

Hauptlaboratorium

Im April 1939.

Bestimmung von Isobutylene in Gasolen.1. Literatur.

M.P. Matuszak, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 30,360 (1938).

2. Allgemeines.

Schwefelsäure verschiedener Konzentration hat eine selektive Löslichkeit für einzelne Olefine. Behandelt man z.B. ein Gasgemisch, das aus Isobutylene, n-Butylene, Propylene und Aethylen besteht, nacheinander mit Schwefelsäure steigender Konzentration, so wird z.B. mit 62 - 64 %iger H_2SO_4 zunächst nur Isobutylene absorbiert, das von Schwefelsäure dieser Konzentration etwa 500 mal leichter absorbiert wird als Propylene. Dann absorbiert man mit 70 %iger Schwefelsäure den Rest des Isobutylens und bereits einen Teil der niederen Homologen, die man aber durch eine Korrektur eliminieren kann. Die ganze Absorption wird in einer besonderen Apparatur, die nachstehend beschrieben wird, ausgeführt.

3. Reagenzien.

62 %ige und 70 %ige Schwefelsäure.

4. Apparatur. (s. Zeichnung im Anhang).

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus der Orsat-Meßbürette (2) mit Wassermantel und Thermometer und der Absorptionspipette (1). Diese ist zur Vergrößerung der reaktionsfähigen Oberfläche mit Glasröhrchen von 4 mm l.W. gefüllt. Das Volumen des Absorptionsgefäßes einschließlich dieser Röhrchen beträgt etwa 120 cm^3 .

Zur Apparatur gehört ferner noch eine Meßbürette (3) von 10 cm^3 Inhalt mit einer Teilung in $0,1\text{ cm}^3$ als Vorratsgefäß für die Schwefelsäure sowie ein Quecksilberniveaugefäß (6). Beide sind durch die Hähne 4,5 u. 8 mit den großen Gefäßen 1 u. 2 starr verbunden. Alle Verbindungen untereinander sind als Kapillaren ausgebildet. Als Sperrflüssigkeit wird Quecksilber verwendet.

5. Ausführung.

Man füllt zunächst die Meßbürette (3) mit 62 %iger Schwefelsäure, entfernt durch Heben des Quecksilberniveaugefäßes bei geöffneter Hahn 7 die Luft aus der Verbindungskapillare b und stellt das Quecksilberniveau auf die Marke c ein. Dann läßt man durch Senken des Niveaugefäßes 1 cm³ Schwefelsäure in das Absorptionsgefäß 1 eintreten und bringt Hahn 4 in Zwischenstellung, so daß er allseitig abschließt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Säure die Marke c nicht übersteigt, da sonst leicht eine Verschmutzung der Kapillare a durch die Säure eintritt, die eine weitere einwandfreie Durchführung der Analyse unmöglich macht. Doch läßt sich das durch vorsichtige Betätigung des Hahnes 7 vermeiden.

Ist das Absorptionsgefäß 1 in dieser Weise vorbereitet, so wird die Orsatbürette mit Quecksilber gefüllt. Darauf wird die Zuleitung von der Gasprobe an den Probestutzen angeschlossen und die Verbindung von der Gasprobeflasche zur Orsatbürette mit dem zu untersuchenden Gase ausgespült. Dieses läßt man bei tief gestelltem Quecksilberniveaugefäß zunächst in die Orsatbürette eintreten, dreht dann Hahn 8 herum und drückt das Gas über Hahn 5 und Gefäß 6 ins Freie. Hat man die Verbindungsleitung mit dem Gas genügend ausgespült, so füllt man die Bürette 2 sowie die Kapillare a und das Gefäß 6 (zur Hälfte) mit Quecksilber. Dann saugt man das zu untersuchende Gas in die Orsatbürette (etwa 100 cm³), spült die Bohrung des Hahnes 8 von Gefäß 6 aus mit Quecksilber aus und liest das Volumen in der Bürette 2 unter Druckausgleich ab.

Zur Absorption des Isobutylens wird jetzt Hahn 5 in die Zwischenstellung gebracht und Hahn 8 auf die Kapillare a umgeschaltet. Durch Heben des Quecksilberniveaugefäßes erzeugt man in der Orsatbürette einen leichten Überdruck und verdrängt nun durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 5 das Quecksilber aus der Kapillare a in das Vorratsgefäß 6. Dann bringt man Hahn 5 mit dem Absorptionsgefäß 1 in Verbindung und führt das Gas durch Heben des Niveaugefäßes der Orsatbürette und Öffnen des Hahnes 7 in das Absorptionsgefäß 1.

Man wartet jetzt 30 Sekunden, führt das Gas wieder in die Orsatbürette zurück, leitet nochmals zurück und läßt wiederum 30 Sekunden stehen, wobei die Zeit des Einleitens und Zurückführens des Gases nicht mit gerechnet ist. Dann bringt man das Gas zur Bestimmung der Kontraktion wieder in die Orsatbürette,

wobei man den Säurestand in dem Absorptionsgefäß 1 genau auf die Marke c einstellt (nicht höher steigen lassen!), gleicht den Druck in der Bürette 2 aus und drückt den Gasrest aus der Kapillare a durch Umschalten des Hahnes 5 ebenfalls in die Orsatbürette. Nach dem Umschalten des Hahnes 5 u. 8 in Zwischenstellung liest man bei Druckausgleich die Kontraktion in der Orsatbürette ab.

Darauf schaltet man Hahn 4 auf das Gefäß für die Spülsäure um und drückt die verbrauchte Schwefelsäure aus Gefäß 1 durch Hochstellen des Quecksilberniveaugefäßes (Hahn 7 offen) in das Spülgefäß. Dann läßt man wieder 1 cm³ frische 62 %ige Säure aus der Meßbürette 3 in das Absorptionsgefäß 1 eintreten, bringt das Gas wieder für zwei ^{mal} 30 Sekunden in Berührung mit der Säure, liest die Kontraktion ab und wiederholt dies in der eben beschriebenen Weise so lange, bis die Volumehabnahme kleiner als 5 cm³ ist. Jetzt ersetzt man die 62 %ige Säure in der Meßbürette durch die 70 %ige Schwefelsäure, spült erst Kapillare b und Absorptionsgefäß 1 mit 2 cm³ dieser Säure aus, führt dann 1 cm³ Säure in das Absorptionsgefäß und wiederholt nun den Absorptionsvorgang mit dem Gas in derselben Weise, wie eben beschrieben wurde. Das setzt man so lange fort, bis bei 4 aufeinanderfolgenden Absorptionen eine konstante Volumenabnahme festzustellen ist. Damit ist die Analyse beendet.

6. Berechnung.

Wie eingangs bemerkt, absorbiert man mit 62 %iger Schwefelsäure das Isobutyl- und mit 70 %iger Säure den Rest des Isobutylens sowie einen Teil anderer Olefine. Die Korrektur für diesen Betrag errechnet man in der Weise, daß man für jede einzelne Absorption mit 70 %iger Säure eine mittlere Kontraktion, die der zuletzt fest gestellten mittleren konstanten Volumenabnahme bei der Absorption mit 70 %iger Säure entspricht, von der Gesamtkontraktion abzieht.

Ist also

~~a = Stand in der Bürette 2 nach der Absorption mit 70 %iger Säure,~~

b = Stand in der Bürette 2 vor der Analyse,

n = Anzahl der Absorptionen mit 70 %iger Säure,

K = mittlere konstante Volumenabnahme bei der

100 - b = ~~Absorption mit 70 %iger Säure~~ Zur Analyse abgemessenes Gasvolumen in cm³

dann ist

Gesamtkontraktion = a - b

und

Isobutylen = $\frac{(a - b - n \cdot K) \cdot 100}{100 - b}$ Vol %.

7. Beispiel.

Säurekonzentration	Stand in der Bürette 2 nach einmaliger Absorption	Absorption cm ³
62 % H ₂ SO ₄	2,1 cm ³	
	8,2	6,1
	11,0	2,8
70 % H ₂ SO ₄	15,5	4,5
	16,7	1,2
	17,3	0,6
	17,8	0,5
	18,4	0,6
	18,9	0,5
a - b =	18,9 - 2,1 =	16,8 cm ³

$$a = 18,9 \text{ cm}^3$$

$$b = 2,1 \text{ "}$$

$$n = 6$$

$$K = \frac{0,6+0,5+0,6+0,5}{4} = 0,55 \text{ cm}^3$$

$$100 - b = 97,9 \text{ cm}^3$$

$$\text{Isobutylene} = \frac{(18,9 - 2,1 - 6 \cdot 0,55) \cdot 100}{100 - 2,1} = 13,79$$

$$\underline{\text{Isobutylene} = 13,8 \text{ Vol } \%}$$

gez.: Schmitz

redigiert: gez.: Dr. Tramm

gez.: Dr. Henke-Stark

Apparatur zur Bestimmung von i-Butylen in Gasolen.

Maßstab 1:2

