

000611

Untersuchungsmethoden  
für die Prüfung von Treibgaslieferungen an die  
Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

60

72

60

60

August 1941

Zentralbüro für Mineralöl  
G.m.b.H.  
Technische Abteilung.

000612

Benzinlabor

A b s c h r i f t .

Peroxybestimmung in Benzin.

1. Qualitativ

10 - 15 ccm des zu prüfenden Benzins werden mit etwa 2 ccm einer frisch bereiteten, ca. 5%igen Jod-Kalium-Lösung 5 Min. lang geschüttelt. Die Gegenwart von Peroxyden wird durch Auscheiden von freiem Jod (Gelbwerden der wässrigen Lösung) angezeigt. Ist der Peroxydgehalt der Benzine nur gering, gibt man zweckmässig etwas Stärkelösung zu, sodass sich die wässrige Lösung blau färbt.

2. Quantitative Bestimmung der Peroxydzahl nach Yule und Wilson.

Die Bestimmung der Peroxydzahl beruht darauf, dass Ferro-Salze durch die Peroxyde zu Ferri-Salzen oxydiert werden. Das entstandene Ferri-Salz wird mit n/100 Titanochloridlösung titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Titanlösung ist die Peroxydzahl. Sie bedeutet milligrammäquivalente Sauerstoff / Ltr. Benzin

Herstellung der Lösungen.

Die erforderliche Ferro-Sulfat-Lösung wird wie folgt vorbereitet: 5 g Ferro-Sulfat  $7 \text{ H}_2\text{O}$  und 5 g Rhodan-Ammonium werden unter Zusatz von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 500 ccm Wasser gelöst. Der fertigen Lösung werden 500 ccm Aceton zugesetzt und gut durchgemischt. Zu dieser Lösung gibt man einige g Eisen in Form von Blumendrahtwendeln, um etwa vorhandenes Ferri-Salz zu Ferro-Salz zu reduzieren. Da die Lösung etwas luftempfindlich ist, muss an die Vorratsflasche eine geschlossene Bürette angeschlossen werden. Ferner wird die überstehende Luft durch Wasserstoff verdrängt, die Lösung dann immer unter Wasserstoff gehalten und die Füllung der Bürette mit Wasserstoffdruck vorgenommen. (Kohlensäure darf an Stelle von  $\text{H}_2$  nicht verwendet werden.) Die Lösung ist erst gebrauchsfertig, nachdem sie völlig farblos geworden ist.

Die Titanochloridlösung wird wie folgt vorbereitet: 25 ccm käuflicher 10-15%iger Titanochloridlösung werden, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen, mit der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht. Die Lösung

wird dann auf ca.  $2\frac{1}{4}$  Ltr. mit dest. Wasser verdünnt und unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre aufbewahrt. Zweckmässig wird auch hier die Burette fest mit der Flasche verbunden und die Füllung der Burette mit  $\text{CO}_2$ -Druck vorgenommen.

Titerstellung der  $\text{TiCl}_3$ -Lösung.

Zur Titerstellung bedient man sich einer n/100 Ferrichloridlösung, die 0,5584 g Eisen im Liter enthält. Um diese zu erhalten, wägt man zweckmässig ca. 2 g Eisenchlorid (purissimum pro analysi) ein, löst 1 Ltr. dest. Wasser, das etwa 5 ccm konzentrierte Salzsäure enthält, auf, und bestimmt den genauen Eisengehalt dieser Lösung. Die Lösung ist dann zu stark. Man kann nunmehr entweder diese Lösung auf den genauen Titer <sup>mit</sup> verdünnen einstellen, oder auch direkt mit der zu starken Lösung unter Berücksichtigung des entsprechenden Korrekturfaktors arbeiten.

Zur Titerstellung der Titanochloridlösung legt man 10 ccm Eisenchloridlösung vor, setzt einige Tropfen Rhodan-Ammon-Lösung als Indikator zu und titriert mit der Titanochloridlösung auf farblos. Die Titerstellung der Titanochloridlösung ist täglich vorzunehmen.

Durchführung der Untersuchung:

10 ccm des zu untersuchenden Benzins werden in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 50 ccm der Ferro-Sulfat-Lösung versetzt und 5 Min. kräftig geschüttelt. In Gegenwart von Peroxyden färbt sich die Lösung kräftig rot. Das entstandene Ferrisalz wird mit n/100 Titanochloridlösung auf farblos titriert. Die ccm der verbrauchten Titanochloridlösung, multipliziert mit dem Faktor zur Äquivalenz gegenüber der /100 Ferrichloridlösung, ergeben die Peroxydzahl des Benzins.

Die so gefundene Peroxydzahl bedarf noch einer Korrektur. Sie ist nach Yule nur dann als richtig anzusehen, wenn sie kleiner als 3 ist. Bei Peroxydzahlen oberhalb 3 ist eine Korrektur anzuwenden, die dem nachstehenden Kurvenblatt entnommen werden kann.

Liegt die Peroxydzahl eines Benzins über 10, so ist das Benzin mit Normalbenzin zu verdünnen und zwar je nach der Höhe der P.O.Z. im Verhältnis 1:5, 1:10, 1:20 usw., bis eine Titration der verdünnten Lösung eine Peroxydzahl unter 10 ergibt. Diese ist dann entsprechend dem Kurvenblatt zu korrigieren und entsprechend der Verdünnung die Peroxydzahl des Benzins zu errechnen.

Beispiel: Ein Benzin in Verdünnung 1:10 ergibt bei Vorlage von 50 ccm verd. Lösung eine POZ v. 7,5. Aus dem Kurvenblatt entnommen: P.O.Z. 8,5 - P.O.Z. des Benzins 85.

000615

Korrektur Tabelle zur POZ

POZ  
mm

16

10

8

6

4

3

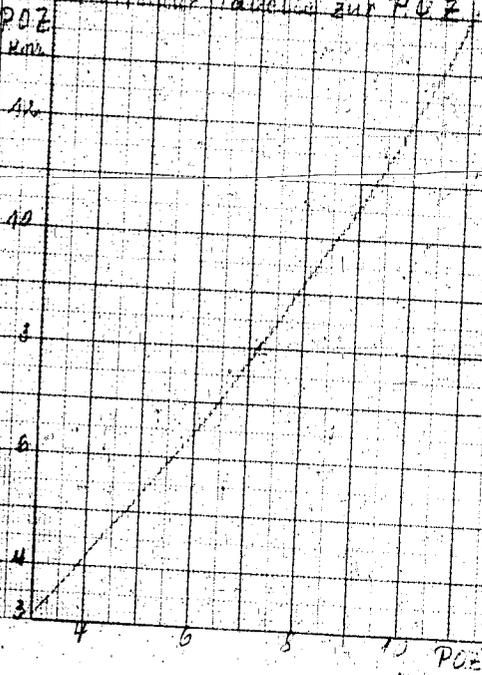
4

6

8

10

POZ



Probenahme:

Zur Entnahme von Treibgasproben aus der laufenden Produktion aus Sammelbehältern, Kesselwagen oder Abfüllstationen eignen sich am besten Stahlflaschen mit einem Rauminhalt von 5 Ltr. und einem Füllgewicht von 2 kg (Probedruck 45 atü).

Die Probenahme wird so vorgenommen, dass durch ein T-Stück aus der Abfüllstation gleichzeitig 2 Flaschen gefüllt werden können. Die Flaschen sollen auf diese Weise 3 Mal mit einer geringen Menge Treibgas gefüllt werden, das jeweils bei geöffneten Flaschenventilen restlos verdampft wird. Bei Fehlen eines Tauchrohres müssen die Flaschen zur Entleerung auf den Kopfgestellt werden. Eine vierte Füllung soll endgültig für die Untersuchung zugrunde gelegt werden. Von den auf diese Weise gleichzeitig gefüllten Treibgasflaschen ist die eine für die Untersuchung auf dem Werk bestimmt, die andere für die Untersuchung der Prüfstelle. Beim Befüllen der Flaschen ist die Druckgasvorschrift zu berücksichtigen, nach welcher 1 Kilo Flüssiggas 2,35 Ltr. Volumen zur Verfügung stehen müssen.

Dampfdruck:

Für die Messung des Dampfdruckes verwendet man 2 Federmanometer von 0 - 20 kg/cm<sup>2</sup> und 0 - 3 kg/cm<sup>2</sup> (für hohen bzw. niedrigen Dampfdruck). Diese Manometer sollen möglichst wöchentlich geprüft werden. Die Messung des Dampfdruckes erfolgt im Winter bei + 40 und - 15°, im Sommer bei + 40 und ± 0° in der Weise, dass die mit dem entsprechenden Manometer versehenen Flaschen in einen Thermostaten mit elektrischem Rührwerk gebracht werden, mit dem die entsprechende Versuchstemperatur über längere Zeit ohne weiteres eingehalten werden kann. Nach Öffnen des Ventils und Einsetzen der Flasche in den Thermostaten wird der Ausschlag des Manometers beobachtet und, sobald dieser konstant bleibt, ist die Bestimmung beendet. In 15 - 30 Minuten nach Einbringung der Druckflasche in den Thermostaten ist die Druckkonstanz erreicht. Die Dampfdruckbestimmung kann in der Original-Probeflasche oder aber nach Umfüllen in eine kleinere Probeflasche vorgenommen werden. Die Durchführung der Druckmessung setzt die genaue Einhaltung der Druckgasverordnung voraus.

Gesamtdichte:

Die Gesamtdichte des Treibgases wird auf Luft = 1 bezogen angegeben. Ein kugelförmiger Glasballon von ca. 300 ccm Inhalt, der mit einem gasdichten Mikrohahn und Kapillaranschluss versehen ist, wird mit einer Vakuumpumpe evakuiert und gewogen. Unter Zwischenschaltung von 2 Calciumchlorid-U-Röhren wird nach mehrmaligem Spülen der U-Röhren und des Ballons solange Treibgas langsam aus der Versuchsflasche eingeleitet, bis dieses unter leichtem Quecksilberverschluss auszutreten beginnt. Dann wird das mit Treibgas gefüllte Kölbchen abgenommen, der Überdruck durch Öffnen des Hahnes ausgeglichen und der Glasballon zur Wägung gebracht. Anschliessend wird der Glasballon neuerdings evakuiert. Hierauf lässt man durch eine andere Zuleitung wieder unter Zwischenschaltung von 2 Calciumchlorid-U-Röhren Luft einströmen. Diesen Vorgang wiederholt man öfters, um die letzten Reste Treibgas aus Glasballon und Leitungen zu entfernen. Der nun luftgefüllte Glasballon wird neuerdings zur Wägung gebracht. Dann verhält sich das Gewicht des Treibgases zum Gewicht der Luft wie die Gesamtdichte zu 1.

Litergewicht:

Die Gesamtdichte, bezogen auf Luft = 1, auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reduziert und dann mit dem Litergewicht der Luft bei 0° und 760 mm = 1,293 multipliziert, ergibt das Litergewicht des Treibgases.

Mol.Gewicht:

Das Litergewicht multipliziert mit 22,4 ergibt das Mol.Gewicht.

Unterer Heizwert:

Der untere Heizwert eines Treibgases wird aus der Siedeanalyse rechnerisch in der Weise ermittelt, dass man Propan einen Heizwert von 11 050, Propylen einen solchen von 11 000, Butan einen Heizwert von 10 900, Butylen einen solchen von 10 850 cal/kg zugrunde legt. Der untere Heizwert wird in cal/kg Gas angegeben.

Kohlensäurebestimmung:

Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Treibgas wird aus der Versuchsflasche das Gas in eine Orsat-Bürette unter Benutzung eines Föhns gasförmig überführt, 100 ccm des gasförmigen Treibgases werden wiederholt durch eine 30 %ige Kalilauge geleitet und die Volumenabnahme ergibt die Volumenprozent Kohlensäure, die im Treibgas vorhanden sind.

Gesamt-Olefine:

Das von  $\text{CO}_2$  befreite Treibgas wird während 3 Minuten öfters durch eine gesättigte Bromlösung geleitet und die Volumenabnahme im Restgas ergibt die Volumenprozent Olefine im Treibgas.

Die gesättigte Bromlösung wird in der Weise hergestellt, dass flüssiges Brom und Wasser kräftig geschüttelt werden und die zur Analyse benötigte Menge vom oberen Niveau abgehebert wird. Flüssiges Brom soll in der Absorptionslösung nicht vorhanden sein.

Siedeanalyse:

Die Siedeanalyse wird mit Hilfe einer Dephlegmierkolonne nach folgendem Prinzip durchgeführt (genaue Arbeitsvorschrift Anlage 1):

Aus einer besonderen Versuchsflasche mit ca. 40 - 60 g Füllgewicht wird Treibgas in ein Kölbchen geleitet, das mit flüssiger Luft gekühlt wird. Die Einwage wird aus der Gewichts-differenz der Versuchsflasche vor und nach der Füllung ermittelt. Das mit flüssiger Luft gekühlte Kölbchen, welches das Treibgas flüssig enthält, wird an eine Dephlegmierkolonne angeschlossen, die zur besseren Wärmeübertragung mit Aluminiumspiralen gefüllt ist und in einem umgebenden Vakuummantel mit Alkohol und Kohlensäure unterkühlt werden kann. Am oberen Ende der Kolonne werden Gasfallen angeschlossen, die in Thermosflaschen auf  $-60^\circ$  unterkühlt werden können. Durch Steuerung der Temperatur in der Dephlegmierkolonne nimmt man die einzelnen Treibgasbestandteile fraktioniert ab und kondensiert sie in den vorgelegten Fallen, die anschliessend zur Wägung gebracht unter Berücksichtigung der Einwage den Gewichtsprozentgehalt der einzelnen Fraktionen zu ermitteln gestatten. Die bei  $-70^\circ$  unkondensierbaren Anteile

des Treibgases werden in einer Gasbürette aufgefangen und im Orsat untersucht.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff:

Aus der Versuchsflasche -- die Differenz derselben vor und nach dem Versuch ergibt das eingesetzte Treibgasgewicht -- werden 500 - 1000 Ltr. Gas bei einer Strömung von 20 - 40 Ltr. pro Stunde durch 2 Waschflaschen, die mit je 100 ccm Cadmium-Acetat-Lösung, 10 %ig sauer, beschickt sind, geleitet. Das abtätigierte Cadmium-Sulfid wird in üblicher Weise mit n/100 Jod bestimmt. Die Angabe erfolgt in mg/cbm. Qualitativ kann die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Treibgas durch den Doktor-Test nachgewiesen werden.

Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel:

Organisch gebundener Schwefel wird als Differenz zwischen Gesamtschwefel einerseits und Elementarschwefel + Schwefelwasserstoff andererseits errechnet.

Bestimmung des Gesamtschwefels:

Nach der Methode von Grote und Krekeler (Holde, 7. Auflage, S.102; Angew.Chemie, 1933, S.106). Das Gas wird aus der Gasflasche unter genauer Luftzusatzdosierung in ein Quarzrohr von 500 mm Länge und 17 mm lichter Weite eingeleitet, das in der Mitte mit drei eingeschmolzenen Einsätzen versehen ist, einer durchlocherten Klarquarzplatte und zwei Quarzfilterplatten. Die Klarquarzplatte dient dazu, die brennbaren Dämpfe gut mit Luft zu durchmischen. Die erste Filterplatte soll ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme verhindern. Eine dritte Filterplatte hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge Sauerstoffmangel sich bildenden Russ zurück. Das Quarzrohr ist auf 80 mm Länge mit einem Gasbrenner beheizt, und zwar zwischen der ersten und dritten Filterplatte. Die Absorptionsvorlage enthält wieder eine Glasfilterplatte und darunter eine kugelförmige Erweiterung, die mit Glaskugeln gefüllt ist. Auch über der Filterplatte ist 2/3 der Absorptionsvorlage mit Glaskugeln gefüllt. Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus 50 ccm 3 %ig. Wasserstoffsperoxydlösung. Das Ende der Vorlage wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen und auf diese Weise

Luft in das Verbrennungsrohr gesaugt, die vorher eine Kalilaugevorlage passiert. Am Ende der Verbrennung wird die Absorptionsvorlage entleert, zweimal mit destilliertem Wasser gut ausgespült und der Schwefel mit Bariumchlorid als Bariumsulfat bestimmt.

Bestimmung des elementaren Schwefels:

Qualitativ:

1 ccm reines Quecksilber wird in einem Reagenzglas mit 10 ccm reinem Aceton geschüttelt. Bleibt das Quecksilber klar, so wird von dem zu untersuchenden Treibgas 20 - 30 ccm zugegeben und kräftig geschüttelt. Die Verfärbung des Quecksilbers (grau bis schwarz) zeigt das Vorhandensein von Elementarschwefel an.

Zur quantitativen Bestimmung von elementarem Schwefel wird ein Verfahren nach folgendem Prinzip durchgeführt (Arbeitsvorschrift Anlage 2):

Das zu untersuchende Treibgas wird aus der Versuchsflasche in ein Spezial-Dewar-Gefäß überführt, zur Wägung gebracht, und über eine vorgeschaltete kleine, mit Reinbenzol gefüllte Waschflasche verdampft. Der den Elementarschwefel enthaltende Rückstand wird in Reinbenzol aufgenommen, das Benzol der Waschflasche zugefügt, und der Schwefel durch Schütteln mit Quecksilber in Quecksilbersulfid umgesetzt. Das entstehende Quecksilbersulfid wird mit Salzsäure zersetzt. Der sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoff wird in eine Jodlösung geleitet und durch Titration bestimmt. Die Angabe erfolgt in mg/100 g Gas.

Bestimmung von Kohlenoxysulfid:

10 ccm alkoholische Natriumplumbitlösung (nachstehend beschrieben) werden in ein Bombenrohr (20 x 250 mm) eingefüllt. Hierzu werden 20 ccm Flüssiggas, möglichst unter Kühlung gehalten, zugegeben. Nun wird das Bombenrohr in eine Druckbombe eingesetzt und verschraubt. Nach 3 Minuten langem Schütteln und Entspannen wird die Verfärbung der Plumbitlösung beobachtet, Es darf keine Schwarzfärbung eintreten. Das Ergebnis wird als positiv oder negativ bezeichnet. Steht eine Druckbombe nicht zur Verfügung, dann wird ein starkes Glasrohr nach Füllung unter Kühlung zusammengeschmolzen.

Herstellung der Plumbitlösung:

94,3 ccm Bleiacetat, 5 %ig, 278,0 ccm Natronlauge, 30 %ig, 627,7 ccm destilliertes Wasser ergeben 1 Liter Natrium-Plumbitlösung. Im Gemisch mit 10 Vol.% Äthylalkohol, 96 %ig, entsteht alkoholische Natriumplumbitlösung.

Doktor-Test:

Der Doktor-Test stellt einen qualitativen Nachweis von Schwefelwasserstoff und Mercaptan dar. 10 ccm Treibgas werden mit 5 ccm Natriumplumbitlösung kräftig geschüttelt und anschliessend werden wenige mg fein gemahlene Schwefelblumen zugefügt, nochmals unter Kühlung geschüttelt, dann lässt man absitzen. Verfärbung des Benzins oder der Schwefelhaut zeigt die Anwesenheit von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff an.

Bestimmung von Ammoniak:

Die Bestimmung von Ammoniak kann verschieden durchgeführt werden.

- 1) Vorschrift DIN Vornorm E. 1875 Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Leuna-Werke:

500 - 1000 Ltr. Gas (je nach dem Ammoniakgehalt) werden durch 2 Waschflaschen mit Glasfilter, die mit je 20 ccm n/100 Schwefelsäure beschickt sind, gewaschen. Die unverbrauchte Schwefelsäure wird mit n/100 Natronlauge zurücktitriert. Der Verbrauch an Schwefelsäure wird auf Ammoniak (mg/cbm) umgerechnet. (Diese Methode erfasst nur höhere Ammoniakmengen.)

- 2) Die Bestimmung von Ammoniak kann im Anschluss an die Bestimmung von elementarem Schwefel in der Weise durchgeführt werden, dass das Treibgas, das aus dem Spezial-Dewar-Gefäss eine Benzolvorlage durchstreicht, in eine vorgelegte verdünnte Schwefelsäure eingeführt wird. Nach Durchgang des gesamten Treibgases wird die Schwefelsäure aufgeköcht (um die darin zurückgehaltenen Kohlenwasserstoffe zu entfernen). Nach Abkühlen wird die Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisiert und mit Nessler's Reagenz versetzt. Auf diese Weise sind geringe Spuren Ammoniak qualitativ und unter Verwendung einer Kolorimeterscheibe von Hellige quantitativ erfassbar.

Die Angabe des Ammoniakgehaltes erfolgt in mg/cbm.

Bestimmung des Wassergehaltes:

Die qualitative Wasserprüfung erfolgt in der Weise, dass Treibgas aus der Versuchsflasche in ein trockenes Dewar-Gefäss eingeleitet wird. Das Dewar-Gefäss ist mit einem Bunastopfen abgeschlossen, der in der Mitte zur Aufnahme des Zuleitungsrohres durchbohrt ist. Nach Einfüllen des Treibgases wird diese Durchbohrung mit einer Kapillare versehen, die ein langsames Ausströmen des Treibgases ermöglicht. Die Temperatur des Treibgases im Dewar-Gefäss beträgt direkt nach Einfüllung ca.  $-35^{\circ}$  und erhöht sich innerhalb 24 Stunden auf ca.  $-7^{\circ}$ . Grössere Wassermengen können durch Eisbildung, kleinere durch Trübung des Treibgases nachgewiesen werden.

Bestimmung des Abdampfrückstandes:

An die Versuchsflasche wird ein Röhrchen angeschlossen, das zu einer feinsten Spitze ausgezogen ist. Diese Spitze ist so zu bemessen, dass 250 g Treibgas eine Austrittszeit von mindestens 45 Minuten benötigen. Aus diesem Röhrchen wird das flüssige Treibgas in ein Kölbchen von 50 ccm geleitet, das in ein heisses Wasserbad eingetaucht ist. Um das Übertreten fester Verunreinigungen, die zur Verstopfung der feinen Düse führen können, zu verhindern, ist in dem erweiterten Zuleitungsrohr ein Wattebausch vorgelegt. Das aus dem Kölbchen entweichende Gas passiert ebenso ein Wattefilter, um das Mitreissen von Öl und elementarem Schwefel zu verhindern. Nach Entleerung der Versuchsflasche wird durch Zurückwägen das eingesetzte Gasgewicht bestimmt. Kölbchen und Wattefilter werden mit Kalbaum-Benzol gespült und das Benzol langsam auf dem Wasserbad verdampft. Anschliessend kommt das Kölbchen 30 Minuten bei  $105^{\circ}$  in den Trockenschrank. Man lässt abkühlen, wiegt und hat aus der Differenz zum leeren Kölbchen das Gewicht des Abdampfrückstandes erhalten. Der Rückstand besteht aus elementarem Schwefel, Öl und Harzen. Nach Abzug des in besonderer Untersuchung gefundenen elementaren Schwefels besteht dieser ausgewogene Rückstand aus Ölen und Harzen.

In seltenen Fällen wird es sich als notwendig erweisen, Öl- und Harzgehalt des Treibgases getrennt zu bestimmen. Um den Rückstand zu trennen, wird er in 30 ccm Normalbenzin aufgenommen, mit etwas Fuller- oder Terana-Erde geschüttelt, wodurch die Harze absorbiert werden. Das Normalbenzin wird abdekantiert, nochmals mit Fuller-Erde behandelt. Die beiden Erdmengen werden vereinigt, mit frischem Normalbenzin wiederholt geschüttelt und dekantiert, bis alles Öl aus der Erde ausgewaschen erscheint. Dann wird filtriert und die Normalbenzinlösung, die die Ölbestandteile enthält, auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand getrocknet und ergibt nach Wägung das Gewicht des Ölgehaltes. Die Fuller-Erde wird nun mit einem Gemisch aus Alkohol und Benzol extrahiert und ergibt nach Auswägung den Harzgehalt.

Von dem Abdampfrückstand muss der nach speziellem Verfahren bestimmte elementare Schwefel in Abzug gebracht werden.

Siedeanalyse nach Dr. Hammerich.  
=====Methode:

Das Treibgas aus der Stahlflasche wird mittels flüssiger Luft verflüssigt und langsam dephlegmiert abgenommen. Die bei  $-70^{\circ}\text{C}$  nicht kondensierbaren Anteile werden als Gas in einer Bunte-Bürette aufgefangen und im Orsat untersucht, während  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe destilliert und in vorgelegten Fallen kondensiert werden, um dann gewichtsanalytisch bestimmt zu werden.

Da die Methode der Treibgasdephlegmierung immerhin einiges Fingerspitzengefühl verlangt, muss eine auf den ersten Blick vielleicht zu ausführlich erscheinende Beschreibung in Kauf genommen werden, bei der speziell auf gewisse, erst in der Praxis gemachte Erfahrungen hingewiesen werden soll.

1. Apparatur.

Das Destillationskölbchen a (siehe Skizze) enthält zum Ansatz an die eigentliche Dephlegmierkolonne einen Glasschliff. Die Einführung des Treibgases geschieht über einen Hahn  $a_1$  durch ein Kapillarrohr, das möglichst tief unten am Kolbenhals des Destillationskölbchens eingesetzt wird. Das hat den Vorteil, dass der grösste Teil dieses Einleitungs-Kapillarröhrchens in flüssiger Luft unterkühlt werden kann. Ein Kapillarrohr wird verwendet, um Verluste beim Einleiten des Gases weitgehend zu reduzieren. Die Dephlegmierkolonne b ist ein mit Aluminiumspiralen gefülltes, 7,5 - 8 mm weites Glasrohr, das unten durch einen Schliff mit dem Destillationskölbchen und oben durch einen Schliff mit einem 3-Wege-Hahn verbunden ist. Die Aluminiumspiralen dienen zur besseren Wärmeübertragung. Die Dephlegmierkolonne ist mit einem evaculierten doppelwandigen Glaszylinder umgeben, der unten mit einem durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen ist, durch welchen das Glasrohr k geführt wird. Oben wird der Dephlegmierkolonne b durch einen halben Korkabschluss am Kühlmantel ein Halt gegeben. Die andere Hälfte bleibt frei zum Einwerfen von fester Kohlensäure. Der Kühlmantel wird mit Spiritus gefüllt und nun langsam Trockeneis bzw. feste Kohlensäure

aus der Flasche eingeführt, wobei durch k ein leichter Luftstrom durchgeblasen wird zum schnelleren Temperaturausgleich. Der 3-Wege-Hahn c ist verbunden mit der Falle d, die in einer auf  $-70^{\circ}\text{C}$  unterkühlten Thermosflasche steht. Die Verbindung c-d wird durch ein kleines Schlauchstückchen hergestellt. Die Falle d ist unter Zwischenschaltung eines Manometers, wieder mit Gummischlauchstückchen, mit der Bunte-Bürette f über den 3-Wege-Hahn  $f_1$  verbunden. Die Bunte-Bürette soll die bei  $-70^{\circ}\text{C}$  unkondensierbaren Gase aufnehmen, die dann im Orsat weiter analysiert werden. Als Sperrflüssigkeit in der Bunte-Bürette wird treibgasgesättigtes, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser verwendet.

## 2. Durchführung der Untersuchung.

Die kleine Versuchs-Druckflasche (rechts in der Skizze) wird gründlich evacuirt und dann unter Kühlung mit Sprit und fester Kohlensäure bei  $-75^{\circ}\text{C}$  aus der Probeflasche Treibgas in sie eingeleitet. Das Ventil der Versuchsflasche sollte auf 30 atü Druck geeicht sein, um Undichtigkeiten von vornherein auszuschalten. Die Falle d wird nun gründlich evacuirt, genau auf 0,01 g gewogen und mit verschlossenen Hähnen angeschlossen. Das leere Kölbchen, das einige Siedesteinchen enthält, wird luftdicht an die Dephlegmierkolonne angeschlossen und die Bunte-Bürette bis zum Hahn  $f_1$  mit Sperrwasser gefüllt und der Hahn geschlossen. Nun wird das System über den Hahn  $a_1$  evacuirt, so dass ein weitgehendes Vacuum der Apparatur bis  $d_2$  erreicht wird. Für die grösste Dichtigkeit der Hähne und Schiffe ist zu sorgen. Um dies zu prüfen, kann man den Hahn  $d_2$  ganz vorsichtig nach der Evacuierung etwas öffnen und sieht dann an der Manometerkonstanz, ob die Apparatur über längere Zeit dicht bleibt. Vor der endgültigen Evacuierung wird der Hahn  $d_2$  geschlossen. Anschliessend wird das Kältebad, das die Dephlegmierkolonne kühlt, durch Einwerfen von Kohlensäure von oben und gleichzeitigem Durchperlenlassen eines Luftstromes durch k von unten auf  $-70^{\circ}\text{C}$  unterkühlt. Das angeschlossene Kölbchen wird in ein Dewargefäss mit flüssiger Luft gestellt, und zwar sollte es möglichst bis in die Höhe des Hahnes  $a_1$  unterkühlt werden. Die Treibgas-Probeflasche, deren Auslass aus einem 10 ccm langen Kupferröhrchen besteht, und die inzwischen auf 0,01 g genau ausgewogen wurde, wird nun durch einen kurzen Gummischlauch mit der Kapillare des Kölbchens verbunden. Dann wird der Hahn  $a_1$  und das Ventil der Probeflasche langsam geöffnet und das ausströmende

Gas im durch flüssige Luft gekühlten Destillationskölbchen kondensiert. Den Niveaustand im Kölbchen kann man durch das Dewargefäß und die flüssige Luft gut beobachten. Nach Abfüllung von 3 bis 6 g schliesst man das Ventil der Gasflasche, erwärmt die Zuleitung kurz mit einem Föhn und schliesst nun den Hahn  $a_1$ . Die Gasdruckflasche wird genau gewogen und aus der Differenz gegen die erste Wägung erhält man das Gewicht des eingesetzten Treibgases. In einem 300er Becherglas hat man inzwischen Spiritus mit Kohlensäure auf  $-70^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und wechselt nun das Dewargefäß mit flüssiger Luft gegen dieses Kohlensäurebad aus. Nach wenigen Minuten versucht man nun vorsichtig, den Hahn  $d_2$  der Kältefalle - die in einer auf  $-70^\circ\text{C}$  unterkühlten Sprit-Kohlensäuremischung in einer Thermosflasche steht - zu öffnen und kann sofort am Manometer sehen, ob Druck oder Vacuum in der Apparatur vorherrscht. Bei Vacuum schliesst man  $d_2$  sofort wieder und wartet noch kurze Zeit. Beim nächsten Versuch wird sich dann schon ein Druck zeigen, den man vorsichtig in der Weise ausgleicht, dass man den Hahn  $f_2$  der Bunte-Bürette ganz wenig öffnet, um das Gas so langsam wie möglich in die Bunte-Bürette übertreten zu lassen. Nach einiger Zeit kann der Hahn  $d_2$  voll geöffnet werden und man reguliert die Gasgeschwindigkeit nur mehr mit dem Hahn  $f_2$  der Bunte-Bürette in der Weise, dass man die Apparatur immer auf 20 bis 40 mm Druck hält, der am Manometer leicht abgelesen werden kann. Das Gas soll möglichst langsam in die Bunte-Bürette überströmen, was bei hohem Gasgehalt auch noch dadurch erreicht werden kann, dass die Temperaturzunahme im Destillationskölbchen durch weiteres Einwerfen von Kohlensäure in das Kältebad verlangsamt wird. In diesem Kältebad des Destillationskölbchens und der Dephlegmierkolonne steigt nun die Temperatur langsam an mit weiterem Fortschreiten des Gasüberganges. Bei  $-45^\circ\text{C}$  der Dephlegmierkolonne tritt nun plötzlich die Kondensation der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe in der Kältefalle  $d$  ein, die sich schlagartig durch Anzeigen eines Vacuums im Manometer bemerkbar macht. In diesem Moment wird sofort der Hahn  $f_2$  der Bunte-Bürette so umgestellt, dass die Falle  $d$  direkt mit dem Atmosphärendruck in Verbindung kommt. Nun wird das Kühlbad des Destillationskölbchens entfernt und letzteres langsam durch eine kleine Flamme erhitzt. Wenn die Kühlflüssigkeit der Dephlegmierkolonne  $-35^\circ\text{C}$  erreicht hat, wird das Kölbchen weiter erhitzt und man beobachtet, ob der Stand in der Falle konstant bleibt. Diese Feststellung ist dann möglich, wenn im Metallmantel

der Thermosflasche, die zur Kühlung der Falle dient, 2 Blechstreifen ausgeschnitten werden, die den Durchblick gestatten. Durch bloßes Hinhalten von fester Kohlensäure an den oberen Hals des Destillationskölbchens kann besonders gegen Ende der Fraktionsabnahme der Destillationsrücklauf und -temperatur erhöht werden, wodurch die letzten Reste schnell übergetrieben werden können. Bleibt das Volumen in der Falle konstant, dann wird die Flamme weggezogen, die Hähne  $c$ ,  $d_1$  und  $d_2$  geschlossen, und die Falle gegen eine zweite genau gewogene und evacuierte, ausgewechselt. Die Propan-Kohlenwasserstoffe der ersten Falle werden nun gewogen, und man erhält unter Bezug auf die Einwage direkt die Gewichtsprozent  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe. Nun läßt man nach Öffnen des Hahnes  $c$  und der beiden Hähne der zweiten Falle durch weiteres Erhitzen die Temperatur bis auf  $+5^\circ C$  (in der Kühlflüssigkeit des Dephlegmators) ansteigen und erhält dabei die Butan-Kohlenwasserstoffe als Kondensat in der Falle. Auch hier wird die Volumenkonstanz in der Falle genau geprüft, dann wieder die Flamme entfernt, Hahn  $c$ ,  $d_1$  und  $d_2$  geschlossen und die Falle gegen eine Mikrofalle ausgewechselt. Nach Öffnen der entsprechenden Hähne und weiterem Erhitzen wird dafür Sorge getragen, dass das Kältebad der Dephlegmierkolonne  $+5^\circ C$  nicht überschreitet, was man durch Einwerfen von fester Kohlensäure leicht erreichen kann. Für die Restgas-Bestimmung wird nun vorsichtig von unten durch die Kapillare des Destillationskölbchens Luft durch die ganze Apparatur geblasen. Zu diesem Zweck wird eine Druckflasche von kleinem Überdruck bis zu 1 atü nach Vorschaltung von Schwefelsäurewaschflaschen und einem Calciumchlorid-Röhrchen mit dem Einleitungsrohr des Destillationskölbchens in Verbindung gebracht. Der Luftstrom muss selbstverständlich sehr klein gehalten werden, damit die in der Apparatur verbliebenen Rest-Kohlenwasserstoffe nicht durchgerissen werden, sondern in der Mikrofalle kondensiert werden können. Nach Eintreten der Konstanz in der Mikrofalle wird die Falle geschlossen, abgenommen, und die Bestimmung ist beendet. Die Rest-Kohlenwasserstoffe beinhalten die in der Kolonne zurückgebliebenen Butan- und evt. Pentan-Kohlenwasserstoffe, welche durch Erhitzen und Luftseinblasen in die Mikrofalle übergetrieben werden. Die drei Fallen für  $C_3$ -,  $C_4$ - und Rest-Kohlenwasserstoffe werden nun auf 0,04 genau gewogen und die gefundenen  $g \times 100$  durch Einwage ergeben direkt die Gewichtsprozent  $C_3$ -,  $C_4$ - und Rest-Kohlenwasserstoffe.

Das Zurückwiegen der Kältefallen geschieht zweckmässig folgendermassen:

Die Fallen werden in einem Kältebad von ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Vor dem Wägen werden sie mit einem sauberen Tuch rasch und gründlich abgerieben, und zwar möglichst so, dass man während des Abreibens des oberen Teiles den unteren Teil der Falle noch im Kältebad belässt. Nach einiger Übung kann man aus dem Volumen der flüssigen Fraktionen ungefähr das Gewicht schätzen und legt das erwartete Gewicht annähernd auf der Wage vorher bereit. Eine der grössten Fehlermöglichkeiten bei der Durchführung dieser Analyse beruht gerade auf dem Auswägen der Fallen. Die Wägung muss schnell und genau geschehen, um nicht durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit zu Fehlresultaten zu kommen.

Auf Grund sehr vieler Analysen wurde die Erfahrung gemacht, dass bei der Dephlegmierkolonne Reste von  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen in der Kolonne zurückbleiben. Dieser Kolonnenfaktor konnte einwandfrei und genau definiert werden, so dass die Endergebnisse in der Weise korrigiert werden müssen, dass von dem in der Mikrofalle bestimmten Restgas  $0,07 \text{ g}$  abgezogen und dem Gewicht der Butan-Kohlenwasserstoffe zugeschlagen werden müssen.

Das Volumen der in der Bunte-Bürette aufgefangenen unkondensierbaren Gase und die Temperatur des Sperrwassers wird gemessen. Das Gas wird durch den 3-Wege-Hahn in eine Gassammelflasche geführt und im Orsat untersucht. Bestimmt werden:

Kohlensäure mittels 30 %ig. Kalilauge;

Olefine in gesättigtem Bromwasser (die Absorption im Bromwasser darf nicht länger als 3 Min. dauern, da sonst Paraffine angegriffen werden. Die Temperatur des Bromwassers darf nicht über  $25^{\circ}\text{C}$  liegen, da bei höherer Temperatur auch Methan und Äthan aufgenommen werden.);

Sauerstoff, wird bestimmt mit Pyrogallol oder Phosphor;

Kohlenoxyd, bestimmt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung;

Wasserstoff, bestimmt durch Verbrennen über Kupferoxyd bei  $300^{\circ}\text{C}$ ;

Paraffine, bestimmt durch Verbrennen über Kupferoxyd bei  $800^{\circ}\text{C}$ .

Die dabei gebildete Kohlensäure wird in Kalilauge absorbiert und zurück bleibt Stickstoff.

Die Angabe der einzelnen Komponenten erfolgt auf diese Weise in Volumenprozenten.

Zur Verbrennung der Paraffine wäre noch zu bemerken:

Wenn auf die Bestimmung der sogen. C-Zahl Wert gelegt wird, muss die Verbrennung über Kupfer durchgeführt werden. Meistens interessiert jedoch die C-Zahl weniger, und es wäre vorteilhafter, die Trennung der Paraffine vom Stickstoff schneller durchführen zu können. Hier hat sich eine gute Möglichkeit gegeben, den Verbrennungsvorgang dadurch abzukürzen, dass primär die Paraffin-Kohlenwasserstoffe in Eisessig absorbiert werden. Erfahrungsgemäss können auf diese Weise ca. 95 % der Paraffine vom Eisessig aufgenommen werden; die restlichen ca. 5 % werden anschliessend bei 800 °C verbrannt; als Inertgas verbleibt Stickstoff. Auf diese Weise kann die lange Verbrennungszeit weitgehendst verkürzt werden. Der Eisessig wird durch Luftdurchblasen wieder regeneriert.

asvolumenberechnung für die Bestimmung der Treibgase nach der Dephlegmierkolonne.

Die Temperatur des Gases ist gleich der Temperatur des umgebenden Kühlwassers der Bunte-Bürette. Der zur Versuchszeit abgelesene Barometerstand wird auf die Temperatur von 0°C reduziert, d.h. von einem Barometerstand H, der bei t°C an einem bei 0°C richtigen Masstab abgelesen wird, ist (0,000182 - B). Ht abzuziehen. Der Ausdehnungskoeffizient B wird für Messing mit 0,000019 angenommen. (Siehe Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 16. Auflage, S.814.)

Von dem nun auf 0°C reduzierten Barometerstand wird der Sättigungsdruck des Wassers bei der Gastemperatur abgezogen (Kohlrausch S.822). Somit erhält man den Barometerstand bei 0°C abzüglich des Sättigungsdruckes des Wassers bei der Versuchstemperatur. Nun wird das gemessene Gasvolumen auf 0°C/760 mm trocken umgerechnet nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760}$$

t ist die Temperatur, H der Druck bei der Durchführung des Versuches.  
= 0,00367 (Kohlrausch S.813).

Nun ergibt sich:

$$\frac{\text{Vol. \% Gas (0°C/760 mm)} \cdot \text{Ltr.Gew.}}{\text{Flüssiggas-Einwage}} = \text{Gewichts \%}$$

## Auswertung

=====

Nach gewichtsanalytischer Erfassung der  $C_3$ -,  $C_4$ - und Rest-Kohlenwasserstoffe kann die Gewichts-differenz auf 100 % als Gehalt an  $C_1$ -,  $C_2$ -, CO und Inertgasen ( $CO_2$ , N) angenommen werden. Eine Kontrolle kann man dadurch ausführen, dass man die Dichte des in der Bunte-Bürette aufgefangenen Gases bestimmt und aus dem Volumen auf das Gewicht umrechnet, um so in Bezug auf die Treibgas-Einwaage auf die Gewichtsprozent zu kommen. Wie die Zahlen in der nachfolgenden Tabelle erläutern, lassen sich bei vorschriftsmässigem und vorsichtigem Arbeiten nach dieser Methode sehr gut übereinstimmende Werte reproduzieren, so dass vom technischen Standpunkt aus gegen die Genauigkeit kaum ein Einwand stichhaltig erscheinen dürfte. Bei Treibgasen mit hohen Drucken d.h. einem besonders hohen Gehalt an unkondensierbaren Gasen, ist besonderer Wert darauf zu legen, dass diese Gase möglichst langsam in die Bunte-Bürette überführt werden, da sie sonst auch noch Propan-Kohlenwasserstoffe mitreissen könnten. Im Laufe der Versuche wurde auch sogen. Ruhrgasol des öfteren untersucht, das bis zu 20 % unkondensierbare Gasanteile enthalten kann. Dieser Extremfall, der bei Treibgasen im landläufigen Sinn niemals auftreten kann, machte die Verwendung einer komplizierteren Falle notwendig (siehe Skizze), mit deren Hilfe eine bessere Trennung von Propan-Kohlenwasserstoffen ermöglicht wurde. Diese Falle ist so gebaut, dass der Ein- und Ausläufschenkel möglichst tief in das Kältebad eintaucht, so dass der Weg des Gases gegenüber der normalen Kältefalle bedeutend verlängert und dieses somit längerer Kühlung ausgesetzt wurde. Zur besseren Dephlegmation wurden ausserdem die Schenkel der Falle mit Aluminiumspiralen gefüllt. Bei Verwendung dieser Falle war es, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht, auch bei Ruhrgasol mit seinem hohen Gehalt an unkondensierbaren Gasen leicht möglich, eine exakte quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe durchzuführen.

Aus der Analysentabelle (Anhang) geht hervor, dass mit Hilfe der Dephlegmierkolonne bei sorgfältigem Arbeiten eine quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe im Treibgas ermöglicht wird, die sowohl den Anforderungen der Werkskontrolle, wie auch der Verbraucherorganisationen in vollem Umfang gerecht werden dürfte. Die Doppel- oder Mehrfachbestimmungen eines Treibgases erläutern die Reproduzierbarkeit der erstmalig gefundenen Werte, so dass nach guter Einarbeitung auf die Kontrollbestimmung verzichtet werden kann.

Bei Beschäftigung von 2 Laboranten ist es möglich, in 2 Std. 2 Treibgasanalysen bzw. eine Doppelbestimmung inklusive der Orsatanalyse durchzuführen. Nach wie vor lässt es sich für Werksuntersuchungen ermöglichen, auf die Orsatanalyse überhaupt zu verzichten, wenn speziell nur Wert auf das Verhältnis  $C_3 : C_4$  gelegt wird, oder die Orsatanalyse nur hin und wieder durchzuführen. Zu der Zeitersparnis, die die Apparatur gestattet, gesellt sich noch als besonderer Vorteil die Einfachheit, die in einem verhältnismässig niedrigen Preis zum Ausdruck kommt. Die Apparatur ist zu beziehen von der Firma Physikalische Werkstätten, Zweigniederlassung Bochum. Die Gasdruckflasche kann von der Firma Andreas Hofer, Apparatebau, Mülheim/Ruhr, geliefert werden.

B.V.Laboratorium, 9.5.1941  
Dr. G/An.

gez. Dr. Gohm

Anlagen.

000632

End of GO c