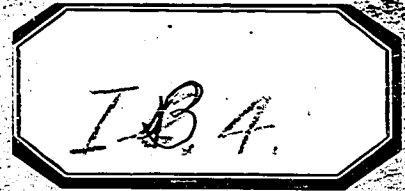


Über die Berechnung der Ausbeute nach dem heutigen Stand
bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe.

- A. Einleitung und Zeichenerklärung
- B. Die CO-Ausbeute
- C. Die Idealgas-Ausbeute
- D. Grenzausbeute und Grundmolkonstante
- E. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen
- F. Die Analysenkontraktion
- G. Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in
CH-Anteil und Wasser oder Sauerstoff
- H. Formelmässige Benutzung von Abkürzungen



A. Einleitung und Zeichenerklärung.

Bei den in Schwarzheide durchgeführten Reichsamtversuchen ist eine neue Rechenweise zur Ermittlung der Ausbeute bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe entwickelt worden. Hiervon liegen wohl Erläuterungen vor, aber keine Beschreibung, in welcher die Rechenweise so vollständig erklärt ist, dass ein Dritter sie daraus ohne Zuhilfenahme mündlicher Auskünfte anwenden könnte. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine Verständigung auf diesem Gebiet gewisse Schwierigkeiten bietet. Um daher die bisher bei den Reichsamtversuchen angewandte Rechenweise (RAKW) im Vergleich mit den inzwischen neu abgeleiteten Formeln besprechen zu können, wird im folgenden zunächst die RAKW beschrieben.

Gleichzeitig wird diese Rechenweise in die bei uns eingeführte, abkürzende Ausdrucksweise übersetzt, damit man die verschiedenen Berechnungsarten miteinander vergleichen kann. Die dabei benutzten Abkürzungen sind in der beigefügten Abhandlung erklärt. Darüber hinaus sind folgende Zeichen neu enthalten:

- 1. als Mengenangabe: Raute \blacklozenge gebildeter Sauerstoff ($\frac{1}{2} O_2$), welcher chemisch gebunden in den sauerstoffhaltigen Produkt gefunden wird.
- 2. als hergestellter Index: Zeichen für den bei Abzug von Sauerstoff gültigen Wert

- n^o Mittelwert für das H : C-Verhältnis in dem CH-Anteil der gebildeten Produkte ohne Methan, bei Abzug von Sauerstoff aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen
- n^o_M wie vor, jedoch aus den Produkten einschl. Methan
- A^o_{CO} Ausbeute nach der Grundmolrechnung, kurz "CO-Ausbeute" genannt
- A^o_I Ausbeute nach der Idealgas-Grensausbeutearechnung, kurz "Idealgasausbeute" genannt.

B. Die CO-Ausbeute.

1. 100 - Kontraktion = Restvolumen R.
2. Als Produkte aus Restvolumen und Prozentgehalt in Endgas werden die austretenden Mengen an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd berechnet:
R.CO, R.CO₂.
3. Die gebildeten, bzw. verbrauchten Mengen ergeben sich als Differenzen dieser Produkte gegen die eintretenden Mengen:
a = CO - R.CO d = R.CO₂ - CO₂
4. Die Raunteile verbrauchtes Kohlenoxyd abzüglich des gebildeten Kohlendioxyds geben die Raunteile gebildete Kohlenwasserstoffe C_M^o (einschl. Methan):
C_M = a - d.
5. Zur Berechnung der Raunteile CH_M in Gramm muss mit "Molekulargewicht" $\cdot \frac{22,4}{22,4}$ multipliziert werden. Das Molekulargewicht von CH_M^o wird als Grundmolkonstante bezeichnet.

$$A_{CO}^o = \frac{\text{Grundmolkonstante} \cdot (a - d)}{22,4} = \frac{12 + n_M^o}{22,4} (a - d).$$

C. Die Idealgas-Ausbeute

1. Wie unter B 1. bis B 3. beschrieben, werden Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Verbrauch ermittelt:
a = CO - R.CO b = H₂ - R.H₂
2. Division ergibt das Verbrauchsverhältnis: $X = \frac{b}{a}$.
3. Man berechnet, wieviel des in eintretenden Gas enthaltenen (CO + H₂) bei dem gegebenen Verbrauchsverhältnis und vollständigem Umsatz verbraucht werden könnte (Idealgas):
J_I = CO(1 + X), bei H₂-Überschuss über H₂ in J_I.
4. Aus einem Mol Idealgas könnte bei vollständigem Umsatz die Grenz-~~ausbeute~~ erzielt werden. Diese wird aus der Analyse der flüssigen

und gasförmigen Produkte berechnet, wobei jede einzelne Stoffklasse fraktionsweise anteilmässig an der Gasse beteiligt ist.

5. Man berechnet den CO-Umsatz durch Division des verbrauchten durch das eingebrachte Kohlenoxyd: $U_{CO} = \frac{a}{a+b}$

6. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen C_nH_m beträgt dann:

$$A_1^0 = \text{Grensausbeute} \cdot \text{Idealgasmenge} \cdot \text{CO-Umsatz},$$

$$= \text{Grensausbeute} \cdot \text{CO} \left(1 + \frac{b}{a}\right) \cdot \frac{a}{a+b}$$

$$= \text{Grensausbeute} \cdot (a + b)$$

D. Grensausbeute und Grundgleichung

Zur Klärung des Begriffes "Grensausbeute" führen folgende Überlegungen. Diejenige Ausbeuteformel, welche die Grensausbeute enthält, lautet: $A_1^0 = \text{Grensausbeute} \cdot (a + b)$. Diese Ausbeute muss gleich sein der als A_1^0 aus der dritten stöchiometrischen Grundgleichung erhaltenen Ausbeute (siehe Anlage). Daher gilt:

Grensausbeute $\cdot (a + b) = h_1(a + b + o)$. Hieraus folgt:

$$\text{Grensausbeute} = \frac{a + b + o \cdot h_1}{a + b} \cdot 100.$$

Bei reiner Kohlenwasserstoffbildung ist o gleich Null. Dann ist die Grensausbeute gleich h_1 .

Zu dem gleichen Ergebnis führen Metallrechnungen. Beispielsweise kann Athanol nach folgenden beiden Gleichungen erhalten werden:



In beiden Fällen entsteht aus 6 Raumteilen (CO + H₂) 1 Raumteil C₂H₆O in Form von Athanol. In Form von Athan benötigt 1 Raumteil C₂H₆ jedoch 7 Raumteile (CO + H₂), nach:



Die Grensausbeute aus 1 Molm (CO + H₂) beträgt demnach:

für Athanolbildung und Sauerstoffabzug	223 g C ₂ H ₆ O.
für Athanbildung	192 g C ₂ H ₆ .

Für Athanol beträgt das H:C-Verhältnis bei Sauerstoffabzug $n^0 = 3,0$. Dann ergibt sich für h_1 :

$$h_1 = \frac{20(12 + n^0)}{22,4(4 + n^0)} = 1,92.$$

Für reine Kohlenwasserstoffbildung hat somit die Grensausbeute den gleichen Zahlenwert wie h_1 . Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen ist die Grensausbeute um soviel grösser, als weniger (CO + H₂) verbraucht werden.

$$\text{Grenzsauerbeute} = \frac{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH als Kohleroxywasserstoff}}{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH in O-haltigen Verb.}} \cdot h_1$$

Im Falle des Ethanols: Grenzsauerbeute = $\frac{7}{8} h_1 = \frac{7}{8} \cdot 192 = 223 \text{ g.}$

Die Grundmolkonstante ist gleich $12 + n \cdot \frac{16}{2}$, für Athanol also $12 + 3 \cdot 8 = 15,0$.

K. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen.

Nach der RHM setzt sich die Gesamtsauerbeute zusammen aus dem als A_{CO} oder A_1^0 berechneten CH-Anteil und dem in den gebildeten Produkten enthaltenen Sauerstoff. Dementsprechend muss dieser Sauerstoff auch in den stöchiometrischen Grundbeziehungen enthalten sein, wenn diese die Gesamtvorgänge richtig wiedergeben sollen. Beim Rechnen mit Sauerstoffabzug muss daher die zweite stöchiometrische Grundgleichung durch das Glied aO erweitert werden. Man erhält dann folgende Gleichung, welche als dritte stöchiometrische Grundgleichung bezeichnet sei:



Diese Gleichung liegt der RHM zu Grunde. Ihre algebraische Anwendung ist aus der Anlage zu entnehmen.

Es zeigt sich, dass die nach der RHM durchgeführten Berechnungen der CO-Sauerbeute bzw. Idealsauerbeute nach dem gleichen Schema erfolgen, welche sich aus der obigen stöchiometrischen Grundgleichung für A_2^0 aus A_1^0 ableiten lassen. Ein rein formaler Unterschied besteht lediglich insofern, als durch Einführung der Grenzsauerbeute A_2^0 die Grundgleichung $A_1^0 = h_1(a + b)$ in die Grenzsauerbeute übernommen wird:

II. RHM:

$$A_2^0 = \frac{12}{22,4} + \frac{16}{22,4} \cdot h_1(a - d)$$

$$A_2^0 = \text{Grenzsauerbeute } (a + b)$$

$$= \frac{12}{22,4} + \frac{16}{22,4} \cdot h_1(a + b)$$

III. stöchi. Grundgleichung:

$$A_2^0 = \frac{12}{22,4} + \frac{16}{22,4} \cdot h_1(a - d)$$

$$= h_2(a - d)$$

$$A_2^0 = h_2(a + b + d)$$

F. Die Analysenkontraktion.

Bei der RAV pflegen die als 100 und A_1 berechneten Ausbeuten zunächst nicht übereinzustimmen. Es wurde nun gefunden, dass sich eine Übereinstimmung beider Ausbeuten dadurch erzielen lässt, dass man eine andere Kontraktion in die Rechnung einsetzt und dass eine solche Übereinstimmung jeweils nur für eine einzige, bestimmte Kontraktion erreicht wird. Diese wird als "Analysenkontraktion" bezeichnet und muss durch Probieren gefunden werden. Zu diesem Zweck verändert man die ursprünglich durch Messung gefundenen ein- bzw. austretenden Gasvolumen so, dass bei der nachfolgenden Ausrechnung beide Ausbeuten den gleichen Zahlenwert ergeben. Dieser wird dann als richtig angesehen.

Dieser empirisch gefundenen Rechenweise liegt, wie nach Ableitung unserer neuen Formeln erkennbar wurde, die n-R-Gleichung zu Grunde. Nach die beiden bei der RAV benutzten Ausbeuteformeln:

$$A_1 = \text{Ausbeuteformel (n - d)} \quad A_2 = \text{Ausbeuteformel (n - 0)}$$

enthalten mittelbar den Wert n bzw. n_0 , sowie verhältnismässige Ausbeuten A_1 und A_2 . Die beiden Ausbeuten weichen nun umso mehr voneinander ab, je mehr sich n von demjenigen Wert entfernt, welcher nach der n-R-Gleichung zu dem betreffenden n_0 gehört. Erfüllen n und R für das betreffende Gasanalysepaar die Bedingungen der n-R-Gleichung, so stimmen beide Ausbeuten überein.

Diese Verhältnisse gelten nicht nur für die beiden bei der RAV bisher schon benutzten Ausbeuterechnungen, sondern auch für drei weiteren, verschiednartigen Ausbeuteformeln (A_3, A_4, A_7). Drei Formeln (A_3 und A_4) ergeben dabei noch wesentlich grössere Abweichungen voneinander als die beiden bisher nach der RAV erhaltenen Ausbeuten. Man würde sich also zweckmässiger dieser beiden neuen Formeln bedienen, wenn man in Zukunft noch auf das Probieren angewiesen wäre. Das ist aber nicht der Fall.

Mittels der n-R-Gleichung ist es möglich, zu jedem Gasanalysepaar bei gegebenem n das zugehörige Restvolumen (R_6, R_7) und damit die Analysenkontraktion zu berechnen. Es ist also:

$$\text{Analysenkontraktion} = 100 - R_6 \text{ (bzw. } R_7).$$

G. Zerlegung der ~~verschiedenartigen Verbindungen in CO, CO₂ und Wasser oder Sauerstoff.~~

Bei der RAV hat man sich dafür entschieden, bei der rechnungs-
~~mässigen Zerlegung der ~~verschiedenartigen Verbindungen~~~~

den Sauerstoff als solchen und nicht als Wasser abzutrennen. Als Grund hierfür wurde von Herrn Dr. F i e b l e r mitgeteilt, dass auf diese Weise die Oxidation allen Wasserstoff enthält, was bei Abtrennung von Wasser nicht der Fall ist. Abgesehen jedoch von diesem sehr lehrreichen Vorteil ist die andere Rechenweise, nämlich die Abtrennung von Wasser, zweckmäßiger.

Wenn man Sauerstoff in Abzug bringt, so lässt sich die Ausbeute als Al und mittels der Grenzwerte auch als Al berechnen, ohne dass ein Glied für den Sauerstoff hierbei unmittelbar benutzt werden muss. Damit sind diese Möglichkeiten aber auch erschöpft, soweit bis jetzt bekannt ist. Alle weiteren Ausdrücke, welche sich aus der dritten stöchiometrischen Grundgleichung ableiten lassen, enthalten das Glied CO , so dass man mit ihnen nicht rechnen kann, wenn nicht aus der Analyse der gebildeten Produkte der Sauerstoffgehalt derselben bekannt ist.

Dem gegenüber lässt sich bei Abzug von Wasser auch das Glied für Wasser eliminieren, so dass in den Formeln dann Wasser R und n nur noch die gasanalytisch erhaltlichen Zwischenwerte a , b , c und d enthalten sind. Auf diese Weise lassen sich zahlreiche Formeln für die Ausbeute, die Kohlendioxidbildung, das H_2O -Verhältnis, die n - R -Beziehung usw. ableiten, ohne dass außer n andere als gasanalytische Daten benutzt werden. Damit sind diese Formeln allgemein anwendbar und auch dann richtig, wenn sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, aber nicht analysiert werden und daher nicht in die Rechnung eingesetzt werden können.

Es ist daher zu empfehlen, bei der Auswertung weiterer Versuche nicht wie bisher Sauerstoff, sondern statt dessen Wasser bei der Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Abzug zu bringen.

Zur Erläuterung des Verständnisses sind nachstehend die wichtigsten Werte der beiden Rechenweisen gegenüber gestellt. Die Zahlenbeispiele gelten für die Bildung von Ethanol.

	CO-Anteil aus den sauerstoffhaltigen Produkten, erhalten durch Abzug von	
	Wasser	Sauerstoff
Ausbeute: CO-Anteil O-Anteil Gesamt-Ausbeute	$A = \dots \text{g } C_2H_4$ $Y = \dots \text{g Wasser}$ $A_{11} = (A + Y) \text{g } C_2H_6O$	$K^O = \dots \text{g } C_2H_6$ $\text{g } O$ $\text{g } C_2H_6^O$
H:C-Verhältnis, ber. für die gebildeten Kohlenwasserstoffe: ohne Methan einchl. Methan	$n = 2,0$ $\frac{n}{H}$	$n^O = 3,0$ $\frac{n^O}{H}$
Grundmolkonstante	$12 + n = 14$	$12 + n^O = 15$
Grenzausbeute	$h_1 = \frac{2(12 + n)}{22,4(n + 4)}$ $= 208,3 \text{ g } C_2H_4$	$\frac{a + b + c \cdot n_1}{a + b}$ $= \frac{a + b + c \cdot 2(12 + n^O)}{22,4(n^O + 4)}$ $\frac{192}{6} = 223 \text{ g } C_2H_6$

H. Formelmäßige Berechnung von Kohlenwasserstoffen.

Die Vorteile, welche der Abzug von Wasser statt Sauerstoff aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen bringen kann, lassen sich nur ausnutzen, wenn man gleichzeitig zur mathematischen Behandlung unter Anwendung rechnerisch verwertbarer Abkürzungen übergeht. Auch dies ist daher für die Auswertung weiterer Versuche zu empfehlen. Es lassen sich dann eine Reihe von methodischen Vorteilen erzielen.

Man braucht zur Berechnung der Kohlenwasserstoff-Ausbeute nicht mehr zwei Konstanten zu ermitteln, nämlich Grundmolkonstante und Grenzausbeute, sondern nur noch das H:C-Verhältnis n. Man braucht die Ausbeute nicht mehr zweimal zu berechnen (CO-Ausbeute, Idealgas-Ausbeute), vielmehr genügt die Anwendung einer einzigen Formel.

Die Berechnung selbst wird einfacher.

Man braucht nicht mehr durch Probieren eine Analysenkontraktion zu suchen, sondern kann mittels der n-R-Gleichung A_n bzw. R_n berechnen. Man kann über A_2 , a oder A_1 , A_2 , A_3 , A_4 in einfacher Weise auf Rechenfehler prüfen. Ein entscheidender Vorteil ist ferner darin zu erblicken, dass bei der Prüfung der Genauigkeit der Unterlagen mittels Vergleich der n-Werte bekannt ist, welches der wahre bzw. angenäherte wahre Wert ist (aus Produktanalyse bzw. Erfahrung), während bei der RAK die Gegenüberstellung der verschiedenen Kontraktionen nur relative Unterschiede nicht aber den richtigen Wert aufzeigt.

Schliesslich wird die ganze Rechenweise klarer und übersichtlicher, wodurch Ableitungsfehler vermieden werden. Wie leicht solche Ableitungsfehler entstehen können, geht z.B. daraus hervor, dass noch bis zum März dieses Jahres bei der RAK die Ausbeute mit einem fehlerhaften Glied für die Methanbildung berechnet wurde:

$$\text{Ausbeute ohne Methan} = \text{Grensausbeute} \left(a + b \left(1 - \frac{c}{a-d} \right) \right)$$

statt richtig:

$$\text{Ausbeute ohne Methan} = \text{Grensausbeute} (a + b - 4c).$$

Eine formelmässig festgelegte Rechenweise bietet weiterhin den Vorteil, dass sie ohne nennenswerte Zuhilfenahme mündlicher Unterstützung mitgeteilt werden kann, auch an fachlich nicht vorgebildete Hilfskräfte.

Essen

Berechnung der Ausbeuten einer Flüssigkeit aus chemisch gebundenen
Sauerstoff als Beispiel.

1. Die dritte stöchiometrische Grundgleichung:



2. Sauerstoffgleichungen für die drei Elemente:

für Kohlenstoff: $a = c + d$

für Sauerstoff: $a = 2d + e + f$

für Wasserstoff: $2b = 4c + 2d + 2e$

3. Lösungen:

$$c_1 = \frac{2}{2b + 4} (a + b - 4a + c) = \frac{2}{2b + 4} (3a - b - 4a - c)$$

$$c_2 = (a - c - d) \quad c_4 = \frac{2}{2b + 4} (b - 3c + d + c)$$

$$d = \frac{2(a - c) + 2(a + 2c - b - c)}{2b + 4}$$

4. Ausbeuteformeln:

$$A_1^0 = \frac{12 + 2 \cdot 16}{22,4} \cdot \frac{2}{2b + 4} (a + b - 4a + c) \cdot 10 = \frac{2}{2b + 4} (a + b - 4a + c)$$

$$A_2^0 = \frac{12 + 2 \cdot 16}{22,4} (a - c - d) \cdot 10 = \frac{10}{22,4} (a - c - d)$$

$$A_3^0 = \frac{12 + 2 \cdot 16}{22,4} \cdot \frac{2}{2b + 4} (3a - b - 4a - c) \cdot 10 = \frac{10}{2b + 4} (3a - b - 4a - c)$$

$$A_4^0 = \frac{12 + 2 \cdot 16}{22,4} \cdot \frac{2}{2b + 4} (b - 3c + d + c) \cdot 10 = \frac{10}{2b + 4} (b - 3c + d + c)$$

5. Bei Berechnung der Ausbeuten einschl. Methan werden:

$$c = 0 \quad \text{und} \quad c = \text{Null.}$$