

UNTERSUCHSVORSCHRIFTEN

FÜR DIE KÖRPER-LABORATORIEN DER

"HERMANN GÖRING"

METHODS OF TEST

Untersuchungs-
vorschriften

Untersuchungsvorschriften
für die Kokerei-Laboratorien der
Reichswerke "Hermann Göring"

Die Untersuchungsmethoden sind aufgeteilt nach folgenden Sach-
gebieten:

Allgemeine Untersuchungsmethoden für Brennstoffe	o -
Kohle	1 a -
Brannkohle	1 b -
Koks	2 -
Teer	3 -
Entphenolung	4 -
Ammoniak	5 -
Gasreinigung und Schwefelgewinnung	6 -
Benzolgewinnung	7 a -
Benzolreinigung	7 b -
Cumaronharz	7 c -
Gas	8 -
Treibstoffe und Teerprodukte	9 -

Allgemeine Untersuchungsmethoden für feste Brennstoffe

Probenvorbereitung:

Probenahme von Brennstoffe	0 - 01
Probenaufbereitung	0 - 02

Chemische Prüfverfahren:

Wassergehalt	0 - 03
Ascheghalt	0 - 04
Stickstoff	0 - 05
Gesamtschwefel a nach Eschka	0 - 06a
b d. Verbrennung im Sauerstoffstrom	0 - 06b
c nach dem Vergasungsverfahren	0 - 06 c
Pyritschwefel	0 - 07
Sulfid- und Sulfatschwefel	0 - 08
Phosphor	0 - 09
<u>Elementaranalyse a nach Liebig</u>	<u>0 - 10</u>
b nach Reihlen - WEinbrenner	0 - 11
Oberer und unterer Heizwert	0 - 12

1 a

SteinkohleSteinkohle

- A. Chemische Prüfverfahren siehe Sachgebiet o.
- Kochsalzbestimmung in dem der Kohle anhaftenden Wasser 1 - 14
- B. Verfahren zur Beurteilung der Verkokungseigenschaften der Kohlen
- Bestimmung der flüchtigen Bestandteile:
- a) im Platin-Tiegel (Bochumer Methode) 1 - 15a
- b) im Quarztiegel 1 - 15b
- Standardmethode zur Bestimmung der Backfähigkeitszahl nach Kattwinkel 1 - 16a
- Bestimmung der Backfähigkeit nach Maurice-Campredon 1 - 16b
- ~~Bestimmung der Backfähigkeit nach Dr. Hoick-Forschungsstelle 1 - 16c~~
- Bestimmung des Treibdrucks von Steinkohlen nach Koppers 1 - 17a
- Bestimmung d. Treibdrucks von Steinkohlen n. Baum-Häuser 1 - 17b
- 1 - 18
- Bestimmung des Erweichungsverhaltens von Kohlen
- Druckwiderstands-Plätizitäts-Kurve 1 - 19
- Bestimmung des Entgasungsverlaufes von Kohlen 1 - 20
- Bestimmung von Blähgrades von Kohlen 1 - 21
- Bestimmung der Gas- und Teerausbeute von Kokskohlen
- Kleinentgasungsverfahren Gaswerk Dresden - Reick (W. Schroth) 1 - 22
- Bestimmung des Ausbringens an Nebenprodukten bei der Verkokung im elektrischen Destillationsofen nach Koppers (Koks, Teer, Gaswasser, CO_2 , H_2S , Ammoniak, Benzol Gasmenge, Gasanalyse, Heizwert des Gases, Wertzahl. 1 - 23
- C. Sonstige Untersuchungen von Kohlen
- Schwimm- und Sinkinganalyse von Kohlen 1 - 31
- Bestimmung der Körnung der Kohle (Siebanalyse) 1 - 32

1 b
Braunkohle

Braunkohle

Probennahme und Aufbereitung der Braunkohlen	1 b - 1
Allgemeines zur Wasserbestimmung von Braunkohlen	1 b - 2
Bestimmung der Gesamtfeuchtigkeit	1 b - 3
Bestimmung des Glührückstandes	1 b - 4
Zusammensetzung der Braunkohle aus Wasser, Asche und brennbarer Substanz	1 b - 5

Allgem. Untersuchungs-methoden

Stickstoffbestimmung in Kohle und Loks

Erforderliches Gerät:

(W. Feddeler, Essen, Michaelisstr. 24)

Ein in einem elektrischen Ofen beheizbares Quarzrohr von 45-50 cm Länge und 20 mm Dnr. dient als Veraschungsraum. Es wird nach dem Beschießen mit der die Kohlensubstanz tragenden Verbrennungsschiffchen durch einen Dampfüberhitzer mit dem Dampfentwickler verbunden.

Die während der Veraschung aus dem Quarzrohr abziehenden Dämpfe und Verbrennungsgase einschliesslich des Ammoniaks gelangen zunächst in ein etwas engeres Quarzrohr von 20 cm Länge und 12 mm Dnr. Durch Wasser- und Luftkühlung werden sie so weit abgekühlt, dass für den angeschlossenen Glaskühler wie auch für die verwendeten Gaszersetzer keine schädliche Überhitzung mehr zu befürchten ist. Nach dem Durchströmen des Kühlers wird das gebildete Ammoniak in der mit Schwefelsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die Ofenwicklung und die Wärmekapazität sind so gewählt, daß sich der Ofen im Verlauf von höchstens 10 min auf Dunkelrotglut bringen lässt, während der auf 1000° erhitzte Ofen beim Durchleiten von stündlich 500 g auf 200 überhitzten Wasserdampf im Quarzrohr eine Veraschungstemperatur von 850-900° ermöglicht. Einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat ein das Verbrennungsschiffchen abdeckender in der Form eines Hakens ^{ang} gebildeter Platinkontakt aus Platinnetz mit einer Maschenweite von 0,9 - 1 mm.

Erforderliche Chemikalien:

- 1. Natronkalk, pulverisiert, pro analysi,
- 2. Kochsalzmischung, 1 Teil wasserfreie Soda + 2 Teile Magnesiumoxyd,
- 3. Molybdänsäureanhydrid, MoO₃, pro analysi, stickstoff-frei,

4. Schwefelsäure, normal und $1/10$ normal,
 5. Natronlauge, 30% ig und $1/10$ normal,
 6. Mischindikator: a) Methylrot, wasserlöslich, 6-g auf 1 Liter dest. Wasser, b) Methylblau, 1-g auf 1 Liter Wasser dest.; a und b werden im Verhältnis 1 : 4 gemischt.
Der Umschlag des Indikators erfolgt nach violett über schmutzig grün nach hellgrün.
- Es ist zweckmässig, folgende Vorratsmischung herzustellen:
6 Gewichtsteile Natronkalk, 2 Gewichtsteile Aschkamischung,
1 Gewichtsteil Molybdänsäureanhydrid. Feinheit der zu untersuchenden Brennstoffe:
Durchgang durch das Prüfsieb D 11/1 Nr. 70, 4900 Maschen.

Ausführung:

Die Einwaage von 0,5-g auf die vorgeschriebene Feinheit zer kleinerte Kohle wird mit 0,8 - 0,9-g der Natronkalk-Aschka-Molybdänsäureanhydridmischung am besten in einem Wägglaschen innig vermischt und in das Verbrennungsschiffchen von genügender Grösse aus Porzellan oder Platin eingefüllt. Um die Schiffchenfüllung vor geringen Verstäubungen während der Veraschung zu schützen, deckt man die Oberfläche ganz leicht mit dem erwähnten Gemisch (etwa 0,1 g) ab. Dem Schiffchen wird der in Nischenform gebogene Platindrähtstzkontakt so aufgesetzt, dass die Drähtstzspitze nach vorn ragt und durch die nach hinten gerichtete, röhrenförmig gebogene Öffnung oder Wasserdampf ungehindert einströmen kann.

In das Quarzrohr wird zum Schutz vor Alkalien, die mit dem glühenden Quarz unter Vergasung reagieren, vor jedem Versuch eine Manschette aus dünnem Asbestpapier so eingesetzt, dass sie etwa 10-mm über den vorderen Ofenrand hinausragt. Das Quarzrohr heizt man auf 200 bis 250° an. Der Dampfüberhitzer wird, ohne die Verbindung mit dem Quarzrohr herzustellen, schon auf etwa 200° eingestellt und das Entwickeln eines gleichmässigen Dampfstromes angesetzt. Dem als Vorlage dienenden Kochkolben, aus dem das Ammoniak später abgetrieben wird, beschickt man mit 25 cm^3 H_2SO_4 und etwa 50 cm^3 dest. Wasser. Das Schiffchen mit Inhalt und Platindrähtkontakt wird so weit in das mit Asbestmanschette versehene Quarzrohr eingeführt, dass die das Schiffchen um 20 mm überragende Platindrähtstzspitze fast mit dem Ofenrand abschliesst.

Jetzt wird rasch der Dampfüberhitzer angeschlossen und der Ofen wie folgt weiter angeheizt. Bei Kokslen heizt man den Ofen unter Ausschaltung des Widerstandes rasch auf, so daß nach etwa 5 - 10 min im Quarzrohr eine Temperatur von $750 - 800^{\circ}$ herrscht und eine deutliche Gasentwicklung in der Vorlage einsetzt. Dann regelt man den Widerstand so, dass sich in dem Teil des Quarzrohres, in dem sich das Schiffchen befindet, bei Durchleiten von 250 - 300 g Wasserdampf stündlich eine mittlere Veraschungstemperatur von 850° einstellt. Bei Untersuchung von Kohlen wird der auf $200 - 250^{\circ}$ erheizte Ofen nur langsam wieder aufgeheizt, bis die Feerperiode durchlaufen ist. Zweckmäßig schaltet man nach dem Anschluss des Dampfstromes den Widerstand auf den Kontakt, der die erforderliche Temperatur von rd. 850° im Quarzrohr bei Gegenwart des Dampfstromes ergibt. Der Ofen spielt so selbsttätig ein. Die Veraschung ist je nach dem Ofengang an 1 - 1 1/2 h durchführbar. Das Versuchende gibt sich an dem aufhören der Gasentwicklung zu erkennen. Nach Beendigung des Versuches prüft man den Rückstand des Schiffchens durch Lösen in Salzsäure durch restlose Veraschung. Der Vorigekolben wird mit etwa 20 cm^3 30%iger Natronlauge sowie mit zwei Glasperlen zur Siederleichterung beschickt und das Ammoniak abdestilliert. Vorgelagert werden rd. 20 cm^3 1/10 n H_2SO_4 . Die Nücktitration erfolgt mit 1/10 n NaOH unter Anwendung des Mischindikators. Jede Versuchsreihe erfordert einen Blindversuch unter gleichen Bedingungen. Für den Blindversuch ist je nach den apparativen Verhältnissen mit $0,15 - 0,20 \text{ cm}^3$ 1/10 n H_2SO_4 zu rechnen. Fallt der Blindversuch zu hoch aus, so sind die Gummistopfen auf etwaige Überhitzung zu prüfen.

Analysenbeispiel:

Angewandt: 0,5 g Kohle.

Hauptversuch 0,1 n H_2SO_4

6,3 cm^3

Blindversuch 0,1 n H_2SO_4

0,2 "

Verbrauch 0,1 n H_2SO_4

6,1 cm^3

$6,1 \cdot 0,001401 \cdot 100 = 1,71 \% \text{ N}_2$

Grad der Gemängigkeit: $\pm 0,02 \% \text{ N}_2$ bezogen auf Kohle oder Koks.

Schrifttum:

Laboratorienvorschriften des Kokereiausschusses LV 3a 13.5.1939
 Gruchauf (1938) S. 939

o - 06
aAllgem. Untersu-
chungsmethodenBestimmung des Gesamtschwefels in Kohle u. Koks.
(nach Eschka)Erforderliche Chemikalien:

Eschkamischung (1 Teil wasserfreie Soda + 2 Teile Magnesiumoxyd)
 Ferhydrol
 Salzsäure, konzentriert
 Bariumchloridlösung, 10 %ig

Ausführung:

Die zu untersuchende Kohle wird in der Angelmühle nach Block-Hosetti bis zum restlosen Durchgang durch das 0,06 mm Sieb nachgemahlen. Von dieser Probe wird 1 g in einem Platintiegel von etwa 35 mm Höhe (Inhalt etwa 30 cm³) mit 3 g Eschkamischung sorgfältig gemengt und das Gemisch mit so viel Eschkamischung überdeckt, daß die Deckschicht mindestens 10 mm beträgt. Gleichzeitig ist ein Blindversuch mit der gleichen Menge Eschka-Mischung nach dieser Vorschrift anzusetzen und durchzuführen.

Der Tiegel wird in den kalten elektrischen Ofen eingesetzt und etwa 2 h lang bei 750 - 800° geglüht. In den Ruffeln dürfen gleichzeitig keine andersartigen Bestimmungen vorgenommen werden.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit heißem Wasser quantitativ in einer Becherglas von 300 - 400 cm³ Inhalt gespült. Zusammengebackene Teilchen sind mit einem Glasstab vorsichtig zu zerdrücken (Zeigen sich zwischen der Eschka-Mischung noch schwarze unverbrannte Teilchen, so ist die Probe zu verwerfen und ein neuer Aufschluß vorzunehmen). Nach Zusatz von 1 cm³ schwefelfreiem Ferhydrol wird die Flüssigkeit etwa 20 min lang in Sieden erhalten, in ein Becherglas von mindestens 600 cm³ Inhalt filtriert und der Rückstand mit heißem

Wasser solange ausgewaschen, bis einige Tropfen des Filtrats, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Das Filtrat wird mit 2 - 3 cm³ konc. Salzsäure ($D_{15}^0 = 1,19$) vorsichtig angesäuert, und danach das Wasserstoffsperoxyd verkocht. Nach dem Verjagen des Wasserstoffsperoxyds fügt man zu der siedend heißen Flüssigkeit, die schwach sauer (Färbung mit Lackmus oder Methylorange) reagieren muss - andernfalls noch wenig konzentrierte Salzsäure zuzugeben ist - 5 cm³ einer ebenfalls siedend heißen 10 %igen Bariumchloridlösung, der je Liter 50 cm³ konzentrierte Salzsäure ($D_{15}^0 = 1,19$) zugesetzt sind, unter lebhaftem Umrühren mit einer Glasstabe in einem Guss hinzu. Dem erhaltenen grobkörnigen Bariumsulfatniederschlag lässt man in der Wärme absetzen, giesst die geklärte Flüssigkeit durch ein quantitativfilter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren dreimal mit heißem destilliertem Wasser aus und spült ihn auf dem Filter, auf dem er mit heißem destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion ausgewaschen wird. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Fällung versetzt man das Filtrat mit 2 cm³ oben angegebener Bariumchloridlösung und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme stehen. Das Filter mit dem Bariumsulfatniederschlag wird feucht in einem Platin- oder Porzellantiegel verascht und bei mässiger Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Angewertung:

Die Berechnung des Gesamtchlorels ergibt sich unter Berücksichtigung des Blindversuches:

$$\text{Schwefel} = 13,75 \cdot \frac{\text{ref. BaSO}_4}{\text{korrektur}}$$

Einwaage

o - o6
bAllgem. Untersuchungs-
methodenDie Bestimmung des Gesamtschwefels in festen
Brennstoffen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.Grundlage des Verfahrens.

Das Bestimmungsverfahren beruht darauf, dass bei der Verbrennung des Brennstoffes im Sauerstoffstrom sämtlicher Schwefel, auch der der Sulfate, in SO_2 bzw. SO_3 übergeführt wird. Die Verbrennungsgase werden in Wasserstoffsuperoxydlösung geleitet und die gebildete Schwefelsäure wird mit eingestellter Natronlauge titriert

1. Bestimmung des Schwefelgehaltes im Koks.Versuchsrichtung:

Die Versuchseinrichtung besteht im wesentlichen aus einer Sauerstoffbombe mit Reduzierventil, einer Waschfälsche mit konzentrierter Schwefelsäure, eines etwa 22 cm langen, elektrisch geheizten Ofen mit Porzellanrohr und einem Absorptionsgefäß von etwa 175 cm^3 Inhalt mit Aufsatz von 40 cm^3 Inhalt. Das Porzellanrohr von etwa 18 mm Lichter Weite und 500 mm Länge wird durch zwei einfach durchbohrte Gummistopfen verschlossen. einer davon bildet die Verbindung mit dem Absorptionsgefäß, durch den anderen führt ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr für die Zuleitung des Sauerstoffes. Der Gummistopfen und etwa 1 cm des Porzellanrohres werden mit Absatzschnur umwickelt und diese durch auf-tropfen lassen von Wasser dauernd feucht gehalten.

Ausführung der Bestimmung:

Für die Ausführung der Bestimmung füllt man das Absorptionsgefäß mit 50 cm^3 und den Aufsatz mit 20 cm^3 einprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung (hergestellt durch Verdünnung von Perhydrol mit destilliertem Wasser) und bringt den Ofen auf die erforderliche Verbrennungstemperatur von etwa 1250°

Man wiegt 1 g der nach DIN 53711 aufbereitenden Probe in einem Porzellanverbrennungsschiffchen ein, setzt es sofort mittels eines dünnen Eisenstabes in die Glühzone und verschließt das Rohr mit dem Gummi-stopfen. Dann leitet man Sauerstoff in lebhaftem Strom (Etwa 45 - 50 l/h hindurch. Nach insgesamt 8 min ist die Verbrennung beendet und sämtlicher Schwefel befindet sich als Schwefelsäure in der Vorlage. Man titriert unter weiterem Zuleiten von Sauerstoff mit 1/20 n Natrion-lauge und unter Zusatz von einigen Tropfen Methylrot (0,15 g/100 cm³ Alkohol) zunächst den Inhalt des Aufsetzes und dann den des Absorp-tionsgefäßes bis zum Farbumschlag. Ist dieser erreicht, spült man das Einleitungsrohr des Absorptionsgefäßes mit der Wasserstoffsuperoxyd-lösung aus, indem man den Quetschhahn, der zwischen Sauerstoffbombe und Wasserflasche an einem T-Rohr angebracht ist, öffnet und die Lö-sung in Einleitungsrohr zurücksteigen lässt. 1 cm³ der 1/20 n Lösung entspricht 0,08 % S.

Die restlose Erfassung des Schwefelgehaltes ist gewährleistet, wenn die Asche vollkommen verschlackt ist. Nach Durchführung einiger Ver-brennungen kann man häufig am Ende des Porzellanrohres einen dunklen Belag beobachten, der geringe Schwefelmengen enthält. Diese Mengen, die zur Bestimmung etwa 0,005 % S beitragen, sind aber so gering, daß sie innerhalb der Fehlergrenze liegen und daher unberücksichtigt bleiben können.

2. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Kohle.

Versuchseinrichtung:

Die allgemeine Versuchseinrichtung ist dieselbe wie bei der Schwefelbestimmung in Koks. Anstelle des einfachen Porzellanrohres benötigt man jedoch ein Sonderrohr und eine besondere Schiffcheneinführung. Das Siederrohr, das von gleicher Länge und gleichem Durchmesser wie das einfache Rohr ist und das nach der Seite des Absorptionsgefäßes etwa 12 cm aus dem Ofen herausragt, ist an einem Ende etwas geneigt und besitzt einen kleinen Bohrstutzen, um nach Beendigung der Verbrennung die Schwefelsäure, die von dem gebildeten Kondenswasser zurückgehalten werden, in das Absorptionsgefäß überzuspielen. Die Schiffcheneinführung besteht aus einem T-Rohr, durch dessen waagerechten Schenkel ein beiderseits zugeschmolzenes Quarzrohr von etwa 5 mm Durch-messer und 320 mm Länge führt, dessen im Innern des Rohres befindliches Ende etwas abgeflacht ist.

Das Quarzrohr ist gegen das Glasrohr durch ein überzogenes Stück Gummischlauch abgedichtet, läßt sich aber leicht hin- und herbewegen. Die Verbindung von Rohr- und Absorptionsgefäß wird durch ein Stück Gummischlauch hergestellt, das man über das Einleitungsrohr zieht, dessen Ende bis zum Innendurchmesser des Quarzrohres erweitert ist. Das Ansatzrohr wird mittels Gummistopfen verschlossen und wird ebenso wie das geneigte Rohr mit Absatsschmur umwickelt und durch Auf-tropfenlassen von Wasser gekühlt.

Ausführung der Bestimmung:

Man erhitzt das Rohr auf 1350° und setzt das Verbrennungsschiffchen mit 1 g Einwaage zunächst nur soweit in den kalten äußeren Teil des Rohres, das es sich noch etwa 5-6 cm von Rohrende befindet und leitet dann Sauerstoff in lebhaftem Strom hindurch. Die Kohle muss dann nach etwa $1/2$ - 1 min durch die ausstrahlende Wärme des Rohres brennen, andernfalls schiebt man das Schiffchen etwas weiter vor. Innerhalb 6 min sind die flüchtigen Bestandteile verbrannt; dann bringt man das Schiffchen mittels Quarzstabes in die Mitte der Glühzone. Es besteht jetzt keine Gefahr mehr, dass unverbrannte Kohlensubstanz oder Feerbe standteile in das Absorptionsgefäß übergehen. Nach insgesamt 10 min, vom Einsetzen der Probe an gerechnet, ist auch hierbei die Verbrennung beendet und man titriert die in der Vorlage befindliche Schwefelsäure mit $1/20$ n Natronlauge. Ist der Umschlagpunkt erreicht, dann entfernt man, ohne vorher den Sauerstoffstrom abzustellen, den Gummistopfen von dem Ansatzrohr, spült das Rohr mit kohlendioxidfreiem, destil-liertem Wasser aus und titriert nach Wiederaufsetzen des Gummistopfens die Lösung zu Ende. Das Ausspülen wiederholt man solange, bis ein Tropfen der Natronlauge den Farbumschlag herbeiführt. Nach Heraus-nahme des Schiffchens muss auch hierbei die Asche vollkommen verschlackt sein.

3. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Waschbergen und Schwerelkies.

Ausführung der Bestimmung:

Die Bestimmung erfolgt in der gleichen Versuchseinrichtung und in der gleichen Weise wie in Kohlen, nur dass hierbei eine Verbrennungstempe-ratur bis 1450° erforderlich ist. Der Endpunkt der Bestimmung ist hier-bei durch das Verschwinden der weißen Nebel in den Absorptionsgefäßen erkennbar. Die Einwaage der feinstgepulverten Probe (Durchgang durch das Prüf siebgewebe 0,12, DIN 1171) beträgt $1/2$ oder 1 g.

entsprechend der sich bildenden größeren Menge Schwefelsäure verwendet man eine 1/2 n Natronlauge und gibt etwa 65 cm³ Wasser - stoffsuperoxydlösung in das Absorptionsgefäß.

4. Bestimmung des Schwefelgehaltes in natriumchloridhaltige

Proben.

Das Verbrennungsverfahren ergibt bei allen praktisch vorkommenden oder möglichen Gehalten an Sulfaten und Sulfiten, Nitraten und Nitriten oder org. Stickstoffverbindungen mit dem Nachverfahren übereinstimmende Werte. ~~Natriumchlorid wird jedoch unter Bildung von Chlorwasserstoff- oder -chloriger Säure zersetzt und als Salzsäure in der Vorlage zurück~~ gelassen und titriert. Entsprechend dem Äquivalentgewicht findet man daher etwa die Hälfte des vorliegenden Chlorgehaltes als Schwefel zu viel. Da die meisten Brennstoffe jedoch nur wenige Hundertstelprozente an Natriumchlorid enthalten, erübrigt sich hierbei die Berücksichtigung bei größeren Gehalten muß jedoch anschließend eine Chlorbestimmung durchgeführt werden. Eingehende Versuche haben ergeben, daß NaCl-Gehalte bis 1 %, die jedoch praktisch kaum vorkommen werden, noch einwandfreie Schwefelgehalte ergeben, während bei höheren NaCl-Gehalten zu wenig Schwefel gefunden wird. Die Bestimmung beruht auf dem Verfahren von Volhard²⁾ und wird folgendermaßen durchgeführt: Nach Beendigung der Schwefelbestimmung durch Verbrennung kocht man die anstehende Wasserstoffsuperoxydlösung in einem Becherglase bis zur Zerstörung des Indikators, setzt 5-10 cm³ einer 1/20 n Silbernitratlösung und einige cm³ Salpetersäure (1,2) hinzu und engt bis auf ein Volumen von etwa 75 cm³ ein. Dann kühlt man die Lösung ab, gibt gesättigte Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator zu und nimmt den Überschuss von Silbernitratlösung mit 1/20 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die bei jedem einfallenden Tropfen der Ammoniumrhodanidlösung auftretende Rotfärbung beständig bleibt. Die Differenz zwischen vorgelegter und zurücktitrierter Lösung entspricht dem Chlorgehalt der Probe und ist von der Anzahl cm³ 1/20 n Natronlauge, die man für die Schwefelsäuretitration verbraucht hat, in Abzug zu bringen. Die restliche Menge 1/20 n Natronlauge multipliziert mit 0,08 ergibt den Prozentgehalt an Schwefel.

Schrifttum: 1) Vergl. Senft, Gluckauf 75, 1939, S. 409 u. Gluckauf 75 1937, S. 309-78, 1942 S. 163 78, 1942 S. 285, S. 220

Hersteller ist die Firma F. Pöddeler, Essen, Michaelstraße 24 a
2) Broadwell, F. P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Band 2, 11. Auflage, Wien 1921/23 S. 614

o - 07

Allgemeine Untersu-
chungsmethoden

Bestimmung des Pyritschwefels in Kohle.

Erforderliche Chemikalien:

Salpetersäure, verdünnt ($D_{15}^0 = 1,20$)

Salzsäure, verdünnt

Bariumchloridlösung. 10 g/l (+ 50 cm³ konzentrierte Salzsäure je l)

Ausführung:

Die zu untersuchende Kohle wird in der Kugelmühle nach Block-Rosetti bis zum restlosen Durchgang durch das 0,06 mm Sieb nachgemahlen. Von dieser Probe werden 1 g in einer Flasche mit 160 cm³ Salpetersäure übergossen und bei gelegentlichem Umschütteln 2-3 Tage stehen gelassen. Darauf wird die salpetersaure Lösung abfiltriert, das Filter mit dem Ungelösten mit heissem destilliertem Wasser nachgewaschen und schliesslich das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft. Nach dem Aufnehmen mit 50 cm³ verdünnter Salzsäure filtriert man ab und wäscht mit heissem destilliertem Wasser nach. Dann wird solange konzentriertes Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung deutlich danach riecht. Der entstehende Niederschlag von Eisenhydroxyd wird unter schwachem Erwärmen absitzen lassen, abfiltriert und sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf etwa 250 cm³ eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert (Farbung mit Lackmus oder Methylorange) und zum Sieden erhitzt. Dann setzt man 5 cm³ der ebenfalls siedend heißen 10 g/ligen Bariumchloridlösung in einen Kolbe zu. Den erhaltenen grobkörnigen Bariumsulfatniederschlag lässt man in der Wärme absitzen, gießt die geklärte Flüssigkeit durch ein quantitativfilter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren dreimal mit heissem destilliertem Wasser aus und spült ihn aufs Filter, auf dem er mit heissem destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chloridreaktion ausgewaschen wird.

Zur Prüfung der Vollständigkeit der Fällung setzt man das Filtrat mit 2 cm³ oben angegebener Bariumchloridlösung und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme stehen. Das Filter mit dem Bariumsulfatniederschlag wird feucht in einen Platin- oder Porzellantiegel verascht und bei mässiger Rotglut bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Auswertung:gef. BaSO₄ . 13,74Einwaage% Pyritschwefel.

0 - 08

Allgem. Untersu-
-chungsmethoden

Bestimmung des Sulfit- und Sulfidschwefels in Kohle.

Erforderliche Chemikalien:

Salzsaure, verdünnt (10 Sig)

Kadmiumacetatlösung (40 g Kadmiumacetat in 900 cm³ H₂O
un 100 cm³ Eisessig)

0,01 normale Jodlösung (0,1 normale Lösung aus Piranal

0,01 " " Thiosulfatlösung (bereitet und entspr. verdünnt!)

Stärke

Bariumsulfatlösung, 10%ig

Sulfidschwefel.

Ausführung:

Die zu untersuchende Kohle wird in der Angelmühle nach Block-Rosetti bis zum restlosen Durchgang durch das 0,06 mm Sieb hachgemahlen. Von dieser Probe werden 5 g in einem Kolben mit 100 cm³ 10%iger Salzsaure 1 Std. lang in gelindem Sieden gehalten. Dabei wird ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet, welcher den freiwerdenden Schwefelwasserstoff in eine vorgelegte Kadmiumacetatlösung führt. Nach einer Stunde ist aller Schwefelwasserstoff in Kadmiumsulfid übergeführt und alles Sulfat gelöst. Die Kadmiumlösung wird zuerst mit 40,0 cm³ 0,01 norm. Jodlösung, dann mit einigen Kubikzentimetern Salzsaure versetzt und mit 0,01 norm. Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurücktitriert.

Auswertung:

vorgelegt:

cm³ 0,01 n Jodlösung x Faktor = cm³

titriert:

cm³ 0,01 n Thiosulfatlösung x Faktor = cm³

verbraucht 0,01 n Jodlösung: cm³

$\frac{3}{\text{cm}}$ verbr. 0,01 n Jodlösung x 0,0032
Einwaage

% Sulfidschwefel

Sulfatschwefel

Ausführung:

Die bei der Bestimmung des Sulfidschwefels erhaltene salzsaure Lösung wird durch ein Filter in ein 0,5 l Becherglas, dekantiert, das Kohlepulver im Kolben 5 mal mit je 50 cm³ Wasser und 10 cm³ lösl. Salzsäure aufgekocht und die Lösung nach dem Absetzen ebenfalls durch das Filter abgossen. Die Kohle wird auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen und die gesamte Filtrate auf dem Wasserbad etwas eingedampft. Die Lösung wird mit Ammoniak abgestumpft bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht und der Niederschlag mit 20 cm³ 10 facher Salzsäure gelöst. Dann fügt man zu der siedend heißen Flüssigkeit, die schwach sauer reagieren muss - andernfalls noch wenig konzentrierte Salzsäure zuzugeben ist - 5 cm³ einer ebenfalls siedend heißen lösligen Bariumchloridlösung der je Liter 50 cm³ konzentrierte Salzsäure (D₁₅ = 1,19) zugesetzt sind, unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstabe in einen Kolben hinzu. Den erhaltenen grobkörnigen Bariumsulfatniederschlag lässt man in der Wärme absetzen, lässt die geklärte Flüssigkeit durch ein quantitativfilter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren dreimal mit heißem destilliertem Wasser aus und spült ihn aufs Filter, auf dem er mit heißem destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chloridreaktion ausgewaschen wird. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Fällung versetzt man das Filtrat mit 2 cm³ oben angegebener Bariumchloridlösung und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme stehen. Das Filter mit dem Bariumsulfatniederschlag wird feucht in einer Platin- oder Porzellantiegel verascht und bei massiger Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Auswertung:

gef. BaSO₄ x 13,734

Einwaage

% Sulfatschwefel

0 - 09

Allgem. Untersu-
chungsmethoden

Bestimmung des Phosphor an Kohle u. Koks.

Ausführung:

A u f s c h r i f t

Die zu untersuchende Brennstoffprobe wird nach 1 - 02 aufbereitet und bei 800° verascht. Darauf wird die Asche in der Kugelmühle nach Block-Rosetti bis zum restlosen Durchgang durch das 0,06 mm Sieb nachgemahlen und nochmals 2 Stunden bei 800° geglüht. Von dieser Probe wird 1 g in Platintiegel eingewogen und zweimal mit je 5 cm³ Flußsäure sowie zweimal mit je 5 cm³ Flußsäure + 10 cm³ Salpetersäure ($D_{15}^20 = 1,42$) abgeraucht. Das Abzweigen geschieht auf einer Heizplatte oder mit kleiner Flamme auf dem Sandbad. (Vorsichtig, Spritzen). Dabei wird der Rand an den Wandungen des Tiegels hochgeschichtet. Von jeder Säurezugabe muss der Rückstand vollständig trocken sein. Außerdem ist darauf zu achten, daß der Tiegelinhalt durch Schwenken und Schütteln des Tiegels möglichst innig mit der Säure gemischt wird. Nach dem letzten vollständigen Abzweigen fügt man erneut 20 cm³ Salpetersäure ($D_{15}^20 = 1,2$) hinzu. Dann wird etwa zur Hälfte eingedampft, der Tiegelinhalt mit heißem Wasser in ein Becherglas (400 cm³) gespült und dieses Gemisch bis zur klaren Lösung gekocht (Vorsicht, Stossen!), wobei geringe Spuren von ungelöstem Kohlenstoff unberücksichtigt bleiben können, die Lösung wird auf etwa 40 cm³ eingedampft.

F ä l l u n g .

Nach Zusatz von 30 cm³ 3% iger Ammoniumnitratlösung und 2 cm³ Salpetersäure ($D_{15}^20 = 1,42$) wird die Lösung auf 75° erwärmt. Darauf fällt man durch Zugabe von 30 cm³ einer auf 75° erwärmten 3% iger, frisch filtrierten Ammoniummolybdatlösung die Phosphorsäure, indem man die Ammoniummolybdatlösung in dünnem Strahl unter kräftigen Umschütteln hinzuzulassen läßt.

Bildet sich der Niederschlag nicht sofort oder zeigt sich nur eine schwache Trübung, so werden noch einige Tropfen konz. Salpetersäure bis zur beginnenden Abscheidung des Niederschlages zugegeben. Nach kräftigem Schütteln und Erkalten bei Zimmertemperatur, bei der sich der Niederschlag klar absetzt, wird dieser mit kalter 0,1 figer Kaliumnitratlösung auf ein gehärtetes Filter (Blaubandfilter von Schleicher & Schüll) gespült und mit derselben Lösung gut ausgewaschen. Um Oxydation zu vermeiden, muß man den Niederschlag stets feucht halten. Nach Wechseln des Auffanggefäßes wird der gewaschene Niederschlag mit konz. Ammoniak vom Filter gelöst, zweckmäßig in der Weise, dass das Filter zunächst mit 10 cm^3 konz. Ammoniak befeuchtet und dann dreimal mit heißem destilliertem Wasser gewaschen wird; die letzten Spuren werden mit weiteren 10 cm^3 Ammoniak vom Filter gelöst und mit 20 cm^3 54 figer heißer Ammoniumnitratlösung und heißem destilliertem Wasser quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat das nicht mehr als 100 cm^3 betragen soll, wird nach Zugabe von 1 cm^3 5 figer filtrierter Ammoniummolybdätlösung auf $65 - 75^\circ$ erwärmt. Hierauf setzt man tropfenweise etwa 50° warme Salpetersäure ($M_{15} = 1,42$) unter kräftigem Schütteln bis zur beginnenden Fällung zu. Hierbei muss die Temperatur der Lösung auf 75° gehalten werden, um einen grob kristallinen, gut filtrierbaren Niederschlag zu gewinnen. Zur vollständigen Anschauung werden noch 10 Tropfen Salpetersäure nachgegeben. Man filtriert nach dem Erkalten und klaren Absetzen des Niederschlages durch ein gehärtetes Filter (Blaubandfilter von Schleicher & Schüll) und wäscht mit kalter 0,1 figer Kaliumnitratlösung säurefrei, d. h. so lange, bis 10 cm^3 des Filtrat-Waschwassers mit 1 Tropfen 0,1 n-Natronlauge und 1 bis 2 Tropfen Phenolphthalein Rotfärbung hervorruft. Beim Auswaschen ist besonders darauf zu achten, dass möglichst wenig Waschflüssigkeit verwendet (meist genügt ein 4 bis 5 maliges Auswaschen) und daß der Niederschlag auf dem Filter dauernd feucht gehalten wird.

Filterung.

Nach beendetem Auswaschen bringt man das Filter nebst Niederschlag in einen Erlensmeyer-Kolben oder ein Becherglas, gibt etwa 20 cm^3 destilliertes Wasser zu, zerleinert das Filter zu drei, lässt allmählich 0,1 n-Natronlauge bis zur klaren Lösung zerfließen und fügt noch 5 cm^3 überschüssige 0,1 n-Natronlauge hinzu.

Die frei-Natronlauge wird mit 0,1-n-Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Die Durchführung eines Blindversuchen unter den gleichen Bedingungen ist unbedingt erforderlich. Die hierbei verbrauchten Kubikzentimeter 0,1-n-Natronlauge sind in Abzug zu bringen. Grad der Genauigkeit: $\pm 0,0005\%$ F, bezogen auf Zohle oder Koks.

Auswertung:

Berechnungsbeispiel:

Einwaage an Asche	g	2,000
Aschegehalt des Brennstoffes	%	6,0
Vorgelegte 0,1-n-NaOH	cm ³	40,0
Zurücktitrierte 0,1-n-H ₂ SO ₄	cm ³	26,3
Verbrauchte 0,1-n-NaOH	cm ³	13,7
Verbrauchte 0,1-n-NaOH für Blindversuch	cm ³	0,5
wirklicher Verbrauch an 0,1-n-NaOH	cm ³	13,2
F in Asche in %		$13,2 \cdot 0,0001349 \cdot 100 = 0,1781$
F in Brennstoff in %		$0,1781 \cdot 6,0 = 0,0107$

Schrifttum:

Laboratoriumsvorschriften des Kokereiausschusses: IV 4 (9.1.1937)

o - 10

Allgen. Unters-
suchungsmethodenElementaranalyse von festen Brennstoffen
(Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff)Allgemeines

Die Elementaranalyse dient zur Feststellung des Gewichtes der festen Brennstoffe an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Das Wesen der Methode besteht darin, daß eine abgewogene Menge Substanz im Verbrennungsrohr im Luft- oder Sauerstoffstrom durch Kupferoxyd - Bleichromat oxydiert und die Oxydationsprodukte, Kohlenoxyd durch Atznatron oder Atzkali, Wasser durch Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd oder Silikagel absorbiert und gewogen werden. Durch Verwendung einer "Universal-Füllung" lassen sich alle Substanzen, gleichgültig, ob sie neben Kohlenstoff wasserstoff noch Stickstoff, Halogen oder Schwefel enthalten, im gleichen Rohr analysieren.

Verfahren:

Die Elementaranalyse wird zweckmässig

- a) nach dem Makro-Verfahren nach Liebig,
- b) nach dem Halbmikro-Verfahren nach Pregl im Reihlen-Weindrenner-Automaten durchgeführt.

Die Wasserstoffbestimmung setzt dabei eine genaue Wasserbestimmung voraus, die nach o - 03 auszuführen ist.

a) Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff
nach dem Verfahren von Liebig.

Für die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in Brennstoffen nach dem Verfahren von Liebig wird ein Verbrennungsrohr in einem elektrisch oder mit Gas beheizten Ofen nach 9-10 verwendet.

Der Ofen muss die Erreichung und Einhaltung einer Temperatur von 700° bis 800° ermöglichen. Der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff muss trocken, wasserstoff- und kohlensäurefrei sein. Und diesen Reinheitsgrad zu erreichen, wird der Elektrolyt-Sauerstoff durch ein mit Kupferoxyd gefülltes und auf etwa 300° erwärmtes Porzellanrohr von etwa 35 cm Länge und dann durch Natronkalk und Chlorcalcium oder konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd geleitet.

Das Verbrennungsrohr ist aus schwer schmelzbarem Supremaglas oder klar geschwommenem Quarzglas hergestellt. Der Kontaktstoff Kupferoxyd und das Natriumchromat dürfen nicht zu feinkörnig sein — zweckmäßig ist Korngröße 2/4 mm — da sonst bei leicht verbrennlichen Brennstoffproben Verstopfungen des Rohres eintreten können, die untereinander und mit der ausgezogenen Spitze des Verbrennungsrohres durch 20 bis 30 mm lange Gummischlauchstücke verbunden sind. Das erste U-Rohr hinter dem Verbrennungsrohr dient zur Absorption des Wassers und ist mit Chlorcalcium, konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd gefüllt. Das zweite Absorptionsgefäß enthält Kalilauge (1:3) und dient zur Absorption der Kohlensäure.

Ausführung der Bestimmung:

Zur Verbrennung werden 0,25 bis 0,5 g der luftgetrockneten und nach DIN 53711 unferrierten Probe auf 0,1 mg genau abgewogen. Vor der Einführung der Probe in das Verbrennungsrohr wird der mit Kupferoxyd gefüllte Teil des Verbrennungsrohres auf 700° bis 750° geheizt.

Nach Anschließen der Absorptionsgefäße an das Rohr und Einführung des Schiffchens mit der Probe wird Sauerstoff durch das Gerät mit einer Stromgeschwindigkeit von etwa zwei Litern je Sekunde geleitet. Die Probe wird durch ein schiefes Schiffehen des Schiffchens des Rohres in das mit unterbrochen ist, verbrannt. Der Rest des Schiffchens des Brennstoffprobenwanne als geheizt ist, ohne weitere Beheizung zunächst glühend und heizt erst weiter, wenn der Rest in Schiffchen erloschen ist.

Beim Anschluss einer jeden Verbrennung muss das Rohr einige Minuten mit verstärktem Sauerstoffstrom durchgespült werden. Nach Auswägen der Absorptionsgefäße wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in Gewichts-% errechnet.

Aus den erhaltenen Gewichtszahlen wird der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet.

$$C \text{ in } \% = \frac{\text{Auswäge } CO_2 \cdot 100 \cdot 12}{\text{Einwäge} \cdot 44} = \frac{\text{Auswäge } CO_2 \cdot 27,28}{\text{Einwäge}}$$

$$H \text{ in } \% \quad (\text{aus dem ermittelten Verbrennungswasser}) \\ = \frac{\text{Verbrennungswasser in } \% - \text{feuchtigkeitswasser in } \%}{9}$$

9

Den Sauerstoffgehalt der Kohle ermittelt man aus der Differenz

$$O \text{ in } \% = 100 - (H + C + \text{Asche} + \text{flüchtiger Schwefel} + N)$$

b) Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach dem Verfahren vom Pregl

Versuchsrichtung:

Ein Sprengglasrohr von 9-10 mm lichter Weite wird an einem Ende durch Anschmelzen mit einem Ansatzrohr von 25 mm Länge versehen, dessen Innendurchmesser möglichst genau dem der Ansatzröhre der Absorptionsgefäße (Abb. 2b) sein muss. Der Außendurchmesser beträgt 4,5 bis 5 mm, die Lichte Weite 1 bis 1,5 mm. Die Rohrfüllung ist aus Abb. 2a zu ersehen. Zunächst wird eine etwa 10 mm lange Kupferwelle mit einem Dorn aus 0,8 mm dickem Kupferdraht versehen ist, eingeführt. Der Dorn soll aus dem Schmelz des Verbrennungsrohres herausragen und wird nach Beendigung der Rohrfüllung so abgeschnitten, daß er eben bis an das Ende der Rohrspitze reicht. Er dient als wärmeleiter und verhindert die Kondensation von Wasser am Ende des Verbrennungsrohres. Darauf folgt eine Schicht von 60 mm gekörntem Natrioxyd "zur Mikroanalyse nach Pregl". Das Rohr wird nach dem Füllen ausgewischt und die Natrioxydschicht durch eine 40 mm lange aus Asbest, Silberwolle und einer Kupferwelle bestehenden Schicht von dem nun folgenden eigentlichen Verbrennungskatalysator getrennt. Die etwa 5 mm lange Asbestschicht verhindert eine Übertragung des Natrioxydes durch die Leitung.

Für das Halbmikro-Verfahren wird das aus dem Verflachten Oxiden von Kupfer, Alkali, Zinn, Mangan und Silber bestehende Gemisch "Vinosit 3" verwendet. Zunächst wird nur eine 9 bis 10 mm hohe Schicht Vinosit in das Rohr gefüllt und gleichmässig auf 24 cm Länge verteilt. Dann wird das Rohr um 180° gedreht in den Ofen eingeschoben und der Ofen aufgeheizt. Nach 30 min ist diese Vinositschicht am Glas festgesintert. Nach dem Abkühlen wird mit Vinosit angefüllt, 35 bis 40 mm Silberwolle und dann 10 bis 15 mm Platinasbest darauf gegeben und das Rohr nunmehr in der normalen Lage in den Ofen eingeschoben.

Ein richtig gefülltes Halbmikrorohr soll 30 cm³ Sauerstoff je Minute durchlassen.

Hohe Durchlässigkeit ist wesentlich bei Verbrennung leicht flüchtiger Stoffe wichtig.

Behandlung des Rohres

Die Bleidioxidschicht wird durch die Dekalinbombe auf 180° gehalten. Ein frisch gefülltes Rohr muss etwa 4h lang in Sauerstoffstrom aufgeheizt werden. Darauf verbrennt man, ohne zu wägen, zweimal je 50 mg eines stickstoffhaltigen Stoffes, z.B. Acetanilid, mit angeschlossenen Absorptionsmittel mit den Verbrennungserzeugnissen ins Gleichgewicht zu bringen. Der Sauerstoffstrom wird erst nach Erkalten des Rohres abgestellt. Als Absorptionsmittel für Wasser dient wasserfreies Magnesiumperchlorat oder ein Gemisch von Phosphorpentoxid und etwa gleichen Teilen kleiner Tonscharben. Die Kohlensäure wird mit Natriumasbest gebunden.

Um Messfehler durch unterschiedlichen Luftauftrieb der Absorptionsgefäße zu vermeiden, wird ein zweites Paar Absorptionsgefäße als Gegengewicht benutzt, die an Stelle von Magnesiumperchlorat oder Phosphorpentoxid mit Kaliumperchlorat (Dichte $2,2 \text{ kg/cm}^3$) an Stelle von Natriumasbest mit Kaliumnitrat (Dichte $2,0 \text{ kg/cm}^3$) gefüllt sind. Die Waage muss eine Empfindlichkeit von 0,2 mg je Teilstrich haben. Die Gegengewichte werden während der Verbrennung unmittelbar neben die Absorptionsgefäße gehängt, damit beide möglichst genau den gleichen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen ausgesetzt sind.

Ausführung der Prüfung:

Zunächst werden die Absorptionsgefäße - Glas auf Glas - ausgeschlos-
sen, der Ofen, ohne den beweglichen Brenner auf Betriebstemperatur
(etwa 700°) gebracht und der Sauerstoffstrom auf 10 cm^3 je Minute
einreguliert. Dann werden 30 bis 40, keinesfalls mehr als 50 mg der
lufttrockenen, nach DIN 53711 aufbereiteten Probe in einem geeigneten
Schiffchen, am besten aus Platinblech, möglichst genau eingewogen.
ein Wägefehler bei der Einwaage wirkt sich viel stärker aus bei
den Absorptionsgefäßen - und in den Ofen so tief eingeführt, daß der
Abstand zwischen Schiffchen und Kontaktstoff 3 - 5 mm beträgt. Nach
Anschließen der Absorptionsgefäße und Durchleiten von Sauerstoff wird
der bewegliche Brenner bei Uhrstellung 25 entzündet und seine Tempe-
ratur so eingestellt, daß die Verbrennung nach frühestens 5, späte-
stens 12 min praktisch beendet ist. Nach 25 min ertönt ein Klägel-
zeichen, das das Ende der Analyse anzeigt. Um die entstandenen Verbren-
nungszerzeugnisse restlos überzuspuhlen wird noch etwa 15 min lang Sauer-
stoff durch das Gerät geleitet. Dann werden die Absorptionsgefäße zu-
rückgewogen. Bei der Kontaktstoff Vinosit mit Sauerstoff wieder zu
reaktivieren, wird längere Zeit Sauerstoff hindurchgeleitet.

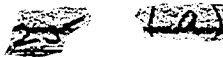
Anmerkung:

Durch Vergrößerung der Einwaage wird keine Steigerung der Genauigkeit
erzielt, weil dadurch die Vollständigkeit der Verbrennung und der Ab-
sorption gefährdet wird. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes
kann während der eigentlichen Verbrennung, namentlich bei großen Ein-
waagen, auf 15 cm^3 je min gesteigert werden. Es ist jedoch falsch,
während der letzten 10 min die Sauerstoffgeschwindigkeit ebenfalls
zu erhöhen, weil dadurch die Absorption erschwert wird.

Schrifttum:

Gattermann-Vieland, 27. Auflage, Seite 58

DIN 5372a



o - 12

Allgem. Untersuchungs-
methoden.

Heizwertbestimmungen von festen Brennstoffen.
(Vereinfachtes Verfahren)

Allgemeines:

Man unterscheidet:

- 1.) Verbrennungswärme H_o
und 2.) Heizwert H_u

Unter Verbrennungswärme oder dem oberen Heizwert eines Brennstoffes versteht man diejenige Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung der Gewichtseinheit des Brennstoffes zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und flüssigem Wasser entsteht.

Als Heizwert schlechthin oder unteren Heizwert bezeichnet man diejenige Wärmemenge, welche von der Gewichtseinheit des Brennstoffes bei der vollständigen Verbrennung zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und dampfförmigem Wasser erzeugt wird.

Ist w % der Feuchtigkeitsgehalt und H % der Wasserstoffgehalt eines Brennstoffes, so ist

$$\text{Heizwert} = \text{Verbrennungswärme} - 600 \frac{(w - 9H)}{100} \text{ kcal}$$

Masseinheiten:

Der obere und der untere Heizwert von Brennstoffen werden in Kilo-Kalorien /Kilogramm (kcal/kg) ausgedrückt. Bei der Heizwertbestimmung im Laboratorium ist es vorteilhaft, zunächst die kleineren Einheiten (cal) und Gramm (g) zu verwenden und erst das Endergebnis in Kcal/kg anzugeben. (1cal/g = 1 kcal/kg).

Prüfgeräte:

Zur Bestimmung des oberen Heizwertes von festem und flüssigen Brennstoffen dient ein Berthelot-Kalorimeter neuerer Bauart. Bei flüssigen Brennstoffen kann auch das Junkers-Kalorimeter benutzt werden, wobei die dem Kalorimeter beigelegte Gebrauchsanweisung zu befolgen ist. Das Berthelot-Kalorimeter besteht aus einem druckfesten, gegen Säure widerstandsfähigen Gefäß mit verschraubbarem Deckel (Bombe), durch den isoliert ein Draht zur Zündung sowie Kanäle für die Gaszu- und -ableitung gelegt sind. Der Inhalt der Bombe soll 280 bis 320 cm³ betragen. Im Innern der Bombe ist ein Quarz- oder Platinblegel zur Aufnahme des Brennstoffes angebracht. Ein Kalorimetergefäß dient zur Aufnahme der Bombe und des Kalorimeters, das bis zu den Klemmen der Bombe eingefüllt wird und dessen Temperatur mit einem an Hundertstel Grade geteilten, amtlich geprüften Thermometer bestimmt werden muss (Ablesung mit Lupe). Höchste Genauigkeit wird nur erreicht wenn das Thermometer ausdrücklich zum Messen von Temperaturunterschieden amtlich geprüft wurde. Die Menge des Kalorimeterwassers muss stets die gleiche und genau ausgewogen sein. Zur vollständigen Versuchsanordnung gehören ferner: ein mit Wasser gefüllter Isoliermantel, ein Rührwerk für das Wasser des Kalorimeters mit Antriebsvorrichtung (es ist darauf zu achten, dass der Antriebsmotor des Rührwerks eine so gleichmäßige Drehzahl hat, dass die Rührwärme während des ganzen Versuches dieselbe ist, eine Zusatzeinrichtung eine Sauerstoff-Füllvorrichtung (Sauerstoff-Flasche, Druckmesser, Druckminderer und Zu- und -leitung) und eine Brikettpresse.

Prüfverfahren:

Die Brennstoffe werden im lufttrockenen Zustand und in der für die Prüfung vorgesehene Form gewogen. Fest Brennstoffe können brikettförmig werden, soweit sie sich dazu eignen.

Nichtbrikettierbare feste Brennstoffe können in Pulverform in einer die Verbrennung fördernde Umhüllung gebracht werden, deren Heizwert gesondert zu ermitteln ist. Es ist ferner auch möglich, die Brennstoffe in Pulverform in einem mit ausgeglühtem Asbestpapier ausgekleideten Platinschälchen, in das ein Zündfaden (Zündbaumwolle) hineingebracht zu verbrennen.

Die Brennstoffmenge soll so gross gewählt werden, dass der Temperaturanstieg des Kalorimeters bei der Verbrennung $2 - 3^{\circ}$ beträgt, ihr Volumen soll jedoch nie grösser als 2 cm^3 sein. Ausser dem Brennstoff werden in die Kalorimeterboabe 5 cm^3 destilliertes Wasser eingefüllt. Der Druck des wasserstoff-freien Sauerstoffs soll in der Bombe bei der Wasserwert- und Heizwertbestimmung $25 \text{ bis } 30 \text{ kg/cm}^2$ betragen. Die Messung bedingt nach erreichtem Temperaturengleich. Die Anfangstemperatur liegt zweckmässig $1,5 - 2^{\circ}$ unter der Temperatur des Isoliergefässes. Der Vorversuch beginnt, sobald der Temperaturanstieg in 1 min annähernd gleich bleibt. Die Temperaturen werden etwa 6 mal von $60 \text{ zu } 60 \text{ s}$ aufgeschrieben. Mit der letzten Ablösung die zugleich als erste des Hauptversuches dient, wird der Zündstrom eingeschaltet. Beim Hauptversuch sind die Ablesungen in gleicher Weise fortzusetzen, bis die Temperaturänderungen wieder gleichmässig verlaufen. Die letzte Ablesung des Hauptversuches gilt zugleich als die erste des Nachversuches. Beim Nachversuch sind die Temperaturen etwa 6 mal von $60 \text{ zu } 60 \text{ s}$ zu messen.

Beispiel:

Stand des Thermometers nach der Verbrennung:	$25,16^{\circ}$						
<table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">W</td> <td style="text-align: center;">W</td> <td style="text-align: center;">W</td> <td style="text-align: center;">vor</td> <td style="text-align: center;">W</td> <td style="text-align: center;">W</td> </tr> </table>	W	W	W	vor	W	W	$21,60$
W	W	W	vor	W	W		
Kohle + Draht	$3,56^{\circ}$						
Draht	<u>$0,11^{\circ}$</u>						
Kohle	$3,45^{\circ}$						
Angewandte Kohlenmenge	$1,0905 \text{ g}$						
Bombenwert:	2220						
Verbrennungswärme Ho =	$\frac{2220 \cdot 3,45}{1,0905} = 7057 \text{ kcal}$						

Für die Wärmemengen, die nicht von der Verbrennung des zu untersuchenden Brennstoffes herrühren, werden 45 Kcal in Abzug gebracht.

Für die Bestimmung trockene Kohle verwandt, so ist die Verbrennungswärme jeweils auf den ermittelten Wassergehalt des Brennstoffes nach folgender Formel umzurechnen.

$$\text{Verbrennungswärme / feucht} = \text{Verbrennungswärme / trocken} \times \frac{(100 - \text{Wassergehalt})}{100}$$

Diese Art der Bestimmung ist für techn. Zwecke völlig anreichend. Für wissenschaftliche Zwecke erfolgt die Bestimmung von Verbrennungswärme und Heizwert nach DIN DVM 3719.

o-12
aAllgem. Untersuchungs-
methodenErrechnung des Heizwertes der Rohkohlen.
(asche- und wasserhaltige Substanz)

Für überschlägliche Berechnungen ist die nachfolgende Methode brauchbar:
Der ungefähre untere Heizwert der Rohkohlen wird nach der Formel errechnet

$$H_u \text{ roh} = \frac{H_u \text{ rein} (100 - A - W)}{100} = 6 W$$

Hierin bedeuten:

$H_u \text{ roh}$ = unterer Heizwert der Rohkohle in kcal/kg
 $H_u \text{ rein}$ = Reinkohle in kcal/kg

A = Aschengehalt in %

W = Wassergehalt in %

Die Zahl 6 ergibt für 1 % Wasser einzusetzende Verdampfungswärme an
 (Genauer Wert 5,85 bei 20°)

Der untere Heizwert der Reinkohle ergibt sich aus Kurvenblatt o-12a
 2

Schrifttum:

Rohrkohlen-Handbuch 3. Auflage S. 104

20 (a)

Kcal/kg

8500

8400

8300

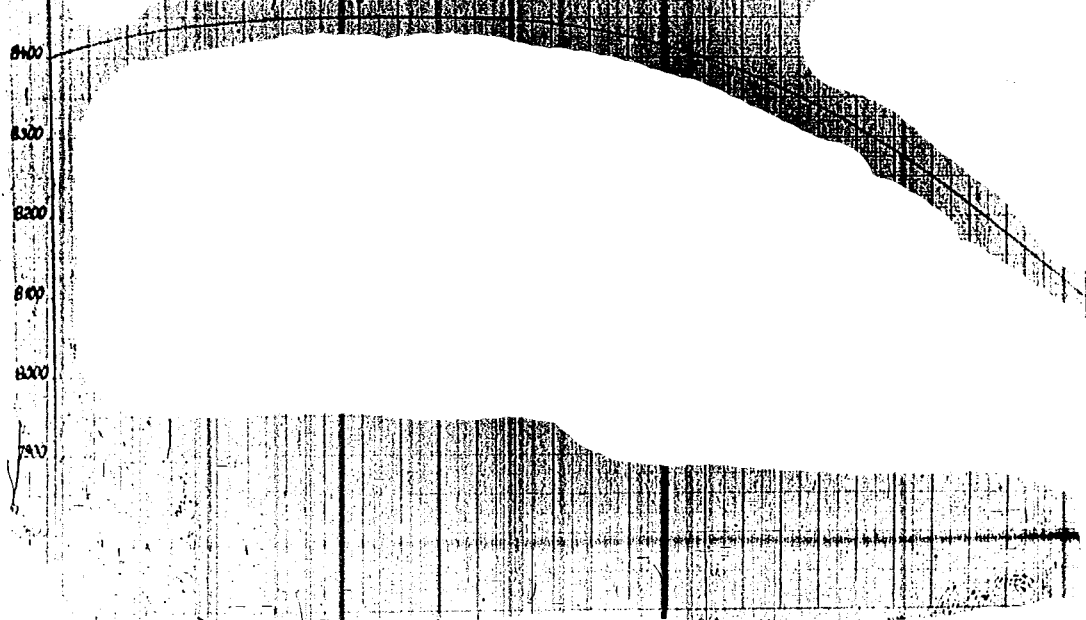
8200

8100

8000

7900

Untere Heizwerte der Ruhr und Aachener Kohlen in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, bezogen auf Basis des Ruhrkohlen-Handbuchs, herausgegeben vom Rheinisch-Westfälischen Syndikat für Kohlen.



1-14

Kohle

Bestimmung des Kochsalzgehaltes
in dem der Kokskohle anhaftendem Wasser

Erforderliche Chemikalien:

- 1/10 n Silbernitrat
- 10 %ige Kaliumchromatlösung als Indikator

Ausführung:

Von der nach Vorschrift 1-01 genommenen Probe wird 1 kg getrocknete Kohle (nicht gemahlen) mit 1 Liter destilliertem Wasser übergossen, leicht erwärmt und gut gerührt. Von dem filtrierten Wasser werden nach dem Erkalten 50 cm³ nach Zusatz von 10 Tropfen Kaliumchromatlösung mit 1/10 n Silbernitrat unter Umschwenken titriert bis ein gerade erkennbarer Farbumschlag von gelb nach braunrot eintritt. Hierdurch wird angezeigt, dass alles Chlor in Chlor Silber übergeführt ist. Die Empfindlichkeit des Indikators für Silberionen sinkt stark mit steigender Temperatur. Das zu titrierende Wasser darf deshalb Zimmertemperatur nicht übersteigen.

Auswertung:

Einwaage an Kokskohlen
angewandt:

1000 g
50 cm³ Kohlenwasser
10 cm³

verbraucht 0,1 n AgNO₃
g Kochsalz in kg Kohle

$$5 \times 0,00585 \times 20 = 0,585 \text{ g}$$

Der Kochsalzgehalt in dem der Kohle anhaftendem Wasser soll 1,5 g je kg Kohle nicht überschreiten.

1 - 15

a

Kohle

Bestimmung des Verkokungsrückstandes
und der flüchtigen Bestandteile im Platin-Tiegel

Erforderliches Gerät:

Gealteter Platin-Tiegel und Deckel mit Vollmattierter, hellgrauer, glatter Oberfläche, in Gesamtgewicht von $25 \pm 0,5$ g, mit 22 mm Bodendurchmesser, 35 mm oberer Durchmesser und 40 mm Höhe. Dichtschliessender, übergreifender Deckel mit einem Loch von 2 mm Durchmesser in der Mitte. (Heraeus-Verkokungstiegel nach DIN DVM 3725, Listen Nr. 4).

Ausführung:

Von der nach Vorschrift Nr. 1 - 01 vorbereiteten Probe werden in einem Verkokungstiegel aus Platin $1,0 \pm 0,05$ g trockene Kohle eingewogen. Der Tiegel wird danach zum Einbringen des Brennstoffes einige Male leicht auf eine harte Unterlage aufgestossen und verschlossen. Die Verkokung wird mit einer Bunsenflamme (Bunsenbrenner von 8 - 10 mm Brennerrohr-Ø) vorgenommen, die genau unter Tiegelmitte zu bringen und durch den Windschutz vor Zug zu schützen ist. Die Flamme ist gut zu entlauchten; sie soll 180 mm hoch sein. Der Tiegelboden muss sich 60 mm über dem Brennertrand befinden. Die Flamme soll den Tiegel allseitig bis oben umspülen. Die Brennerdüse wird derart eingestellt, dass der Flamme innenkegel den Boden des Tiegels nicht berührt. Der vorbereitete Tiegel wird dann so lange erhitzt, bis die Öffnung im Deckel des Tiegels im verdunkelten Raum kein Flämmchen mehr zeigt. Der Tiegel wird im Exsikkator abgekühlt und dann zurückgewogen. Alle Wägungen werden stets ohne Deckel ausgeführt. Das Gewicht des Tiegelinhalts selbst ist der Verkokungsrückstand (Koksaubeute). Der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bezogen auf den Brennstoff im lufttrockenen Zustand.

Bei Parallelbestimmungen darf die Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert nicht mehr als $\pm 0,3\%$ betragen. In anderen Fällen sind die Bestimmungen zu wiederholen.

Schrifttum:

DIN DVM 3725; 2. Ausgabe, Nov. 1939

I - 15
b
K o h l e

Bestimmung des Verkokungsrickstandes und der flüchtigen Bestandteile in Parzietiegeln

Erforderliches Gerät:

Quarzglastiegel mit Deckel im Gesamtgewicht von etwa 27 - 29 g (Sanddicke etwa 2 mm) mit 25 mm lichter Durchmesser und 45 mm Höhe, mit aufgelegtem flachen 4 mm breiter geschliffener Rand, dicht schliessender eingelassener Deckel mit geschliffener Handflügelfläche. Der Tiegel hat zur Einhängen in ein Gestell an der Aussenwand, 15 mm vom oberen Rand entfernt, gleichmässig verteilt 3 Zapfen von je 5 mm Länge (Marasus-Parzietiegelglas G.m.b.H., Ebanu, nach DIN Dvm 3725) Elektrisch beheizter Muffelofen, Sonderausführung zur Verkokung nach dem Verfahren des Rheinisch-Westfälischen Kohlsyndikats, Type NWV der Firma Marasus P.m.b.H., Ebanu. Einschliesslich Temperatur-Mess-einrichtung.

Ausführung:

Vor Ausführung der Verkokung muss der Ofen mit dem Vorschaltwiderstand einreguliert werden und zwar in folgender Weise: Der Muffelofen wird mit eingesetzten Gestell auf die Verkokungstemperatur von 875° gebracht. Dann entnimmt man das heisse Gestell dem Ofen, der sofort wieder zu schliessen ist, besetzt das Gestell mit 6 kalten, leeren Tiegeln und führt es möglichst schnell wieder in den Ofen ein. Man misst mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit, in welcher die Temperatur von 875° wieder erreicht ist. Diese Aufheizzeit soll höchstens 7 min betragen; die Temperatur von 875° darf nicht überschritten werden und muss sich 5 min lang unverändert einhalten lassen. Ausserdem muss die Heizmuffel gleichmässig glühen, darf nicht etwa dunklere Stellen aufweisen, andererseits muss die Muffel im Ofen erneuert werden.

Dieses Einstellen der Anheizzeit muss wöchentlich 1 mal nachgeprüft werden. Vor Beginn der Prüfung wird der elektr. Ofen mit dem eingesetzten leeren Tragegestell für die Quarztiegel auf die Verkokungstemperatur von 875° erhitzt.

Von der nach Vorschrift No. 1 - 03 vorbereiteten trockenen Kohle werden $1,0 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ in den Quarztiegeln eingewogen. Der Tiegel wird danach zum Einleiten des Brennstoffes einige Male leicht auf eine harte Unterlage aufgestossen und verschlossen. Dann ist das ausgeheizte Gestell dem auf die Verkokungstemperatur von 875° vorgewarmen Ofen zu entnehmen und dieser sofort wieder zu schliessen. Die vorbereiteten Tiegel werden in das Gestell gesetzt und das ganze möglichst schnell wieder in den Ofen eingeführt. Das Verkokungsgestell ist stets mit 6 Tiegeln zu besetzen, liegt eine geringere Anzahl von Bestimmungen vor, so sind entsprechend leeren Tiegel einzusetzen. Nach dem Einsetzen fällt zunächst die Ofentemperatur ab, hat sie 875° wieder erreicht, in spätestens 7 min. wird noch genau 3 min. lang erhitzt. Dann wird das Gestell aus dem Ofen genommen, die Quarztiegel zur möglichst schnellen Abkühlung auf eine kalte Metallplatte gesetzt und nach dem vollkommenen Abkühlen (ca. 30 min) zurückgezogen. Das Gewicht des Tiegelinhalts ist der Verkokungsrückstand (die Loksansbeute). Der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bezogen auf trockene Kohle. Bei Parallelbestimmungen soll die Abweichung der Einzelwert vom Mittelwert nicht mehr als $\pm 0,5\%$ betragen, andernfalls ist die Bestimmung zu wiederholen.

Schrifttum:

Die DM 3725, 2. Ausgabe Nov. 1939, bzw. Nr 7 vom 10.9.38.
Brennstoff-Chemie 19 (1938) S. 217 und 237.

1 - 16

a

Kohle

Standardmethode zur Bestimmung der Backfähigkeitszahl von Steinkohlen
(von R. Böttwinkler, Gelsenkirchen).

Arbeitsvorschrift.

Verkokungsmaterial und Gerätschaften.

1. Kohle

Die getrocknete Kohle wird im Porzellanmörser so fein gerieben, bis sie ein Normalsieb mit 900 Maschen auf 1 cm^3 restlos passiert. Kohlen mit einer hygroskopischen Feuchtigkeit von unter 2 % können bei 105°C getrocknet werden. Alle anderen Kohlen werden lufttrocken analysiert. Normalerweise soll die Kohle den Aschengehalt einer guten Kokskohle etwa 6 - 8 % haben. Höhere Aschengehalte verringern die Backfähigkeitszahl. Kohlen mit höherem Aschengehalt werden nach dem Schmelz- und Sinkverfahren auf den erforderlichen Aschengehalt gebracht.

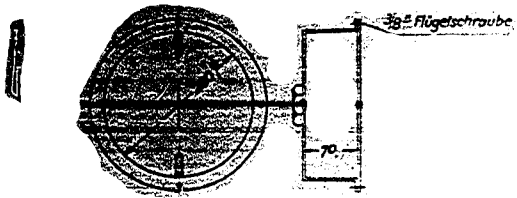
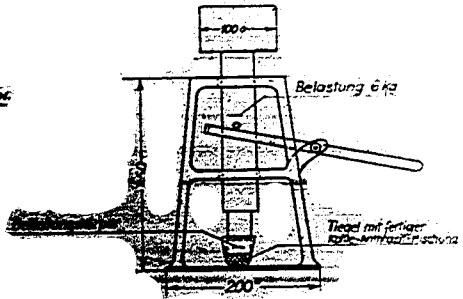
2. Sand

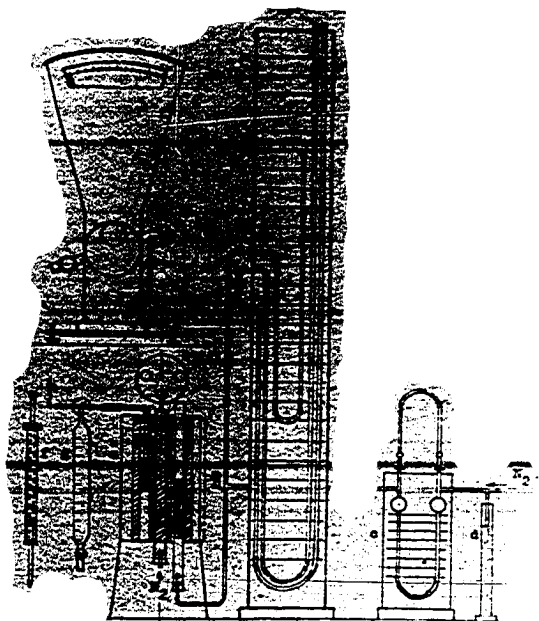
Als Mischsand ist nur ein Sand zu verwenden, dessen Körner keine scharfen Kanten besitzen, der völlig frei von Erdalkalien ist und kein Glühverlust aufweist. Als Korngröße kommt nur die Fraktion zur Anwendung, welche zwischen dem Sieb mit 256 u. dem mit 400 Maschen cm^2 liegt, d.h. der Sand muss das 256 Maschensieb passieren und auf dem 400 Maschensieb liegenbleiben. Man reinigt den Sand indem man ihn mit konz. Salzsäure (spez. Gewicht 1,125) auf dem Wasserbade durchrührt, chlorionfrei wäscht, trocknet und glüht. Zur Aussetzung wird der Sand in Portionen von je 100 g entweder von Hand oder auf einer Siebmaschine 10 min lang kräftig geschüttelt.

Abb. 1



Abb. 2

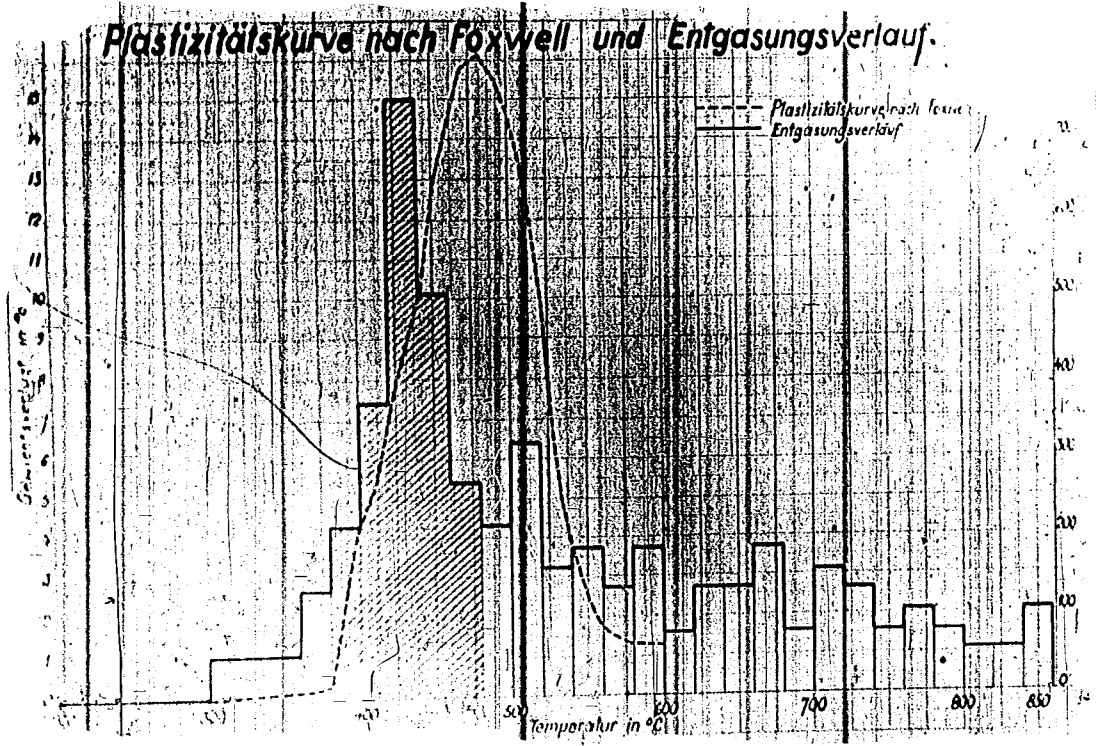


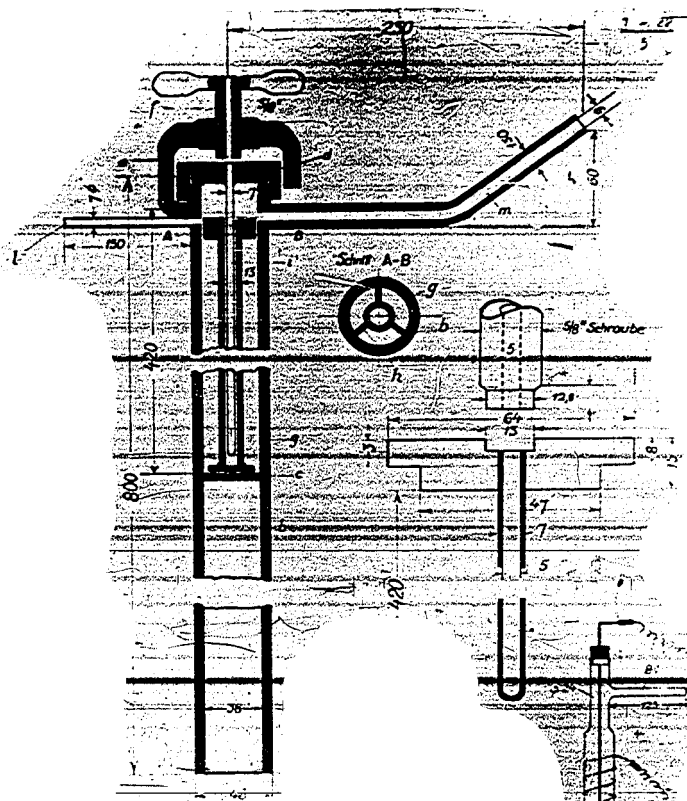


- 1 - Ofen
- 2 - Manometerfah.
- 3 - Strommessser
- 4 - Ausgleichgefäß
- 5 - Waage
- 6 - Winkelgradmessung
- 7 - Maßburette

Gerät zur Bestimmung des Expansionsverhaltens, Entgasungsverläufe u. Blähgrades von Kohlen.

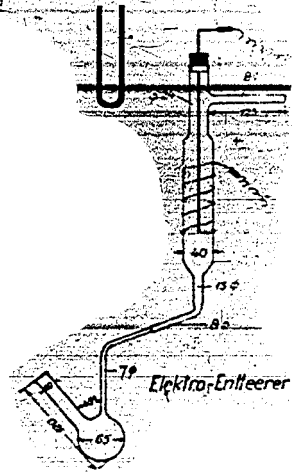
Plastizitätskurve nach Foxwell und Entgasungsverlauf.



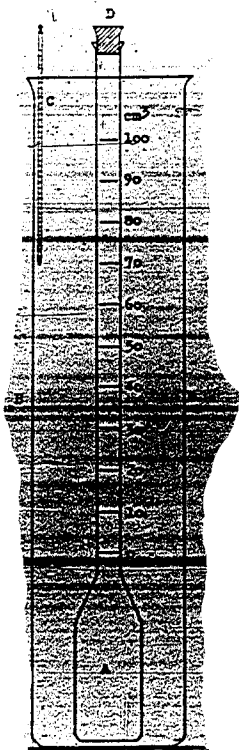


Entgasungsretorte

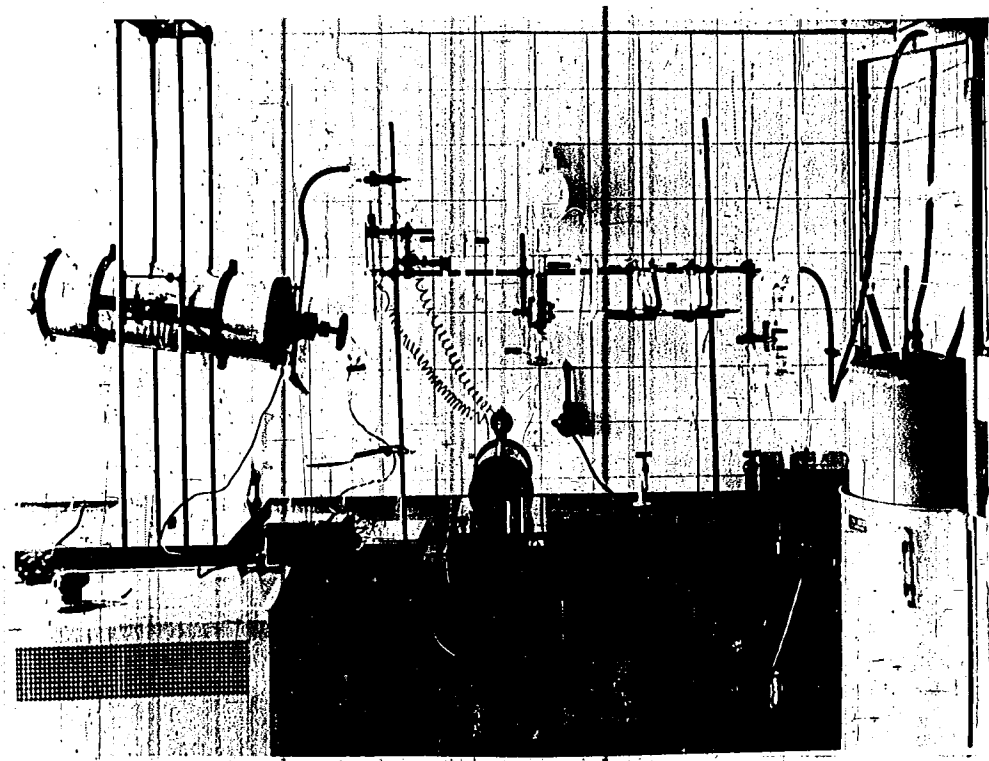
- 10. ...
- 11. ...
- 12. Anschlussstück
- 13. ...
- 14. ...
- 15. ...
- 16. ...
- 17. ...
- 18. ...
- 19. ...
- 20. ...
- 21. ...
- 22. ...
- 23. ...
- 24. ...
- 25. ...
- 26. ...
- 27. ...
- 28. ...
- 29. ...
- 30. ...
- 31. ...
- 32. ...
- 33. ...
- 34. ...
- 35. ...
- 36. ...
- 37. ...
- 38. ...
- 39. ...
- 40. ...
- 41. ...
- 42. ...
- 43. ...
- 44. ...
- 45. ...
- 46. ...
- 47. ...
- 48. ...
- 49. ...
- 50. ...
- 51. ...
- 52. ...
- 53. ...
- 54. ...
- 55. ...
- 56. ...
- 57. ...
- 58. ...
- 59. ...
- 60. ...
- 61. ...
- 62. ...
- 63. ...
- 64. ...
- 65. ...
- 66. ...
- 67. ...
- 68. ...
- 69. ...
- 70. ...
- 71. ...
- 72. ...
- 73. ...
- 74. ...
- 75. ...
- 76. ...
- 77. ...
- 78. ...
- 79. ...
- 80. ...
- 81. ...
- 82. ...
- 83. ...
- 84. ...
- 85. ...
- 86. ...
- 87. ...
- 88. ...
- 89. ...
- 90. ...
- 91. ...
- 92. ...
- 93. ...
- 94. ...
- 95. ...
- 96. ...
- 97. ...
- 98. ...
- 99. ...
- 100. ...



Elektr. Entleerer



Volumenmesser nach Thiermer



II. Beschreibung des Versuchs.

Die Temperaturen im Koksbett werden nach den günstigsten Vergasungs verhältnissen dgr einzelnen Koksarten im Temperaturbereich von 600. 800. 1000 u. 1100° C gewählt. Nachdem der untere Teil des Versuchsrohres abgedichtet ist, wird dasselbe mit 1 kg Trockenkoks beschriftet, der eine Körnung von 5-7 mm aufweist. Nach der Füllung befestigt man den oberen Teckel auf das Versuchsrohr und schliesst die Gaskühlanlage an. Der Ofen wird hochgeheizt und gleichzeitig das Wasser im Dampferzeuger zum Sieden gebracht. Man kondensiert den Wasserdampf zunächst im Fickkühler 6 und fängt das Kondensat im Meßzylinder solange auf, bis die Temperatur im Koksbett erreicht und die Wasserdampfmenge genau auf 450 g/h eingestellt ist. Vor Eintreten des Wasserdampfes in das Koksbett wird der Stand der Gasuhr abgelesen. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur im Koksbett und der eingestellten Wasserdampfmenge stellt man die Verbindung vom Strömungsmanometer zum Koksbett her. ~~xxxxxxx~~ In den ersten 10 Minuten der Versuchszeit sucht man durch örtliche Veränderung der Lötstelle des Thermoelementes die heißeste Stelle innerhalb des Koksbettes, um diese Stelle als Grundlage für die Temperaturmessungen eines Versuchs zu benutzen.

Man lasse sich nicht dadurch irritieren, dass nach einigen Stunden durch Nachrutschen des Kokes im oberen Teil des Rohres eine höhere Temperatur herrscht, die durch Überhitzung des leeren Rohrstückes hervorgerufen wird. Dann öffnet man die Hähne der Gasmasse so, dass sich dieselben in einer Stunde mit Gas füllt. Um die Dichtigkeit der Apparatur zu prüfen, fackelt man sämtliche Ansätze und Verbindungen mit leuchtender Flamme ab. Nach den ersten 10 Minuten Versuchszeit wird das erhaltene Kondensat abgelassen und in einem Sammelbehälter aufgehäuft. Gleichzeitig wird hiermit der Stand der Gasuhr, die Temperatur und der Druck des Gases abgelesen. Ebenso zieht man mit Hilfe des Orsatapparates eine Momentprobe die anschließend analysiert wird. In diesen ersten 10 Minuten Versuchsperiode wird also das Kondensat, die Gasmenge und Gaszusammensetzung festgestellt. Auf diese 10 Minuten Versuchsperiode folgen 10 Minuten Blindperiode in der keine Messungen vorgenommen werden. Man überwacht den ganzen Versuchsverlauf also von 20 zu 20 Minuten, die sich teilen in 10 Minuten Blindperiode und 10 Minuten Versuchsperiode. Die Versuchsdauer ist abhängig von der Versuchstemperatur. Sie erstreckt sich nur über die Hauptvergasung, damit die erhaltenen Ergebnisse sich den im Betrieb kontinuierlicher Arbeit ermittelten, anpassen.
Folgende Versuchszeiten wurden zu Grunde gelegt:

Bei einer Temperatur von 800° C = 120' Vers. t.

"	"	"	900	"	100	"	"
"	"	"	1000	"	80	"	"
"	"	"	1100	"	80	"	"

Nach Beendigung des Versuches wird der Stand der Gasuhr wieder abgelesen, die Menge des im Sammelbehälter befindlichen Kondensates in ocm festgestellt und der Koksaschereast angetragen und abgewogen, worauf hiernach das Verbleibliche in dem angetragenen Koksaschereast bestimmt wird. Falls Koksproben noch viel flüchtige Bestandteile enthaltend zur Vergasung herangezogen werden, ist es notwendig, auch im Rückstand die fl. Bestandteile zu bestimmen und dieselben bei Umrechnung des Brennbaren im Rückstand zu berücksichtigen.

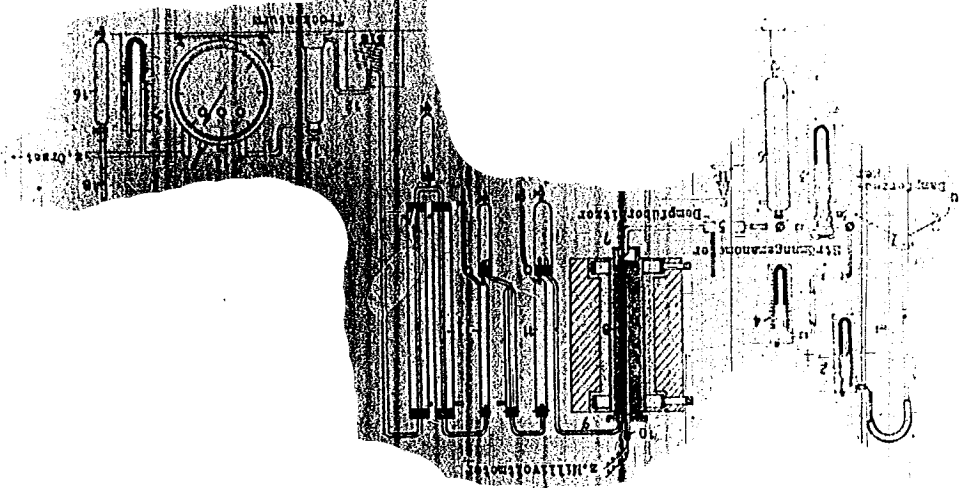
- A usser den 10 minütlichen Ablesungen müssen folgende Daten festgehalten werden:
- 1) angew. Menge Koks, dessen fl. Best., Aschgehalt u. Feuchtigkeit
 - 2) ausgetragene Koksaschenmenge und deren Verbrennliches
 - 3) gesamtes Eichkondensat
 - 4) gesamtes angefallenes Kondensat
 - 5) Verdampfte Wassermenge (bestimmt dch. Zurückwiegen d. angew. Wassers.)
 - 6) gesamte Gasmenge
 - 7) Temperatur des Gases im Durchschnitt
 - 8) Druck " " " "
 - 9) Barometerstand z. Zt des Versuchs
 - 10) Gasanalyse der einzelnen stündlich gezogenen Durchschnittspröben.

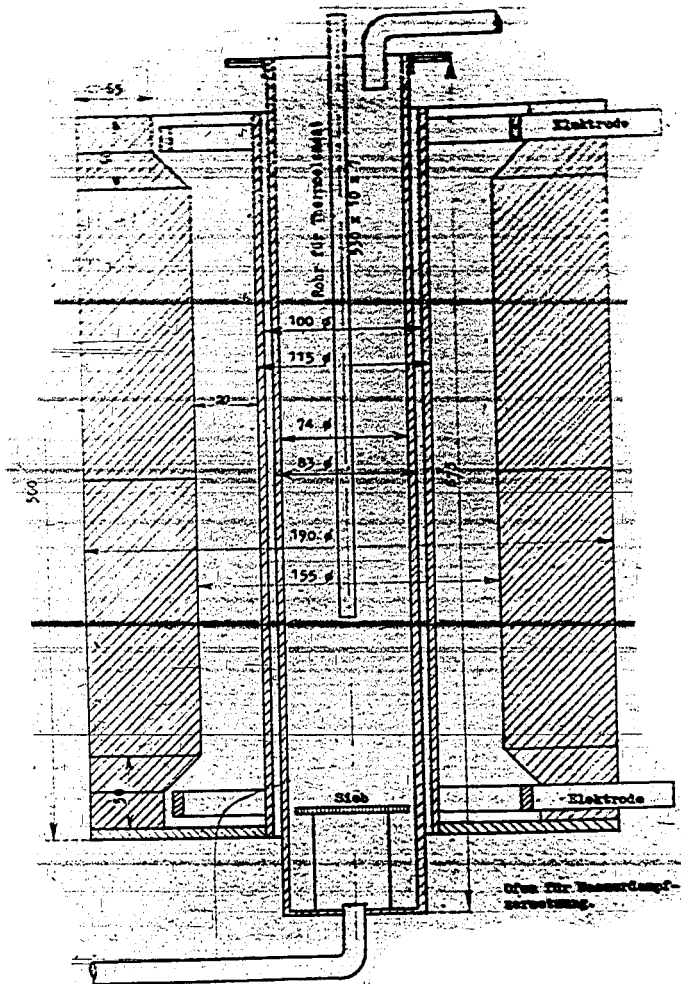
J. Nr. 3493 Ermelo Kohle bis 800° entrast.

<u>Auswertung</u>	<u>Rechnungsbeispiel</u>
Versuchstemperatur	800 °C
Versuchsdauer	2. Std.
<u>Analyse der entteerten Kohle</u>	
Feuchtigkeit	—
fl. Bestandteile	7.60 % tr.
Asche	27.24 "
<u>Gaskorrekturanzahlen:</u>	
Barometerstand	745.9 mm
Überdruck	7.0 "
Gastemperatur	23.5 °C
Faktor	0.886
<u>Verbrennliches bez. auf tr-Kohle</u>	
Koksprobe Einnahme	1000 g
gasfrei	100.00
	7.60
	92.40 x 10 = 924 g gasfrei
$\frac{27.24 \cdot 100}{92.40} = 29.50\%$	Asche im gasfreien Koks
100.00	
29.50	
70.50	% verbrennliches in gasfreien Koks
$70.50 \times 9.24 = 652$	g angew. Br.
<u>Rückstand (mit 67,25 % Br.) 807 g = 67,25.8.07 = 544 g unverg.</u>	
vergastes Brennbares	118 g
Vergasungsgrad 118	18,10 %
52	
<u>Zersetzter Wasserdampf</u>	
erzeugte Dampfmenge	900 g
Kondensat	550
serz. H ₂ O - Dampf	430 g
Dampfzersetzungsgrad $\frac{430}{980} =$	35,9 %
<u>Erzeugte Gasmenge</u>	
erzeugtes Wassergas	654 l
reduziert 654 · 0.886	579 nl
erzeugtes Gas: kg brennb. $\frac{579 \times 1000}{118} =$	4.910 m ³

37 (amb)

Apparat zur Messung der Dampferzeugung mit Kohle





Mittlere stündl. Leistungen

Vergastetes Brennbares	$\frac{118 \times 60}{120}$	=	59,0 g
zersetzter Wasserdampf	$\frac{43 \times 60}{120}$	=	215,0 g
erzeugtes Wassergas	$\frac{579 \times 60}{120}$	=	289,5 nl

Versuchsverlauf

Gemessen von 10 - 10 Min.

Zeit	Temp. °C	Dampfe zer- setzungs- grad	Erz lGas	Gassusammensetzung						Verhältnis <u>ern. GWP.</u>	
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		H ₂
<u>1 Stunde</u>											
13 ⁵⁰ - 60	830°	44,8	53	19,8	0,2	18,4					
14 ¹⁰ - 20	830°	45,3	59	19,5	0,1	20,4					
14 ³⁰ - 40	830°	48,0%	64	22,6	0,1	17,3					
Gassusammensetzung über 1 Std. Ver- suchszeit				20,3	0,3	17,4	59,5	0,5	2,0	59,5	58,0
<u>2 Stunde</u>											
14 ⁵⁰ - 60	810°	29,5	44	23,0	0,1	14,5					
15 ¹⁰ - 20	810°	29,5	47	23,5	-	14,8					
15 ³⁰ - 40	830°	41,3	63	21,8	0,2	18,0					
Gassusammensetzung über die 2. Std. Versuchszeit				20,9	0,2	17,3	59,3	0,5	1,8	59,3	59,1

K o k s.

Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks (Verfahren Keppers)

Grundsätzliches:

Durch die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit sollen Unterschiede im Verhalten von verschiedener Koksorten bei der Verbrennung festgestellt werden. Das unten beschriebene Verfahren zur Erfassung solcher Unterschiede besteht darin, dass festgestellt wird, in welchem Ausmaße Kohlensäure beim Überleiten auf 950° erhitztem Koks zu Kohlenoxyd reduziert wird. Je träger diese Umwandlung erfolgt, desto geringer ist die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Kokses. Eine Auswertung der erhaltenen Ergebnisse für den Betrieb (Hochofen) kann nur mit größter Vorsicht geschehen. Der Hauptwert des Verfahrens besteht darin, dass es zuverlässige Vergleichswerte liefert und überhaupt Unterschiede im Verhalten des Kokses anzeigt.

Aus diesem Grunde ist es auch für die Überwachung der Gleich- & mässigkeit des von einer Anlage erzeugten Kokes geeignet.

Ausführung.

Die Versuchsanordnung geht aus Zeichnung 2 - 36/4 hervor. In die Mitte eines Quarzrohres von 800 mm Länge und etwa 20 mm \varnothing füllt man auf einen schmalen nicht zu fest sitzenden Asbestpfropfen den Versuchskoks. Dieser muss durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gehen u. auf einem Sieb von 0.5 mm liegen bleiben. Die Koks-schicht soll 160 mm lang sein. Man schüttelt zunächst nur die Hälfte des Kokes in das Rohr und führt dann das Thermoelement ein. Darauf gibt man die zweite Hälfte des Kokes hinzu. Die Lötstelle des Thermoelementes liegt jetzt genau in der Mitte der Koks-schicht, die durch einen zweiten, lose eingeführten Asbestpfropfen festgehalten wird.

(Lieferfirma: W. Feudeler, Essen, Michaelstrasse.)

Die weitere Beschreibung des Quarzrohres ergibt sich aus der Zeichnung. Vor Beginn des Versuchs wird die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft. Das so vorbereitete Quarzrohr wird in den auf 950° vorgeheizten Ofen gestellt und zwar so, dass die Koks-schicht in die gleichmässige Temperaturzone des Ofens zu liegen kommt. Nach dem Einführen des Quarzrohres wird zunächst die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft, dann muss die Heizung so geregelt werden, dass nach 15 Minuten der Koks die Temperatur von 950° C erreicht. Es wird dann zur Verdrängung der Luft 5 Minuten lang Kohlensäure übergeleitet, ohne die Gas auffangflasche anzuschliessen. Nach der Verdrängung der Luft aus der Apparatur wird 10 Minuten das $\text{CO}_2 + \text{CO}$ - Gemisch aufgefangen und dann im Orsat - apparat analysiert. Sowohl während des Überleitens zur Verdrängung der Luft als auch beim Versuch selbst muss die Gangeschwindigkeit mit Hilfe des Feineinstellventils vollkommen konstant gehalten werden u. zwar so, dass pro 10 Minuten 1,8 Liter CO_2 durchströmen. Ausserdem ist darauf zu achten, dass während des ganzen Versuches die Temperatur konstant auf 950° C gehalten wird.

Nach dem erstmaligen 10 Minuten langen Überleiten der Kohlensäure wird für 10 Minuten der Kohlensäurestrom abgestellt, das aufgefangene $\text{CO}_2 + \text{CO}$ - Gemisch analysiert; dann neuerlich 10 Minuten lang Kohlen-säure übergeleitet, analysiert und dieser Vorgang im ganzen 5 mal wiederholt.

Auswertung.

Bestimmt werden in bekannter Weise CO_2 u. CO . Die Summe von $\text{CO}_2 + \text{CO}$ müsste eigentlich 100% ergeben. Da aber der Koks noch Gasreste enthält die bei höheren Temperaturen entweichen, müssen die erhaltenen Werte auf 100 % umgerechnet werden.

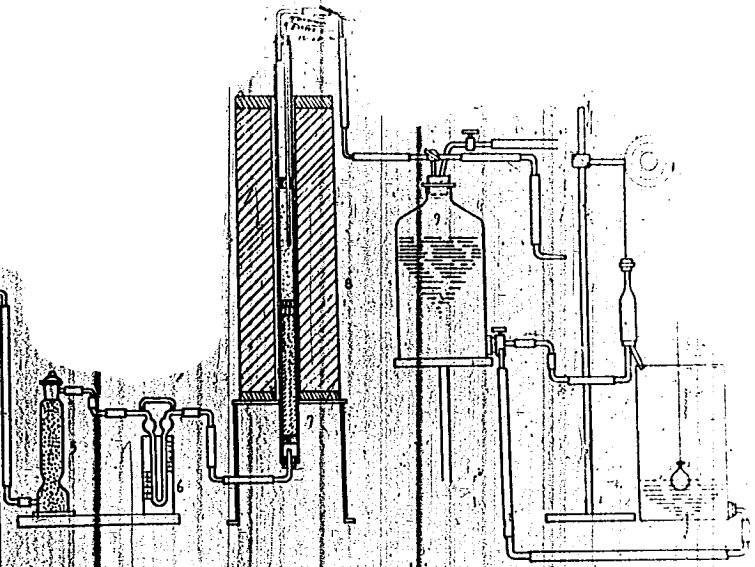
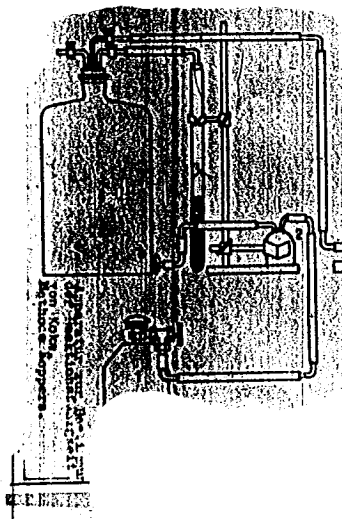
$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \cdot 100 = \text{CO}_2(100\%) \quad \text{u.} \quad \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \cdot 100 = \text{CO} (100\%)$$

Die Reaktionsfähigkeit in % erhält man nach der Formel:

$$\% \text{ Reaktionsfähigkeit} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \cdot 100$$

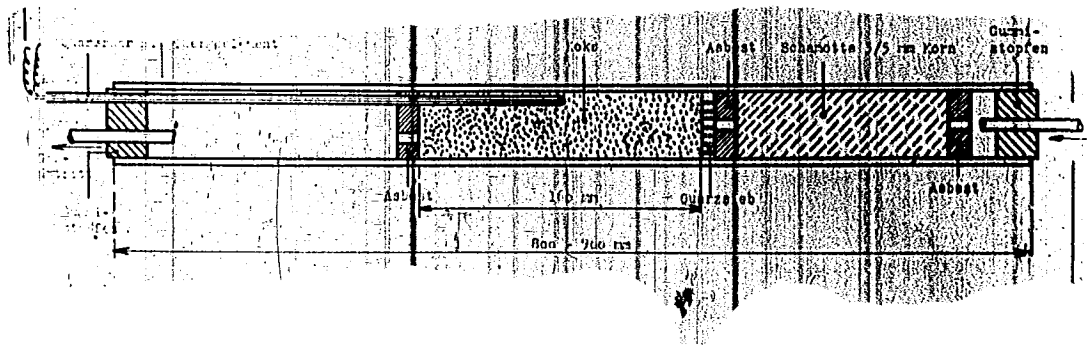
Die sich ergebenden Werte werden für die 5 Analysen (10, 20, 30, 40, bzw. 50 Minuten) angegeben.

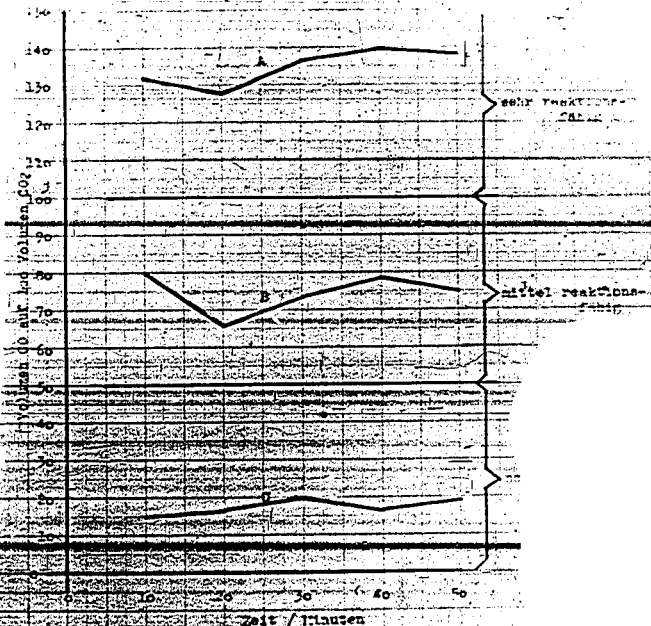
Die im Schrifttum bekannten Werte betragen meist das Doppelte des



- 1 Kohlenstoffflasche / m. Feininstellventil
- 2 Topfenzähler
- 3 Druckventil
- 4 Druckausgleichsflasche
- 5 Trockenturm
- 6 Strömungsmessgerät, gefüllt mit CaCl_2
- 7 Quarzrohr
- 8 Elektr. Ofen
- 9 Gasauffangflasche
- 10 Vorrichtung zur Gasabfuhr

Apparatur zur Bestimmung
 des Kohlenstoffgehalts
 in Eisenerzen





Bezeichnung	Vol. CO ₂ auf 100 Vol. CO ₂ -b-1-4-50 5 X nacheinander je 10 min.				
	1	2	3	4	5
A	132,0	127,5	135,5	139,0	138,0
B	50,0	66,0	72,8	77,9	74,0
C	15,0	16,5	19,4	16,5	18,5

Atomgewicht:

Stoffmengen:

nach vorstehend angegebener Auswertung gefundenen Wertes, da bisher bei den Auswertungen ausser Acht gelassen worden war, dass ein Volumen CO_2 bei vollständiger Umwandlung zwei Volumen CO ergibt es wurde demzufolge in diesem Falle ein R von 200% statt richtig 100 % errechnet. Die Beurteilung der Reaktionsfähigkeit ergibt sich aus Kurvenblatt 2 - 33/5. Bei vollkommener Verbrennlichkeit eines Koksas würde die gesamte CO_2 zu CO reduziert ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$) Erfahrungsgemäss müssen Koksarten, deren Verbrennlichkeitskurven in der Zone ~~von~~ 0-50 % CO auf 100 % CO_2 verlaufen, als schwer verbrennliche Koks, mit Verbrennlichkeitskurven im Bereiche von 50-100 % CO als mittel, und Koks mit Verbrennlichkeitskurven über 100 % als leicht verbrennlich angesprochen werden.

T E E R .

Spezifisches Gewicht von Teer.

Grundsätzliches:

Das spezifische Gewicht wird mit der Spindel (Aräometer) bestimmt und soll für 20° angegeben werden. Die Umrechnung des bei anderer Temperatur gefundenen spezifischen Gewichts auf 20° erfolgt durch Ab bzw. Zuschlag von 0,0007 für jeden Grad unter oder über der Normaltemperatur von 20°.

Ausführung.

Man bringt einen Standzylinder mit Inhalt und die Spindel in einen Raum, dessen Temperatur sich nicht stark ändert. Durch mehrmaliges Umrühren des Teeres im Standzylinder mit einem wirksamen Rührer (Durchmischen in senkrechter Richtung) wird der Ausgleich der Temperatur beschleunigt. Nachdem der Zylinderinhalt die Temperatur des Raumes angenommen hat, wird er noch einmal durchgerührt, dann lässt man die Spindel einsinken und liest nach einigen Minuten an der Spindelskala das spezifische Gewicht und an der Thermometerskala die Temperatur ab. Das spez. Gewicht wird bei undurchsichtigen Flüssigkeiten am oberen Walstrand abgelesen. Wenn die Spindelskala die Abschrift "Ablesung am oberen Walstrand" oder eine Ähnliche trägt, so gibt die Ablesung ohne weiteres das gesuchte spez. Gewicht. Wird eine Spindel ohne die Aufschrift "Ablesung am oberen Walstrand" in undurchsichtigen Flüssigkeiten gebraucht, so ist der am Stengel sich ausbildende Wulst von durchschnittlich 2 mm Höhe dadurch zu berücksichtigen, dass man der Ablesung soviel Skalenteile hinzuhält, als 2 mm auf der Skala ausmachen. Für technische Zwecke sind die spez. Gewichte auf drei Dezimalen anzugeben.

T e s t e r.

Bestimmung des Wassergehaltes in Teer.

Erforderliches Gerät: Gerät zur Bestimmung des Wassergehaltes nach DIN DVN 3656.

Erforderliche Chemikalien: Xylol, wassersättigt (das verwendete Xylol wird über etwas Wasser aufbewahrt)

Ausführung: Von dem zu untersuchenden Teer werden 200 g in dem Rundkolben eingewogen und mit 100 cm³ wassersättigtem Xylol versetzt. Um Siedeverzüge zu vermeiden, gibt man einige trockene Tonscherben hinzu. Danach wird der Kühler Teil aufgesetzt und solange destilliert, bis aus dem Kühler kein Wasser mehr in die Messburette abtropft. Der Endpunkt der Destillation ist daran zu erkennen, dass die über dem Wasser in der Burette stehende Xylolschicht, welche anfangs durch fein verteiltes Wasser getrübt ist, wieder klar geworden ist (nach 15-20 Minuten). Nach kurzem Stehen wird die Wassermenge abgelesen.

Auswertung:
$$\frac{\text{gefundene Wassermenge}}{2} = \text{Wasser in Teer.}$$

3-05
1

Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech.

Erforderliches Gerät: Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Kraemer-Sarnow, Barta-Röhrchen nach DIN DVN 2199. Abfüllgefäß für 5 g Quecksilber.

Ausführung: In einem kleinen Blechgefäß mit einem Boden, das in einem Ölbad von ähnlicher Form hängt, schmilzt man bei ungefähr 150° das Pech, falls dasselbe von der vorangehenden Destillation des Teers nicht noch in flüssiger Form verbleibt. Ein an beiden Enden abgeschliffenes Glasrohr von 6 mm Lichterweite und 5 mm Höhe (Barta-Röhrchen) wird auf eine Glasplatte gesetzt. In das so gebildete Gefäß wird das Pech eingefüllt (von einem Glasstab abtropfen lassen). Zum vollständigen, blasenfreien Zusammenschmelzen bringt man die Glasplatte mitsamt Rohr für kurze Zeit in den Trockenschrank, darnach lässt man erkalten und schneidet mit einem Messer die überstehende Kuppe ab. Das so vorbereitete, mit Pech gefüllte Rohr wird, wie die unten stehende Abbildung zeigt, mit Hilfe eines kleinen Stückes Gummischlauch an ein gleich weites, 100 mm langes Rohr Glas an Glas angesetzt.

In das Rohr gibt man 5 g Quecksilber und hängt das so beschickte Prüfrohr in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, das sich in einem zweiten, weiteren, mit Wasser von gleicher Temperatur gefüllten Becherglas befindet. (Siehe Abbildung)

Die Temperatur soll etwa 20° unterhalb des erwarteten Erweichungspunktes liegen. In das innere Becherglas taucht man das Thermometer so ein, dass sein Quecksilbergefäß in gleicher Höhe mit der Schicht der Masse im Röhrchen liegt, und erhitzt mit flüssiger Flamme derart, dass die Temperatur in der Minute um 1° steigt. Die Temperatur, bei der das Quecksilber die Schicht der Masse durchdringt, gilt als Erweichungspunkt der Masse.

3-20
T e e r.
Bestimmung des Benzolunlöslichen in Teer.

(Vorschrift der VFA für Strassenteere.)

Erforderliche Chemikalien: Kristall-Benzol, D.A.B.6.

Ausführung: 2 g Teer werden mit 50 cm³ kaltem Kristallbenzol in einem Erlensmeyerkolben gemischt. Nach Niederfallen des freien Kohlenstoffs wird die Benzollösung vorsichtig auf ein gewogenes Weißbandfilter (12 1/2 cm Ø) dekantiert. Der unlösliche, auf das Filter gebrachte Kohlenstoff wird mit 500 cm³ heissem Kristallbenzol nachgewaschen; insgesamt sind mindestens 600 cm³ Benzol zu benutzen. Das Filter mit Niederschlag wird bei 110° getrocknet und gewogen.

30-20
Bestimmung des Benzolunlöslichen ("Organisch Festen") in Teer.

(Sonderbestimmung f. Teerlieferungen an die I.G. bzw. Scholven).

Erforderliche Chemikalien: Kristall-Benzol, D.A.B.6.

Ausführung: Als organisch festes wird das im Benzol Unlösliche bezeichnet. Zur Bestimmung werden 2 - 5 g Teer mit etwa der 10 fachen Menge Benzol aufgeköchelt, dann durch einen Filtertiegel aus Berliner Porzellan A₂ filtriert. Nach Auswaschen des Filterrückstandes mit heissem Benzol wird der Tiegel bei 105° getrocknet und dann zurückgewogen.

3-21
Bestimmung des Anilin-Pyridin-Unlöslichen in Teer.

(Methode Krasner-Spilkov.)

Erforderliche Chemikalien: Anilin D.A.B.6. Pyridin D.A.B.6.

Ausführung: Man erwärmt in Schälchen 1 g Teer mit 3 cm³ Anilin 1/2 h auf dem siedenden Wasserbade und giesst die dünnflüssige Masse auf einen Tonteller von 6 1/2 mm Ø, welcher die löslichen Bestandteile des Teer samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten freien Kohlenstoff als bläuliche Wasser zurücklässt. Der Rückstand in Schälchen wird mit 2 cm³ Pyridin nachgespült, welches gleichzeitig das schwerflüchtige Anilin aus dem Kohlenstoffkuchen entfernt. Nach Einsiehen des Pyridins wird der Tonteller bei 120-150° getrocknet. Der sog. freie Kohlenstoff wird dann mittels eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und gewogen. Das Arbeiten mit Pyridin muss unter einem gutarbeitenden Abzug erfolgen.

3-22
Bestimmung des Aceton-Unlöslichen in Teer.

Erforderliche Chemikalien: Aceton, technisch rein.

Ausführung: In einem 150 cm³ Becherglas wird 1 g des zu untersuchenden Teeres eingewogen und mit 50 cm³ Aceton versetzt. Man erhitzt dann die Mischung 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbad. Danach wird das Gemisch durch einen getrockneten und tarierten Ultrafiltertiegel filtriert und der Rückstand mit 750 cm³ Aceton nachgewaschen. (Das Filtrat wird gesammelt und daraus das Aceton durch Destillation wieder gewonnen.) Der Filtertiegel wird im Trockenschrank bei 105° getrocknet, und danach durch Wägung die Menge

des Aceton-Unlöslichen bestimmt.

3-309

Bestimmung des Aschengehaltes im Teer.

Ausführung: Man wiegt in einem ausgeglühten und gewogenen Porzellan- oder Quarztiegel 2 g Teer ab und setzt den Tiegel in ein Fondreieck. Mit kleiner Flamme wird zunächst vorsichtig erhitzt, bis sich die entweichenden Dämpfe entzünden lassen. Dann wird die Erhitzung derart geregelt, dass der Tiegelinhalt ruhig abbrennt. Sind schliesslich nur noch kohlige Anteile vorhanden, so wird der Tiegel mit starker Flamme geglüht, bis diese verschwinden. Schwere verbrennliche Kohlerückstände lassen sich leicht veraschen, wenn sie mit saurem Wasserstoff-
superoxyd befeuchtet oder wenn man das Glühen in einer Mischung von Luft mit wenig Sauerstoff, die durch einen Rosettiegeldeckel eingeleitet werden kann, vornimmt. Nach dem Erkalten in Exsikkator wird die Asche gewogen.

3-304

Bestimmung des Aschengehaltes in Teer.

(Lieferung an I.G. bzw. an Scholven.)

Ausführung: Zur Bestimmung des Aschengehaltes werden 50 - 100 g Teer in einem 150 cm fassenden Porzellantiegel zunächst vorsichtig abgeschwelt und dann verascht.

3-3A

Bestimmung der Verkokungsrückstände in Pech.

Zur Durchführung wird die Pechprobe fein gepulvert und dann damit nach Vorschrift 1 - 05 (Kohle) verfahren.
DIN DVM 3725 -Vorschr. V.P.T. 11²³.

- 4 - 01 Bestimmung der Phenole in Ammoniak und Abwässern nach dem Tribromphenolverfahren.
- 4 - 02 Bestimmung der Phenole in Ammoniakwässern
- 4 - 03 Bestimmung des Phenolgehaltes im Benzol
- 4 - 04
- 4 - 05
- 4 - 06
- 4 - 07
- 4 - 08
- 4 - 09
- 4 - 10 Bestimmung des NaOH- u. Karbonatgehaltes in der Natronlauge
- 4 - 11a Bestimmung des Gesamtalkali in der Phenolatlange
- 4 - 11b Bestimmung des Alkaligehaltes in der Entschwefelauge
- 4 - 12 Bestimmung des Phenolgehaltes in der Phenolatlange
- 4 - 13 Bestimmung der Anreicherung des Alkali mit Phenolen
- 4 - 14 Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Phenolatlange
- 4 - 15 Bestimmung des Benzols im antphenolten Wasser
- 4 - 16
- 4 - 17
- 4 - 18
- 4 - 19
- 4 - 20 Bestimmung von Phenol-Kresol u. Xylenol in Phenol-Natronlauge

5-01

Entphenolung.

Bestimmung der Phenole in Ammoniak- und Abwässern nach dem
Tribromphenolverfahren.

Erforderliches Gerät: 250 cm³ Destillierkolben, Kühler n. Vorstoss,
250 cm³ Messkolben, 250 cm³ Erlenmeyer mit
eingeschliffenem Stopfen, Druckflasche mit
CO₂, Scheidetrichter 500 cm³.

Erforderliche Lösungen:

n/10 Kaliumbromid-bromat-Lösung (zur Herstellung werden genau 16,702 g reines, über Schwefelsäure scharf getrocknetes Kaliumbromat und 10 g Kaliumbromid zu einem Liter aufgelöst oder Pixanalampulle angewendet).

n/10 Natriumthiosulfat-Lösung 24,82 g Na₂S₂O₃ in 1000 cm³ oder Pixanalampulle.

Schwefelsäure 15 % ig. Kaliumjodid - Lösung 10% ig

Stärke-Lösung. Natronlauge 40 % ig

Ammoniakalische Kupfersulfatlösung (zur Herstellung wird eine halbesättigte wässrige Kupfersulfatlösung so lange mit konzentriertem Ammoniak versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag wieder gelöst hat.)

Aether.

Grundsätzliches:

Die Bestimmung der Phenole erfolgt nach dem Tribromphenolverfahren von Koppeschar durch Bromierung der Phenole mit Bromid-Bromatlösung und Rückfiltration des durch das nicht verbrauchte Brom aus Jodkalium freigemachten Jods.

Die Abtrennung der Verunreinigungen des Gaswassers von den Phenolen erfolgt nach der Schnellmethode von Münz. Zu dem Gaswasser gibt man zuerst Ammoniakalische Kupfersulfatlösung zur Fällung des Schwefelwasserstoffes. Danach werden durch einen Zusatz von starker Natronlauge und anschließendes Kochen die vorhandenen Ammoniakverbindungen gesätzt und alles Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben. Um den vorhandenen Laugeüberschuss, der u.a. auch die verbleibenden Phenole bindet, zu beseitigen, werden unter Kochen im CO₂-Strom die Phenole überdestilliert. Im Destillat liegen dann die Phenole in wassergelöster Form vor. Durch einen Zusatz einer Lösung von Kaliumbromid-Kaliumbromat sowie Schwefelsäure wird in dieser Lösung freies Brom erzeugt nach der Umsetzungsgleichung:



Das Brom geht nun seinerseits mit den Phenolen eine Verbindung von Tribromphenol ein, nach der Umsetzungsgleichung:



Da eine mengenmäßig genau bekannte Menge von Brom zugegeben wird, kann die nicht für die Bildung von Tribromphenol verbrauchte Menge

4-01
2

Brom nach Umsetzung ~~xxx~~ mit Kaliumjodid durch Titrieren mit einer n/10 Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden.
 Bei der Zugrundeliegung des Molekulargewichtes für Phenole ist zu berücksichtigen, dass in Gewässer nicht nur Phenol der Formel C_6H_5OH enthalten ist, sondern dass verschiedene andere Substanzen von Phenol-artigem Charakter, wie Kresole und Xylenole auftreten. Bei einer Zn = Zusammensetzung der Phenole in Ammoniakwasser von 55,4% Phenol, 33,2% Kresol und 11,4% Xylenol errechnet sich ein mittleres Molekulargewicht von 161,89. Da 1 cm³ 1/10 n Bromid-Bromatlösung 0,0079916 g Brom entspricht, vermag diese Brommenge bei obigem Molekulargewicht der Phenole

$$\frac{161,89}{479,496} \times 0,0079916 \text{ g} = 0,001698 \text{ g}$$

Phenol zu binden.

Bei entphenoltem Wasser ist wegen des veränderten Anteils der Phenole 1 cm³ 1/10 n Bromid-Bromatlösung = 0,001614 g Phenol. Enthält das zu untersuchende Wasser Öle, die beim Destillieren ebenfalls übergehen, wie Anzol oder dgl., dann muss man, da diese Stoffe ebenfalls Brom verbrauchten und zu hohen Phenolgehalt vortäuschen würden, die Probe mit Natronlauge alkalisch machen und die Öle im Scheidetrichter ausäthern.

Nachdem man den restlichen Aether auf dem Wasserbade vertrieben hat wird die Probe auf das ursprüngliche Volumen gebracht und dann so weiter behandelt, wie dies oben beschrieben wurde.

Ausführung:

25 cm³ des durch ein Faltenfilter gegosenen Wassers gibt man in einen 250 cm³ Destillierkolben und fügt solange ammoniakalische Kupfersulfatlösung zu, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung blau bleicht. Dann setzt man 5 cm³ 40 %ige Natronlauge zu und kocht das Ganze über freier Flamme unter Umschwenkungen so lange, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Hierauf schliesst man den Kolben an einen mit Vorstoss versehenen Kühler an, setzt auf den Kolben ein Gasleitungsrohr auf und leitet in schnellem Strom Kohlensäure ein (etwa 2 - 3 Blasen in der Sekunde). Nach etwa 5 Minuten ist die Neutralisation vollzogen. Jetzt setzt man eine Flamme unter und destilliert das Ganze im schwachen CO₂-Strom bis zur Trockne ab. Als Vorlage dient ein 250 cm³ Meßkolben. Nach der Destillation spült man Kühler und Vorstoss gut mit destilliertem Wasser aus. Ist der Phenolgehalt in Rohwässern zu bestimmen, so füllt man den Meßkolben mit destilliertem Wasser auf und benutzt zur Titration 50 cm³ des Destillats, bei den Abwässern oder entphenoltem Ammoniakwasser wird das gesamte Destillat verwendet.

Zur Titration gibt man die erforderliche Menge des Destillats in einem mit Schließstopfen versehenen Klemmeyerkolben, lässt aus einer Burette 25 cm³ n/10 Kaliumbromatlösung zufließen, setzt 10 cm³ 15-%ige Schwefelsäure zu und lässt 1/2 Stunde stehen. Nach Verlauf derselben fügt man 10 cm³ einer 10-%igen Kaliumjodidlösung zu und titriert das überschüssige Jod zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung mit n/10 Natriumthiosulfat-Lösung zurück.

Antwortung: vorgelegt.....cm³ n/10 Bromid-bromatlösung.....cm³
 zurück..... cm³ n/10 Thiosulfatcm³
~~verbraucht.....cm³~~
 verbraucht: cm³ n/10 Bromid-bromatlösung.....cm³

4-01

Der Phenolgehalt wird stets angegeben in g/Liter.

Wurde das Destillat auf 250 cm³ aufgefüllt und davon 50 cm³ zur Bestimmung (bei Rohwasser) verwendet, so ergibt sich der Gehalt nach:

verbrauchte cm³ x 0,001721 x 200 = g/Liter
wurde das gesäunte Destillat (bei entphenoltem Wasser) zur Titration verwendet, so ergibt sich der Gehalt nach:

verbrauchte cm³ x 0,00163 x 40 = g/Liter

4-01

Bestimmung des Phenolgehaltes im Benzol.

Erforderliche Chemikalien: n/10 Kalium-bromat-Lösung (bezüglich Herstellung siehe Vorschrift : 5-105 (Ammoniaktrieb))

n/10 Natrium-Thiosulfat-Lösung (Miranalampulle)-

Schwefelsäure 15 %ig

Kaliumjodid-Lösung 10 %ig

Natronlauge 12 %ig

StärkeLösung.

Grundsätzliches:

Die Phenole reagieren schwach sauer und werden demzufolge von Laugen gebunden. Mit Natronlauge kann man deshalb aus dem Benzol, welches in der Entphenolung die Phenole aus dem Gaswässern ausgewaschen hat, die Phenole herauslösen. Die Phenole werden dann mit Brom zur Umsetzung gebracht. (Siehe weitere Vorschrift 5-05/2)

Ausführung: Zur Bestimmung des Phenolgehaltes schüttelt man 500 cm³ des zu prüfenden Benzols mit 50 cm³ 12 %iger Natronlauge in einem Scheidetrichter gut durch. Nach dem Abhitzen werden von der Lauge 25 cm³ abgezogen und in einen Maßkolben auf 250 cm³ aufgefüllt.

Von dieser Lösung werden 50 cm³ abpipettiert und in einem mit Schliffstopfen versehenen Erlensmeyer gegeben. Aus einer Bürette läßt man 25 cm³ n/10 Kaliumbromidbromatlösung zufließen, setzt 10 cm³ einer 15 % igen Schwefelsäure zu und läßt etwa 1/2 Stunde stehen. Nach Ablauf deraelben fügt man 10 cm³ einer 10 %igen Kaliumjodidlösung zu und titriert das überschüssige Jod zuletzt unter Zusatz von StärkeLösung bis zur Entfärbung mit n/10 Natrium-Thiosulfat-Lösung zurück.

-03
2

Auswertung: vorgelegt: cm³ n/10 Bromid-bromatlösung x Faktor = cm³
zurück cm³ n/10 Thiosulfat x " " " " " " " "

danach verbraucht cm³ n/10 Bromid-bromat-Lösung = cm³

Der Phenolgehalt wird angegeben in g/Liter Benzol.

verbrauchte cm³ x 0,001567 . 20 = g Phenol/Liter Benzol.

Bestimmung des NaOH- und Karbonatgehaltes in der Natronlauge.

Erforderliche Chemikalien:

1/1 norm. Schwefelsäure.

Phenolphthalein-Lösung

Methylorange-Lösung.

Ausführung: Von der zu untersuchenden Lauge werden 50 ml in einen

500 ml Meßkolben abgemessen und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit normaler Schwefelsäure titriert, bis eben die rote Färbung verschwindet, wobei alles Hydroxyd und die Hälfte des Karbonats angezeigt wird. (Verbrauch: a ml). Dann setzt man einige Tropfen Methylorange zu und titriert weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung wobei die zweite Hälfte des Karbonats titriert wird. (Verbrauch: b ml).

Auswertung: Sind bis zum Umschlagpunkt des Phenolphthaleins a ml Säure und bis zu dem der Methylorange b ml verbraucht worden, so entspricht 2 b ml dem Carbonatgehalt.

Dieser errechnet sich dann nach:

$$2 b \times 0,053 \times 400 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3/\text{Liter Lauge.}$$

Der Gehalt an Hydroxyd entspricht $a - b$.

In einem Liter Lauge sind also $a - b \times 0,04 \times 400$ gr NaOH enthalten.

Bestimmung des Gesamtalkali in der Phenolatlauge.

Erforderliche Chemikalien:
 1/1 normale Schwefelsäure.
 1/1 normale Natronlauge
 Methylorangelösung
 90-er Benzol.

Ausführung: 10 ml der zu untersuchenden Lauge werden in 50 ml destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in einem schräggestellten Kolben mittels freier Flamme auf ungefähr die ursprüngliche Menge von 10 ml eingedampft. Hierauf wird der Inhalt des Kolbens mit 90 ml Wasser verdünnt, quantitativ in einem Scheidetrichter gespült und mit 50 ml n-Schwefelsäure zur Anfällung des ~~Schwefelsäure~~ Phenole versetzt. Die angeschiedenen Phenole werden mit 100 ml 90-er Benzol angesüttelt, wäscht diesen nochmals mit wenig Wasser nach und titriert in der gesammelten wässrigen Auszüge die überschüssige Schwefelsäure mit normaler NaOH zurück.
 Indikator Methylorange.

Antwortung:

Vorgelegt:	100 ml n/1 Schwefelsäure	x	Faktor:	_____	ml
Zurück:	ml n/1 Natronlauge	x	"	_____	ml
Verbraucht:	n/1 Schwefelsäure			_____	ml

$$\text{Verbr. ml} \times 4 = \text{gr NaOH/Liter.}$$

Bestimmung des Alkaligehaltes in der Entschweflerlauge.

Die nachstehend aufgeführte Untersuchungsvorschrift lässt sich sowohl zur Untersuchung der Entschweflerlauge als auch zur Untersuchung der Phenolnatronlauge benutzen.

Erforderliche Reagenzien:

Mischindikator: a Methylrot, wasserlöslich 6 g/l dest. Wasser
 b Methylblau 1 " dest. Wasser
 a u. b werden im Verhältnis 1:4 gemischt.

Ausführung: 10 ml der zu untersuchenden Probe werden in einen 500 er Meßkolben eingebracht und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Von dieser Probe entnimmt man 50 ml. Diese werden in einem 700 er Erlenmeyerkolben mit soviel Wasser verdünnt dass die Lösung durchsichtig wird. Hin gibt man soviel Misch-indikator hinzu, bis die Lösung deutlich grün geworden ist und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure bis dem Umschlag violett auftritt.

Auswertung: Verbrauchte ml $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure $\times 40 =$ g/l NaOH.

4-12
Bestimmung des Phenolgehaltes in der Phenolatlauge.

Erforderliche Chemikalien: Siehe Vorschrift 4 - e3.

Ausführung: 10 cm³ Lauge werden in einem 500 cm³ Meßkolben gegeben, mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit n/1 Schwefelsäure aus der Bürette neutralisiert. Danach füllt man den Kolben mit destilliertem Wasser auf und verfährt dann weiter nach Vorschrift 4 - e3, indem man 50 cm³ in einem Schiff = stopfen versehenen Erlenmeyer einmischt u.s.w.

Auswertung: Der Phenolgehalt wird angegeben in g je Liter Lauge. Ist der Verbrauch an n/10 Bromid-bromat-Lösung nach 4-e3 ermittelt, so ergibt sich der gesuchte Phenolgehalt nach:

verbr. cm³ 0,001567 = 1000 = g Phenol/Liter Lauge.

4-13
Bestimmung der Anreicherung des Alkali mit Phenolen.

Ausführung: Aus dem Gesamtalkaligehalt sowie aus dem Phenolgehalt in der Phenolatlauge lässt sich die Anreicherung mit Phenolen errechnen.

Beispiel:

Es wurden analytisch in der Phenolatlauge ermittelt:

Gesamtalkali	140 g/l
Phenole	255 g/l

Das Molekulargewicht der Phenole ist = 100

Es vermögen also 255 g Phenole 4×255 g NaOH = 1020 g NaOH zu binden.

Da jedoch 140 g NaOH insgesamt vorhanden waren, sind mithin

$102 \times 100 \% = 72,8 \%$ NaOH an Phenole gebunden

140

Die Anreicherung der Lauge mit Phenolen beträgt also 72,8%.

Entphenolung.

Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Phenolatlauge.

Erforderliche Chemikalien: Bromwasser. Bariumchlorid-Lösung 10%ig

Ausführung:

Je g der zu untersuchenden Phenolnatronlauge werden in einem 500 cm³ Erlenmeyer eingewogen, mit etwa 50 cm³ destilliertem Wasser verdünnt und danach mit soviel Bromwasser versetzt, bis die Bromfärbung bestehen bleibt. Die Lösung wird darauf eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt; sollte dabei die Bromfärbung verschwinden, so ist nochmals etwas Bromwasser zuzugeben. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das überschüssige Brom durch kurzes Aufkochen unter dem Abzug ausgetrieben. Sollten ölige Abscheidungen von bromierten Phenolen auftreten, so werden diese in Scheidetrichter abgetrennt und wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Die abgetrennte wässrige Lösung und die Waschwasser vereinigt man undengt durch Abdampfen bei etw. grossen Lösungsvolumen ein. Sollte die Lösung Niederschläge enthalten, so muss sie abfiltriert und das Filtrat mit heissem destilliertem Wasser mehrmals nachgewaschen werden. Im heissen Filtrat wird dann mit Bariumchloridlösung der Schwefel als Sulfat gefällt. Über die Fällung und Behandlung des Niederschlages siehe Vorschrift 1 - 11 a/2 (Kohle).

Auswertung:

Gefunden: g Bariumsulfat (BaSO_4)

$g \text{ BaSO}_4 \cdot 0,1374 \cdot 10 = \% \text{ S}$ in der Phenollauge,

Bestimmung des Benzols im entphenolten Wasser.

Zweck der Untersuchung ist die Erfassung gelösten oder mechanisch mitgerissenen Benzols im entphenolten Wasser, in Phenolnatronlauge, in Abwässern aus der Kanalisation u. s. w.

Prinzip der Bestimmung nach der Arbeitsweise von Roth.

Das flüchtige Lösungsmittel wird mit Hilfe eines Luftstromes, der in feiner Verteilung durch die Flüssigkeit geleitet wird, in ein mit aktiver Kohle gefülltes Adsorptionsgefäss überführt, dann in üblicher Weise durch Erwärmen und Einblasen von Wasserdampf angetrieben und nach Kondensation in einem Meßgerät aufgefangen.

Einrichtung:

Eine unten tubulierte Flüssigkeitsflasche von rd. 10 l Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den drei 8 mm weite Glasrohre führen. (s. Abb.) Die beiden äusseren Rohre a u. b reichen bis dicht unter den Stopfen. Das Rohr a ist mit einem Kugelaufsatz e zu versehen. Das mittlere Rohr c trägt an seinem unteren Ende einen porösen, bis zum Boden der Flasche reichenden Tonzylinder e und ist mit einem Glashahn versehen.

An das mit Kugelaufsatz versehene Glasrohr a wird ein Adsorptionsgefäß mit aktiver Kohle angeschlossen. Die Flasche enthält eine Eichmarke für die in Frage kommende Menge.

Ausführung der Bestimmung:

Man leitet durch die Flüssigkeit von g aus einen lebhaften Luftstrom, der von dem porösen Zylinder weitgehend verteilt wird. Dann schließt man entweder bei g die Luftleitung an oder saugt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe vom Adsorptionsgefäß aus Luft durch das Gerät. Je nach der Art des vorhandenen Lösungsmittels ist dasselbe nach 3 - 4 h in das Adsorptionsgefäß überführt und kann nun in der üblichen Weise durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf und Kondensation zur Messung gebracht werden. Der Kugelaufsatz am Rohr a verhindert, dass mechanisch mitgerissene Flüssigkeit in das Adsorptionsgefäß überführt wird. Beim Abtreiben der Adsorptionsgefäße ist in üblicher Weise der Berichtigungsfaktor zu berücksichtigen.

Schrifttum: Laboratoriumsvorschriften
des Kokereiausschusses LV 13.



Entphenolung

Bestimmung von Phenol - Kresol und Xylenol in Phenol-Natronlauge.

Erforderliche Geräte:

Reagenzglas, 16 mm lang, 25 mm Durchmesser,
Kurzhaalsrundkolben mit aufgelegtem Rand, 5 l Inhalt,
Gerätglas 20,
Wasserkühler und Dampfzange,
Scheidetrichter, 5 l Inhalt,
Metallblase mit Kolonne und Pyrringen (siehe Zeichnung FK/Z 4 - 20)
einstellbares Thermometer 40 - 250° C
- 20 - +30° 1/2° Einteilung
+ 20 - + 50°

Erforderliche Chemikalien:

Schwefelsäure 50 %ig
reine Karbolsäure
Anilin, reinst. Sp. 184,4°

Ausführung:

Zum Bestimmen der Phenole werden 2 kg einer guten Durchschnittsprobe in einem geräumigen Glaskolben abgewogen. In die Phenolnatronlauge wird unter gleichzeitiger Erhitzung des Glaskolbens solange Wasserdampf eingeleitet, bis der Inhalt des Kolbens klar löslich ist. (5 cm³ mit 50³ cm³ dest. Wasser vermischt, müssen eine vollkommen klare Lösung geben. Diese Probe muß der Phenolnatronlauge wieder zugegeben werden). Nach beendeter Wasserdampfdestillation kühlt man die Phenolnatronlauge ab, verdünnt mit destilliertem Wasser, bis eine Dichte von 1,21 erreicht ist und führt unter ständigem Rühren und Kühlen 50%ige Schwefelsäure bis zur kongesanten Reaktion hinzu.

4-20
2

Die ausgeschludenen Rohphenole werden in einem Scheidetrichter von der Sulfatlauge nach längerem Stehen getrennt und das Gewicht des Rohphenols in einer leer gewogenen Kupfer- bzw. Eisenblase festgestellt. Aus dieser Blase wird das Rohphenol mit aufgesetzter Kolonne der fraktionierten Destillation unterworfen. (Zeichnung FK/2) Die Höhe der Ringfüllung beträgt 500 mm, und zwar in der Reihenfolge von unten nach oben:

- 125 mm mit Ringen von 8 mm ϕ
- 125 mm " " " 5 mm ϕ
- 125 mm " " " 3 mm ϕ
- 125 mm " " " 2 mm ϕ

Auf der Kolonne, welche mit Asbestpapier gut isoliert sein muß, befindet sich ein Destillations - T. - Stück mit eingesetztem Thermometer. Die Kühlvorrichtung besteht aus einem Luftkühler von 800 mm Länge und 18 mm lichter Weite. Das Thermometer muß einstellbar sein.

Folgende Fraktionen werden abgenommen:

1. Vorlauf, bis das gegen Reinalkali eingestellte Thermometer 180° anzeigt.
2. Phenolfraktion bis Siedebeginn 191°. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Destillation für eine halbe Stunde unterbrochen und hierauf abermals bis 191° destilliert. Dies wird so oft wiederholt, bis die Destillation über 191° einsetzt.
3. Kresolfraktion, von 191° bis 208°.
4. Xylenol von 208° bis Zersetzungsämpfe eintreten, aber höchstens bis 220°.

Der unter 1 gewonnene Vorlauf wird in einem gewogenen Scheidetrichter aufgefangen und nach Abzug der Wassermenge rechnerisch der Phenolfraktion 2 zugezählt. Vor der Fraktion 2 wird nach sorgfältigem Entwässern der Erstarrungspunkt abgelesen und der Phenolgehalt nach Tabelle $\frac{4-20}{6}$ bestimmt. Die sich ergebende Differenz gegen 100 wird als Kresol in Rechnung gestellt und der zu wägenden Kresolfraktion zugezählt. Die nach Beendigung der Destillation in der Blase verbleibende Menge wird als Rückstand bewertet. Der Verlust ergibt sich aus der Differenz zwischen der Summe aller Fraktionen einschließlich Rückstand und der angefallenen Rohphenolmenge.

4-20

Bestimmung des Erstarrungspunktes. Das Entwässern erfolgt in einfacher Weise dadurch, daß etwa 100 cm³ zum Sieden gebracht werden, bis das Wasser durch Anskochen entfernt ist. Von dem hierbei verbleibenden Rückstand wird sodann der Erstarrungspunkt bestimmt.

Den Erstarrungspunkt stellt man in der Weise fest, daß man 50 cm³ des Phenols in einem weithalsigen Glase vorflüssigt und unter stetem Umrühren mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer in kaltem Wasser langsam abkühlt. Sobald die Ausscheidung von Kristallen beginnt, pflegt die Temperatur wieder etwas zu steigen, wird aber nach kurzer Zeit konstant und hält sich dann auf dieser Höhe längere Zeit. Die dann abgelesene Temperatur bezeichnet man als den Erstarrungspunkt des Phenols. Bei Ausführung der Untersuchung ist zu beachten, daß selbst kleine Mengen Wasser den Erstarrungspunkt sehr erheblich herabdrücken. Um daher sicher zu sein, daß jegliche Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, erhitzt man bei einer wiederholten Ermittlung des Erstarrungspunktes die Probe vorher im Reagenrohr bis fast zum Sieden. Hierbei darf sich nur eine kaum merkliche Menge Feuchtigkeit an den Glaswänden zeigen. In das Phenol die Eigenschaft besitzt, leicht zu unterkühlen, empfiehlt es sich, sobald die Temperatur dem zu erwartenden Erstarrungspunkt nahe gekommen ist, durch Einimpfen eines kleinen Phenolkristalls die Kristallbildung anzuregen.

Es empfiehlt sich, sowohl Reinphenol als auch Kresol einer Klarlöslichkeitsprüfung zu unterziehen. Diese wird wie folgt durchgeführt: In einen 200 cm³ Schüttelsylinder gibt man 10 cm³ des zu untersuchenden Reibenzols bzw. Kresols. Diese wird nach Zugabe von 50 cm³ 10%iger Natronlauge und 170 cm³ destilliertem Wasser geschüttelt und die Klarlöslichkeit beurteilt:

- klar löslich,
- fast klar löslich
- schwach trübe,
- trübe.

Auswertung: 2000 g Phenolatlauge

Gefunden: Rohphenolmenge in der Blase: 765 g

Vorlauf	1)	Wasser	56 g	
		Öl	5 g	
Phenolfraktion	2)	"	345 g	
Kresolfraktion	3)	"	280 g	
<u>Flaschenrückstand = Rückstand</u>			<u>65 g</u>	
Summe			751 g	751 g
Vorlust				<u>11 g</u>
				<u>765 g</u>

Rohphenol (5 + 345) = 350 g

Erstarrungspunkt: 24,5° = 72,8 % Reinformol

$\frac{350 \cdot 72,8}{100} = 254,5$ g Reinformol in der Laugemenge

$350 - 254,5 = 95,5$ g Reinkresol in der Phenolfraktion

280,0 g " " " Kresolfraktion

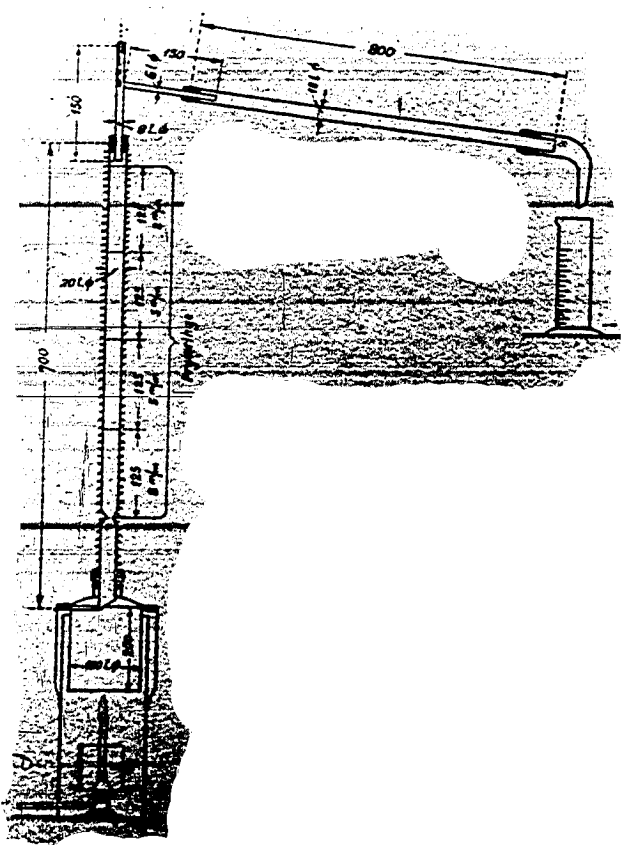
375,5 g " " " Laugemenge

bei Berücksichtigung der angegebenen Laugemengen ergaben sich die Gehalte in % wie folgt:

Reinformol: $\frac{254,5 \text{ g}}{2000} \cdot 100 = 12,72 \%$

Kresole: $\frac{375,5 \text{ g}}{2000} \cdot 100 = 18,78 \%$

Rückstands: $\frac{65}{2000} \cdot 100 = 3,25 \%$



4-210

Erstarrungspunkt von Phenol-Kresol-Gemischen.

E.P.	Gehalt an Phenol	E.P.	Gehalt an Phenol	E.P.	Gehalt an Phenol
°C	%	°C	%	°C	%
-10	14,7	5,0	39,6	20,0	65,1
		,5	40,5	,5	66,0
- 9	15,8	6,0	41,3	21,0	66,8
		,5	42,2	,5	67,7
- 8	17,5	7,0	43,0	22,0	68,5
		,5	43,9	,5	69,4
- 7	19,2	8,0	44,7	23,0	70,2
		,5	45,6	,5	71,1
- 6	20,9	9,0	46,4	24,0	71,9
		,5	47,3	,5	72,8
- 5	22,6	10,0	48,1	25,0	73,6
		,5	49,0	,5	74,5
- 4	24,3	11,0	49,8	26,0	75,3
		,5	50,7	,5	76,2
- 3	26,0	12,0	51,5	27,0	77,0
		,5	52,4	,5	77,9
- 2	27,7	13,0	53,2	28,0	78,7
		,5	54,1	,5	79,6
- 1	29,4	14,0	54,9	29,0	80,4
		,5	55,8	,5	81,3
- 0	31,1	15,0	56,6	30,0	82,1
+ 0,5	32,0	,5	57,5	,5	83,0
+ 1,0	32,8	16,0	58,3	31,0	83,8
	,5	,5	59,2	,5	84,7
	2,0	17,0	60,0	32,0	85,5
	,5	,5	60,9	,5	86,4
	3,0	18,0	61,7	33,0	87,2
	,5	,5	62,5	,5	88,1
	4,0	19,0	63,4	34,0	88,9
	,5	,5	64,3	,5	89,8

Ammoniakbetriebe

Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Ammoniakwasser (Gesamtwasser)

Erforderliches GerSt:

GerSt zur Bestimmung des N_2 -gehaltes in ammoniakhaltigen Wässern nach Vorschriften der Deutschen Ammoniak-Verkaufvereinigung (DAVV) (Lieferfirma: W. Feddeler, Essen).

Erforderliche Chemikalien:

- 1/1 normale Schwefelsäure
- 1/1 " " Natronlauge
- Methylorange
- 12%ige Natronlauge

Grundsätzliches:

Das sich bei der Verkokung der Kohle bildende Ammoniak ist größtenteils gelöst in den Wässern enthalten, die an den Vorkühlern bzw. Ammoniakwäschern ablaufen und in den Ammoniakbetrieben zur Verarbeitung gelangen. Von dem in den Wässern enthaltenen Ammoniak liegt der weitaus größte Teil in Form chemischer Verbindungen (Salzen) vor. Für die Untersuchung und Bewertung des Wassers wird nun unterschieden zwischen dem Gehalt an flüchtigem, an gebundenem, an gebundenem und Gesamtammoniak. Unter flüchtigem Ammoniak wird das freie Ammoniak und alle Ammoniakverbindungen verstanden, die sich durch Kochen zersetzen lassen (d.h.: Ammonsulfid, Ammoncyanid und Ammoncarbonate). Das gebundene Ammoniak umfassen alle die Ammoniakverbindungen aus, aus denen das Ammoniak nur durch Kochen mit L a u g e (Natronlauge) ausgetrieben werden kann (d.h. Ammoniumchlorid, -sulfat, -sulfid, -thiosulfat, -ferrocyanid und -rhodanid). Das Gesamtammoniak ist schließlich die Summe aus flüchtigem und gebundenem Ammoniak.

5-01
2

n/10 Thiosulfat (Fixanalampulle)

StärkeLösung.

Ausführung:

10 cm³ zuvor durch ein Faltenfilter filtriertes Gaswasser werden in überschüssige Zink - Kadmmacetatlösung, die auf 100 cm³ verdünnt ist, gegeben und mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Absitzen filtriert man den entstandenen Sulfidniederschlag und wäscht ihn mit ammonazetathaltigem Wasser gut aus. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem 250 cm³ Erlansmeyer mit Schliffstopfen gegeben. Dazu gibt man 25 cm³ n/10 Jodlösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Durch kräftiges Schütteln wird bewirkt, daß sich das Filter zerteilt und der darauf befindliche Niederschlag löst. Dann wird mit etwas Wasser verdünnt, StärkeLösung zugesetzt und der noch vorhande Jodüberschuß mit n/10 Natriumthiosulfat titriert.

Auswertung:

vorgelegt:	cm ³ n/10 Jodlösung	x Faktor =	cm ³
zurück:	cm ³ n/10 Thiosulfat	x " =	cm ³
	verbraucht	cm ³ n/10 Jodlösung:	
verbr.	cm ³ n/10 Jodlösung	x 0,17 =	g H ₂ S/Liter.

3. Schwefelsäure (SO₂)

Erforderliche Chemikalien:

Salzsäure, konzentriert,
BariumchloridLösung.

Ausführung:

100 - 250 cm³ Gaswasser werden auf etwa auf etwa 10 cm³ eingedampft, 2 cm³ konzentrierte Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbade, oder der Heizplatte eingedampft. Der Rückstand wird mit etwa 100 cm³ destilliertem Wasser aufgenommen, aufgekocht und filtriert. In Filtrat wird der Sulfatgehalt nach Vorschrift O- durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt.

5-0
2

Das im Destillationsgerät ausgetriebene Ammoniak wird in einer genau bemessenen Menge Schwefelsäure wieder gebunden. Durch darauffolgendes Bestimmen der nach der Destillation noch vorliegenden Menge an Säure ist Ammoniakgehalt des untersuchenden Wassers erfaßt.

1. Gesamtammoniak.

Ausführung:

50 cm³ Gaswasser werden mit 20 cm³ 12%iger Natronlauge in der Destillationsapparatur gekocht. Das entbundene Ammoniak wird in rd. 45 cm³ n H₂ SO₄ aufgefangen und mit NaOH unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Antwortung:

vorgelegt: cm³ 1/1 n H₂ SO₄ x Faktor = cm³
titriert: cm³ 1/1 n NaOH x " = cm³

verbraucht: cm³ 1/1 n H₂ SO₄

cm³ verbr. Säure x 0,017 x 20 = g NH₃/Liter

2. Flüchtiges Ammoniak.

Ausführung:

Die Destillation und Titration werden wie unter 1 ausgeführt, jedoch ohne Zusatz von Natronlauge.

Antwortung:

vorgelegt: cm³ 1/1 n H₂ SO₄ x Faktor = cm³

titriert: cm³ 1/1 n NaOH x " = cm³

verbraucht: cm³ 1/1 n H₂ SO₄

cm³ verbr. Säure x 0,017 x 20 = g NH₃/Liter

3. Gebundenes Ammoniak.

5-01
3

Ausführung:

Das gebundene Ammoniak wird aus dem Unterschied zwischen 1 und 2 errechnet:

(Gesamtammoniak - Flüchtiges Ammoniak) = gebundenes Ammoniak.

Ammoniakbetriebe

Bestimmung der Schwefelverbindungen in Ammoniakwasser.

1. Gesamt - Schwefel (S)

Erforderliche Chemikalien:

- Ferhydrol,
- Ammoniak, konzentriert,
- verd. Salzsäure,
- Bariumchloridlösung.

Ausführung:

In 20 cm³ destilliertes Wasser gibt man 5 cm³ Ferhydrol und 5 cm³ Ammoniak, läßt langsam 25 cm³ des untersuchenden Gaswassers zufließen, welches zuvor durch ein Faltenfilter zu geben ist. Dann wird 15 Minuten erhitzt, mit verd. Salzsäure angesäuert (einige Tropfen Methylorange-Lösung zugeben!) und die Schwefelsäure durch Fällung mit Barium chlorid gemäß Vorschrift o- bestimmt.

Auswertung:

$$g \text{ BaSO}_4 \times 0,1373 \times 40 = g \text{ S/Liter.}$$

2. Schwefelwasserstoff (H₂ S)

Erforderliche Chemikalien:

- Zink-Kadmiumacetatlösung, (zur Herstellung werden 40 g Kadmiumacetat und 60 g Zinkacetat in 1000 cm³ Wasser + 10 cm³ Eisessig aufgelöst.)
- Eisigsäure, verdünnt,
- 1 / 10 Jodlösung (Fixanalampille).

5. - 0.2
2

n/10 Thio-sulfat (Fixanaplanpulle)
Stärke-lösung.

Ausführung:

10 cm³ zuvor durch ein Faltenfilter filtriertes Gaswasser werden in überschüssige Zink-Kadmiumacetatlösung, die auf 100 cm³ verdünnt ist, gegeben und mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Absitzen filtriert man den entstandenen Sulfidniederschlag und wäscht ihn mit ammoniakhaltigen Wasser gut aus. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem 250 cm³ Erlenmeyer mit Schliffstopfen gegeben. Dazu gibt man 25 cm³ n/10 Jodlösung und scharf mit verdünnter Salzsäure ab. Durch kräftiges Schütteln wird bewirkt, daß sich das Filter zerteilt und der darauf befindliche Niederschlag löst. Dann wird mit etwas Wasser verdünnt, Stärke-lösung zugesetzt und der noch vorhandene Jodüberschuß mit n/10 Natriumthio-sulfat titriert.

Auswertung:

vorgelegt: cm³ n/10 Jodlösung x Faktor = cm³
~~auslös.: cm³ n/10 Thio-sulfat = cm³~~
verbraucht cm³ n/10 Jodlösung:
verbr. cm³ n/10 Jodlösung x 0,17 = g H₂S/Liter

3. Schwefelsäure (SO₃)

Erforderliche Chemikalien:

- Salzsäure, konzentriert,
- Bariumchlorid-lösung.

Ausführung:

100 - 250 cm³ Gaswasser werden auf etwa 10 cm³ eingedampft, 2 cm³ konzentrierte Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbade oder der Heizplatte eingedampft. Der Rückstand wird mit etwa 100 cm³ destilliertem Wasser aufgenommen, aufgekocht und filtriert. In Filtrat wird der Sulfatgehalt nach Vorschrift C durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt.

5-02
- 3 -
Auswertung:

angewandt: 250 cm³ Gaswasser

gefunden: g BaSO₄

g BaSO₄ x 0,343 x 4 = g/liter.

4. Rhodanwasserstoff (CNS)

Erforderliche Chemikalien:

Eisenchloridlösung, (zur Herstellung werden 10 g Eisenchlorid in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst und tropfenweise so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der anfangs auftretende Niederschlag verschwunden ist.)

Zinnchloridlösung,

Schweflige Säure (auf festes Natriumsulfat wird in einem Erlammeyer mit Gasabgangsrohr aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure tropfen lassen.)

Ausführung:

100 cm³ filtriertes Gaswasser werden zum Vertreiben der flüchtigen Bestandteile (CO₂, H₂S ECH) ausgekocht, noch warm mit Eisenchloridlösung versetzt, nach dem Erkalten von entstandenem Berlinerblau unter dreimaligen Nachwaschen mit natriumsulfathaltigen Wasser abfiltriert. Man versetzt das Filtrat mit viel schwefliger Säure und wenig Zinnchloridlösung und läßt in verschlossenen Kolben einige Stunden stehen. Dann filtriert man den weißen Zinnchloridniederschlag ab, wäscht ihn drei - viermal mit ammoniumsulfathaltigen Wasser aus und versetzt den Niederschlag in einem Porzellantiegel. Das zurückbleibende Zinnchlorid wird gewogen.

Auswertung:

g ZnO bef. x 0,7293 x 10 = g CNS/liter.

Schrifttum:

Laboratoriumsvorschriften des Kokorsianschmases, IV 8. (28.10.39)

5-03

Ammoniakbetriebe

Bestimmung des Cyangehaltes im Ammoniakwasser.

Erforderliche Chemikalien:

Bleinitratlösung (20. %tig)

1/1 normale Natronlauge

Bleikarbonat (PbCO₂)

1/10 normale Silbernitratlösung.

Kaliumjodidlösung (etwa 1/1 normal)

Ausführung:

250 cm³ filtriertes Gasswasser werden mit einer dem gefundenen H₂S-gehalt
(siehe Vorschrift: 5 - 02) entsprechenden Menge Bleinitrat
versetzt und destilliert. Nach etwa einhalbstündiger Destillation ist
der Cyanwasserstoff vollständig übergetrieben. Das Destillat wird in
rund 25 cm³ 1/1 normaler Natronlauge aufgefangen; sollte dasselbe in-
folge geringen Schwefelgehaltes trübe sein, so schüttelt man mit etwas
Bleikarbonat - Lösung und filtriert. Die Lösung wird mit n/10 Silber-
nitrat - Lösung nach Zusatz von 5 cm³ Kaliumjodidlösung titriert bis
zum Auftreten einer bleibenden gelblichen Trübung.

Auswertung:

1 cm³ 1/1 normale Silbernitrat - Lösung entspricht 0,0052 g CN
verb. cm³ 1/1-n Silbernitrat x 0,0052 x 4 = g CN/Liter.

5-204

Ammoniakbetriebe

Bestimmung der Teerbasen in ammoniakhaltigen Wassern.

Erforderliches Gerät:

1000 cm³ Rundkolben, 2 x 300 cm³ Rundkolben, Liebigkühler, 200 cm³ Kriehmayor zu nachstehender Versuchsordnung zusammengestellt.

Erforderliche Chemikalien:

Schwefelsäure, verd. 1:3

Natronlauge, 1/2 34 cm

1/1 normale Natronlauge

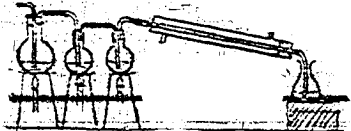
1/1 normale Schwefelsäure

Methylorange - Lösung

Phenolphthalein - Lösung

Natriumhypobromit-Lösung (zur Herstellung werden 100 g NaOH in 1 l Wasser gelöst, und mit 25 cm³ Brom (absolut!) durchgeschüttelt.)

Druckluft



Ausführung:

500 cm³ Gewässer werden langsam in überschüssige Schwefelsäure (1:3) gegossen, die sich in einem 1000 cm³ Rundkolben befindet. Der Kolben muß mit Wasser bzw. Eis gekühlt werden, um Verluste von Pyridinbasen zu vermeiden, da sich die Lösungen beim Zusammenfüßen erwärmen.

Nach erfolgter Mischung, wobei mit Lackmuspapier zu prüfen ist, ob die Lösung sauer reagiert, wird 10 Minuten unter dem Abzug lang gekocht, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu entfernen. Nach dem Erkalten gibt man 12 %ige Natronlauge zu bis fast zur neutralen Reaktion, neutralisiert dann genau mit n/1 Natronlauge und Methylorange als Indikator und setzt schließlich darüber hinaus einen Überschuß von 7 cm³ n/1 Lauge zu. Danach setzt man oben dargestellte Versuchsanordnung zusammen. Der Rundkolben wird mit den hinter einander geschalteten kleineren Kolben verbunden, die je 100 cm³ der Natrium-hypobromitlösung enthalten. Es folgt danach der Kühler und ein 100 cm³ Erlenmeyer als Vorlage, der mit 25 cm³ 1/1 normaler Schwefelsäure und 50 cm³ destilliertem Wasser beschickt ist. Die Vorlage in ein größeres Becherglas mit kaltem Wasser gestellt. Hierauf erhitzt man unter Durchleiten eines mäßigen Stromes Druckluft die drei Kolben zum Sieden und hält 20 Minuten am Kochen. Dann wird der Inhalt der Vorlage mit n/1 Natronlauge nach Zusatz von 6 Tropfen Phenolphthalein und genau 2 Tropfen Methylorange zunächst bis zum Umschlag der Rotfärbung des Methylorange in Gelb titriert. Der Stand in der Leugenburette wird notiert; dann titriert man weiter, bis sich die Lösung schwach, aber bleibend rosa färbt. Der sich ergebende Laugezustand wird ebenfalls notiert.

Auswertung:

Die verbrauchten cm³ Natronlauge bei der Titration von Methylorange-
endpunkt bis zum Phenolphthaleinendpunkt ergeben die vorliegende Menge
von Teerbasen

verbrauchte 1/1 NaOH (Rosafärbung) : _____ cm³

" " 1/1 NaOH (Rot - Gelb) : _____ cm³

Verbrauch f. Teerbasen: _____ cm³ x Faktor _____

verbr. cm³ x 0,008 x 2 = _____ gr. Teerbasen in Liter Wasser.

Schrifttum:

CFV, 55 (1912) S. 905 (Ersäbler)

F. Schuster, Laboratoriumsbuch f. Gaswerke u. Gasbetriebe,

(F. Knapp/Halle) 1937 S 151

5-05

Ammoniakbetriebe

Bestimmung der Phenole in Ammoniak- und Abwässern nach dem Tribromphenolverfahren.

Erforderliches Gerüst:

~~250 cm³ Destillierkolben, Kühler m. Vorstopf, 250 cm³ Reagenkolben, 250 cm³ Erlammeyer mit eingeschliflenen Stopfen, Druckflasche mit CO₂, Scheidetrichter 500 cm³.~~

Erforderliche Lösungen:

n/10 Kaliumbromid-bromat-Lösung (zur Herstellung werden genau 16,702 g reines, über Schwefelsäure scharf getrocknetes Kalium - Bromat und 10 g Kalium - Bromid zu einem Liter aufgelöst oder Finnalympulle angewendet.

n/10 Natrium-Thiosulfat-Lösung 24,82 g Na₂S₂O₃ in 1000 cm³ Finnalympulle.

Schwefelsäure 15 %ig

Kaliumjodid-Lösung 10 %ig

StärkeLösung

Natronlauge 40 %ig

Ammoniakalische Kupfersulfatlösung (zur Herstellung wird eine halbgesättigte wässrige Kupfersulfatlösung so lange mit konzentrierten Ammoniak versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag wieder gelöst hat).

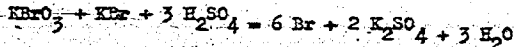
Aether

Grundsätzliches:

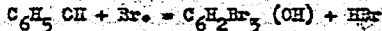
Die Bestimmung der Phenole erfolgt nach dem Tribromphenolverfahren von Koppechar durch Bromierung der Phenole mit Bromid-Bromatlösung und Reifikation des nicht verbrauchte Brom aus Jodkalium freigesetzten Jods.

Die Abtrennung der Verunreinigungen des Gaswassers von den Phenolen erfolgt nach der Schnellmethode von Müns. Zu dem Gaswasser gibt man zuerst ammoniakalische Kupfersulfatlösung zur Fällung des Schwefelwasserstoffs. Danach werden durch einen Zusatz von starker Natronlauge und anschließendes Kochen die vorhandenen Ammoniakverbindungen zersetzt und alles Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben.

Um den vorhandenen Laugenüberschuß, der u.a. auch die vorliegenden Phenole bindet, zu beseitigen, werden unter Kochen in CO_2 -Strom die Phenole überdestilliert. Im Destillat liegen dann die Phenole in wasserlöslicher Form vor. Durch einen Zusatz einer Lösung von Kaliumbromid-Kaliumbromat sowie Schwefelsäure, wird in dieser Lösung freies Brom erzeugt nach der Umsetzungsgleichung:



Das Brom geht nun seinerseits mit den Phenolen eine Verbindung von Tribromphenol ein nach der Umsetzungsgleichung:



Da eine mangelmäßig genau bekannte Menge von Brom zugegeben wird, kann die nicht für die Bildung von Tribromphenol verbrauchte Menge Brom nach Umsetzung mit Kaliumjodid durch Titrieren mit einer $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden.

Bei der Zugrundelegung des Molekulargewichts für Phenole ist zu berücksichtigen, daß in dem Gaswasser nicht nur Phenol der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ enthalten ist, sondern daß verschiedene andere Substanzen von phenolartigem Charakter wie Kresole und Xylenole auftreten. Bei einer Zusammensetzung der Phenole im Ammoniakwasser von 55,4 % Phenol, 33,2 % Kresol und 11,4 % Xylenol errechnet sich ein mittleres Molekulargewicht von 101,89. Da 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ n Bromid-Bromatlösung 0,0079916 g Brom entspricht, vermag diese Brommenge bei obigem Molekulargewicht der Phenole

$$\frac{101,89}{479,496} \cdot 0,0079916 = 0,001698\text{ g}$$

Phenole zu binden.

Bei entphenoltem Wasser ist wegen des veränderten Anteils der Phenole 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ n Bromid-Bromatlösung = 0,001614 g Phenol.

Enthält das zu untersuchende Wasser Oele, die beim Destillieren ebenfalls übergehen, wie Benzol oder dergl., kann man nur, da dieser Stoff ebenfalls Brom verbraucht und zu hohem Phenolgehalt vortäuschen würde, die Probe mit Natronlauge alkalisch machen und die Oele in Scheidetrichter ausäthern.

Nachdem man restlichen Aether auf dem Wasserbade vertrieben hat, wird die Probe auf das ursprüngliche Volumen gebracht und dann so weiter behandelt, wie dies oben beschrieben wurde,

Ausführung:

25 cm³ des durch ein Faltenfilter gegossenen Wassers gibt man in einen 250 cm³ Destillierkolben und fügt solange ammoniakalische Kupfersulfatlösung zu, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung blau bleibt. Dann setzt man 5 cm³ 40%ige Natronlauge zu und kocht das Ganze über freier Flamme unter Umschwenkungen, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Hierauf schließt man den Kolben an einen mit Vorstoß versehenen Kühler an, setzt auf den Kolben ein Gasleitungsrohr auf und leitet in schneller Strömung Kohlensäure ein (etwa 2 - 3 Blasen in der Sekunde). Nach etwa 5 Minuten ist die Neutralisation vollzogen.

Jetzt setzt man eine Flamme unter und destilliert das Ganze im schwachen CO₂ - Strom bis zur Trockne ab.

Als Vorlage dient ein 250 cm³ Maßkolben. Nach der Destillation spült man Kühler und Vorstoß gut mit destilliertem Wasser ab. Ist der Phenolgehalt in Rohwässern zu bestimmen, so füllt man den Maßkolben mit destilliertem Wasser auf und benützt zur Titration 50 cm³ des Destillats; bei den Abwässern oder entphenoltem Ammoniakwasser wird das gesamte Destillat verwendet.

Zur Titration gibt man die erforderliche Menge des Destillats in einen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben, läßt aus einer Bürette 25 cm³ n/10 Kaliumbromidbromatlösung zufließen, setzt 10 cm³ 15%ige Schwefelsäure zu und läßt 1/2 Stunde stehen. Nach Verlauf derselben fügt man 10 cm³ einer 10%igen Kaliumjodidlösung zu und titriert das überschüssige Jod zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung mit n/10 Natriumthiosulfat-Lösung zurück.

Auswertung:

vorgelegt: _____ cm³ n/10 Bromid-bromatlösung = _____ cm³

zurück: _____ cm³ n/10 Thiosulfat " = _____ cm³

verbraucht: cm³ n/10 Bromid-bromat-
lösung: _____ cm³

Der Phenolgehalt wird stets angegeben in g/Liter.

Wurde das Destillat auf 250 cm³ aufgefüllt und davon 50 cm³ zur Bestimmung (bei Rohwasser) verwendet, so ergibt sich der Gehalt nach verbrauchte cm³ $\times 0,001721 \times 200 =$ g/Liter;

wurde das gesamte Destillat (bei entphenoltem Wasser) zur Titration verwendet, so ergibt sich der Gehalt nach

verbrauchte cm³ $\times 0,00165 \times 40 =$ g/Liter;

Schrifttum:

Bach u. Uthe, Brennstoffchemie 8 (1927), 120

Kras, " " 11 (1920), 369

Münz, " " 12 (1931), 3

F. Schuster, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe
1. Teil; W. Knapp 1937; S. 155 ff.

Ber. d. Ges. für Kohlentechnik Bd. 3 S. 202.

Ammoniakbetriebe

Bestimmung der Kohlensäure (CO₂) in Ammoniakwasser

Erforderliche Chemikalien:

1/1 normale Salzsäure

~~4/4 normale Natronlauge~~

Methylorangelösung

Ammoniakalische Kaliumchloridlösung (zur Herstellung werden 28 g reines Kaliumchlorid (KCl) in 475 cm³ Wasser gelöst und 25 cm³ konzentriertes Ammoniak zugegeben).

Ausführung:

50 cm³ Gaswasser werden in überschüssiger, klare ammoniakalische Chloralkalialösung eingetragen, die sich in einem Selmenyer befindet. Die Lösung wird auf 200 cm³ mit Wasser verdünnt. Bei aufgesetztem Dunsenventil erhitzt man den Selmenyer mit Inhalt 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbade. Nach dem Bräuteln wird der Kaliumcarbonatniederschlag rasch abfiltriert und der Kolben samt Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag gibt man in den Kolben zurück, setzt etwas Wasser und überschüssige nHCl hinzu und filtriert unter Anwendung von Methylorange mit nNaOH.

auswertung:

$$\begin{aligned}
 \text{vorgelegt:} & \quad \text{cm}^3 \quad 1/1 \text{ norm. Salzsäure} \times \text{Faktor} = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \\
 \text{zurück:} & \quad \text{cm}^3 \quad 1/1 \text{ " Natronlauge} \times \text{"} = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \\
 & \quad \text{verbraucht } 1/1 \text{ norm. Salzsäure:} \quad \text{cm}^3 \\
 & \quad \text{verbr. cm}^3 \quad 1/1 \text{ n HCl} = 0,022 \times 20 = \quad \text{g SO}_2/\text{Liter.}
 \end{aligned}$$

Schrifttum:

Laboratoriumsverchriften des Kokereiauslasses LV.8

Ammoniakbetriebe

Bestimmung des Ammoniakgehaltes in verdichtetem Ammoniakwasser (Vorsand - Untersuchung)

Erforderliches Gerät:

Destillationsapparat zur Ammoniakbestimmung nach Vorschriften der DAVV.

Lieferfirma: W. Feddeler, Essen.

Essigsäure, 100 ccm Inhalt, mit eingeschlifrenem Stopfen,
Büretten und Pipetten geeicht.

Erforderliche Chemikalien:

1/1 normale Natronlauge

1/1 normale Schwefelsäure

Natronlauge 12%ig

~~Natronlauge mit Indikator~~

Ausführung:

Das Meßkölbchen wird zu etwa $\frac{2}{3}$ mit dest. Wasser gefüllt und genau gewogen. Danach wird es mit dem zu untersuchenden verdichteten Ammoniakwasser, welches vorher gut durchgeschüttelt ist, aufgefüllt, mit dem Glasstopfen verschlossen und wieder gewogen. Sein Inhalt wird sodann in einen Liter-Meßkolben gespült, der ungefähr zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt ist, der Kolben sorgfältig ausgespült und der Literkolben bis zur Marke mit dest. Wasser gefüllt. 50 ccm der durch Schütteln gut gemischten Flüssigkeit werden in einen 750 ccm fassenden Erlensmeyer - Kolben pipetiert, mit etwa 100 ccm dest. Wasser verdünnt und mit 100 ccm kalter, ausgekochter 12%iger Natronlauge versetzt.

Man setzt rasch den Destillationsaufsatz auf und destilliert in einen 500 ccm fassenden Erlemeyerkolben, der mit 50 ccm normaler Schwefelsäure beschiekt ist und der noch ca. 50 ccm dest. Wasser zugesetzt sind. Die Destillation wird fortgesetzt bis etwa $\frac{3}{4}$ Flüssigkeit überdestilliert sind. Die überschüssige Säure wird mit normaler Natronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator zurücktitriert. Der Prozentgehalt des Ammoniakwassers wird berechnet nach der Formel

$$X = N \cdot 0,017032 \cdot 20 \cdot 100 \text{ oder abgekürzt } = N \cdot 34,064$$

wobei X den Prozentgehalt des Wassers an Ammoniak, N die Zahl der verbrauchten ccm normale Schwefelsäure und g das Gewicht der eingewogenen Menge Ammoniakwasser bedeuten.

Schrifttum:

Deutsche Ammoniakverkaufsvereinigung,
Vorschriften und Bedingungen für die Beschaffenheit,
Probenahme, Gehaltsbestimmung.

41
Ammoniakbetriebe

Bestimmung des wirksamen Kalkes (Kalküberschuß) im Abwasser.

Erforderliches Gerät:

Gerät zur Bestimmung des N_2 -gehaltes in ammoniakhaltigen Wässern
nach Vorschriften der Deutschen Ammoniakverkaufsvereinigung.

(Lieferfirma: W. Feddeler, Essen).

Erforderliche Chemikalien:

1/1 n Schwefelsäure

1/1 n Natronlauge

20%ige Ammonchloridlösung

Grundsätzliches:

Da im Ammoniakbetrieb die fixen Ammoniumsalze mittels Kalk
aus den Wässern ausgetrieben werden, können in ammoniakreicher Abwasser
dieser Anlage wechselnde Mengen an noch wirksamen Kalk auferten.
Um diesen zu bestimmen, wird das Abwasser mit einem Ammoniakalk
versetzt und destilliert. Der noch vorhandene wirksame Kalk
macht dann entsprechende Mengen an Ammoniak frei, welches in einer
vorgelagten, genau abgemessenen Menge Schwefelsäure gebunden wird.

Ausführung:

200 cm³ Abwasser werden in den Destillationskolben gefüllt,
aufgekocht, um die fixen Ammoniumsalze auszutreiben und wieder
abgekühlt. Dann setzt man 50 cm³ einer 20%igen Ammonchlorid-
lösung und etwa 200 cm³ destilliertes Wasser zu. Hierauf
destilliert man etwa 200 cm³ in die Vorlage, welche 20 cm³
1/1 normale Schwefelsäure enthält. Nach beendeter Destillation
wird die verbrauchte Säure mit 1/1 normaler Natronlauge zurück-
titriert.

Antwortung vorgelegt: _____ cm³ 1/1 n H_2SO_4 x Faktor = _____ cm³
zurück: _____ cm³ 1/1 n NaOH x _____ = _____ cm³

verbraucht cm³ 1/1 n H_2SO_4

Verbr. cm³ 1/1 n H_2SO_4 x 0,14 =

g CaO/liter.

Ammoniakbetriebe

Bestimmung des Ammoniaks im Abwasser.

Erforderliches Gerät: siehe Vorschrift 1.

Erforderliche Chemikalien:

1/10 n Schwefelsäure

1/10 n Natronlauge

12%ige Natronlauge

Grundsätzliches:

Das gebundene Ammoniak des Ammoniakwassers wird im Abtreiber bei Gegenwart von Kalkmilch unter Dampfzugabe ausgetrieben. Dabei verbleibt stets ein geringer Restgehalt an Ammoniak im abfließenden Abwasser zurück. Die Größe dieses Wertes ist maßgebend für die Beurteilung, ob der Abtreiber einwandfrei arbeitet - Bei der Probenahme ist zu beachten, daß dieselbe möglichst unmittelbar hinter dem Abtreiber aus der Abwasserleitung erfolgen muß, ferner, daß das Probegefäß nach der Probenahme sofort zu verschicken ist, um anderntfalls Ammoniakverlust auftreten können. Aus diesem Grunde soll auch die Probenahme des Abwassers stets durch das Laboratorium selbst erfolgen.

Ausführung:

100 cm³ Abwasser werden mit 20 cm³ 12%iger Natronlauge in der Destillationsapparatur geocht. Das entbundene Ammoniak wird in einer Vorlage von 20 cm³ 1/10 n Schwefelsäure und einigen Tropfen Methylorange wieder gebunden. Der danach vorhandene Sureberschu wird mit 1/10 n Natronlauge zurckfiltriert. Sollte während des Ubertreibens die Rotfärbung des Methyloranges nach gelb umschlagen, so war die vorgelegte Säuremenge mit 20 cm³ zu niedrig bemessen. Die Bestimmung ist zu wiederholen mit einer größeren Säuremenge als Vorlage.

Eine weitere Probe von 100 cm³ Abwasser wird in gleicher Weise jedoch ohne Zusatz von Lauge untersucht.

Auswertung:

vorgelegt:	cm ³ 1/10 n H ₂ SO ₄	x Faktor =	cm ³
titriert:	cm ³ 1/10 n NaOH	x " =	cm ³
	<u>verbr. cm³ 1/10 n H₂SO₄</u>		
	<u>cm³ verbr. Säure x 0,01</u>		<u>g NH₃/Liter.</u>

Ammoniakbetriebe

Bestimmung des wirksamen Kalkes im Rohkalk.

Erforderliches Gerät:

Gerät zur Bestimmung des N_2 -Gehaltes in ammoniakhaltigen Wässern nach Vorschriften der Deutschen Ammoniak - Verkaufsvereinigungen (Lieferfirma: W. Feddeler, Essen).

Erforderliche Chemikalien:

Ammoniumchlorid, D.A.B. 6

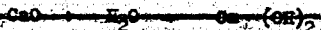
1/1 normale Schwefelsäure

1/1 " " Natronlauge

Methylorangefärbung.

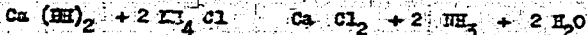
Grundsätzliches:

Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Kalkes wird mit Wasser gelöscht:



und dann mit einem Überschuß von Ammonchlorid versetzt.

Beim Erhitzen wird dann eine dem vorhandenen gelöschten Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) entsprechende Menge Ammoniak frei:



Dieses wird in einer bekannten Menge Schwefelsäure aufgefangen und gebunden.

Ausführung:

Für die Aufbereitung der Probe ist zu beachten:

Eine größere Probe, die dem Durchschnitt des angelieferten Kalkes entspricht, wird in einem trockenen Raum in maßgroße Stücke zer schlagen und auf 1 kg heruntergeviertelt.

Das so gewonnene Probegut wird im Laboratorium auf Kohlenstoffgehalt weiter zerleibert und eine Durchschnittsprobe von etwa 200 - 300 g gezogen, die man weiterhin derart aufbereitet, daß auf dem 1 mg Mässhensstoff keine Rückstände mehr verbleiben.

Aus der so vorbehandelten Probe wird ein Durchschnittsmuster von 20 - 30 g gezogen, möglichst schnell in Lehtmörser auf Mehlfeinheit zerrieben und gut verschlossen.

1 g diese feinstzerriebenen Kalkes wird mit 5 g Ammonchlorid und etwa 200 cm³ Wasser in einem 500 - 750 cm³ fassenden Destillationskolben gegeben und unter langsamem Sieden destilliert. Als Vorlage dienen 40 - 50 cm³ n/1

Schwefelsäure. Nach der Überdestillation von etwa 150 cm³ wird die unverbrauchte Schwefelsäure mit n/1 Natronlauge zurückgenommen. Als Indikator dient Methylorange oder Methylrot. Ein Blindversuch ohne Kalkzusatz ist angebracht.

Auswertung:

vorgelegt: $cm^3 \quad 1/1 \quad n \quad H_2SO_4 \quad \times \quad \text{Faktor} = \quad cm^3$

zurück: $cm^3 \quad 1/1 \quad n \quad NaOH \quad \times \quad " = \quad cm^3$

verbraucht $cm^3 \quad 1/1 \quad n \quad H_2SO_4$

Abzug gem. Blindversuch cm^3

tatsächlicher Verbrauch

$verbr. \quad cm^3 \quad 1/1 \quad n \quad H_2SO_4 \quad \times \quad 0,02804 \quad \times \quad 100 =$

cm³
% CaO in alk.

Schrifttum:

5 - 21
Gasreinigung

Bestimmung des Wassergehaltes in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.

Erforderliches Gerät:

Abdampfschale aus Porzellan, ca. 350 cm³ Inhalt, flache Form (z. B. Heldenwenger-Abdampfschale 2, Größe-Nr. 2).

Ausführung:

Von der sorgfältig gemischten und verschlossen gehaltenen Durchschnittsprobe werden zweimal je 100 g in einer flachen Porzellan- oder Glaschale eingewogen und darin zu einer möglichst dünnen Schicht verteilt. Die beiden Proben sind mindestens 5 Stück bei 50 - 60° im Trockenschrank zu trocknen. Die angegebene Temperatur darf nicht überschritten werden, da andernfalls Gefahr der Selbstentzündung besteht. Proben leichtentzundbarer Stoffe sollen nicht gleichzeitig im Trockenschrank stehen. Nachdem annähernde Gewichtsgleichheit erreicht ist, wird das Trocknen beendet.

Antwort:

Der ermittelte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt in %.

Schrifttum:

GWF 32 (1889) S. 453, Knublauch
 Bunte-Schneider: Zum Gaskursus, R. Oldenburg, München 1929,
 S. 214.

GasreinigungBestimmung des Schwefelgehaltes in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.

(Knublauch-sche Methode)

Erforderliches Gerät:

Meßzylinder mit eingeschliffenem Stopfen, 100 cm³ Inhalt mit Marke bei 105 cm³,
 Glaskolben, Inhalt 250 cm³, mit Schliff und passendem Liebigkühler.

Erforderliche Chemikalien:

Schwefelkohlenstoff, D.A.B. 6

Ausführung:

Von der nach Durchführung der Wassergehaltsbestimmung getrocknet vorliegenden Probe wird ein Teil (ca. 50 g) auf eine Körnung unter 0,25 mm zerrieben. 10 g dieser trocknen, aufbereiteten Masse werden in den Meßzylinder gebracht und danach mit Schwefelkohlenstoff auf 105 cm³ aufgefillt. Um den Schwefel aus der Masse herauszukossen, schüttelt man wiederholt kräftig durch und läst schließlich über Nacht stehen, wobei sich die Masse völlig absetzt. Am nächsten Tage werden von der klaren Lösung 50 cm³ mit einer Pipette abgenommen (mit der Wasserstrahlluftpumpe ansaugen!) und durch ein kleines Faltenfilter in ein gewogenes Kölbchen gegeben. Danach ist das Filter mit etwa 20 cm³ Schwefelkohlenstoffe nachzuwaschen. Das Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes muß wegen der Feuergefährlichkeit mit Vorsicht (Wasserbad) geschehen. Sobald nahezu aller Schwefelkohlenstoff ausgetrieben ist, wird das Kölbchen abgenommen und der darin befindliche, zunächst noch flussige Inhalt unter Einblasen eines schwachen Luftstromes durch Drehen des Kölbchens an der Wandung verteilt. Der Inhalt erstarrt dann bald, der Geruch nach Schwefelkohlenstoff ist verschwunden. Bei 80 - 90^o wird schließlich bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auswertung:

Gewichtszunahme des Kölbchens $\times 20 = \% \text{ Schwefel in der trocknen Masse}$. Außerdem ist der Schwefelgehalt in der feuchten Masse anzugeben unter Berücksichtigung des nach 6 - 21 bestimmten Wassergehaltes:

$$\frac{\% \text{ S trocken} \times (100 - \% \text{ H}_2\text{O})}{100} = \% \text{ Schwefel in der feuchten Masse.}$$

Schrifttum: VORSchrift der Wirtschaftl. Vereinigung

6. - 05

Gasreinigung

Bestimmung des Wassergehaltes in frischer Reinigungsmasse.

Ausführung:

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 1000 g der zu prüfenden Masse in einer Porzellanschale eingewogen, in möglichst dünner Schicht darin ausgebreitet und 2 Stunden lang bei 110° getrocknet. Danach läßt man in Exsikkator erkalten und wägt.

Auswertung:

geteilt durch 10
Der ermittelte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt

Schrifttum:

GWF 76 (1933) S. 785 (siehe über weitere Arten der Wasserbestimmung).

Gasreinigung u. Schwefelgewinnung.

Probenahme und Aufbereitung ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.

Beim Beladen der Wagen mittels Transportband wird jeweils alle 2 m eine Probe vom laufenden Band genommen und zu einer Sammelprobe vereinigt. Erfolgt die Verladung durch Greifer, so ist zweckmäßigerweise die Probe nach dem Entleeren des Greifers vom Waggon zu nehmen. Die Probenahme der in der Extraktion zu verarbeitenden Masse erfolgt aus den Einsätzen. In beiden Fällen ist darauf zu achten, daß große Stücke und Abrieb im Verhältnis des Anfalls genommen werden. Die Aufbereitung der Durchschnittsprobe welche etwa 0,2 % der gesamten Verkaufsmasse bzw. zu verarbeitenden Masse betragen soll, wird wie folgt durchgeführt:

Das Durchschnittsmuster muß bis auf Walnußgröße zerkleinert und durch sorgfältiges Renden gemischt werden. Dann wird die gesamte Durchschnittsprobe zunächst durch ein Handsieb von 5 mm Maschenweite gesiebt. Das abgeseibte Korn über 5 mm wird sodann mittels eines Stampfers zerkleinert (das Zerkleinern darf nur an einem vor Regen, Sonne und Zugluft geschützten Platz vorgenommen werden) dem durchgeseibten Feintorn zugesetzt und schließlich feinsig mit diesem durchmischt. Die weitere Aufbereitung zum Analysenmuster geht in der Weise vorstatten, daß die so erhaltene Durchschnittsprobe zu einem Quadrat von 8 - 16 cm Höhe ausgebreitet und durch Ziehen von Diagonalen in 4 gleiche Dreiecke geteilt wird. Nach Vereinigung von 2 gegenüberliegenden Dreiecken zu einer Partie, sorgfältigem Durchmischen und Wiederausbreiten zu einem Quadrat wird die gleiche Unterteilung in Dreiecke vorgenommen, bis eine Probenmenge von etwa 20 kg übrig bleibt. Schließlich wird das letzte Quadrat durch Anlegen von Quer- und Längsstrichen schachbrettartig in verschiedene Einzelfelder unterteilt.

Die durch Herausnehmen von Masse aus jedem der kleinen Einzelfelder mittels eines Blechlöffels und Vereinigung in 2 weithalsige Halbliter-Glasstöpselflaschen erhält man endlich das zu untersuchende eigentliche Analysenmuster. Eine Flasche wird bei Verkaufsproben zur scheidungsuntersuchung zurückgestellt; während die andere Flasche dem Laboratorium zur Untersuchung zugestellt wird. Die Proben sind mit folgender Aufschrift zu versehen:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1.) Absender | a) aus Reiniger Nr. |
| 2.) Tag der Probenahme | b) Verladen auf Wagen Nr. |
| 3.) Kennzeichnung der Probe | c) Nettogewicht der Sendung |

Eine Verpackung der Durchschnittsproben in Pappkartons oder Blechbüchsen ist falsch, da erstere bei feuchtem Material aufweichen, während letztere erfahrungsgemäß stark rosten.

Schrifttum:

Auszug aus den Richtlinien für die Probenahme ausgebrauchter Gasreinigungsmassen. Mitgeteilt vom Gaskorrsyndikat,

80

Ausführung:

Die Bestimmung des Gesamtcyans wird wie folgt durchgeführt:
 Die zu untersuchende Masse wird durch Verreiben mit 1 cm³
 2 n Ferrosulfatlösung und 5 cm³ 8 n Natronlauge in Ferro-
 cyanatium übergeführt. Das Verreiben erfolgt in einer
 glasierten Porzellanschale mit glasiertem Platill. Dann
 vermischt man mit etwa 10 cm³ 8 n Zinnchloridlösung
 und spült mit heißem Wasser in einen 700 cm³ Rundkolben.
 Dann werden weitere 20 cm³ 8 n Magnesiumchloridlösung zu-
 gegeben und soviel Wasser, daß die Gesamtmenge schließlich
 150 - 200 cm³ beträgt. Nach 5 Min. langer Kochen werden
 100 cm³ 7/10 Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, worauf
 man noch 5 - 10 Min. kocht. Man wird der Kolben mit dem De-
 stillationsapparat verbunden, mit Tropftrichter und Tropfen-
 fänger versehen und mit der Destillation begonnen. Bei
 Beginn des Siedens werden ca. 50 cm³ 4 n Schwefelsäure
 tropfenweise zugegeben, die überdestillierende Säure
 wird in einem mit 5 cm³ 8 n Natronlauge + 20 cm³ Wasser be-
 schickte Zehnkelrohr oder Erlenmeyer aufgefangen. Zur
 Verhütung des Stoßens gibt man zweckmäßig ein Stückchen
 von porösem Ton in den Rundkolben. Die ganze Apparatur
 muß unbedingt auf Dichtigkeit geprüft werden, weil die ent-
 weichenden Ammoniakdämpfe giftig sind. Wenn das Destillat
 Schwefelwasserstoff enthält, schüttelt man vor dem Zusatz
 des Kaliumjodids mit etwas Bleicarbonat und filtriert vor
 dem Titrieren. Die Titration des gefilterten Cyanatiums
 erfolgt mit Hilfe von n/10 Silbernitratlösung unter Zusatz
 von 5 cm³ n/4 Jodkalium, bis zum Auftreten einer gelblich
 milchigen Trübung. 1 cm³ n/10 Silbernitrat entsprechen
 0,005204 g Cyan.

Soll nur das Berliner Blau bestimmt werden, so verreibt man
 2 g der Masse mit 1 cm³ 8 n Chlormagnesiumlösung und 2-3
 cm³ Wasser bis zur Entstehung eines homogenen Breies und
 dampft zwecks Verflüchtigung des nicht an Eisen gebundenen
 Cyans auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Die weitere
 Durchführung des Versuches erfolgt wie oben beschrieben.
 In diesem Falle entspricht 1 cm³ n/10 Silbernitratlösung
 0,00945 g Berliner-Blau.

Schrifttum:

Bunte, aus Gaskursus 1929, S. 217,
 Laboratorienbuch für Gaswerke u. Gasbetriebe alle Art.
 S. 107 GWF 1938, 3. 486.

Versuchsordnung von Titzeck zur Cyanbe-
stimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse.

Schwefelgewinnung

Bestimmung des Schwefelgehaltes
in ausgebrannter Gasreinigungsmasse.

Zum Extrahieren in der Wärme benutzt man die gewöhnliche Soxhlet-
Extraktions-Apparatur. 10 g der bei 60 - 70° getrockneten
Masse werden in einer Filterhülse eingebracht und mit Schwefel-
kohlenstoff auf dem Wasserbad gestillert und nach Verdrängen
der Schwefelkohlenstoffdämpfe mit Luft das Kolbchen zurückge-
wogen. Die Gewichtszunahme mit 10 multipliziert ergibt den
Rohschwefelgehalt der Masse in %.

Gasreinigung

Bestimmung der Cyanverbindungen in der Gasreinigungsmasse.
(Methode Feld)Erforderliches Gerät:

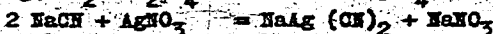
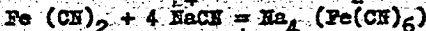
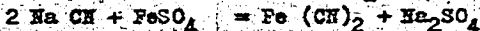
Wasserbad, Abdampfschalen, Rundkolben 700 cm³ mit Tropftrichter und Destillieraufsatz, Erlenmeyer.

Erforderliche Chemikalien:

ca. 8 n Natronlauge	= 320 g NaOH im l.
" 8 n Schwefelsäure	= 220 cm ³ konz. H ₂ SO ₄ im l.
" 8 b Chlormagnesiumlösung	= 815 g HgCl ₂ im l.
" 2 n Sublimatlösung	= 271 g HgCl ₂ + 815 g HgCl ₂ i.
" 2 n Ferrosulfatlösung	= 278 g FeSO ₄ · 7 H ₂ O im l.
n/10 Silbernitratlösung	
Jodkaliumlösung	= etwa 40 g KJ im l.

Grundsätzliches:

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß das nicht an Eisen gebundene Cyan mit Hilfe einer Suspension von Ferrohydroxyd in überschüssiger Natronlauge als Ferrocyanatium gebunden und diese Eisencyanverbindung durch lösliche Quecksilbersalze in Quecksilbercyanid überführt wird. Hieraus wird die Blausäure durch Schwefelsäure freigesetzt, abdestilliert, in Natronlauge aufgefangen und mit Silbernitratlösung und Jodkalium als Indikator titriert. Soll nur das Berliner-Blau bestimmt werden, so verreibt man zunächst diese untersuchende Masse mit Chlormagnesiumlösung und dampft zwecks Verflüchtigung des nicht an Eisen gebundenen Cyans auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne ein. Die chemischen Reaktionen verlaufen wie folgt:



7a - 1

BenzolgewinnungBestimmung des Wassergehaltes im Waschöl.Erforderliche Geräte und Lösungen:

Eisenblase, 3 l Inhalt,
 Destillierofen dazu passend,
 Destillationsaufsatz nach Kraemer-Spilker,
 Kühler, Kühlrohr 800 mm lang, 13 mm Lichter, Ø, Mantel
 500 mm lang, (nach B.V.-Vorschrift) mit Vorstoß,
 Thermometer (bis 360°),
 Scheidetrichter, 250 cm³ Inhalt, möglichst spitz (z.B. nach
 Sqibbs)
 Meßzylinder, 0,1 cm³ Teilung. (Din Denog 52)

Ausführung:

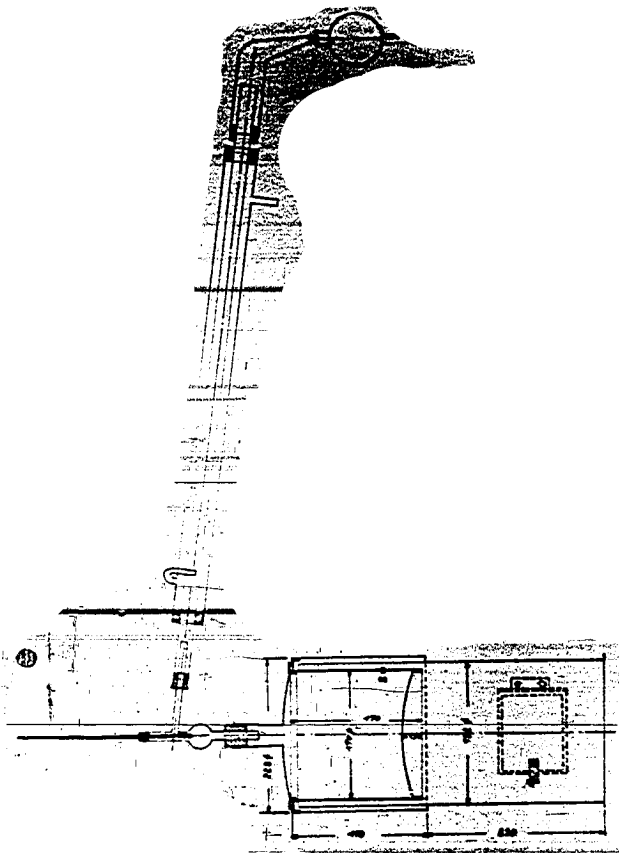
1 kg des zu untersuchenden Öles wird langsam destilliert
 (Vorsicht stoßen) bis kein Wasser mehr übergeht. Dann wird
 mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1 Tropfen/Sek. bis
 230° weiter destilliert. Das anfallende Destillat wird in
 dem Meßzylinder gemessen. (Wegen der starken Schwefelwas-
 serstoffentwicklung empfiehlt es sich, in einem Abzugs-
 schrank zu arbeiten.)

Berechnung:

$$\frac{\text{Erhaltene cm}^3 \text{ Wasser}}{10} = \% \text{ Wasser im Öl}$$

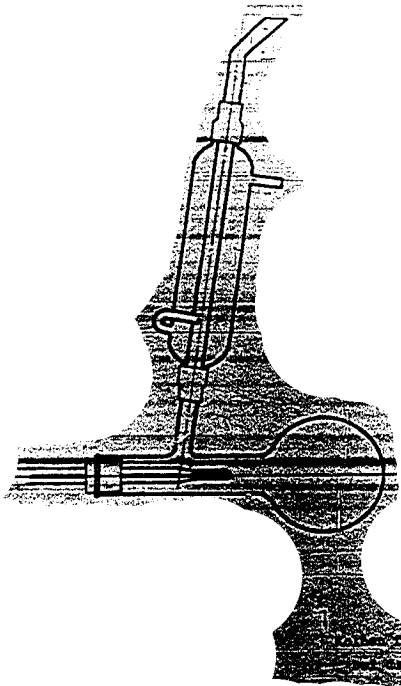
Schrifttum:

Vorschriften des Kokereiausschusses



Destillationsanordnung
für Waschlunterstand

1 : 5



Zeichnung zur Feindestilllegung
bei der Nachuntersuchung

7a - 2a

Benzolgewinnung

Bestimmung des Benzolgehaltes in Waschöl
für die laufende Betriebsüberwachung

Erforderliche Geräte:

Wie zur Vorschrift A), Ferner
Kupfer- oder Aluminiumblech 150 cm² Inhalt (nach BV-
Vorschrift)
Destillierofen dazu.

Ausführung:

Das durch Destillation von 1 kg des zu untersuchendes
Öles nach Vorschrift A) erhaltene und vom Wasser ge-
trennte Destillat wird in der 150 cm² Blase nochmals
mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1 Tropfen/Sek.
destilliert. Es wird bei 180 und 200° abgelesen.

Berechnung:

Erhaltene cm³ Benzol
10 = % Benzol bis 180 bzw. 200°
in Öl

Schrifttum:

Vorschriften des Kokereiausschusses.

7 - 2b

BenzolgewinnungBestimmung des Benzolgehaltes im Waschöl
durch Feinfraktionierung.Benötigte Geräte

- 1 Eisenblase 5 l, mit Destillierofen wie bei Vorschrift A),
- 1 Perlkolonne, Füllhöhe der Perlen 20 cm, ϕ 35 mm,
- 1 Kühler wie bei Vorschrift A),
- 1 Scheiderichter 250 cm³ Inhalt,
- 1 Feinfraktionierkolonne nach Widmer (Abb. 1) mit Destillierofen wie bei Vorschrift A), Länge der Spirale 48 - 50 cm, Durchmesser des Isoliermantels 55 mm,
- 1 Strömungsmesser.

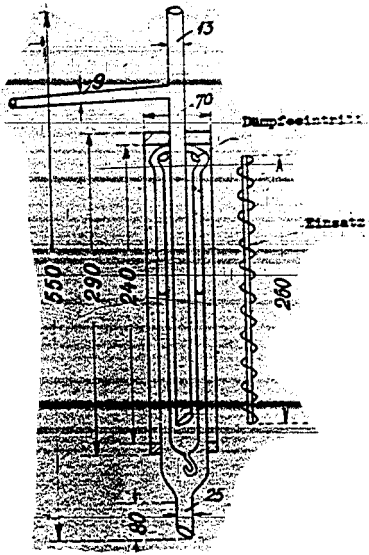
Ausführung:

Von dem zu untersuchenden Öl wird 1 kg in der Eisenblase unter Verwendung der Perlkolonne, die zur besseren Isolierung mit Asbestpapier umwickelt werden kann, entwässert. Nachdem das Wasser überdestilliert ist, wird mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/Sek. (jedoch nicht schneller) bis mindestens 250 weiter destilliert. Sollte die anfallende Ölmenge für die Ausführung der Feindestillation die mindestens 80 cm³ erfordert, zu gering sein, so destilliert man weiter bis 240. Ist auch diese Menge noch zu gering, so empfiehlt es sich, dem Destillat in Feinfraktionierkolben ein von unter 200 siedenden Bestandteilen freies hochsiedendes Öl, wie z.B. Anthracenöl oder Paraffinöl, zuzusetzen. Das Destillat wird sorgfältig im Scheiderichter vom Wasser getrennt und dann in einen passenden, mit Asbestmantel isolierten Rundkolben gefüllt, der nach Aufsetzen der Widmerkolonne auf den kleinen Destillierofen gestellt wird. Die Flammehöhe des Brenners wird durch einen Feinregulator unter Zwischenschaltung eines Strömungsmessers so eingestellt, daß eine Destillationsgeschwindigkeit von 1 Tropfen/Sek. eingehalten wird. Die abzunehmenden Fraktionen richten sich nach dem Zweck der Untersuchung. Sie werden in der Regel in den Siedegrenzen bis 100, 120, 150 und 175 abgenommen.

Berechnung:

Wie bei Vorschrift B I

Schrifttum:Vorschriften des Kokereiausschusses. 86 a



Feinfraktionier-Kolonnen
 n. Widmer

7a - 3a

BenzolgewinnungBestimmung der Viskosität von Maschöl
nach Engler.Erforderliche Geräte:

Viskosimeter nach Engler,
Messkolben mit Marken bei 100 und 200 cm³ (200 E. Demag 48),
Sicht 0,5 Din 1174.

Ausführung:

Das zu untersuchende Öl wird in das ausgerichtete Meßgerät gefüllt. Mechanische Verunreinigungen im Öl werden zuvor durch ein 0,5 mm Sieb entfernt. Durch wiederholtes Lüften des Verschlusstiftes füllt man das Ausflußröhrchen mit dem Öl und benetzt die Fläche der unteren Mündung so, daß ein Tropfen hängen bleibt. Zur Einstellung des Flüssigkeitsstandes auf die Meßspitzen saugt man den Überschuß mit einer Pipette ab. Dann setzt man den Beckel auf das Gefäß, füllt das Wasserbad und bringt es auf die Wassertemperatur von genau 20°, die am Thermometer abgelesen ist. Zum schnelleren Temperaturengleich werden Öl und Wasser hin und wieder gerührt. Stimmen beide Temperaturen überein, läßt man das Öl durch Anheben des Verschlusstiftes in den untergestellten Messkolben laufen und mißt die Ausflußzeit von 200 cm³ des Öles mit der Stoppuhr. Die während der Ausflußzeit im Wasserbad herrschende Temperatur ist maßgebend.

Eichung:

Vor Benützung eines neuen Engler-Viskosimeters und nach längerem Gebrauch, muß die Eichwert des einzelnen Gerätes die Ausflußzeit von Wasser festgestellt werden. Sie wird sonst in gleicher Weise wie die Bestimmung der Ausflußzeit für Öl durchgeführt.

Berechnung:

Die Ausflußzeit für Wasser bei 20° betrage a Sek.
" " " Öl bei 20° " " b "

Die Viskosität ist dann

$$\frac{b}{a} = \eta_{20}^{\circ} \text{ (Grad Engler)}$$

Schriften:

Vorschriften des Kokereiausschusses.

BenzolgewinnungBestimmung der Viskosität von Waschl in absoluten Maßsystem.Erforderliche Geräte:

- a) Köppler-Viskosimeter, Industriemodell oder
 b) Köppler-Viskosimeter, Präzisionsmodell mit Ultrathermostat.

Ausführung:Füllung des Gerätes.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird zur Einfüllung in das Viskosimeter zuvor durch ein Glasfilter 1 U 2 oder durch ein Sieb von 0,1 mm Maschenweite gefiltert, in keinem Falle dürfen hieran Papierfilter verwendet werden. Von dieser so behandelten Flüssigkeit werden etwa 40 cm³ zur Füllung des Viskosimeters benötigt. Vor der Füllung wird das untere Ende des Fallrohres (Abb. 2) mit dem Stopfen (8) und dem Dichtungsring (9) verschlossen und die Verschlusskapsel (10) mit leichtem Druck aufgeschraubt. Die zur Messung vorbereitete Flüssigkeit wird bis etwa 2 cm unterhalb des oberen Randes des Fallrohres eingefüllt. Alsdann wird die für den Meßbereich des Glases geeignete Kugel (Abb. 3) - bei Waschlölen kommen Kugel 2, 3 oder 4 in Frage - mit der Kugelszange - ohne mit den Fingern berührt zu werden - vorsichtig eingesetzt. In der eingesetzten Kugel sich bildende Luftbläschen sind, da sie die Messung stark beeinträchtigen können, durch vorsichtiges Anstoßen mit einem Glasstab zu entfernen. Hierauf wird der Kahlstopfen (12) mit dem Dichtungsring (13) auf das Fallrohr aufgesetzt und durch seine eigene Schwere in die richtige Stellung gleiten lassen. Bei vorschriftmäßiger Füllung des Rohres muß aus der Düse (14) etwas Flüssigkeit austreten. Bei zu starker Füllung des Fallrohres läuft die obere Kammer des Kahlstopfens voll Flüssigkeit, die dann mit einer sauberen Pipette soweit abgesaugt werden muß, daß der obere Rand der Düse (14) frei ist. Jetzt legt man die Verschlusskapsel (16) auf und das Viskosimeter ist alsdann meßbereit.

Messung:

Man bestimmt mit der Stoppuhr die Zeit, die die eingesetzte Kugel gebraucht, um die Strecke zwischen den Marken A und B zu durchlaufen. Die Sinkzeit darf 30 Sek. nicht unterschreiten, da sonst eine zu geringe Meßgenauigkeit erzielt wird, andernfalls ist die jeweils nächst größere Kugel zu verwenden.

Temperatureinstellung:

a) Beim Industriemodell ohne Ultrathermostat.
zum Durchführen des das Fallrohr umgebenden Temperaturbades dient eine pneumatische Mithorrichtung. Die Verschlussklappen (3) werden entfernt und die Schlauchmündstücke (5) aufgeschraubt die Druckseite des Gummigebläses mit dem kurzen Zuflußstutzen (1) und die Saugseite mit dem langen Ausflußstutzen (2) verbunden. Die Betätigung der Mithorrichtung darf nur bei Normalstellung des Viskosimeters (Gebläse unten) erfolgen, bei umgekehrter Stellung wird die Badflüssigkeit durch Schütten oder Drehen des Instrumentes durchgeführt. Das Viskosimeter wird durch die Zuleitungsschnur mit dem Lichtnetz verbunden und durch Einschalten des Heizkörpers das Bad auf die jeweils gewünschte Meßtemperatur gebracht, wobei die Erreichung der gewünschten Temperatur durch abwechselndes Ein- und Ausschalten der Heizung und unter zeitweiliger Betätigung des Gebläseballes genau erzielt wird. Es gelingt bei sorgfältigem Arbeiten eine Temperaturkonstanz von etwa 0,1 einzuhalten.

b) Beim Präzisionsmodell mit Ultrathermostat.
Für exakte Messungen ist die Verwendung des Ultrathermostaten zu empfehlen, wobei eine Genauigkeit der Temperatureinstellung von mindestens $\pm 0,005^\circ$ erreicht wird. Es wird auf diesen Gerät beigegebene Bedienungsanweisung verwiesen.

Reinigung:

Nach Beendigung dieses Versuches müssen Fallrohr, Kugeln, Verschlussstopfen und Dichtungsringe gründlich gereinigt und getrocknet werden. Hochviskose Flüssigkeiten wie z.B. Öle werden nach der Messung mit dem beige lieferten Reinigungs Kolben entfernt, indem man diesen langsam durch das Fallrohr schiebt. Es bleibt dann nur noch ein dünner Flüssigkeitsfilm an der Fallrohrwand zurück, der durch ein geeignetes Lösungsmittel (bei Öl z.B. durch Benzol) weggespült wird. Es wird mit Wasser nachgespült und mit getrockneter Luft trocken geblasen. Die Reinigung des Gerätes muß mit der größten Sorgfalt ausgeführt werden.

Berechnung:

$$= F (S_k - S_f) K$$

Hierin bedeuten:

	=	dynamiche Viskosität in Centipoise (cP)
F	=	Sinkzeit der Meßkugel in Sekunden
S_k	=	Spez. Gewicht der Meßkugel
S_f	=	spez. Gewicht der untersuchten Flüssigkeit bei der Testtemperatur
K	=	Kugelkonstante

Die Größen S_k und K werden für jede Kugel von der Fabrik angegeben.

Beispiel:

F	-Ermittelte Sinkzeit	=	48,99 Sek.
S_k	Spez. Gewicht der Kugel	=	2,42 "
S_f	Spez. Gewicht des Frischöles bei 20,0°	=	1,04 "
K	Kugelkonstante der Kugel	=	0,0784 "

Aus diesen Werten berechnet sich in diesem Falle die dynamische Viskosität des Frischöles zu:

$$\begin{aligned} /20^\circ &= 48,99 (2,42 - 1,04) 0,0784 \\ &= 5,36 \text{ cP} \end{aligned}$$

7a - 4

BenzolgewinnungBestimmung des Naphtalingehaltes in Waschöl.
(Methode Büchler)Erforderliche Geräte und Chemikalien:

Scheidetrichter von etwa 500 cm³ Inhalt.
Feinfraktionssäule nach Widmer laut Zeichnung 1 mit einem 500 cm fassenden Jenaer Kolben ohne Glasschliff.
Die Widmerkolonne ist zwecks Wärmeisolation in ihrer ganzen Länge mit Asbestwolle umwickelt. Hierzu ein einstellbares Thermometer mit einem Skalenbereich von 0 - 300°, einer Gesamtlänge von 400 mm und einem Durchmesser von 5 mm. Das Thermometer läuft nach unten in einen 35 mm langen, auf einen Durchmesser von 5 mm verengten Teil aus.
Shukow-Gefäß zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Ölen. Die Abmessungen sind in der beiliegenden Zeichnung 6 angegeben und sind genau einzuhalten.

Ein in 1/20° gestelltes Normalthermometer mit einem Skalenbereich von 76 bis 84° und einer Länge von 400 mm. Das Thermometer ist mit einem gut passenden Korkstopfen versehen, mit welchem es im Halse des Shukow-Gerätes in einem Abstand des unteren Endes der Quecksilberkuppe von etwa 1,5 cm vom Boden des Gefäßes, festgehalten werden kann.
Rein-Naftalin von Merck. Der mit dem angegebenen Shukow-Thermometer gemessene Erstarrungspunkt des Rein-Naftalins soll ohne Berücksichtigung einer Fadenkorrektur innerhalb der Temperaturgrenzen von 78,5° liegen.

Ausführung:

300 bis 400 g Öl werden in einen Scheidetrichter durch Ausschütteln mit Länge von spez. Gewicht 1,15 und Schwefelsäure von spez. Gew. 1,15 von sauren und basischen Bestandteilen befreit. Falls sich hierbei Naftalin anscheidet, muß auf 60 bis 70° erwärmt werden.
Das so gewonnene Neutralöl wird unter Anwendung der Widmerkolonne und des auf Rein-Naftalin (Siedepunkt = 184°) einzustellenden 300-Thermometers, mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen / Sekunde destilliert. Bei so langsame Destillation sind die bis 200° übergehenden Anteile naftalinfrei und werden nicht berücksichtigt. Die zwischen 200 und 245° siedende Naftalinfraktion wird in einer Vorlage aufgefangen und genau gewogen. 3,0000 bis 3,5000 g dieser Fraktion werden in einem Erlenneyer-Kolben von etwa 250 cm³ Inhalt eingefüllt und die genau bekannte Menge (27,0000 bis 31,5000 g) Merk'sches Rein-Naftalin zugegeben. Der Kolben wird mit einem Korkstopfen verschlossen und sein Inhalt durch Erwärmen im Trockenschrank auf 90° gelöst.
Nach gründlicher Durchmischung wird die Schmelze auf etwa 90° vorgewärmte Shukow-Gefäß bis 4 cm unter dem Halsansatz eingefüllt.

Sodann wird das ebenfalls auf 90° vorgewärmte Thermometer - wie in der Gerätebeschreibung angegeben - in die warme Öl-mischung eingesetzt. Unter Schütteln des Shinkov-Gerätes wird die Temperaturänderung am Thermometer aufmerksam beobachtet. Nach anfänglichem Abwinken steigt die Temperatur wieder an. Der hierbei erreichte Höchststand wird als Erstarrungspunkt abgelesen.

Berechnung:

Der Berechnung wird folgende, sinngemäß abgewandelte analytische Gleichung einer die Abhängigkeit des Naphthalin-erstarungspunktes vom Ölgehalt darstellenden Eichgeraden zu Grunde gelegt.

$$\% \text{ Rein-Naphthalin in der } \frac{E_n - (E_n - R \cdot 100)}{R}$$

Fraktion 200 - 245 °

Hierin bedeuten:

- E_n = Erstarrungspunkt der Reinnaphthalin-Ölfraktion-Mischung
 - E_n = Gemessener Erstarrungspunkt des Rein-Naphthalins
 - $R = 9,04674$ = Richtungskoeffizient der Eichgeraden.
- Diese Eichung gestattet, da "R" bekannt ist, und die Erstarrungspunkte des Reinnaphthalins und der Rein-Naphthalin-Ölmischungsfraction jeweils durch Messung ermittelt werden, die Bestimmung des Naphthalin-gehaltes in der Ölfraktion 200 - 245 °.

Die Berechnung des Naphthalin-gehaltes in Originalöl erfolgt sodann unter Berücksichtigung der jeweiligen Öl-in-waage "G" und der hieraus gewonnenen Menge an Neutralölfraktion "F" nach:

$$\% \text{ Rein-Naphthalin} = \% R \cdot N_o = \frac{E_n - (E_n - 4,674) \cdot F}{0,04674} \quad (I)$$

in Originalöl

Diese Berechnungsformel ist auf sämtliche Teerwaschöle, die durch Destillation an Hochtemperaturboer gewonnen werden, anwendbar.

Für Öle, die aus omaromharzhaltigen Bläskstüben gewonnen werden, sind solche, welche also in ihrem chemischen Charakter von den eigentlichen Teerölen verschieden sind, gilt entsprechend einer besonderen, von den oben bezeichneten Teerölen abweichenden Eichkurve - die folgende Berechnungsformel II in welcher der Richtungskoeffizient $R = 0,05625$ ist.

$$\% R \cdot N_o \text{ (in Originalöl)} = E_n - (E_n - 3,625) \cdot \frac{F}{0} \quad (II)$$

Berechnungsbeispiel: Unterscheidung eines Benzolwaschöles.

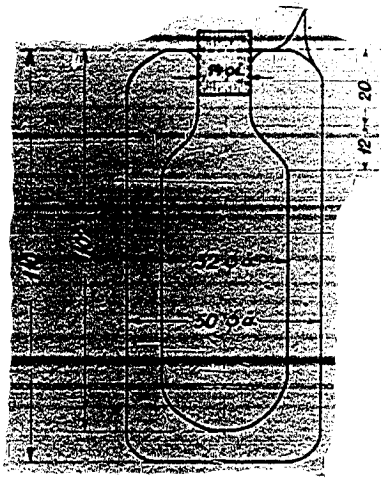
Öl-in-waage	G = 300,00 g
Naphthalinfraktion	F = 150,00 g
Erstarrungspunkt der Reinnaphthalin-Ölfraktion-Mischung	$E_n = 74,90^\circ\text{C}$
Erstarrungspunkt des Reinnaphthalins	$E_n = 78,99^\circ\text{C}$

$$\text{Rein-Naphthalin} = \% R \cdot N_o = \frac{74,90 - (78,90 - 4,674) \cdot 150}{0,04674} = 7,21 \%$$

Schrifttum:

Vorschriften des Ikarolinschmelzes.

92 (2)



Starkoff-Gefäss
zur Bestimmung des
Erstarrungspunktes
von Naphthalin.

Benzolgewinnung

Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Waschl.

Erforderliche-Geräte:

5 Spindeln im Bereich von 0,700 - 1,200 mit 1/1000 geteilter Skala, eingehauten Thermometer und höchstens 25 mm Durchmesser. Meßzylinder von 200 cm³ Inhalt und mindestens 40 mm Durchmesser DIN Dencg.

Ausführung:

Nachdem die Spindel und das Öl im Meßzylinder die Raumtemperatur angenommen haben, läßt man die Spindel in das Öl gleiten. Nach 1 - 2 Minuten bestimmt man an der Spindelskala das spezifische Gewicht und am Thermometer die Temperatur, wobei zu beachten ist, daß die Spitze der Spindel nicht am Glase haftet. Bei durchsichtigen Ölen muß das spezifische Gewicht in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels und bei undurchsichtigen Ölen am oberen Kulstrand abgelesen werden. Rissenbildung an der Oberfläche wird durch Annäherung der geöffneten Ätherflasche an die Spindel, zerstört.

Schrifttum:

Vorschriften des Kokereiausschusses

Benzolgewinnung

Bestimmung des Asphaltgehaltes in Waschöl.

Erforderliche Geräte:

Filter von Schleicher & Schüll, Weißband Nr. 589
Extraktionsgerät nach Soxhlet oder Graefe
Jenser Glasschale von 60 mm Durchmesser und etwa 45 cm³ Inhalt
(Abdampfschale Denog)

Ausführung:

4 - 5 g Öl werden in der 40 fachen Raumenge Normalbenzin Kohlbann
gelöst. Nach 12 - 20 stündigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur
wird die Flüssigkeit durch zwei übereinandergestellte Weißbandfilter
Nr. 589 gefiltert, der Niederschlag auf die Filter gespült und mit
kaltem Normalbenzin möglichst ölfrei gewaschen. Die Filter mit Nieder-
schlag werden im Extraktionsgerät 3/4 St lang mit Benzol ausgezogen.
Schließlich wird das Benzol fast bis zur Neige abdestilliert, die
restliche Menge in einer Glasschale eingeampft und der Rückstand
im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnung:

$$\text{Asphaltgehalt } \% = \frac{\text{Asphaltauwage} \cdot 100}{\text{Öleinwaage}}$$

Schrifttum:

Vorschriften des Kokereiausschusses

Benzolgewinnung

Molekulargewichtsbestimmung von Waschöl nach der Gefrierpunkts-
methode.

Erforderliche Geräte:

Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung nach Abb. 7, bestehend aus:

- Becherglas mit Metalldeckel und Metallrührer,
- 2 ineinanderpassende Reagenzgläser mit Korkstopfen
- und einem Glasrührer,
- Differenzialthermometer nach Beckmann.

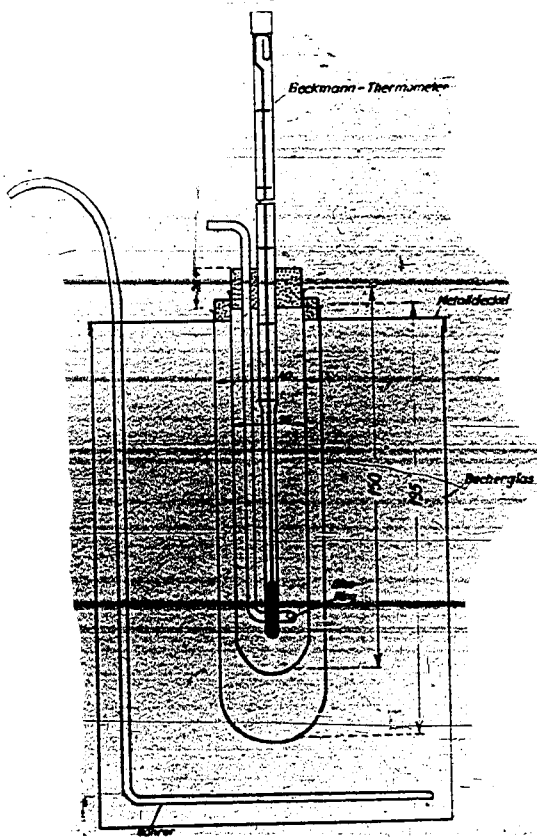
Ausführung:

Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes von reinem Benzol wird das Becherglas mit Eiswasser und das innere Reagenzglas zu etwa einem Drittel mit einer gewissen Menge analytischreinen Benzols von Kohlenstoff gefüllt. Unter gleichmäßigem Rühren mit dem Glasrührer wird die Temperatur erniedrigung beobachtet, bis durch Kristallisation ein Haltepunkt eintritt, der als Erstarrungspunkt abgelesen wird. Der Versuch wird zweimal wiederholt indem mit dem Rühren erst begonnen wird, wenn das Benzol $0,2 - 0,5^{\circ}$ unter den zuvor ermittelten Erstarrungspunkt abgekühlt ist. Das Mittel aus diesen letzten Bestimmungen wird bei der Berechnung als Erstarrungspunkt des Benzols eingesetzt. Dann wird frisches Benzol in etwa der gleichen Menge im Reagenzglas eingewogen, etwa 1 - 2 % eines über Chlorcalcium getrockneten und filtrierten Waschöles zugegeben, erneut gewogen und der Erstarrungspunkt dieser Mischung wie zuvor ermittelt:

Berechnung:

$$\text{Molekulargewicht} \quad M = K \frac{W \cdot 100}{B \cdot E}$$

- $K = 52,1$ (molekulare Depression des Benzols)
- $E =$ gefundene Gefrierpunktserniedrigung
- $W =$ Waschöleinwaage in g
- $B =$ Benzoleinwaage in g



Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktniedrigung.

8 - 29

G a s

Feuchtigkeitsbestimmung im Gas.Allgemeines:

Man unterscheidet absolute und relative Feuchtigkeit. Die absolute Feuchtigkeit des Gases bei einer bestimmten Temperatur wird angegeben in $g \cdot H_2O/m^3$ trocken. Die relative Feuchtigkeit des Gases bei einer bestimmten Temperatur ist das Verhältnis der wirklich vorhandenen zu derjenigen Dampfmenge, welche das Gas enthalten würde, wenn es gesättigt wäre.

I. Bestimmung der absoluten Feuchtigkeit.a) Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes bei bestehender voller Sättigung.

Wo die Gewissheit besteht, dass mit Sicherheit angenommen werden kann, dass ein Gas mit Wasserdampf voll gesättigt ist, kann der Feuchtigkeitsgehalt bei dem entsprechenden Meßzustand unmittelbar aus den bekannten Tabellen^{x)} oder aus dem beigelegten Kurvenblatt abgelesen werden.

x) Mitteilung der Wärmestelle Düsseldorf, Nr. 132, Winter, Taschenbuch für Gaswerke, 5. Auflage, S. 582. Koppers Handbuch, 2. Auflage, S. 87 ff.

Spitzendes Zylinders bestimmt. Die Öffnung der Düse muß so klein sein, daß die Ausströmungszeit für Luft ca 2-3 Minuten beträgt. Der Apparat wird nun gründlich mit Gas durchgespült und mit demselben gefüllt. Die Ausströmungszeit wird wie bei Luft ermittelt.

Ist z_1 die Anzahl der Sekunden für die Ausströmung der Luft, z_2 für die des Gases, so ist die Dichte des Gases

$$d_f = \frac{z_1}{z_2} \cdot d_l$$

Die Formel setzt voraus, daß Gas und Luft gleiche Temperatur und gleiche Sättigung haben. Es ist deshalb vor Beginn jeder Messung Gas bzw. Luft zum Temperaturausgleich und zur Auf sättigung eine Minute im Gefäß zu belassen. Die Temperatur des Wassers muß während des ganzen Versuchs konstant sein. Das auf diesem Wege ermittelte spec. Gewicht ist das Gewichtsverhältnis zwischen feuchtem Gas und feuchter Luft bei der Versuchstemperatur.

Das Raumbgewicht des trockenen Gases errechnet sich nach folgender Formel

$$\gamma = \frac{d \cdot (1,293 \cdot k + Gw) - Gw}{k} \text{ kg/m}^3$$

Hierin bedeutet

- γ = Raumbgewicht des Gases in kg/m^3
- d = Gasdichte im Bunsen-Schilling-Apparat ermittelt
- p_g = mittlerer überdruck i. Bunsen-Schilling-Apparat
- t = Versuchstemperatur
- t_s = Wasserdampftension b.d. Versuchstemperatur
- b = Barometerstand
- k = errechnet aus der bekannten Formel

$$k = \frac{b + p_g - t_s}{273 + t}$$

Gw = Gewicht von 1 m^3 Dampf in kg bei $t^\circ \text{ C}$

8 - 29
G 3 3

Feuchtigkeitsbestimmung im Gas.

Allgemeines:

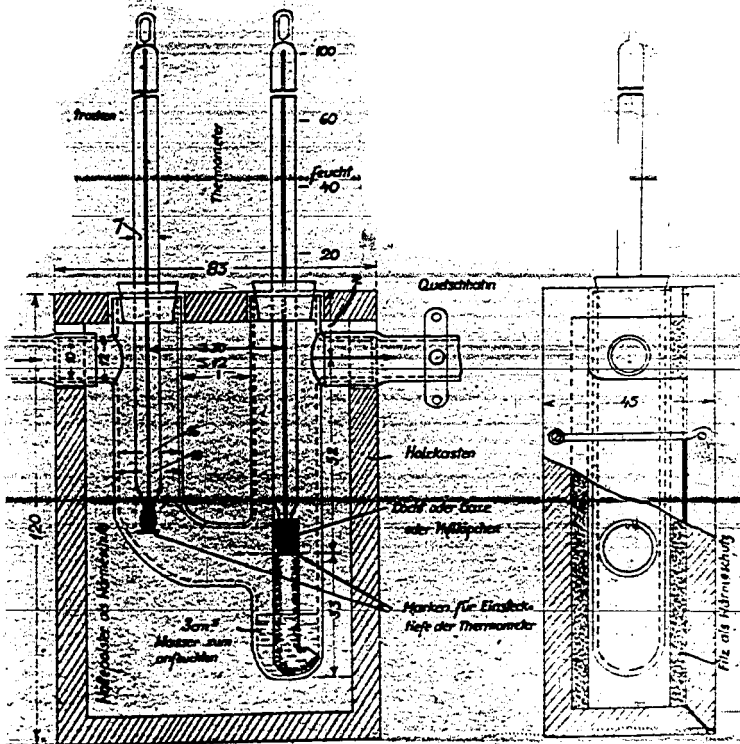
Man unterscheidet absolute und relative Feuchtigkeit.
Die absolute Feuchtigkeit des Gases bei einer bestimmten Temperatur wird angegeben in g H₂O/Nm³ trocken. Die relative Feuchtigkeit des Gases bei einer bestimmten Temperatur ist das Verhältnis der wirklich vorhandenen zu derjenigen Dampfmenge, welche das Gas enthalten würde, wenn es gesättigt wäre.

I. Bestimmung der absoluten Feuchtigkeit.

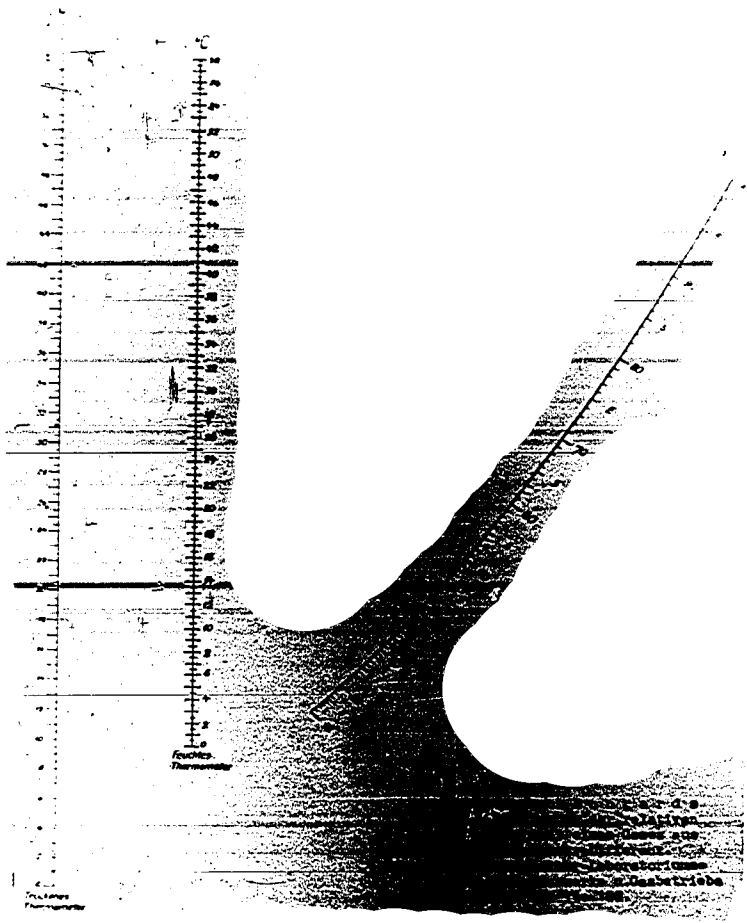
a) Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes bei bestehender voller Sättigung.

Wo die Gewissheit besteht, dass mit Sicherheit angenommen werden kann, dass ein Gas mit Wasserdampf voll gesättigt ist, kann der Feuchtigkeitsgehalt bei dem entsprechenden Leßzustand unmittelbar aus den bekannten Tabellen^{x)} oder aus dem beigefügten Kurvenblatt abgelesen werden.

x) Mitteilung der Wärmestelle Düsseldorf, Nr. 132, Winter, Taschenbuch für Gaswerke, 5. Auflage, S. 582, Koppers Handbuch, 2. Auflage, S. 87 ff.



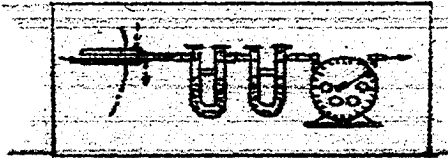
U-Rohr-Feuchtigkeitsmesser
 aus Mitteilungen der Normstele
 No 143 Seite 496



b) Messung durch unmittelbare Gewichtsbestimmung.

(Feuchtigkeitsbestimmung mit Chlorcalcium.)

Die im Laboratorium gebräuchlichste Feuchtigkeitsbestimmung ist die mit wasserfreiem Chlorcalcium. Die Feuchtigkeitsbestimmung erfolgt etwa in der in der Abbildung dargestellten Anordnung.



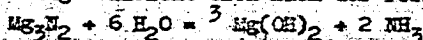
Frisches Chlorcalcium wird in 2 oder mehr U-Röhrchen gefüllt und das zu untersuchende Gas langsam durch diese hintereinander geschalteten Röhrchen geleitet. Als Maß für die Geschwindigkeit gilt etwa 10 ltr./h. Die Gasmenge wird hinter den Röhrchen mit einer Gasuhr oder durch eine genaue Gefäßmessung festgestellt. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhrchen ist gleich der dem Gas entzogenen Wasserdampfmenge. Die Angabe erfolgt in g/Nm³ Gas.

c) Feuchtigkeitsbestimmung im Gas nach Roth und Schulz.

Grundsätzliches:

Diese Methode beruht auf der Umsetzung von Magnesiumnitrid durch die Feuchtigkeit des zu untersuchenden Gases, indem das entstehende Ammoniak in einer mit eingestellter Säure gefüllten Vorlage aufgefangen und die überschüssige Säure zurücktitriert wird.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Formel:



Die Versuchsanordnung (siehe Zeichnung) ist folgende:

Zwischen dem Mg_3N_2 -Röhrchen N und der Salzsäure-Waschflasche W ist ein Dreiweghahn H eingeschaltet, der noch mit einer Kontrollflasche K in Verbindung steht. Ist das Mg_3N_2 -Röhrchen frisch gefüllt, so muss das durch Umsetzung der Luftfeuchtigkeit mit Mg_3N_2 dem Nitridpulver anhaftende NH_3 zunächst vollständig ausgetrieben sowie das Gleichgewichtsverhältnis mit dem zur Untersuchung gelangenden Gas hergestellt werden.

Zu diesem Zweck leitet man 1/2 bis 1 Stunde lang Gas durch die Kontrollflasche K, bevor man zur eigentlichen Bestimmung auf die mit 1/20-n Salzsäure besetzte Waschflasche W umschaltet. Zwischen den einzelnen Bestimmungen genügt ein Durchleiten des Gases von 10 Min., da nach jeder Bestimmung das Nitridröhrchen durch Verschluss der Absperrhähne vor Feuchtaufnahme geschützt wird. Die Messung des Gases erfolgt entweder mit einer Gasuhr oder mit einem Aspirator. Die gefundenen Wassermengen werden in g Wasserdampf/m³ trockenes Gas und in g Wasserdampf/m³ bei t° gesättigtes Gas von 760 mm qS Druck angegeben.

1 cm³ 1/20-n HCl entspricht 0,0027 g H₂O

Eine Änderung in der Versuchsanordnung ist vorzunehmen, wenn es sich darum handelt, die Feuchtigkeit in Gasen zu bestimmen, deren Temperatur verhältnismässig hoch liegt, sodass bei niedrigen Aussentemperaturen Kondensationen in den Zuteilungen zum Magnesiumnitridgefäss auftreten können. Man hilft sich in diesem Falle dadurch, dass man nachträglich einen getrockneten Gasstrom durchleitet, um das niedergeschlagene Wasser in die Magnesiumnitridschicht überzuführen, wobei man zur Aufnahme des gebildeten Ammoniaks die gleiche Vorlage, die schon vorher während des Durchleitens des zu untersuchenden Gases benutzt wurde, an das Röhrchen angeschlossen lässt.

Schrifttum:

Brennstoffchemie 1939, S. 317

Brennstoffchemie 1941, S. 77

II. Bestimmung der R e l a t i v e n Feuchtigkeit durch die Zweithermometermessung mit psychrometrischer Differenz.

Dieses Verfahren kommt als einziges zur Durchführung von Augenblicksbestimmungen in betracht, wenn auch hier nur genaueste Wertung der Geräte zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Theoretische Grundlagen der Messung.

Die Zweithermometermessung beruht darauf, dass die Verdunstungskälte, die ein ungesättigter Gasstrom beim Überleiten über eine wassergetränkte Thermometernecksilberkugel erzeugt, ein Maß für den Sättigungsgrad des strömenden Gases darstellt. Der heftigeren Verdunstung bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten wirkt die vermehrte Wärmezufuhr entgegen, sodass die Abhängigkeit der Messung von der Geschwindigkeit nur gering ist.

Diese ist bei 37/sek. am günstigsten. Das Meßgerät (siehe Abbildung) besteht im wesentlichen aus 2 Thermometern, von denen die neckkalber, Kugel des einen mit ständig feucht gehaltenen Mullläppchen umgeben ist. Das Gas strömt zuerst am trocknen, dann am feuchten Thermometer vorbei, nimmt die Verdunstungsfeuchtigkeit aus dem Lappchen auf und bewirkt so eine Verringerung der Anzeige dieses Thermometers.

Die r e l a t i v e Feuchtigkeit ergibt sich durch Ablesung aus der Tabelle nach Bongards. Die bei einer bestimmten Temperatur gefundene r e l a t i v e Feuchtigkeit multipliziert mit dem Gehalt an Wasserdampf in 1 m³ gesättigten Gases bei der Versuchstemperatur ergibt die a b s o l u t e Feuchtigkeit des Gases im Meßzustand. Die Feuchtigkeitsmessungen durch psychrometrische Differenz sind z.B. für die Betriebsüberwachung einer Gasreinigungsanlage mittels Eisenhydratmassen hinreichend genau.

8 - 31

G - a 3

Bestimmung des Ammoniaks in RohgasErforderliche Geräte :

- 1 Trockenturm mittlerer Größe mit Watte gefüllt.
- 2 Waschflaschen mit Glasfritte.
- 1 Trockenturm mittlerer Größe mit Reinigungsmasse gefüllt.
- Gasmesser.

Erforderliche Chemikalien

- 1/l normale Schwefelsäure
- 1/l normale Kalilauge
- Methylorange-Lösung.

Ausführung:

Man leitet etwa 50 Ltr. Gas durch 2 x je 25,0 cm³ n/l Schwefelsäure, die sich in den beiden Gaswaschflaschen befindet, mit einem stündlichen Durchgang von etwa 30 Ltr. bei der Untersuchung von nicht entteertem Rohgas wird vor die Gaswaschflasche ein Trockenturm mit Watte geschaltet, um das Gas zuvor von Teer zu befreien. Die Messung des Gases erfolgt durch einen hinter die Waschflasche geschalteten Trockenturm, der mit Reinigungsmasse gefüllt ist, von Schwefelwasserstoff und Cyan befreit. Verbindungen der notwendigen Apparate durch lange Gummischläuche sind dabei nach Möglichkeit zu vermeiden; es sind vielmehr Glasrohre mit kurzen Gummiverbindungen zu wählen. Nach Beendigung des Versuches wird die nicht verbrauchte Schwefelsäure in den beiden Waschflaschen mit n/l Kalilauge zurücktitriert. Ein Auszochen des gelösten Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure ist nicht nötig, da Methylorange gegen diese beiden Gasbestandteile empfindlich ist. Soll die Gasmenge auf Normalbedingungen umgerechnet werden, so ist vor dem Gasmesser ein Kanometer, bzw. Thermometer in dem Gasstrom anzuordnen.

Auswertung:

Waschflasche

Vorgelegt: 25 cm³ n/l Schwefelsäure x Faktor : cm³

Zurück: cm³ n/l Natronlauge x " : cm³

verbraucht: n/l Schwefelsäure : cm³

1 cm³ n/l Schwefelsäure entspricht : 0,01703 g NH₃

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ n/l H}_2\text{SO}_4 \cdot 17,03 \text{ g}}{\text{Gasmenge}} = \text{g/cm}^3$$

Bei Berücksichtigung der Zustandsbedingungen des Gases ist die Gasmenge zuvor in Nm³ umzurechnen. (Vorschrift 0 - 04).

8 - 32

a

G. a a

Bestimmung des Benzolgehaltes im Gas(mit aktiver Kohle.)Erforderliches Gerät:

Gerät nach Dr. Kattwinkel (W. Feddeler, Essen, Michaelstr. 24.)
" " Weindel (A. Hofer, Mühlheim-Ruhr)

Ausführung:A. Untersuchungsverfahren.

Bei der Benzolbestimmung im Kokeofengas mit Hilfe von A-Kohle wird ein Teilstrom des zu untersuchenden Gases nach vorhergehender Reinigung durch das Adsorptionsgefäß geleitet und mit einem nachgeschalteten Gasmesser gemessen. Beim Zusammenbau der Vorrichtung sind in dem Teil vor dem Adsorptionsgefäß ausschliesslich Glas-auf-Glasverbindungen oder Glas-auf-Metallverbindungen vorzusehen, weil Gummischlauch erhebliche Benzolmengen aufzunehmen vermag. Nach der Beladung des Adsorptionsgefäßes wird das Benzol durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf ausgetrieben. Die austretenden Dämpfe kondensiert man in einem Kühler und fängt das Kondensat in einer Überlaufbrette auf, in der das anfallende Benzol volumemässig bestimmt wird. Aus dem gemessenen Gasteilstrom, der anfallenden Benzolmenge und dem spezifischen Gewicht des Benzols lässt sich der Benzolgehalt des Gases in g/m^3 errechnen.

Für die Benzolbestimmung mit Hilfe von A-Kohle sind mehrere Geräte vorgeschlagen worden (z.B. von Kattwinkel, Traun-Weindel). Da sämtliche zur Verfügung stehenden A-Kohle-Sorten ein gutes Adsorptionsvermögen aufweisen, ist nicht so sehr die Verwendung eines bestimmten Gerätes als vielmehr das Arbeiten unter einheitlichen Versuchsbedingungen Voraussetzung für die Erzielung vergleichbarer Ergebnisse.

B. Arbeitsweise und Anforderung an die Geräte.

Reinigung des Gasteilstroms. Bei der Durchführung der Benzolbestimmung kommt es sehr darauf an, an welcher Stelle der zu untersuchende Gasteilstrom entnommen wird. Während die Benzolbestimmung im gereinigten Koksofengas keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, ist die genaue Feststellung des Benzolgehaltes im Rohgas erheblich schwieriger. Besondere Vorsichtsmassnahmen sind erforderlich, falls etwas die Benzolbestimmung im Rohgas am Steigrohr unmittelbar durchgeführt werden soll. In diesem Falle muss man das Gas zunächst quantitativ von dem Teernebels befreien; darauf erfolgt die Entfernung des Schwefelwasserstoffs und, wenn erforderlich, des Naphthalins. Zur quantitativen Entfernung des Teernebels kommt lediglich die elektrische Entleerung in Betracht, da der niedergeschlagene Teer ebenfalls auf Benzolgehalt untersucht werden muss. (Die elektrische Entleerung lässt sich im Laboratoriumsmassstab ohne Schwierigkeiten anwenden.) Wird die Bestimmung des Benzols im praktisch teerfreien Rohgas oder im Reingas durchgeführt, so erübrigt sich naturgemäss die Teerabscheidung.

Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs geschieht zweckmässig mit Gasreinigungsmasse. Es ist angebracht, die erschöpfte Reinigungsmasse nach Möglichkeit zu regenerieren und wieder zu verwenden, da frische Gasreinigungsmasse messbare Mengen von Kohlenwasserstoffen adsorbiert. Aus dem gleichen Grunde soll vor allem bei der Bestimmung des Benzolgehaltes im Rohgas keine frische Gasreinigungsmasse benutzt werden, sondern stets eine Masse, die bereits einige Zeit dem benzolhaltigen Gasstrom ausgesetzt gewesen und regeneriert worden ist.

Eine Reinigung des zu untersuchenden Gases von Naphthalin ist nur bei besonders hohen Naphthalingehalten des Gases geboten. Erforderlichenfalls wird das Naphthalin durch Pikrinsäure-Fläsche entfernt. Eine Trocknung des zu untersuchenden Gases erübrigt sich wegen des hohen Adsorptionsvermögens der zur Verfügung stehenden A-Kohle-Sorten.

Messung des Gasteilstroms. Zur Benzolbestimmung im Reingas sind 1500 - 2000 l Gas, bei der Untersuchung des Rohgases 200 - 400 l je nach der Höhe des Benzolgehaltes, durch die Adsorptionsgefässe zu leiten. Die Gasgeschwindigkeit soll bei der Reingasuntersuchung 300 l/h, bei der Rohgasuntersuchung 100 l/h nicht überschreiten. Die Messung des Gasteilstroms erfolgt mit Hilfe eines Gasmessers. Die Gastemperaturmessung ist in bestimmten Zeitabständen entweder im Gasmesser selbst oder vor oder hinter dem Gasmesser vorzunehmen.

Auf die Messung des Gasdrucks im Gasmesser kann verzichtet werden, da er gewöhnlich nur einige mm WS beträgt. Dagegen ist die Bestimmung des Barometerstandes, am besten mit Hilfe eines zuverlässigen Barographen, unbedingt erforderlich.

Adsorption des Benzols. Zur Adsorption des Benzols dienen zylindrische Adsorptionsgefäße, die mindestens je 150 g A-Kohle aufnehmen sollen, damit eine quantitative Adsorption des Benzols aus den bei jedem Versuch durchgeleiteten Gasmengen (B 2) erreicht wird. Durch Nachschalten eines zweiten Adsorptionsgefäßes überzeugt man sich innerhalb gewisser Zeitabstände davon, dass die in dem ersten Gefäß vorgelegte A-Kohle noch gebrauchsfähig ist. Bei jedem Auswechseln der A-Kohle soll die frische Kohle vor dem ersten Versuch mit Benzol beladen und abgetrieben werden.

Die Adsorptionsgefäße sind bei der Beladung senkrecht anzuordnen, weil sich bei waagerechter Lage der Gefäße leicht Hohlräume über der Kohlenfüllung bilden, die eine vollständige Adsorption der Kohlenwasserstoffe verhindern. Der Gasstrom beim Beladen der Kohle und der Dampfstrom beim Austreiben des Benzols können in der gleichen oder in entgegengesetzter Richtung durch die Adsorptionsgefäße geleitet werden. Die einmal gewählte Strömungsrichtung von Gas und Dampf ist für jedes Gefäß bei allen Versuchen einzuhalten.

Austreiben des Benzols. zum Austreiben des Benzols aus der A-Kohle werden die beladenen Adsorptionsgefäße in ein besonderes Gerät eingebaut, das die Entwicklung und Durchleitung eines überhitzten Dampfstromes durch die Adsorptionsgefäße gestattet. Auf eine gute Abdichtung der gesamten Vorrichtung muss man zur Vermeidung von Benzolverlusten besonders Wert legen. Bei jedem Versuch soll in Adsorptionsgefäße beim Austreiben des Benzols eine Endtemperatur von 300° erreicht werden. Erfahrungsgemäß wird die Endtemperatur von 300° im Adsorptionsgefäß bei einem einstündigen Austreiben der Kohlenwasserstoffe erreicht, wenn die Temperatur der aus dem Adsorptionsgefäß austretenden Dämpfe 200° beträgt (z.B. Vorrichtung nach Kattwinkel), oder wenn die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes bei der Einleitung in das Adsorptionsgefäß auf 350° gebracht wird (z.B. Vorrichtung nach Meindel). Um durch die Wasserlöslichkeit des Benzols bedingten Fehler bei allen Versuchen gleich zu halten, verwendet man zum austreiben immer die gleiche Dampfmenge.

Die Bestimmung der durchgeleiteten Dampfmenge geschieht durch Messung des Kondensats. Zweckmässig werden jeweils 250 g Wasser verdampft. Die Geschwindigkeit, mit der das Austreiben zu erfolgen hat, kann im Einzelnen nicht festgelegt werden. Grundsätzlich muss man danach streben, das Austreiben bei annähernd der gleichen Dampfgeschwindigkeit vorzunehmen wie beim Versucht zur Bestimmung des Berichtigungswertes (C 1).

Kondensation der Dämpfe. Die Kondensation der aus den Adsorptionsgefässen ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe und des Wasserdampfes findet in einem reichlich bemessenen Schlangenkühler mit unterem Kühlwasserzutritt statt. Auf völlige Kondensation der Dämpfe während des Austreibens ist grösster Wert zu legen. Die Steigung der spiralförmig angebrachten Kühlschlange muss so gross sein, dass möglichst keine Benzoltröpfchen im Kühler hängen bleiben. Zweckmässig spült man nach Beendigung des Versuches den Kühler zur Entfernung der anhaftenden Benzolreste mit einer geringen, stets gleichen Wassermenge nach.

Das Kondensat wird in einer Überlaufbürette ($\frac{1}{10}$ -cm³-Teilung) aufgefangen, die man bei hohen Raumtemperaturen kühlt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

Auswertung

Bestimmung des Berichtigungswertes. Für jedes Gerät und jeden Betrieb ist die Feststellung eines Berichtigungswertes erforderlich, der bei jeder durch Betriebsumstellung verursachten Änderung der Benzolzusammensetzung nachgeprüft werden muss. Zu diesem Zweck fällt man mit einer Pipette etwa so viel Benzol in das Adsorptionsrohr ein, wie bei den einzelnen Betriebsuntersuchungen erhalten wird, und zwar verwendet man das Benzol, das bei seiner Bestimmung im Roh- und Reingas aus der A-Kohle ausgetrieben worden ist. Die Einfüllung erfolgt von der gleichen Seite aus, an der bei den Versuchen der benzolhaltige Gasstrom eingeleitet wird, unter Beachtung der für das Austreiben des Benzols gegebenen Vorschriften (B 4).

Der zwischen den angewandten Benzolmengen und den anfallenden Kondensatmengen bestehende Verlust, der gewöhnlich 0,4 - 0,8 cm³ beträgt, wird als Berichtigungswert den bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Werten zugeschlagen.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Zur Umrechnung des volumemässig ermittelten Benzolanfalls auf den gewichtsmässigen Gehalt des Gases an Benzol muss man das Spezifische Gewicht bestimmen. Diese Bestimmungen werden in gewissen Zeitabständen (etwa jeden Monat) mit Hilfe der Mohrschen Waage oder eines Pyknometers für Roh- und Reingasbenzol getrennt durchgeführt. Es ist daher zweckmässig, die bei den Einzelbestimmungen anfallenden Benzolmengen für Roh- und Reingas getrennt während etwa eines Monats zu Sammelproben zu vereinigen.

Bestimmung der Siedegrenzen. Die Sammelproben des Rohgas- und Reingasbenzols kann man in den gleichen Zeitabständen, in denen die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt, durch eine Destillation nach Krämer und Spilker auch auf ihre Siedegrenzen untersuchen.

Schrifttum:

- Laboratoriumsvorschrift des Kokereiausschusses LV5 (23.1.1937)
Brennstoff-Chemie 8 (1927) S. 136
Chem. Fabrik 2 (1929) S. 113
Glückauf 67 (1931) S. 1409
" 69 (1933) S. 853
" 70 (1934) S. 1169

S - 33

G a s

Cyanbestimmung.Erforderliches Gerät:

- 2 Zehnkugelnrohre,
- 1 Liter-Rundkolben,
- Tropftrichter,
- Kühler mit Vorstoss,
- Gaswasser

Erforderliche Chemikalien:

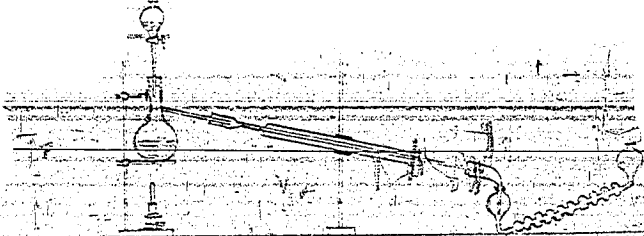
- Natronlauge (320 g NaOH/1000 cm³ H₂O),
- Schwefelsäure (392 g H₂SO₄/1000 cm³ H₂O),
- Chlormagnesiumlösung (815 g MgCl₂/1000 cm³ H₂O),
- Quecksilberchloridlösung
(271 g MgCl₂ + 815 g Mg Cl₂/1000 cm³ H₂O),
- Ferrosulfatlösung (2,73 g FeSO₄ · 7 H₂O/10 cm³ H₂O)
- Jodkaliumlösung (40 g KJ/1000 cm³ H₂O),
- n/10 Silbernitratlösung.

Ausführung:

Durch ein mit 20 cm³ Natronlauge, 10 cm³ frisch hergestellter Ferrosulfatlösung und 30 cm³ Wasser beschicktes Zehnkugelnrohr wird das Gas mit einer Geschwindigkeit von ca. 60 l/h geleitet. Nach Durchgang von ca. 100 l Gas wird die durch Bildung von Schwefeleisen mehr oder weniger schwarz gefärbte Absorptionsflüssigkeit in ein Becherglas gespült, aufgeköcht und nach dem Absitzen filtriert. Der Rückstand wird mit dem Filter unter Zugabe von 10 cm³ Natronlauge und etwas Wasser 5 Minuten lang gekocht, absitzen lassen und filtriert. Das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Dieses Aufkochen des Rückstandes

wird bei der Cyanbestimmung im Rohgas nochmals wiederholt.

Die Absorptionsflüssigkeit (1. Filtrat) und die alkalischen Auszüge werden mit wenig Wasser in einen für die Destillation liter-großen Kolben gespült und mit Schwefelsäure neutralisiert. Hierauf setzt man 5 cm^3 Natronlauge und 75 cm^3 Chlormagnesiumlösung langsam zu und hält eine Viertelstunde am Kochen. In der Flüssigkeit fügt man 75 cm^3 Quecksilberchloridlösung. Beide Lösungen müssen kochend sein, da nur dann eine schnelle und vollständige Überführung des Ferrocyanosalzes in Quecksilbercyanid gegeben ist. Der Kolben wird nun mit der Destillationsvorrichtung verbunden und mit einem Tropftrichter versehen.



Bei Beginn des Siedens werden zur Regulierung der Flammstärke ca. 50 c.c. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben und die mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure in 5 cm^3 Natronlauge + 20 cm^3 Wasser aufgefangen. Zwecks vollständiger Absorption des Cyanwasserstoffs wird am zweckmassigsten ein Zehnkugelnrohr als Vorlage benutzt. Die Destillation ist im allgemeinen beendet, wenn ca. 100-150 cm^3 Destillat übergegangen sind. Nach Beendigung der Destillation wird das gebildete Natriumcyanid mit $n/10$ Silbernitratlösung unter Zusatz von 5 cm^3 Jodkaliumlösung und ständigem Schütteln titriert. Das erste Auftreten eines bleibenden, von der Bildung unlöslichen Jodsilbers herrührenden Niederschlages, der beim Schütteln eine gelbliche Emulsion hervorruft, zeigt die Beendigung der Titration an.

Antwortung:

$1 \text{ cm}^3 n/10$ Silbernitrat = 0,0054 g. Cyanwasserstoff.

Berechnung auf $\text{g}/100 \text{ m}^3$

Reinheitserforderung: Bis etwa $15 \text{ g}/100 \text{ m}^3$

Schrifttum:

Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas
(Vulkan-Verlag, Essen 1933, II., S. 18 ff.)

Brennstoff-Chemie 16 (1935) S. 325.

G.u.W. 1940, S. 490 u. S. 53/54.

8 - 33

b

G a s .

Methode zur Bestimmung von Cyanwasserstoff in
Kohlendestillationsgasen u. ähnlichen Gasen (Bromcyan-Methode.)

Erforderliches Gerät:

Zehnkugelfrohr
Waschflasche
Erlenmeyer mit Glasstopfen
Gasuhr.

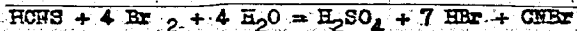
Erforderliche Chemikalien:

etwa 4 n Kalilauge = 224 g KOH/l
" 5 n Schwefelsäure = 220 cm³ konz. H₂SO₄/l
Bromwasser ist = einige cm³ Brom in Wasser schütteln
Phenollösung = 5 %
Thiosulfatlösung = 1/10 n
Stärkelösung
Jodkalium, kristallin.

Ausführung:

Die zu untersuchende Gasprobe wird einer Strömungsgeschwindigkeit von 30-60 l/h durch ein mit 60 cm³ Kalilauge besetztes Zehnkugelfrohr und dann durch eine Waschflasche, die mit 40 cm³ Kalilauge gefüllt ist, geleitet. Anschließend mißt man das Gas in einem Gasmesser. Die Gasmenge (rund 50-100 Liter) muß so abgemessen werden, daß es in der Waschflasche nicht zur Bildung von Bikarbonat kommen kann, da Bikarbonatlösung Cyanwasserstoff nicht quantitativ aufnehmen. Zur Sicherheit prüfe man nach Beendigung des Versuches mit Phenolphthalein, das sich röten muß.

Nachdem genügend Gas durch die Apparatur geleitet ist, spült man den Inhalt der Waschflasche und des Zehrkugelrohres quantitativ in einem Meßkalben und füllt diesen auf. Mittels einer Pipette mißt man dann die Hälfte der Lösung langsam mit eingetauchter Spitze in eine saure Bromwasserlösung einfließen, die man aus 50 cm³ Schwefelsäure und genügend Bromwasser hergestellt hat, die Lösung soll sich in einer geräumigen Flasche mit einem Glasstopfen befinden. Sollte die Bromfarbe verschwinden oder verblasen, so werden bis zur bleibenden tiefgelbfärbung weitere Mengen Bromwasser zugegeben. Nach der Zugabe des Broms läßt man die Flüssigkeit etwa 5 Minuten stehen. Durch das Brom wird nicht nur der Cyanwasserstoff, sondern auch das Rhodan, das sich bei Schwefelwasserstoff und Sauerstoffhaltigen Gasen nach der Formel:



in Bromcyan übergeführt. Der in Rhodan umgewandelte Cyanwasserstoff wird also miterfaßt. Brom oxydiert ferner den Schwefelwasserstoff, aber Bromüberschuß wird dann durch Zugabe von einigen cm³ Phenollösung entfernt. Zu der wiederholt gut durchgeschüttelten Lösung gibt man nach 1/4 Stunde 0,5 g Jodkalium hinzu. Nach halbstündigem Stehenlassen im Dunkeln wird mit Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung titriert. Man titriert zunächst auf Entfärbung und nach 5-10 Minuten gebe man nötigenfalls noch einige Tropfen Thiosulfatlösung zu bis zum definitiven Endpunkt, d.h. bis die Flüssigkeit längere Zeit farblos bleibt, 1 cm³ n/10 Thiosulfatlösung zeigt 0,00135 g HCN an.

Schrifttum :

Gas und Wasserfach 1940 Heft 5, S. 53.

8 - 34

a

G a s

Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Gas.
(Verfahren nach Lubberger-Wunsch)

Erforderliches Gerät:

Schütteltrichter nach Dr. Kattwinkel

(Firma W. Feddeler, Essen, Listen Nr. 206/250)

Schüttelapparat zur Aufnahme der Schütteltrichter

(Firma W. Feddeler, Essen, Listen Nr. 206/250)

Erforderliche Chemikalien:

Manganlösung: (10 g Mn Cl₂ auf 100 cm³ ausgekochtes destil-
liertes H₂O mit einem Tropfen HCl angesäuert.)

Jodkaliumlösung: (35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ auf 300 cm³ H₂O.)

Zur Vermeidung der Bildung jodsaurer Salze kommt
in die Vorratsflasche ein Stück Silberblech.)

Natronlauge, 50 %.

Konz. Salzsäure.

n/10 Natriumthiosulfatlösung.

Störkelösung.

Grundsätzliches: Siehe S. 3

Ausführung:

Bestimmung des Kolbeninhalts.

Der ca. 3,5 l fassende Kolben (Abbildung) wird zunächst trocken, leer gewogen, dann von unten mit Wasser bis zum Hahn (a) (ausschliesslich Bohrungen) gefüllt und wiederum gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt unter Berücksichtigung der Dichte des Wassers bei der Temperatur der Wägung den Inhalt des Meßkolbens.

Ausführung der Bestimmung.

Auf 1 Liter Gas werden angewendet:
10 cm³ der Manganchloridlösung.
30 " der Jodkaliumlösung
1.5 " Natronlauge
1e " konzentrierte Salzsäure.

Durch den innen trockenen Kolben lässt man bei geöffneten Hähnen (a), (b) und (c) solange Gas hindurchströmen, bis angenommen werden kann, dass die gesamte Luft durch Gas verdrängt ist. Danach werden die Hähne geschlossen. Man gibt nun in den Tropftrichter die entsprechende Menge Manganchloridlösung und lässt dieselbe durch Hahn (a) eintreten, erforderlichenfalls unter gleichzeitigen vorsichtigen Öffnen von Hahn (c). Der Tropftrichter wird nun mehrmals sorgfältig gespült, das Wasser durch Absaugen möglichst entfernt, die notwendige Menge Jodkaliumlösung und Natronlauge gemischt und der gleichen Weise zugegeben. Nach dem Einfüllen der Lösung wird durch kurzes Öffnen von Hahn (a) Druckausgleich in dem Kolben hergestellt. Man bringt jetzt den Kolben für die Dauer von 1 1/2 Stunden auf die Schüttelmaschine und lässt den Inhalt kräftig durchschütteln, um den vollständigen Ablauf der Reaktion zu beschleunigen. Nach dem Schütteln gibt man durch den Trichteransatz die entsprechende Menge Salzsäure zu und schüttelt nochmals kurz durch. Danach wird der gesamte Flüssigkeitsinhalt des Kolbens quantitativ in ein Becherglas gespült und mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung titriert.

Auswertung:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,560 \text{ cm}^3 \text{ O}_2, 0^{\circ}/760 \text{ tr}$$

Berechnung erfolgt auf Vol. %
Berechnungsbeispiel:

<u>Inhalt des Kolbens:</u>	352e - cm ³
<u>Volumen der Absorptionsflüssigkeit:</u>	145 "
<u>Angewandte Gasmenge:</u>	3375 "
<u>Barometerstand</u>	755,0 mm
<u>Temperatur</u>	18,0
<u>Vasserdampfspannung</u>	15,5 mm
<u>Reduktionsfaktor 0,36 =</u>	$\frac{755-15,5}{291,0} = 0,9128$
<u>Angew. Gasmenge (0°/760 tr)</u>	3375 · 0,9128 = 3081 cm ³
<u>Verbraucht n/10 Na₂S₂O₃</u>	24,2 cm ³
<u>entsprechend Sauerstoff</u>	24,2 · 0,56 = 13,55 "
<u>Prozent Sauerstoff</u>	$\frac{13,55}{3081} \cdot 100 = 0,440 \text{ Vol.}\%$

Schrifttum: Analytische Methoden für die Untersuchung von Kohereigas (Vulkan Verlag Essen) 1933 (II) S. 24 ff.
Glückauf 65 (1929) Nr. 45. G. u. W. 194e S. 485.

Grundsätzliches:

Die Sauerstoffbestimmung kann für die Prüfung der Reinheit des Gases nicht gasanalytisch-volumetrisch ausgeführt werden. Diese Werte werden stets zu hoch, wenn es sich um O₂-Mengen unter 0,5 Vol. % handelt. Brauchbar ist nur die titrimetrische Methode mittels Manganchloridlösung. Die Reaktionen

sind in der Lösung selbst eindeutig, wenn reines H₂S-Gas vorliegt. Die Schwierigkeit besteht darin, die kleinen Sauerstoffmengen in die Lösung zu bringen. Langes, anhaltendes Schütteln ist also erforderlich und wesentlich.

G a s.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes im Gas, Cadmiumacetatfallum

Erforderliches Gerät: 1 Zehnkugelrohr, 1 Waschflasche, Gasmesser.

Erforderliche Gase: Chemikalien: Cadmiumacetatlösung, hergestellt durch Auflösen von 50 g kristallisiertem Cadmiumacetat in 1000 cm³ Wasser + 10 cm³ Eisessig, n/10 Jodlösung, n/10 Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung, konz. Salzsäure.

Ausführung: Die beiden Absorptionsgefäße (Abbildung) werden mit Cadmiumacetatlösung beschickt, und es wird solange Gas hindurchgeleitet, bis im Zehnkugelrohr genügend Cadmiumsulfid angefallen ist. Die Gasgeschwindigkeit ist so einzuregulieren, dass die Lösung in der Waschflasche klar bleibt. Die im Zehnkugelrohr befindliche Lösung wird filtriert und der Niederschlag auf dem Filter mit essigsaurem Wasser ausgewaschen. Darauf bringt man Filter samt Niederschlag in einen Stöpselsylinder von 150 cm³ Inhalt, gibt 100 cm³ Wasser hinzu, darauf 50 cm³ Jodlösung und schliesslich 10 cm³ Salzsäure. Der Stöpselsylinder ist nach dem Zugeben der Salzsäure sofort zu verschliessen. Man schüttelt kräftig, bis das Gesamtsulfid gelöst ist. Hierauf titriert man mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung das unverbrauchte Jod zurück.

Zeigen sich im Zehnkugelrohr selbst bei Durchgang von 500 - 1000 l keine Abscheidungen von Cadmiumsulfid oder nur geringe Spuren, so erübrigt sich eine Filtration der Absorptionsflüssigkeit zur Abtrennung des Cadmiumsulfids. In diesem Falle kann die Titration direkt durch Zugabe von n/10 Jodlösung Cadmiumacetat, durch Ansäuern und Titrieren des unverbrauchten Jods unter Zusatz von Stärkelösung vorgenommen werden.

Auswertung:

vorgelegt : $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ n/10 Jodlösung} \times \text{Faktor} = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}$
 zurück: $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ n/10 Thiosulfat} = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}$
 verbraucht $\text{cm}^3 \text{ n/10 Jodlösung}$

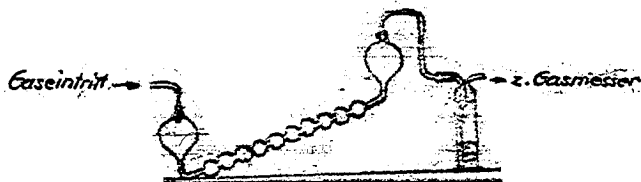
1 cm³ n/10 Jodlösung entspricht : 0,0017 g H₂S

Unter Berücksichtigung der angewandten Gemenge wird der Schwefelwasserstoffgehalt berechnet auf g/100 m

Schrittung:

Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas, S.13 ff
 G. u. W. 1940 S.487

Der Stöpselzylinder ist nach dem Zugeben der Salzsäure sofort zu verschliessen. Man schüttelt kräftig, bis das Gesamtsulfid gelöst ist. Hierauf titriert man mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung das unverbrauchte Jod zurück.



Zeigen sich im Zehnkugelnrohr selbst bei Durchgang von 500-1000 l. keine Abscheidungen Cadmiumsulfid oder nur geringe Spuren, so erübrigt sich eine Filtration der Absorptionsflüssigkeit zur Abtrennung des Cadmiumsulfids. In diesem Fall kann die Titration direkt durch Zugabe von n/10 Jodlösung zum Cadmiumacetat, durch Ansäuern und Titrieren des unverbrauchten Jods unter Zusatz von Stärkelösung vorgenommen werden.

Bewertung

vorgelegt: cm^3 n/10 Jodlösung \times Faktor = cm^3
 zurück cm^3 n/10 Thiosulfat \times Faktor = cm^3
 verbraucht cm^3 n/10 Jodlösung

1 cm^3 n/10 Jodlösung entspricht 0,0017 g H_2S

Unter Berücksichtigung der angewandten Gasmenge wird der Schwefelwasserstoffgehalt berechnet auf g/100 m^3 .

Reinheitsforderung: Zulässig 2 g H_2S /100 m^3 .

2

Schrifttum

Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereis, S. 13 ff.
 G. u. W. 1940 S. 487.

Verfahren zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Kokereisengas
(Jodfreies Verfahren)

Die Grundlagen der Bestimmung:

Wird schwefelwasserstoffhaltiges Gas in überschüssige Natronlauge geleitet, so bildet sich Natriumsulfid. Durch Zugabe von $KMnO_4$ -Lösung wird das Natriumsulfid zu Natriumsulfat oxydiert und gleichzeitig das Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reduziert. Danach werden in schwefelsaurer Lösung das Mangansuperoxyd und der Überschuss des zugegebenen Kaliumpermanganats durch eine der Gesamtmenge Kaliumpermanganat entsprechende Menge Oxalsäure zersetzt. Infolge der teilweisen Reduktion des Permanganats zu Mangansuperoxyd bleibt ein Teil der Oxalsäure unzersetzt; dieser wird mit der $KMnO_4$ -Lösung zurücktitriert, und die dabei verbrauchte Menge ergibt den Schwefelgehalt des Gases.

Normal-Lösungen für die Untersuchung:

Für die Bestimmung benötigt man eine $KMnO_4$ -Lösung und eine äquivalente Oxalsäure. Man wägt 6,35 g Kaliumpermanganat, löst in warmen Wasser auf, filtriert durch ein Glaswollefilter und füllt zu 1 l auf; die Lösung ist dann etwa 1/5 n. Der genaue Titer wird mit Natriumoxalat gestellt und ergibt analog der Gleichung (3) den Gehalt an $KMnO_4$ für 1 cm^3 . Dieser Gehalt, multipliziert mit 0,1268, ergibt den Titer für S, und, multipliziert mit 0,1348, den für H_2S .

Die äquivalente, etwa 1/5 n Oxalsäure stellt man durch Lösen von 12,7 g $H_2C_2O_4 + 2 H_2O$ in Wasser her. Man füllt auf 1 l auf und stellt sie genau mit der $KMnO_4$ -Lösung überein.

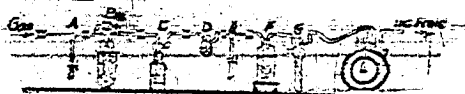
Ausführung der Bestimmung:

Man leitet 2,5 l oder auch mehr Rohgas mit einer Geschwindigkeit von 30 l/h durch 2 hintereinander geschaltete Waschflaschen (Erlenmeyerkolben), die je etwa 75 cm³ Natronlauge (5%) enthalten. Danach gibt man beide Lösungen zusammen in ein 1 l-Becherglas, erhitzt zum Sieden und setzt während des Erhitzens 25 - 35 cm³ der KMnO₄-Lösung hinzu. Zu der kochenden Lösung gibt man 50 cm³ Schwefelsäure (1 : 3) und so viel der eingestellten Oxalsäure, als dem Zusatz an KMnO₄-Lösung entspricht. Die nun vollständig klar werdende Lösung titriert man heiss mit der KMnO₄-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Die Anzahl der zur Rücktitration verbrauchten cm³ KMnO₄-Lösung, multipliziert mit dem Titer, ergibt den Gehalt des untersuchten Gases an Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff, der in bekannter Weise auf 1 obm Gas unter Normalumständen umgerechnet wird.

Schrifttum:

Chemiker-Zeitung 1941, S. 59

G-a 8

Bestimmung des Stickoxydgehaltes in Gas.Erforderliches Gerät:Versuchsordnung nach Seebaum und Hartmann (W. Feddeker, Essen)Erforderliche Chemikalien:Kalilauge 1 r 3Kaliumpermanganatlösung 2,5 % igSchwefelsäure 2,5 % igNatriumnitritlösung, (0,05 g reines Natriumnitrit (NaNO_2) in 1000 cm³ destilliertem Wasser auflösen. Lösung in brauner Glasflasche aufbewahren!)Ilowsky'sches Reagens: (1 g Sulfanilsäure wird in 200 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig gelöst. 0,25 g α -Naphthylamin in 200 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig lösen. Die Lösung erfolgt langsam; es darf keinesfalls zur Beschleunigung gekocht werden. Beide Lösungen werden schließlich vereinigt.)Ausführung der Bestimmung:Zur Durchführung der Bestimmung dient eine besonders abgebildete Versuchsanordnung.Auswertung:Bei der Auswertung der Ergebnisse muß vor allem darauf hingewiesen werden, daß das im Gas enthaltene NO bei der Bestimmung nicht vollständig, sondern nach Feststellung von Seebaum und Hartmann ein Mittel zu 45 % erfasst wird. Dieser Wert ist bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Die Zweigleitung A ergibt ein Ventil, durch welches mittels Schraubquetschhahn der Gasdruck in der Versuchsanordnung geregelt werden kann, besonders wenn das Gas unter höheren Druck steht. Der danach folgende Strömungsmesser B dient zur Regelung der Gasgeschwindigkeit, die während der Bestimmung genau 25 l betragen soll. Die Waschflasche C enthält Kalilauge 1:3 mit welcher das im Gas vorhandene NO_2 entfernt wird. Zur Kontrolle, ob dies vollständig erreicht worden ist, folgt bei D eine kleinere Waschflasche oder ein Blasenähler, gefüllt mit Jlosvayschem Reagens. Dasselbe hat die Eigenschaft, durch Stickstoffdioxid (NO_2) in einem violetten Farbstoff umgewandelt zu werden. Bei ordnungsgemäßem Ablauf der Bestimmung darf sich das Reagens an dieser Stelle keinesfalls verfärben.

(Beobachtung gegen weiße Unterlage) Wird ein NH_3 -haltiges Gas untersucht, so ist vor D noch eine Waschflasche mit Schwefelsäure zu setzen, da Ammoniak in größeren Mengen die Umsetzung zwischen NO_2 und Jlosvayschen Reagens beeinträchtigt.

Die nach D folgende Zweigleitung E gibt ebenso wie A die Möglichkeit zum Druckausgleich und zum Einstellen der Gasgeschwindigkeit unter Umgehen der eigentlichen Bestimmungsgeräte F und G. Die Waschflasche F ist eine Frittenwaschflasche und enthält 50 cm³ zu gleichen Teilen 2,5 %iges Kaliumpermanganat und 2,5 %ige Schwefelkohle. Durch das Kaliumpermanganat wird das in Gas zu bestimmende Stickoxyd (NO) zu Stickstoffoxyd (NO_2) oxydiert und damit zugänglich gemacht für eine Umsetzung mit dem Jlosvayschen Reagens welches in dem Frittenwaschgefäß G enthalten ist. Dasselbe ist eine Sonderanfertigung für die NO Bestimmung und darf keinesfalls durch ein anderes Waschgefäß ersetzt werden. Zur Bestimmung sind stets genau 15 cm³ Jlosvaysches Reagens einzumessen. Hinter der Anordnung folgt schließlich ein Gasmesser. Wegen des erheblichen inneren Widerstandes der Anordnung muß das Gas für die Unterschneidung mit 500 - 600 mm WS Druck zur Verfügung stehen oder es muß mittels Wasserstrahlluftpumpe durch die Anordnung gesaugt werden.

Die für die Bestimmung anzunehmende Gasmenge sind etwa 10 l Gas. Die Gasproben werden günstig mittels 20 l Tobusflaschen an den in Frage kommenden Betriebspunkten gezogen und im Laboratorium untersucht. Bei der Bestimmung färbt sich das Jlosvaysche Reagens in der Frittenflasche je nach dem vorliegenden NO -Gehalt mehr oder weniger intensiv violett. Von dem verfärbten Reagens werden 10 cm³ in ein Reagenzglas abgemessen und mit Lösungen verglichen, bei denen Jlosvaysches Reagens durch Zusatz von Natriumnitritlösung auf gleichen Farbton verbraucht werden sind. (etwa 0,05 - 0,15 cm³ Nitritlösung erforderlich).

Beispiel:

Angewandte Gasmenge
bei 760 mm 0°

$$V = 10,0 \text{ l}$$

$$V_0 = 8,930 \text{ l}$$

10 cm³ des Ilowayschen Reagens entsprechen in Farbton einer Vergleichslösung von 10 cm³ Reagens + 0,15 cm³ Nitritlösung.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ der Nitritlösung} \dots\dots\dots 0,00974 \text{ cm}^3 \text{ NO}$$

$$0,00974 \times 0,15 \text{ cm}^3 = 0,00146 \text{ cm}^3 \text{ NO}$$

~~das bei 15 cm³ Reagens, die für die Bestimmung verwandt wurden,~~

$$0,00146 \text{ cm}^3 \times 1,5 = 0,00219 \text{ cm}^3 \text{ NO}$$

Umrechnung auf 1 Nm³ Gas:

$$\frac{0,00219 \times 1000}{8,930} = 0,245 \text{ cm}^3 \text{ NO}$$

Schließlich muss noch der Umsetzungsgrad von 45 % berücksichtigt:

$$0,245 \cdot 100 = 0,544 \text{ cm}^3 \text{ NO/Nm}^3 \text{ Gas.}$$

Die Angabe erfolgt in ⁴⁵cm³ NO/Nm³ Gas.

Schrifttum:

Guy und Weber, Brennst. Chemie 14 (1933) 405,

Seebaum und Hartmann, Brennst. Chemie 16 (1935) 41,

Biedesheimer, Laboratoriumsbuch f. Gaswerke u. Gasbetriebe,

(W. Knapp, Halle, 1938, 104; daselbst Angaben über weitere Bestimmungsmethoden).

8 - 37

G a s

Bestimmung des Naphthalingehaltes in Gasen.Erforderliches Gerät.

- Naphtalinbestimmungsgerät nach Zwiag und Kossendey.
 (Lieferfirma L. Normat, Heidelberg)
 1 Waschflasche
 1 Gasmesser
 1 Jenaer-Gasfiltertiegel G 3 7.

Erforderliche Lösungen:

0,71 % ige Lösung von Pikrinsäure.

Dieselbe ist durch Auflösen von 7,1 g reinerster Pikrinsäure in Liter Wasser herzustellen. 24 Stunden hindurch von 0° mit Eiswasser abzukühlen und hiernach unter allen Umständen bei dieser Temperatur zu filtrieren. Die so hergestellte Lösung ist genau 0,71 %.

n/10 Kalilauge.

Phenolphthalein- u. Methylorangelösung.

Verdünnte Schwefelsäure (1 : 6)

Grundsätzliches :

1 Mol Naphtalin bildet mit einem Mol Pikrinsäure eine schwerlösliche Anlagerungsverbindung. Die vollständige Verbindung des Naphthalins ist temperaturabhängig und erfolgt bei 0-4°, deshalb wird das Gas durch eine mit Eis gekühlte Pikrinsäurelösung geleitet. Das gebildete Naphthalin-Pikrat zerfällt in heißem Wasser wieder in seine Bestandteile, Naphthalin und Pikrinsäure, die durch Titration mit KOH bestimmt wird. Da ein Mol Pikrinsäure, einem Mol Naphthalin entspricht, so ergibt sich dadurch die zu bestimmende Naphthalinmenge.

Ausführung:

Das zu untersuchende Gas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 - 50 l je Stunde, zuerst durch eine Waschflasche mit etwa 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure geleitet, um aus dem Gase etwa noch darin enthaltendes Ammoniak zu entfernen. Es wird etwa Methylorange zur Schwefelsäure gegeben, um eine Kontrolle dafür zu haben, daß während der Bestimmung ein Überschuß an Schwefelsäure vorhanden ist. Nach der Waschflasche folgt das eigentliche Absorptionsgerät für Naphthalin.

Die beiden Termosflaschen werden mit je ca 250 gr. klein gestoßenem Eis beschickt. Während der Bestimmung soll die Temperatur in diesen Flaschen zweckmäßig 0° betragen und darf höchstens auf 4° ansteigen. In die Waschflaschen selbst werden je ca 80 cm³ der 0,71 %igen Pikrinsäurelösung gegeben. Nach dem Absorptionsgerät folgt dann schließlich der Gasmesser.

Der Druckverlust in der gesamten Apparatur beträgt etwa 150 mm W.S.. Sollte der Gasdruck nicht ausreichend sein, so muß hinter die Gasuhr noch eine Wasserstrahl-Luftpumpe geschaltet werden.

Nach Beendigung der Bestimmung werden die entspannten Niederschläge von Naphthalin, Pikrat quantitativ durch einen Jenaer Gasfiltertiegel (G 3 7) abgenuscht, mit Filtrat nachgewaschen und schließlich scharf abgesaugt.

Hierauf stellt man den Tiegel mitsamt Niederschlag in ein 600 cm³ fassendes Becherglas und zersetzt das Naphthalinpikrat mit ca 250 cm³ heißem Wasser, dessen Temperatur einige Minuten hindurch auf etwa 80 - 90° zu halten ist. Die hierbei freiwerdende Pikrinsäure wird in warmem Zustande mit e 1/10 normaler Kalilauge unter Zusatz einiger Tropfen Phenolaleinlösung bis zur eben auftretenden Rotfärbung titriert. Hierbei empfiehlt es sich, eine Vergleichslösung der Pikrinsäure unter Verwendung einer weißen Unterlage zu benutzen. Zum Ausgleich für die dem Gasfiltertiegel anhaftende Pikrinsäure wird nach Seebaum $\frac{1}{2}$ Opeit 0,3 cm³ von der verbrauchten Menge 1/10 n Kalilauge in Abzug gebracht.

Bewertung: Bei Verwendung der 0,71 %igen Pikrinsäurelösung entspricht 1 cm³ 10l = n Kalilauge 0,0128 g Naphthalin. Die vorliegende Naphthalinmenge ergibt sich nach:

cm^3 verbrauchte $1/10$ n KOH x Faktor x 0,0128 g ist = g Naphthalin. Die Angabe des Naphthalingehaltes wird stets auf 100 Nm^3 und ein Gas mit einem unteren Heizwert von 4000 kcal/ Nm^3 bezogen. Aus diesem Grunde müssen die Gastemperatur der Gasdruck am Gassauger, sowie der jeweils herrschende Barometerstand an der Heizwert des Gases berücksichtigt werden. Die Umrechnung der Gasmenge in Nm^3 erfolgt gemäß Vorschrift 0-04. Der Naphthalin Gehalt des Gases errechnet sich schließlichsach:

$$\frac{\text{gef. g. Naphthalin} \times 100 \times \text{ob. Heizwert}}{\text{angew. Gasmenge in Nm}^3 \times 4300} = \frac{\text{g Naphthalin}}{\text{Nm}^3} / 4300 \text{ kcal}$$

Der Naphthalin Gehalt im Endgas soll nicht mehr als $\frac{5 \text{ g}}{100 \text{ Nm}^3}$ betragen / 100 Nm^3 ist der Eintrittsdruck des verdichteten Gases in die Endnaphthalinungsanlage.

Schrifttum:

- Seebaum & Oppelt GWP 77 (1934) 280
 Zwiag & Kossendey GWP 78 (1935) 101
 Blebeheimer, Laboratoriumsbuch Gaswerke u. Gasbetrieb,
 2. Teil W. Knapp 1938 165 ff.

8 - 38
G a s.

Bestimmung des Teergehaltes im Gas.

Erforderliches Gerät:

Doppelglasfilter nach Roth (Lieferfirma: W. Feddeler,
Essen.)

Trockenturm mit Gasreinigungsmasse gefüllt,

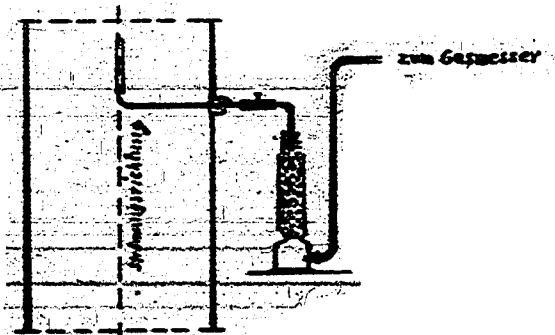
Ausführung:

qualitativ.

Für die Durchführung der qualitativen Teerbereitung ist ein Drory'scher Hahn erforderlich. Man legt unter den Ring ein weisses Filtrierpapier und lässt das Gas eine Minute lang anströmen. Die Färbung des Papiers wird beobachtet. Tritt eine nennenswerte Färbung auf, dann muss die quantitative Bestimmung ausgeführt werden.

quantitativ.

Die quantitative Teerbestimmung im Gas wird mit einem Doppelglasfilter ausgeführt, dessen Form aus der Abbildung zu ersehen ist.



Die Glasfilter werden vor groben Verunreinigungen, wie Staub oder Teeröltropfchen, durch einen davor gelegten Wattebausch geschützt. Der freie Schenkel des Rohres wird durch ein kurzes Schlauchstück mit Quetschbahn abgeschlossen und durch einen Stutzen in den Gasstrom gesteckt, und zwar wird dem Schenkel mit dem Doppelglasfilter die Richtung des Gasstromes gegeben. Darauf verbindet~~et~~ man das Rohr mit dem Gasmesser, zu dessen Schutz gegen Korrosion bei Rohgas ein mit Gasreinigungsmasse gefüllter Trockenturm vorgeschaltet wird. Nachdem das im Gasstrom befindliche Doppelglasfilterrohr die Temperatur des Gases angenommen hat (5-10 Minuten), wird es dem Gasstrom mit der freien Öffnung entgegengedreht und mit Hilfe der Quetschbahn der Gasdurchgang 80-100 l/h einreguliert.

Nach einem Durchgang von 1-5 m³ (je nach dem Teergehalt des Gases) wird das Glasrohr herausgenommen und ausserlich mit Schwefelkohlenstoff von Teerbestandteilen befreit. Darauf wird das Rohr bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Hierzu wird durch den Apparat im Trockenschrank bei 50-60° C über Chlorcalcium getrocknete Luft mit einer Geschwindigkeit von einem l/min durchgesaugt. Nach Durchleiten von je 3 l wird eine Wägung vorgenommen, wobei in allgemeinen nach einem Durchgang von 10-15 l nahezu Gewichtskonstanz erreicht wird. Bei weiterem Durchleiten zeigt das Rohr nur minimale Gewichtsabnahme, sodass der erste Wert, von dem ab nur noch eine ganz geringe Abnahme erfolgt, als richtig bezeichnet werden kann. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Röhrchens nach und vor der Bestimmung ergibt den Teergehalt der gemessenen Gasmenge.

Auswertung:

Der Teergehalt wird berechnet auf g/100 Nm³.

Schrifttum:

Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas,
(II. Aufl.) S.9