kalilauge und zurück in die Messbürette geleitet bis zur Volumenkonstanz. Gefundenes N_2 -Volumen, dividiert durch angewandtes Gasvolumen mal 100 ergibt N_2 -Gehalt in Vol. \% .

~~Fehlerquellen~~

~~Es ist besonders zu beachten, dass das Gas über das Kupferoxyd geleitet werden muss, bis die Volumenabnahme konstant ist.~~

Berechnungsbeispiel für Stickstoffbestimmung.

Meßeinheit: cm³ Angaben in Vol.%, abgerundet auf 2 Dezimalstellen.

Wird das für die Verbrennung abgemessene Gasvolumen mit V und das gefundene Stickstoffvolumen mit V_{N_2} bezeichnet, dann läßt sich der Stickstoffgehalt durch folgende Formel in Vol.% ausrechnen:

$$x = \frac{V_{N_2}}{V} \cdot 100 \quad (1)$$

Wird in einer Gasprobe, welche ursprünglich keinen Sauerstoff enthält, bei Vollanalyse Sauerstoff festgestellt, so ist das ein Beweis, dass während der Probenahme bzw. bei der Aufbewahrung der Probe Luft in den Gasbehälter eingedrungen ist. Der Gasprobe entsprechendes Stickstoffvolumen ist

$$V_{N_2} = V_{N_2}' - V_{N_2}^L \quad (2)$$

wobei V_{N_2}' nach der Verbrennung abgelesenes Stickstoffvolumen und $V_{N_2}^L$ aus dem Luftgehalt errechnetes Stickstoffvolumen ist. Zur Verbrennung angewandtes wahres Gasvolumen ist

$$V = V_1 - V_L \quad (3)$$

wobei V_1 Volumen der Messbürette, dh, zur Verbrennung abgemessenes Gasvolumen & zusammen mit Luft und

V_L dem Sauerstoffgehalt entsprechendes Luftvolumen ist.

Gesuchter Stickstoffgehalt der Gasprobe lässt sich nach folgender Formel in Vol.% errechnen:

$$x = \frac{V_{N_2}' - V_{N_2}^L}{V_1 - V_L} \cdot 100 \quad (4)$$

d.h. Stickstoffgehalt der Gasprobe in Vol.% ist gefundenes Stickstoffvolumen mal- abzüglich des dem Luftgehalt entsprechenden Stickstoffvolumen mal-100, dividiert durch abgemessenes Gasvolumen abzüglich aus dem gefundenen Sauerstoffgehalt errechneten Luftvolumen.

Da V_L und $V_{N_2}^L$ unbekannte Werte sind, ist es erforderlich, sie aus dem gefundenen Sauerstoffwert zu errechnen. Für technische Zwecke wird üblich angenommen, dass Luft rund 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff enthält.^{x)}

x) Zusammensetzung der Luft (nach Ullmann, Bd. 7 1931, S. 386).

Gas	Vol. %	Gew. %
Sauerstoff	20,93	23,1
Stickstoff	78,03	75,6
Kohlensäure	0,03	0,046
Wasserstoff	$5,10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Argon	0,932	1,285
Neon	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Helium	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Krypton	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$
Xenon	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$

Daraus ist zu entnehmen, dass das dem Luftgehalt entsprechende Stickstoffvolumen gleich Sauerstoffvolumen V_{O_2} mal $\frac{79}{21}$ ist, wobei Sauerstoffvolumen der Gasprobe gleich abgemessenen Gasvolumen mal gefundenen Sauerstoffprozenten, dividiert durch 100 ist. $V_{O_2} = V \cdot \frac{O_2}{100}$ und $V_{N_2}^L = V \cdot \frac{O_2}{100} \cdot \frac{79}{21}$

Nach Ausrechnung ergibt sich folgende Formel:

$$V_{N_2}^R = 0,037619 V_{O_2} \quad (5)$$

Luftvolumen als Summe von Sauerstoff- und Stickstoffvolumen lässt sich durch bekannte Werte in folgender Weise ausdrücken:

$$V_L = V_{O_2} + V_{N_2}^L = V \cdot \frac{O_2}{100} + V \cdot \frac{O_2}{100} \cdot \frac{79}{21} = \frac{O_2}{100} (1 + 3,7619) = 0,047619 V_{O_2}$$

$$V_L = 0,047619 V_{O_2} \quad (6)$$

werden die Werte der Formeln 5 und 6 in Formel 4 eingesetzt, dann ergibt sich folgende Endformel:

$$x \frac{V_{N_2}' - V_{N_2}^L}{V_i - V_L} \cdot 100 = \frac{V_{N_2}' - 0,037619 V_{O_2}}{V_i - 0,047619 V_{O_2}} \cdot 100 = \frac{V_{N_2}' - 0,037619 V_{O_2}}{V_i (1 - 0,047619 \frac{O_2}{V_i})} \cdot 100$$

$$x = \frac{V_{N_2}' - (0,037619 V_{O_2})}{V_i (1 - 0,047619 \frac{O_2}{V_i})} \cdot 100 \quad (7)$$

Diese Formel gilt als allgemeine Formel, wo V_i abgemessenes Gasvolumen, V_{N_2}' gefundenes Stickstoffvolumen ist und O_2 gefundene Sauerstoffpromente sind. Es ist leicht zu errechnen, dass für den

Fall, dass der Sauerstoffgehalt gleich 0 ist, Formel 7 sich in Formel 1 verwandelt.

Da zur Durchführung einer Analyse in ein und demselben Orsat-
apparat zur Stickstoffbestimmung immer dasselbe Gasvolumen
gleich dem Volumen der Messburette angewendet wird, lässt sich
die Formel durch Einsetzen des bekannten Wertes für die Burette
noch vereinfachen. Zur Zeit werden in der Abtl. Synthesekontrolle
in drei vorhandenen Apparaturen Messbüretten mit folgenden Ab-
messungen gebraucht: a) 470,2 cm³, b) 461,0 cm³ c) 454,0 cm³.

Für die genannten Volumina ergeben sich folgende Formeln:

$$x \ 470,2 = \frac{V_{N_2} - 17,69 \cdot 0}{470,2 - 22,39 \cdot 0} \cdot 100$$

$$x \ 461,0 = \frac{V_{N_2} - 17,34 \cdot 0}{461,0 - 21,95 \cdot 0} \cdot 100$$

$$x \ 454,0 = \frac{V_{N_2} - 17,08 \cdot 0}{454,0 - 21,62 \cdot 0} \cdot 100$$

Anwendungsbeispiel:

a) Stickstoffgehalt einer Sauerstofffreien Probe.

Das eingemessene Gasvolumen ist $V_1 = 470,2 \text{ cm}^3$

Nach der Verbrennung gefundenes Stickstoffvolumen ist 48,3 cm³.

Der gesuchte Stickstoffgehalt des Gasgemisches ist laut Formel 1

$$x = \frac{V_{N_2}}{V_1} \cdot 100 = \frac{48,3}{470,2} \cdot 100 = 10,27 \text{ Vol.}\%$$

b) Angenommen, die Probe enthält 0,8 % Sauerstoff, dann kommt
Formel 7 zur Anwendung:

$$x = \frac{V_{N_2} - 0,0376 \cdot V_1 \cdot 0}{V_1 (1 - 0,0476 \cdot 0)} \cdot 100 = \frac{48,3 - 0,0376 \cdot 470,2 \cdot 0,8}{470,2 (1 - 0,0476 \cdot 0,8)} = 7,55 \%$$

Dieselben Ergebnisse werden erzielt, wenn die Formel für die Burette mit 470,2 cm³ angewendet wird. Die konstanten 17,69 bzw. 22,39 können auf 17,7 bzw. 22,4 aufgerundet werden. Diese Änderung hat keinen Einfluss auf die ersten zwei Dezimalstellen des Ergebnisses:

$$x \ 470,2 = \frac{V_{N_2} - 17,7 \cdot 0}{470,2 - 22,4 \cdot 0} \cdot 100 = \frac{48,3 - 17,7 \cdot 0,8}{470,2 - 22,4 \cdot 0,8} \cdot 100 = 7,55 \%$$

Fehlerquellen.

Es ist besonders darauf zu achten, dass die Temperatur des in eine Messburette eingeführten Gases bei sämtlichen Ablesungen im Laufe einer Gasanalyse konstant bleibt. Es ist zweckmässig die Burette mit fliessendem Wasser zu kühlen. Ebenso ist bei allen Ablesungen das Verbrennungsröhrchen mit fliessendem Wasser zu kühlen.

Das konstante Zusammenlaufen der Sperrflüssigkeit ist bei sämtlichen Ablesungen bei genau gleichen Bedingungen durchzuführen. In der Praxis wird oft beim Einmessen des Gases und nach der Absorption der Stand sofort abgelsen, dagegen findet nach der H_2 -Verbrennung während des Abkühlens vollkommenes Zusammenlaufen der Sperrflüssigkeit statt; dadurch wird die wahre Kontraktion vergrössert. Bei CO -Absorption in β -Naphthal verursacht die Einstellung des Niveaus in der Regel eine Verzögerung; dadurch können ähnliche Fehler vorkommen. Es ist auch darauf zu achten, dass die Flüssigkeit in den Kapillaren der Pipetten vor und nach der Analyse auf den gleichen Stand gebracht werden.

Es ist besonders darauf zu achten, dass Absorptionsflüssigkeiten nicht in die Seitenkapillaren (Brücke) gelangen können. Wird zum Beispiel das Gas bei CO_2 -Bestimmung mit grosser Geschwindigkeit durch Kalilauge hin und zurück geleitet, so werden sehr leicht kleine Kalilauge-tröpfchen in die Kapillareⁿ mitgerissen. Damit besteht die ^{Möglichkeit} Voraussetzung, dass das während der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ~~zum Teil~~ gebildete CO_2 zum Teil schon in den Kapillaren absorbiert wird, und die C -Zahl-Bestimmung fehlerhafte Werte ergibt. Entstandenes Karbonat kann leicht in die Messburette gelangen und mit Sperrwasser in Berührung kommen oder beim Einleiten von saurem Sperrwasser in die Kapillaren ~~unter~~ Kohlensäureentwicklung zersetzt werden und so zu Fehlern Veranlassung geben.

Undichtigkeiten von Verbindungsschläuchen oder Glashähnen sind Quellen häufiger Analysenfehler. Vor Benutzung einer Orsatapparatur ist eine Prüfung auf Dichtigkeit durchzuführen; am einfachsten geschieht das dadurch, dass man die Burette bis zur oberen Kapillare mit Wasser füllt, den Ausgangshahn schliesst, und dann das Niveaugefäss so tief wie möglich setzt. Undichtigkeiten machen sich am Absinken des Wasser in der Messburette bemerkbar.

Eine unvollständige Gasabsorption ist auf ungenügende Berührung zwischen Gas und Absorptionsflüssigkeit zurückzuführen und verursacht ebenso Fehler.

Es ist auch die Möglichkeit der Auf sättigung des behandelten Gases mit Dämpfen von Absorptionsflüssigkeiten zu beachten, z.B. SO_2 u.a. In diesen Fällen muss der Absorption eine Nachbehandlung des Gases mit Lauge (SO_2) bzw. mit Säure (NH_3) folgen.

Bestimmung des Gasolgehaltes im Endgas durch Titration der Olefine.

In eine mit zwei Hähnen versehene Flasche von genau bekanntem mindestens 1 Ltr. grossen Inhalt (Sauerstoffbestimmungsflasche Ruhrgasmodell) wird das zu probende Gas eingefüllt. Falls das Einziehen des Gases durch Abfliessen von Wasser aus der Flasche erfolgt, ist darauf zu achten, dass kein grosser Wasserrückstand in der Flasche zurückbleibt. Man lässt nun durch den einen Hahn eine genau gemessene Menge $n/10$ Bromid-Bromatlösung etwa 10 ccm eintreten, erforderlichenfalls unter gleichzeitigem vorsichtigen Öffnen des zweiten Hahnes. Die $1/10$ n Bromlösung wird hergestellt aus 50 g Kaliumbromid, 13,9183 g Kaliumbromat auf 5 Ltr. aufgefüllt. Darauf werden 20 ccm verdünnte, ca. 2 n H_2SO_4 (nicht HCl) in gleicher Weise zugegeben. Nach dem Einfüllen der Lösungen wird durch kurzes Öffnen des zweiten Hahnes Druckausgleich in der Flasche hergestellt. Man bringt jetzt die Flasche für die Dauer von $1/2$ Stunde auf die Schüttelmaschine und lässt den Inhalt kräftig durchschütteln. Während der ganzen Zeit soll die Flasche vor ~~Luft~~^{Licht} geschützt gehalten werden. Der Inhalt der Flasche muss nach dieser Zeit noch deutlich gelb gefärbt sein, andernfalls ist nach Zusatz von mehr, genau bestimmter Bromid-Bromatlösung weiter zu schütteln.

Nach dem Schütteln setzt man ca. 10 ccm 10%ige Jodkaliumlösung zu, schüttelt um und titriert das ausgeschiedene Jod in der Flasche selbst mit $n/10$ Thiosulfatlösung.

1 ccm $n/10$ Bromlösung = 1,10 ccm C_nH_m (mit ¹Doppelbindung). Bei der Flasche mit Schliffstopfen ist darauf zu achten, dass beim Fetten kein Hahnfett bis ins Flascheninnere dringt, da das Fett Brom verbraucht.

Berechnungsbeispiel.

Inhalt der Flasche	1520 ccm
Volumen der Bromidlösung	10 "
" " Schwefelsäure	<u>20 "</u>
angew. ccm Gas	1490 ccm
Barometerstand	755 mm
Temperatur	18,0°
Wasserdampftension	15,5 mm
Reduktionsfaktor = $\frac{(755-15,5) \cdot 273}{760 \cdot 291} =$	0,9128
Reduziertes Gasvolumen =	1490 · 0,9128 = 1360
Verbrauchte n/10 Na ₂ SO ₃	3,50 ccm
Verbrauchte Bromlösung	10 - 3,50 = 6,5 ccm
entsprechend 6,5 · 1,10 =	7,14 ccm CnHm
Prozent Olefine im Gas $\frac{7,14 \cdot 100}{1360} =$	0,525 Vol.-%.

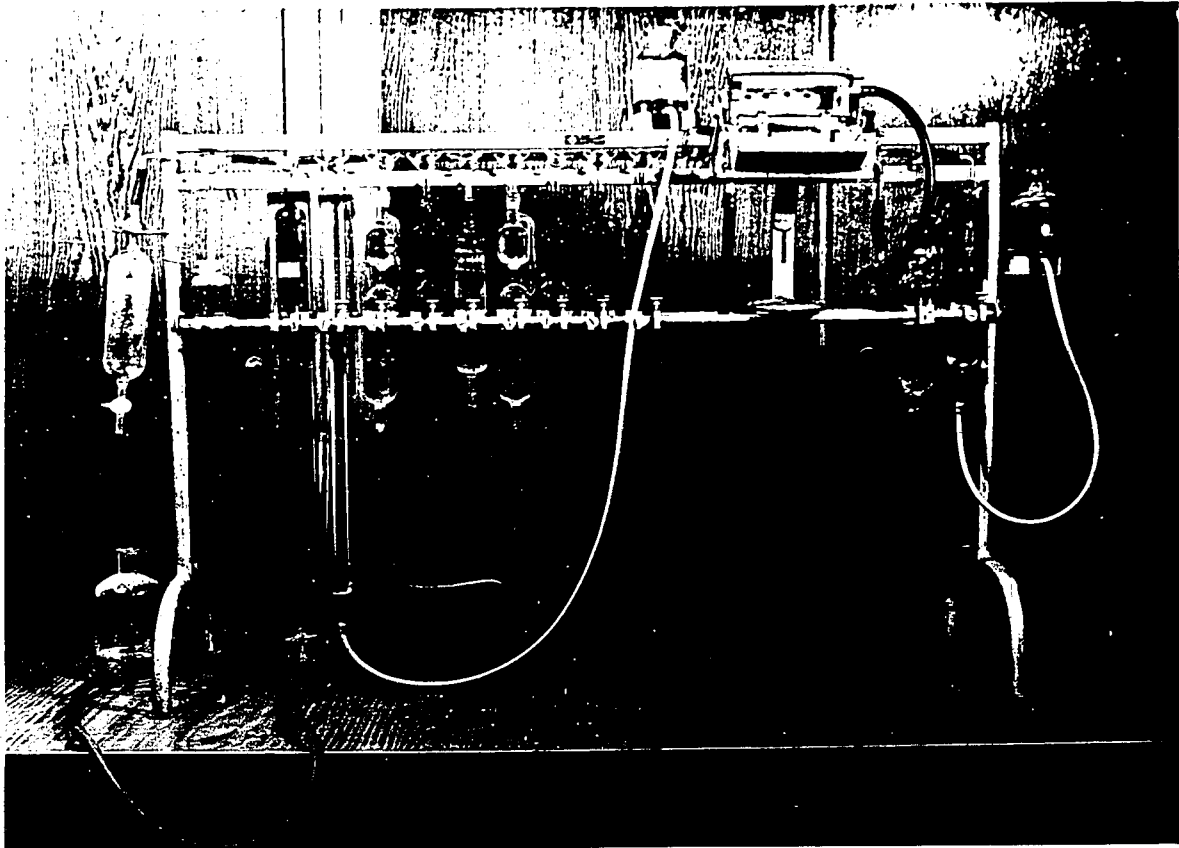


Bild
N^o VIII

B e r e c h n u n g s b e i s p i e l
e i n e r G a s z e r l e g u n g .

Seite ist ein Formblatt für Eintragung aller abgelesenen und errechneten Werte einer Gaszerlegungsanalyse.

Masseinheit: Liter. Angaben in Volumen%.

In der ersten Linie werden die Ergebnisse der Vollanalyse der Ausgangsprobe (vor der Gaszerlegung) in den Spalten 8-17 eingetragen.

Es wird weiter eingetragen in:

Spalte 1 die laufende Nummer der Fraktion.

Spalte 2 die Bezeichnung der Fraktion und Volumen. (Des aus dem Gasaufnahmebehälter verdrängten Sperrwassers)

" 3 Differenzdruck (Überdruck oder Unterdruck) in mm Hg in der Gasvorlage.

" 4 Temperatur des Destillieraufsatzes.

" 5 Temperatur des Kolonnenkopfaufsatzes. (Kupferblock)

" 6 " in der Gasvorlage.

" 7 Barometerstand.

" 8-15 Die Ergebnisse der Vollanalysen der einzelnen Fraktionen

" 16 Litergewicht (Wird nur bei der Ausgangsprobe bestimmt).

" 17 Die Ergebnisse der C_nH_m -Titration (Wird nur bei Inerten- und C_1 -Fraktionen von Restgas bestimmt).

" 19-31 Das auf Grund der Orsatanalysen errechnete Volumen der einzelnen Gasbestandteile.

" 32 Gasvolumen in Liter umgerechnet auf Normalverhältnisse (0/760).

In ähnlicher Weise werden alle folgenden Fraktionen der Gaszerlegung eingetragen. Nach Abnahme und Eintragung aller gasförmigen Fraktionen wird der flüssige Rückstand zurückgewogen und eingetragen (siehe Nr.12) und auf Gaszustand umgerechnet.

Die Volumen von verschiedenen Bestandteilen werden zusammengezählt ebenso die ~~in~~ ^{Volumen} Spalte 32 eingetragenen Summen der verschiedenen Fraktionen. Falls in irgendeiner Fraktion Luft eingedrungen ist, sind alle gefundenen Werte einzutragen und dem Luftgehalt entsprechende Sauerstoff- und Stickstoffmengen von den Endvolumen abzuziehen. Dem so gefundenen Gasgesamtvolumen wird das der Ausgangsanalyse entsprechenden CO_2 -Volumen hinzugezählt. In dieser Weise wird das in der Gaszerlegung verwendete Volumen errechnet, und daraus lassen sich die verschiedenen Volumen% der einzelnen Bestandteile ermitteln.

Um das näher zu erläutern, sind einige Rechenbeispiele angeführt. Z.B. in der ersten Gasvorlage "Inerte" ist durch Messen des vom Gas verdrängten Sperrwassers ein Gasvolumen von 21,01 l festgestellt. Überdruck in der Gasvorlage + 2 mm Hg, Gastemperatur 23,5°C (angezeigt von dem im Gasbehälter eingebauten Thermometer) Barometerstand 771,9 mm.

Alle Fraktionen befinden sich in den Gasvorlagen über Sperrwasser. Wie bekannt, nimmt jedes Gas abhängig von der Temperatur einen ganz bestimmten Betrag an Wasserdampf je Raumeinheit an und ist dann gesättigt. Der Sättigungswasserdampf besitzt Druck und Volumen im Gasgemisch, die bei der Umrechnung berücksichtigt werden müssen. In der Tafel Nr. Seite ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes für den Temperaturbereich von 15-34,4°C angegeben. Es ist angenommen, die Gasvolumina bei 0°C/760 mm Hg trocken umzurechnen. Die Umrechnung, die durch die Anwesenheit des Wasserdampfes nötig ist lässt sich aus den Gasgesetzen ableiten. Für trockene Gase gilt:

$$P_t \cdot V_t = P_0 \cdot V_0 \cdot \frac{273 + t}{273}$$

Auf feuchtes Gas angewandt, wie in erwähntem Beispiel, ist in dieser Gleichung

V_0 = gesuchtes Volumen 0°/760 mm Hg

P_0 = 760 mm Hg

V_t = festgestelltes Volumen = 21,01 l

t = abgelesene Temperatur in der Gasvorlage = 23,5° C

P_t = der abgelesene Barometerstand ~~zu~~ zuzüglich Überdruck oder abzüglich evtl. Unterdruck in der Gasvorlage der vermindert werden muss, um den jeweiligen Dampfdruck P_{wt} bei der Temperatur t .

$$P_t = 771,9 + 2 = 773,9$$

$$P_{wt} = P_{\text{at } 23,5 \text{ °C}} = 21,7 \text{ mm}$$

$$V_0 \text{ 760 mm Hg trocken} = \frac{V_t \cdot (P_t - P_{wt})}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} =$$

$$= \frac{21,01(773,9 - 21,7)}{760} \cdot \frac{273}{273 + 23,5} = 20,794 \cdot 0,9207 = 19,145$$

Zur Bestimmung des Reduktionsfaktors von Gasen für die Umrechnung eines bei beliebigen Bedingungen feucht gemessenen Gasvolumens auf Normalbedingungen sind in der Literatur Tafeln angegeben. (Brückner, Handbuch der Gasindustrie, Bd. 6 1937 S. 4 u. 5.

Dipl. Ing. R. Michel, Gastechnische Rechentafel, Verlag R. Oldenburg, München-Berlin, usw.)

3

Aus errechnetem Gasvolumen bei 0/760 und Ergebnissen der Orsatana-lyse ($\text{CO} = 18,8\%$, $\text{H}_2 = 24,6\%$, $\text{CH}_4 = 3,9\%$, $\text{N}_2 = 52,7\%$; C-Zahl = 1,0, C_nH_m -Titration 0,029%) ~~und~~ die Volumina der einzelnen Bestandteile wie folgt zu errechnen und in den Spalten 19 bis 31 einzutragen

$$V_{\text{CO}} = \frac{19,145 \cdot 18,8}{100} = 3,599 \text{ Liter}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{19,145 \cdot 24,6}{100} = 4,710 \text{ "}$$

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{19,145 \cdot 3,9}{100} = 0,747 \text{ "}$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{19,145 \cdot 52,7}{100} = 10,089 \text{ "}$$

Zusammen: 19,145 Liter

$$V_{\text{C}_n\text{H}_m} = \frac{19,145 \cdot 0,029}{100} = 0,0056 \text{ Liter (Wird in Spalte 19 eingetragen).}$$

In gleicher Weise werden die Fraktionen Inerte und C_1 (2-8) errechnet, falls C-Zahl = 1,00 ist.

Bei Errechnung weiterer Fraktionen wo aus der C-Zahlbestimmung zu ersehen ist, dass es sich um ein Gasgemisch von 2 C-Zahl-Frak-tionen handelt, muss man die Kohlenwasserstoffe der C-Zahl ent-sprechend verteilen.

Z.B. C_2 -Fraktion Nr.9 C-Zahl = 1,98

Aus der C-Zahl = 1,98 ist zu entnehmen, dass verbrannten KW-stoffe 2% der C_1 und 98% der C_2 -Fraktion enthalten, d.h. gefundenes KW-stoffe = 95,6% ist wie folgt zu verteilen:

$$\text{C}_1 = \frac{95,6 \cdot 2}{100} = 1,91\%$$

$$\text{C}_2 = \frac{95,6 \cdot 98}{100} = 93,69\%$$

Die Volumina der einzelnen Bestandteile sind wie folgt aus dem Ge-samtvolumen = 1,965 Liter zu errechnen.

$$V_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1,965 \cdot 1,5}{100} = 0,029 \text{ Liter}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{1,965 \cdot 0,2}{100} = 0,004 \text{ "}$$

$$+) V_{\text{CO}} = \frac{1,965 \cdot 1,0}{100} = 0,020 \text{ "}$$

$$+) V_{\text{H}_2} = \frac{1,965 \cdot 0,2}{100} = 0,004 \text{ "}$$

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{1,965 \cdot 1,91}{100} = 0,038 \text{ "}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{1,965 \cdot 93,69}{100} = 1,841 \text{ "}$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{1,965 \cdot 1,5}{100} = 0,029 \text{ "}$$

Zusammen: 1,965 Liter.

+) zu Seite 3

In der letzten Zeit ist die Bestimmung von CO und H₂ in der O₂- und in folgenden Fraktionen unterlassen worden, da in diesen Fraktionen kaum CO und H₂ enthalten sein darf. Die geringen Werte welche in der Orsatanalyse gefunden wurden, haben keinen Einfluss auf die Endergebnisse und sind meistens auf Ungenauigkeiten der Orsatanalyse zurückzuführen.

C₃-Fraktion Nr.10

C-Zahl = 2,95 d.h. das Gas enthält 5% C₂- und 95% C₃-Fraktion und dementsprechend erfolgt die Verteilung der gesättigten KW-stoffe. Da die ungesättigten KW-stoffe vor der Verbrennung absorbiert sind und nur die gesättigten KW-stoffe verbrannt werden, ist die C-Zahl nur für die Verteilung von gesättigten KW-stoffen anwendbar. Die Verteilung von ungesättigten KW-stoffen sollte durch getrennte Bestimmung erfolgen. Da die absoluten Mengen von ungesättigten KW-stoffen gering sind und die exakte Verteilung nicht von besonderer Wichtigkeit ist, wurden sie zur Zeit gemeinsam absorbiert und auf Grund der für die Paraffin-KW-stoffe ermittelten C-Zahl wie folgt verteilt, obwohl das grundsätzlich falsch ist.

$$C_2H_4 = \frac{23,5 \cdot 5}{100} = 1,18 \%$$

$$C_3H_6 = \frac{23,5 \cdot 95}{100} = 22,32 \%$$

$$C_2H_6 = \frac{74,5 \cdot 5}{100} = 3,73 \%$$

$$C_3H_8 = \frac{74,5 \cdot 95}{100} = 70,77 \%$$

Die Volumina der einzelnen Bestandteile werden errechnet wie folgt:

$$V_{C_2H_4} = \frac{0,857 \cdot 1,18}{100} = 0,010 \text{ Liter}$$

$$V_{C_3H_6} = \frac{0,857 \cdot 22,32}{100} = 0,191 \text{ "}$$

$$V_{CO} = \frac{0,857 \cdot 0,4}{100} = 0,003 \text{ "}$$

$$V_{H_2} = \frac{0,857 \cdot 0,2}{100} = 0,002 \text{ "}$$

$$V_{C_2H_6} = \frac{0,857 \cdot 3,73}{100} = 0,032 \text{ "}$$

$$V_{C_3H_8} = \frac{0,857 \cdot 70,77}{100} = 0,607 \text{ "}$$

$$V_{N_2} = \frac{0,857 \cdot 1,4}{100} = 0,012 \text{ "}$$

Zusammen: 0,857 Liter

C₄-Fraktion Nr. 11

Um ein Rechnungsbeispiel zu nennen, in dem ein Gemisch von 2 KW-stofffraktionen und Luftsauerstoff enthalten, sowie Stickstoffspü- lung angewandt ist, ist die Berechnung der Fraktion Nr. 11 (C₄-) angegeben.

$$V_0 = \frac{V_t \cdot P_t - P_{wt}}{760} \cdot \frac{273}{273 \cdot t} = \frac{0,52 \cdot (772,7 - 25 - 19,2)}{760} \cdot \frac{273}{273 + 21,5} = 0,462$$

Aus der C-Zahl 3,53 ist zu entnehmen, dass die verbrannten Paraf- fin-KW-stoffe aus 47% C₃- und 53 % der C₄-Fraktion bestehen. Pro- zentualer Anteil von:

$$C_3H_8 = \frac{10,4}{100} \cdot \frac{47}{100} = 4,89 \%$$

$$C_4H_{10} = \frac{10,4}{100} \cdot \frac{53}{100} = 5,51 \%$$

Die Verteilung der ungesättigten KW-stoffe auf Grund der C-Zahl erfolgt wie oben:

$$C_3H_6 = \frac{4,3}{100} \cdot \frac{47}{100} = 2,02 \%$$

$$C_4H_{10} = \frac{4,3}{100} \cdot \frac{53}{100} = 2,28 \%$$

Daraus sind die entsprechenden Volumina wie folgt zu errechnen:

$$V_{C_3H_6} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{2,02}{100} = 0,009 \text{ Liter}$$

$$V_{C_4H_8} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{2,28}{100} = 0,010 \text{ "}$$

$$V_{O_2} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{0,8}{100} = 0,004 \text{ "}$$

$$V_{CO} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{0,2}{100} = 0,001 \text{ "}$$

$$V_{H_2} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{0,2}{100} = 0,001 \text{ "}$$

$$V_{C_3H_8} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{4,89}{100} = 0,023 \text{ "}$$

$$V_{C_4H_{10}} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{5,51}{100} = 0,025 \text{ "}$$

$$V_{N_2} = \frac{0,462}{100} \cdot \frac{84,1}{100} = 0,389 \text{ "}$$

Zusammen: 0,462 Liter

C₅-Fraktion Nr. 12

Abschliessend wird unter C₅ die aus dem Kondensations- und Destillationsköhlbohen zurückgewogene flüssige Phase (C₅- und höhere KW Stoffe) eingetragen. In angegebenem Beispiel wiegt die flüssige Phase 0,19 + 0,21 = 0,40 g, was auf den Gaszustand umgerechnet werden muss. Gesuchtes Volumen in Liter ist gleich g Auswaage x 22,4 dividiert durch das Molekulargewicht

$$V = \frac{g \text{ Auswaage} \cdot 22,4}{M}$$

Die aus den Sammelproben ermittelten mittleren Molekulargewichte der mit C₅ berechneten flüssigen Phase sind für Endgas I. - und Endgas II. Stufe = 84,0; für Restgas 95,0. Die entsprechenden Litergewichte für Endgas I.- und II. Stufe = 3,75, für Restgas = 4,24.

Wird in angegebener Formel das mittlere Molekulargewicht des Restgases eingesetzt, bekommt man das gesuchte Gasvolumen, das in der Spalte 29 und 32 eingetragen ist.

$$V_{C_5} = \frac{0,40}{95} \cdot 22,4 = 0,094 \text{ Liter}$$

Die Volumina der einzelnen Fraktionen werden addiert (Spalte Nr. 32) ebenso die errechneten Volumina der Bestandteile der einzelnen Fraktionen (Spalte 19-31) Die Ergebnisse der letzten Addierung müssen dieselbe Summe ergeben, wie die Summe der Volumina der einzelnen Fraktionen in Spalte Nr. 32. Die Addition in dieser Weise dient zur Kontrolle eines richtigen Rechnens.

Da die Ausgangsanalyse keinen Sauerstoff enthält, dagegen in der C₂- und C₄-Fraktion Sauerstoff gefunden wurde, ist es ein Beweis, dass in genannten Fraktionen Luft eingedrungen ist, ausserdem zur Spülung der C₄-Fraktion Stickstoff als Fremdgas eingebracht wurde. Um zerlegtes Gasvolumen zu ermitteln, ist es erforderlich, dem Sauerstoffgehalteentsprechendes Luftvolumen, sowie zur Spülung gebrauchtes Stickstoffvolumen vom Gasgesamtvolumen abzurechnen, sowie das Stickstoffvolumen wie folgt zu korrigieren.

Ermitteltes Sauerstoffvolumen $V_{O_2} = 0,008$ Liter. Dem Sauerstoffgehalt entsprechendes Stickstoffvolumen, ausgedrückt durch bekanntes Sauerstoffvolumen ist:

$$V_{N_{2L}} = \frac{79}{100} \cdot V_{O_2} = 3,76 \cdot V_{O_2}$$

und Luftvolumen

$$V_L = V_{O_2} + V_{N_2} = V_{O_2} + 3,76 \cdot V_{O_2} = 4,76 \cdot V_{O_2}$$

In angegebenem Beispiel:

$$V_{N_{2L}} = 3,76 \cdot 0,008 = 0,030 \text{ Liter}$$

$$V_L = 4,76 \cdot 0,008 = 0,038 \text{ "}$$

Da in der Fraktion C_4 kaum Stickstoff vorhanden sein darf, ist es zulässig anzunehmen, dass das zur Spülung angewandte Stickstoffvolumen $V_{N_2 \text{ Sp}}$ gleich dem ermittelten Stickstoffgesamtvolumen der Fraktion C_4 abzüglich dem Sauerstoffgehalt entsprechendes Luftstickstoff $V_{N_2 L}$ ist.

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = V_{N_2} - V_{N_2 L}; \text{ ausgedrückt durch bekannte Werte}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = V_{N_2} - 3,76 \cdot V_{O_2} = 0,389 - 3,76 \cdot 0,004 = 0,374 \text{ Liter}$$

Es ist in Abzug zu bringen:

a) vom ermittelten Stickstoffgesamtvolumen aller Fraktionen =
61,148 Liter.

$$V_{N_2 L} = 0,030 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = \underline{0,374 \text{ "}}$$

Zusammen 0,404 Liter

Stickstoffgesamtvolumen nach der Gaszerlegung ist:

$$61,148 - 0,404 = 60,744 \text{ Liter.}$$

b) Vom zerlegten Gasgesamtvolumen = 144,570 Liter

$$V_L = 0,038 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = \underline{0,374 \text{ "}}$$

Zus. 0,412 Liter.

Nach der Zerlegung ermitteltes Gasgesamtvolumen

$$V_0 = 144,570 - 0,412 = 144,158 \text{ Liter.}$$

Zur Zerlegung angewandtes Gasgesamtvolumen V_0 ist rechnerisch aus V_1 und CO_2 -%-Gehalt vor der Zerlegung gemachten Orsatanalyse zu ermitteln.

$$V_0 = V_1 + V_{CO_2}$$

Das nach der Gaszerlegung ermittelte Gasvolumen V , entsprechende CO_2 -Volumen V_{CO_2} ist gleich dem ermittelten Gasvolumen V , mal gefundene CO_2 -%te dividiert durch $100 - CO_2$ -%te.

8

$$V_{CO_2} = v_1 \frac{CO_2}{100 - CO_2} = \frac{144,158 \cdot 37,8}{100 - 37,8} = 87,607$$

$$V_0 = v_1 + V_{CO_2} = 144,158 + 87,607 = 231,765$$

(Zur Rechenkontrolle gilt: $V_{CO_2} = \frac{231,765 \cdot 37,8}{100} = 87,607$)

Aus dem zur Zerlegung angewandten Gasgesamtvolumen $V_0 = 231,765$ l sind die Volumen-%e der einzelnen Bestandteile wie folgt zu errechnen

$$X = \frac{V_x}{V_0} \cdot 100$$

Gesuchte Volumen-%e sind gleich dem Gasvolumen V_x der einzelnen Bestandteile mal 100, dividiert durch zerlegtes Gasgesamtvolumen V_0 .

	(wird eingetragen = aus der Orsatanalyse d. Ausgangsprobe)	Volumen %
CO ₂	= 37,8	= 37,8
C ₂ H ₄	= $\frac{0,039}{231,765} \cdot 100$	= 0,017
C ₃ H ₆	= $\frac{0,200}{231,765} \cdot 100$	= 0,086
C ₄ H ₈	= $\frac{0,010}{231,765} \cdot 100$	= 0,004
CO	= $\frac{23,399}{231,765} \cdot 100$	= 10,096
H ₂	= $\frac{24,704}{231,765} \cdot 100$	= 10,659
CH ₄	= $\frac{32,440}{231,765} \cdot 100$	= 13,997
C ₂ H ₆	= $\frac{1,873}{231,765} \cdot 100$	= 0,808
C ₃ H ₈	= $\frac{0,630}{231,765} \cdot 100$	= 0,272
C ₄ H ₁₀	= $\frac{0,025}{231,765} \cdot 100$	= 0,011
C ₅ H ₁₂	= $\frac{0,094}{231,765} \cdot 100$	= 0,041
N ₂	= $\frac{60,744}{231,765} \cdot 100$	= 26,209
Zusammen:		100,000 Vol.-%

CnHm-Reinbestimmung

Bei der Zerlegung des Restgases sind in allen Fraktionen geringe Mengen von CnHm festzustellen, deren Volumenprozent in Inerten und C₁-Fraktionen durch Titration (Siehe CnHm-Feinbestimmung Seite) bestimmt werden, dagegen in C₂-, C₃- und C₄-Fraktionen durch die Ursatanalyse dem gefundenen Prozentgehalt entsprechende Volumina wie bei anderen Bestandteilen errechnet. Die durch die Titration ermittelten Werte werden in Spalte 19, die durch die Ursatanalyse, in Spalte 19 - 21 eingetragen und alle

errechneten Volumina addiert. In angegebenem Beispiel durch die Titration ermitteltes Volumen ist = 0,0412 Liter

Durch die Ursatanalyse der weiteren Fraktionen

C ₂ H ₄	=	0,039	"
C ₃ H ₆	=	0,200	"
C ₄ H ₈	=	0,010	"
Zusammen:	=	0,2902	Liter

$CnHm = \frac{0,2902}{237,865} \cdot 100 = 0,125\%$

Zur Kontrolle der Arbeitsgenauigkeit sind die nach der Gaszerlegung gefundenen Volumenprozent mit denen der Ausgangsanalyse zu vergleichen. Zur Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse nochmals in einer Tafel auf dem Formblatt (Seite) zusammengestellt.

P. Brömm

Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser. *in mm Hg*
 von +15° bis +34,4°

t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm
15,0	12,788	18,9	16,374	22,8	20,815	26,7	26,271	30,6	32,934
15,1	12,870	19,0	16,477	22,9	20,941	26,8	26,426	30,7	32,122
15,2	12,953	19,1	16,581	23,0	21,068	26,9	26,582	30,8	33,312
15,3	13,037	19,2	16,685	23,1	21,196	27,0	26,739	30,9	33,503
15,4	13,121	19,3	16,789	23,2	21,324	27,1	26,897	31,0	33,695
15,5	13,205	19,4	16,894	23,3	21,453	27,2	27,055	31,1	33,888
15,6	13,290	19,5	16,999	23,4	21,583	27,3	27,214	31,2	34,082
15,7	13,375	19,6	17,105	23,5	21,714	27,4	27,374	31,3	34,276
15,8	13,461	19,7	17,212	23,6	21,845	27,5	27,535	31,4	34,471
15,9	13,547	19,8	17,319	23,7	21,977	27,6	27,696	31,5	34,667
16,0	13,634	19,9	17,427	23,8	22,110	27,7	27,858	31,6	34,864
16,1	13,721	20,0	17,535	23,9	22,243	27,8	28,021	31,7	35,062
16,2	13,809	20,1	17,644	24,0	22,377	27,9	28,185	31,8	35,261
16,3	13,898	20,2	17,753	24,1	22,512	28,0	28,349	31,9	35,462
16,4	13,987	20,3	17,863	24,2	22,648	28,1	28,514	32,0	35,663
16,5	14,076	20,4	17,974	24,3	22,785	28,2	28,680	32,1	35,865
16,6	14,166	20,5	18,085	24,4	22,922	28,3	28,847	32,2	36,068
16,7	14,256	20,6	18,197	24,5	23,060	28,4	29,015	32,3	36,272
16,8	14,347	20,7	18,309	24,6	23,198	28,5	29,184	32,4	36,477
16,9	14,438	20,8	18,422	24,7	23,337	28,6	29,354	32,5	36,683
17,0	14,530	20,9	18,536	24,8	23,476	28,7	29,525	32,6	36,891
17,1	14,622	21,0	18,650	24,9	23,616	28,8	29,697	32,7	37,099
17,2	14,715	21,1	18,765	25,0	23,756	28,9	29,870	32,8	37,308
17,3	14,809	21,2	18,880	25,1	23,897	29,0	30,043	32,9	37,518
17,4	14,903	21,3	18,996	25,2	24,039	29,1	30,217	33,0	37,729
17,5	14,997	21,4	19,113	25,3	24,182	29,2	30,392	33,1	37,942
17,6	15,092	21,5	19,231	25,4	24,326	29,3	30,568	33,2	38,155
17,7	15,188	21,6	19,349	25,5	24,471	29,4	30,745	33,3	38,369
17,8	15,284	21,7	19,468	25,6	24,617	29,5	30,923	33,4	38,584
17,9	15,380	21,8	19,587	25,7	24,764	29,6	31,102	33,5	38,801
18,0	15,477	21,9	19,707	25,8	24,912	29,7	31,281	33,6	39,018
18,1	15,575	22,0	19,827	25,9	25,060	29,8	31,461	33,7	39,237
18,2	15,673	22,1	19,948	26,0	25,209	29,9	31,642	33,8	39,457
18,3	15,772	22,2	20,070	26,1	25,359	30,0	31,824	33,9	39,677
18,4	15,871	22,3	20,193	26,2	25,509	30,1	32,007	34,0	39,898
18,5	15,971	22,4	20,316	26,3	25,660	30,2	32,191	34,1	40,621
18,6	16,071	22,5	20,440	26,4	25,812	30,3	32,376	34,2	40,344
18,7	16,171	22,6	20,565	26,5	25,964	30,4	32,561	34,3	40,569
18,8	16,272	22,7	20,690	26,6	26,117	30,5	32,747	34,4	40,796

Nr.	Fraktion	mm Hg	Temperatur			Baro- meter	CO ₂	CaHm	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C-Zahl	Liter Gew.	CaHm Titrat.	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	O ₂	CO	H ₂
			Oben	Unten	Gas																		
1	Inerte	21,01	+2	-170	-170	23,5	771,9	-	0,00	0,01	8,8	24,6	3,95	27	1,0	0,029	0,0056					3,599	4,410
2	"	21,64	0	-170	-170	22,0	"	-	0,00	0,0	18,9	24,7	3,55	29	1,0	0,025	0,0050					3,475	4,895
3	"	23,29	+4	-170	-170	23,0	"	-	0,00	0,0	18,3	24,7	4,05	40	1,0	0,027	0,0058					3,904	5,269
4	"	20,79	+3	-170	-170	22,0	"	-	0,00	0,0	18,4	24,2	4,95	25	1,0	0,026	0,0050					3,517	4,626
5	"	21,48	+1	-170	-170	24,0	"	-	0,00	0,0	18,2	24,6	4,05	32	1,0	0,029	0,0056					3,549	4,796
6	C ₁	23,16	+2	-150	-150	22,5	772,7	-	0,00	0,0	16,0	1,3	54,9	27,8	1,0	0,031	0,0066					3,398	0,276
7	C ₁	20,99	0	-150	-150	21,0	"	-	0,00	0,0	8,5	0,6	78,0	9,65	1,0	0,035	0,0068					1,644	0,116
8	C ₁	1,90	-14	-120	-120	22,0	"	-	0,00	0,0	1,1	0,5	96,5	5,9	1,0	0,048	0,0008					0,019	0,009
9	C ₂	2,17	-11	-80	-80	21,5	"	0,0	1,50	0,2	1,0	0,2	95,6	1,5	1,98		0,029				0,004	0,020	0,004
10	C ₃	0,95	-14	-25	-25	21,5	"	23,5	0,0	0,4	0,2	74,5	1,4	2,95		0,010	0,191					0,003	0,002
11	C ₄ mit Stick- stoff gesp.	0,52	-25	+10	+10	21,5	"	0,0	4,30	0,2	0,2	104,8	0,1	3,53			0,009	0,010	0,004	0,001	0,001		
12	C ₅ n.a.schwere/ KW	74,95 -74,76 0,19	-68,51 -68,30 0,21		=0,40 g													0,039	0,200	0,010	0,008	23,399	21,704
															Vol.-%								
															0,125	37,8	0,017	0,086	0,004	-	10,096	10,659	
															Volumen %								
															CaHm Titrat	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	O ₂	CO	H ₂	
Rest-																							
gas															0,121	37,8		0,2		0,0	10,1	10,7	
															0,125	37,8	0,017	0,086	0,004	0,0	10,096	10,659	
															Gaszerlegung								

Datum: 6.2.42

Zeit: 16 - 20 h

Temperatur		Baro- meter	CO ₂	CaHm	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C-Zahl	Liter Gew.	CaHm Titrat.	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	N ₂	Liter % _{res}
Oben	Unten																										
-170	-170	23,5771,9	-	0,00,0	18,8	24,6	3,9527	1,0		0,029	0,0056		3,599	4,410	0,744											10,089	19,145
-170	-170	22,0	"	0,00,0	18,9247	3,5529	1,0			0,025	0,0050		3,745	4,895	0,694											10,784	19,818
-170	-170	23,0	"	0,00,0	18,3247	4,0540	1,0			0,024	0,0058		3,904	5,269	0,853											11,307	21,333
-170	-170	22,0	"	0,00,0	18,4242	4,9525	1,0			0,026	0,0050		3,517	4,626	0,937											10,035	19,115
-170	-170	24,0	"	0,00,0	18,2246	4,0532	1,0			0,029	0,0056		3,549	4,796	0,780											10,372	19,997
-150	-150	22,5772,7	"	0,00,0	16,01,3	5,49278	1,0			0,031	0,0066		3,398	0,276	1,658											5,904	21,236
-150	-150	21,0	"	0,00,0	8,50,6	7,80965	1,0			0,035	0,0068		1,644	0,116	1,5084											2,495	19,338
-120	-120	22,0	"	0,00,0	1,10,5	9,657,9	1,0			0,048	0,0008		0,019	0,009	1,649											0,032	1,709
-80	-80	21,5	"	0,0	1,50,2	1,00,2	9,561,5	198					0,029		0,004	0,020	0,004	0,038	1,841							0,029	1,965
-25	-25	21,5	"	23,50,0	0,40,2	7,451,4	295						0,010	0,191		0,003	0,002	-	0,032	0,607						0,012	0,857
+10	+10	21,5	"	0,0	4,30,2	0,20,2	10,484,4	353						0,009	0,010	0,004	0,001	0,001	-	-	0,023	0,025				0,389	0,462
8,51	8,30	0,21	=0,40 g																						0,094	0,094	
													0,039	0,200	0,010	0,008	23,399	21,704	32,440	1,873	0,630	0,025	0,094			61,148	144,570
																										0,404	0,412
																										60,744	
					Vol.-%								0,125	37,8	0,017	0,086	0,004	-	10,096	10,659	13,997	0,808	0,272	0,011	0,041	26,209	187,158
																										+	87,607
																											231,765
Volumen %												CaHm Titrat	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	N ₂	
Rest-		Nach der		Orsat-analyse			0,121	37,8		0,2		0,0	10,1	10,7							15,2					Feinh. 26,18	26,0
gas		Nach der		Gaszerlegung			0,125	37,8	0,017	0,086	0,004	0,0	10,096	10,659	13,997	0,808	0,272	0,011	0,041			15,129				26,209	

P. M.

Verwendete Literatur:

Handbuch der Gasindustrie, herausgegeben von Dr. Ing. H. Brückner,
Karlsruhe

Dr. Ing. Biebesheimer, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gas-
betriebe aller Art, Verlag von W. Knapp, Halle (Saale).

Fr. Bayer, Gasanalyse. F. Enke Verlag Stuttgart.

Dr. A. Klemenc, die Behandlung von und Reindarstellung von Gasen,
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Dr. P. Schuftan, Gasanalyse in der Technik, Verlag von S. Hirzel,
Leipzig.

Dr. K. Peters und Dr. W. Lohmar, Quantitative Trennung und Reindar-
stellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum.
Beihefte zu den Zeitschriften des VDCh, "Angewandte Chemie" und
"Die chemische Fabrik". Nr. 25, 1937, Verlag Chemie, G. m. b. H.,
Berlin, W 35.

H. Koch und F. Halberath, über eine zweckmässige Vorricht^{ung} zur
fraktionierten Destillation bei tiefer Temperatur. Brennstoff-
chemie Band 21, S. 197-203 (1940).

Koppers Handbuch der Brennstofftechnik, herausgegeben von der
Heinrich Koppers G. m. b. H., Essen.

Egloff,