

3413-4

400000007

### Analyse von Gasgemischen durch Destillation mit der Leunakolonne.

Ausser durch die Stockanalyse kann man Kohlenwasserstoffgemische von eng nebeneinander siedenden Gasen sehr gut durch Fraktionierung mit der Leunakolonne trennen.

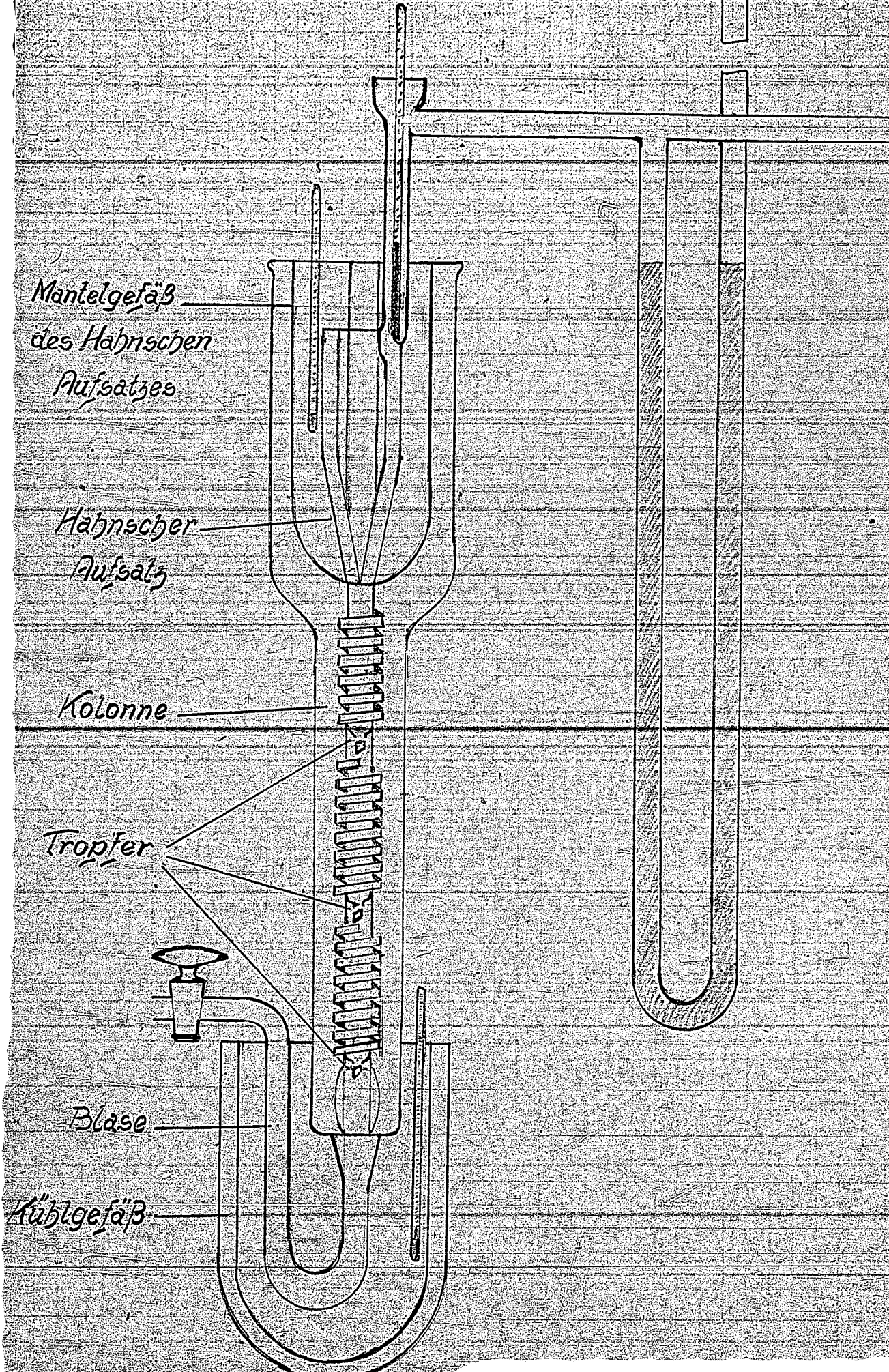
Die Leunakolonne besteht aus einer U-förmig ausgebildeten Blase, in welche das Gasgemisch durch Tiefkühlung kondensiert wird, und aus der eigentlichen Kolonne und dem Dephlegmator. Die eigentliche Trennsäule besteht aus einer Glasrohrspirale (aufgerollt 1,8 m lang, innerer Durchmesser 2-3 mm) und ist in gleichen Abständen mit kleinen Tropfern versehen. Die Tropfer lassen erkennen, ob der Rücklauf und damit die Arbeitsweise der Kolonne in Ordnung ist.

Der Dephlegmator besteht aus einem Hahn'schen Aufsatz (siehe Zeichng.) Dephlegmator und Destillationskolonne sind von einem evakuierten Glasmantel umgeben.

Zur Analyse genügen etwa 1000 cc Gas. Die Arbeitsweise ist etwa folgende: Durch Vakuumregler wird während der ganzen Destillation für ein Vakuum von 30 mm (bzw. 50 oder 100 mm) gesorgt. In den Dephlegmator wird eine Kühlflüssigkeit (tief gekühltes Pentan) gegeben. Die Blase taucht in ein Kühlbad, dessen Temperatur langsam soweit gesteigert wird, bis ein gleichmässiger Rückfluss (1 Tropfen in 2-5 Sekunden) beobachtet wird.

Erst wenn dies erreicht ist, wird die Temperatur im Dephlegmator langsam soweit erhöht, bis der vorgeschriebene Dampfdruck in der Kolonne erreicht ist. Wie üblich wird während des Fortschreitens der Destillation die Temperatur in der Badflüssigkeit des Siedekolbens konstant langsam gesteigert, die Temperatur im Dephlegmator wird während des Überganges einer Fraktion auf  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Das Ende einer Fraktion erkennt man daran, dass kein Gas mehr abgepumpt wird. Darauf wird im Dephlegmator die Temperatur soweit gesteigert, dass die nächste Fraktion überdestilliert. Die anfallenden Zwischenfraktionen werden gesondert aufgefangen. Entsprechend verfährt man bei den nächsten Fraktionen.

400000008



Bestimmung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels fraktionierter  
Kondensation nach S t o c k .

Die Bestimmung von Kohlenwasserstoffgemischen, die 1-5 C-Atome im Molekül enthalten, erfolgt mit Hilfe der unter Stockanalyse bekannten Kondensationsmethode. Die grundlegenden Arbeiten wurden von Lebeau und Damiens <sup>1)</sup> sowie von Stock und Mitarbeitern gemacht <sup>2)</sup>.

Für die Trennung der Kohlenwasserstoffgemische werden fünf verschiedene Kältebäder angewandt. Die Vorlagen werden auf folgende Temperatur gebracht:

Fraktion I : Flüssiger Stickstoff  $-193^{\circ}$

Fraktion II : Pentan + flüss. Stickstoff  $-150^{\circ}$

Fraktion III : Alkohol-Aether + flüss. Stickstoff  $-125^{\circ}$

Fraktion IV : Alkohol-Aether + flüss. Stickstoff  $-105^{\circ}$

Fraktion V : Aceton + feste Kohlensäure  $-80^{\circ}$

Unter den Versuchsbedingungen, also unter Hochvakuum, kondensieren im Bad V und IV die C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, in den Bädern III und II kondensieren im wesentlichen die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe, während im Bad I die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. CH<sub>4</sub> geht mit den inerten Gasen als Vorgas fort und wird mit der Töplerpumpe abgepumpt, gemessen und der techn. Gasanalyse zugeführt.

Die einzelnen Fraktionen werden nach dem Auftauen gasvolumetrisch gemessen und zur Ermittlung der vorhandenen geringen Mengen niederer bzw. höherer Kohlenwasserstoffe der Molegewichtsbestimmung mit der Fuess'schen Gasdichtewaage zugeführt.

Der Gehalt an Olefin kann in jeder Fraktion durch Bromierung bestimmt werden.

Nach dieser Methode gelingt es ein Gasgemisch von niedrigsiedenden Paraffinen und Olefinen mit inerten Gasen in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen.

1) C.r. 156 u. 157

2) B. 45 (1912), S. 3539; B. 46 (1913) S. 1159, 1971, 3353;  
B. 47 (1914), S. 154; B. 50 (1917) S. 989;  
B. 54 (1921), S. 142; B. 54 (1921) S. 740, 1119;

Bestimmung von höheren Acetylen nach der  $\text{AgNO}_3$ -Methode.

Das zu untersuchende Gas befindet sich in einer Buntebürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit. In das auf der Bürette befindliche Gefäß füllt man etwa 10 cc Aceton und saugt dieses in die Bürette. Durch Umschwenken löst man das Gas im Aceton. Dann saugt man eine gemessene Menge 0,1n  $\text{AgNO}_3$  + 2%  $\text{NH}_3$  (25 %ig) ein. Die Bürette mit Gas und  $\text{AgNO}_3$  wird etwa 10 Minuten geschüttelt. Beim Einsaugen der Flüssigkeit ist darauf zu achten, dass kein Luftsauerstoff hineinkommt, da dieser eine Dunkelfärbung des Niederschlages bewirkt, was ungenaue Resultate zur Folge hat. Dann wird der gesamte Inhalt der Bürette in einen 250 cc Messkolben gespült. Nach gutem Durchmischen wird durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert und in 50 cc Filtrat wird der Ag-Überschuss durch Titrieren mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$  gegen  $\text{Fe}^{+++}$  bestimmt.

Berechnung:  $A = 2 G - 2,24 V$   
 $B = G - A$

A = Vol.%  $\text{RC}\equiv\text{CH}$

B = Vol.%  $\text{HC}\equiv\text{C-R-C}\equiv\text{CH}$

~~G = Vol.% Gesamtacetylen ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$ )~~

V = verbrauchte cc 0,1n  $\text{AgNO}_3$ /100 cc Gas

Bestimmung von Butadien in Gegenwart von Paraffinen und Olefinen.

- 1) Die Butadienbestimmung erfolgt nach der in der Literatur bekannten Maleinsäureanhydrid-Methode.

Hierzu werden 100 cc Gasgemisch mehrmals durch eine auf 100°C erhitzte Maleinsäureanhydridschmelze geleitet. Die Volumabnahme entspricht dem Gehalt an Butadien. Paraffine und Olefine mit 1-4 C Atome werden vom Maleinsäureanhydrid in störender Menge nicht gelöst.

- 2) Handelt es sich um die Bestimmung von Butadien neben Monoolefine und Paraffine, so kann man auch zweckmässig nach kombinierter gasvolumetrischer und massanalytischer Methode arbeiten. Etwa 90 cc Gasgemisch werden in eine Buntebürette gefüllt. Zu dem Gasgemisch werden 40 cc n/2 Bromid-Bromatlösung gegeben und mit einem Gemisch von  $K_2SO_4 + H_2SO_4$  angesäuert. Man schüttelt die Bürette bis zum konst. Volumen und bestimmt die Volumabnahme. Nun gibt man etwa 10 cc n KJ-Lösung zu, schüttelt um und entleert den Büretteninhalt nach Wartezeit in einen Kolben und titriert das überschüssige Jod mit n/10  $Na_2S_2O_3$  zurück.

Für ideale Gase errechnet sich dann der Gehalt an Butadien bzw. Olefin nach folg. Formel:

$$X = \frac{B - s \cdot 0,883}{0,903}$$

$$Y = s - X$$

Darin ist

X = cc Butadien in 100 cc angew. Gas (760 mm, 0°C)

Y = cc Olefine " "

B = cc 0,1n Bromlauge für " "

s = cc bromierbares Gas in " "