

Analytical Methods

Fischer Tropsch

Bag 2733 #15

Target 30/4/12

XXXII

Bag Target  
2733 - 0/4.1.1

Synthese nach dem  
Fischer-Tropsch-Verfahren  
W. Schrift

Bag Target  
2733 - 0/4.11

Chemisch - technische Untersuchungsmethoden  
für die Herstellung von  
Treibstoffen

*Synthese nach Deu*  
Überwachung des Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahrens.

## Inhaltsübersicht

### I. Gaserzeugung

#### 1. Koksuntersuchung

a) Probenahme . . . . .	1
b) Bestimmung des Wassergehaltes	
aa) Hygroskopische Feuchtigkeit . . . . .	2
bb) Direkte Wasserbestimmung . . . . .	2
c) Bestimmung des Aschengehaltes . . . . .	2
d) Bestimmung des Schwefelgehaltes	
aa) Gesamtschwefel . . . . .	3
bb) Nicht flüchtiger Schwefel . . . . .	3
cc) Flüchtiger Schwefel . . . . .	4
dd) Bestimmung des Schwefels, der als Sulfid, Sulfat und organisch gebunden vorliegt	
α) Sulfidschwefel . . . . .	4
β) Sulfatschwefel . . . . .	5
γ) Organisch gebundener Schwefel . . . . .	5
e) Bestimmung des Stickstoffgehaltes	
aa) Nach Kjeldahl . . . . .	5
bb) Nach Dumas . . . . .	6
f) Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Aschengehaltes nach Demstedt . . . . .	7
g) Bestimmung des Phosphorgehaltes . . . . .	8
h) Bestimmung des Heizwertes . . . . .	9
i) Bestimmung des spezifischen Gewichtes . . . . .	12
k) Bestimmung der Porosität . . . . .	12

#### 2. Untersuchung der Asche bzw. Schlacke

a) Aschenschmelzpunkt . . . . .	13
b) Bestimmung des Glühverlustes . . . . .	13
c) Bestimmung der Kieselsäure . . . . .	13
d) Bestimmung von Eisen und Aluminium . . . . .	14
aa) Summe von Eisen- und Aluminiumoxyd . . . . .	14
bb) Eisenoxyd . . . . .	14

#### 3. Wassergasuntersuchung

a) Probenahme	
aa) Stichproben . . . . .	16
bb) Dauerproben . . . . .	16
b) Gasanalyse . . . . .	16
c) Bestimmung des Staubes . . . . .	19

II. Trockenreinigung

1. Schwefelwasserstoffbestimmung	
a) Qualitative Prüfung . . . . .	20
b) Quantitative Bestimmung . . . . .	20
2. Sauerstoffbestimmung . . . . .	21
3. Trockenreinigungsmasse	
Anforderungen an die Gasreinigungsmasse . . . . .	22
a) Bestimmung des Schwefelgehaltes ausge- brauchter Grobreinigungsmasse . . . . .	23
b) Bestimmung des Wassergehaltes	
aa) Frische Grobreinigungsmasse . . . . .	23
bb) Ausgebrauchte Grobreinigungsmasse . . . . .	24
c) Bestimmung der Schwefelaufnahmefähigkeit.	24

III. Feinreinigung

1. Gasuntersuchung	
a) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels	
aa) Verfahren nach O. Roelen und W. Feisst.	26
bb) Überführung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff, . . . . .	27
b) Qualitative Prüfung auf organische Schwefelverbindungen	
aa) Schwefelkohlenstoff	
α) Prüfung mit Triäthylphosphin . . . . .	29
β) Prüfung mit alkoholischer Kalilauge	30
bb) Thiophen . . . . .	30
c) Kolorimetrische Bestimmungen . . . . .	30
d) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs . . . . .	31
e) Bestimmung des Sauerstoffs . . . . .	31
2. Frische Reinigungsmasse . . . . .	
a) Aktivitätsprüfung . . . . .	31
b) Bestimmung der Porosität . . . . .	32
c) Bestimmung des Sodagehaltes . . . . .	32a
d) Bestimmung des Wassergehaltes . . . . .	32a
e) Bestimmung des Schüttgewichtes . . . . .	32a
3. Erschöpfte Reinigungsmasse	
a) Bestimmung des Sulfidschwefels . . . . .	32a
b) Bestimmung des Gesamtschwefels . . . . .	32b

IV. Konvertierung

1. Konvertgasanalysen	
a) Probenahme . . . . .	32c
b) Gasanalyse . . . . .	32c

2. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs vor und nach der Konvertierung . . . . .	320
3. Wasserdampfbestimmung vor dem Konvertierungssofen	320

V. Synthese

1. Gasuntersuchung

a) Probenahme . . . . .	
b) Gasanalyse . . . . .	33
c) Stickstoff-Feinbestimmung . . . . .	33
d) Bestimmung des Wassergehaltes	33
aa) Wassergehalt liegt unter der Wassertension . . . . .	
bb) Wassergehalt liegt wesentlich über der Wassertension . . . . .	34
e) Bestimmung des Heizwertes	34
aa) Rechnerisch aus der Analyse . . . . .	
bb) mit dem Explosionskalorimeter nach Strache-Löffler . . . . .	35
cc) mit dem Kalorimeter nach Prof. Junkers . . . . .	36
f) Bestimmung der Dichte	37
aa) Berechnung aus der Analyse . . . . .	
bb) Nach Dumas . . . . .	38
cc) Verfahren nach A. Stock und G. Ritter . . . . .	39
g) Qualitative Prüfung auf Harzbildner . . . . .	41
h) Bestimmung von Eisenkarbonyl	42
aa) Auffangen in ammoniakalischer Perhydrollösung . . . . .	
bb) Zersetzung durch Erhitzen . . . . .	42
i) Bestimmung des Ammoniakgehaltes . . . . .	43
k) Bestimmung des Zyans . . . . .	43
l) Bestimmung des Azetylens . . . . .	43
	44

2. Kontaktuntersuchung

a) Frischkontakt	
aa) Aktivitätsprüfung . . . . .	
bb) Bestimmung des Reduktionswertes . . . . .	45
cc) Bestimmung des Kobaltgehaltes . . . . .	46
dd) Bestimmung des Schüttgewichtes . . . . .	47
b) Erschöpfter Kontakt	49
aa) Bestimmung des Paraffingehaltes	
α) Durch Extraktion mit Benzol . . . . .	
β) Durch Abtreiben in einem Stickstoff-Wasserstoffstrom . . . . .	49
bb) Bestimmung des Sulfidschwefels . . . . .	50
cc) Bestimmung des Gesamtschwefels . . . . .	50
	51

VI. Kondensation

1. Bestimmung des Siedeverhaltens

a) Siedeverhalten von Produkten im Benzinsiedebereich . . . . .	52
---	----

b) Siedeverhalten für Kondensatöl, Dieselöl usw. . . . .	53
c) Siedeverhalten fester Produkte . . . . .	53
2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	
a) Flüssige Produkte	
aa) Bestimmung mit dem Aräometer . . . . .	54
bb) Bestimmung mit der Mohr-Westphalschen Waage . . . . .	54
cc) Bestimmung mit dem Pyknometer . . . . .	54
b) Feste Produkte . . . . .	55
3. Neutralisations- und Verseifungszahl	
Neutralisationszahl . . . . .	56
4. Bestimmung des Gehaltes an Paraffinnebel im Endgas . . . . .	
	57

## VII. Adsorption durch Aktivkohle

1. Gasuntersuchung	
a) Analyse des Restgases	
aa) Probenahme . . . . .	58
bb) Gasanalyse . . . . .	58
b) Benzin- und Gasolbestimmung im End- und Restgas . . . . .	
aa) Benzinbestimmung . . . . .	58
bb) Gasolbestimmung . . . . .	60
c) Bestimmung des Olefingehaltes . . . . .	61
d) Analyse des Gasols	
aa) Probenahme . . . . .	62
bb) Gasanalyse . . . . .	62
e) <del>Analysen zur Einstellung der Inertschaltung</del>	<del>62</del>
f) <del>Benzindurchschlagbestimmung . . . . .</del>	<del>63</del>
2. Untersuchung der Aktivkohle	
a) Bestimmung des Wassergehaltes . . . . .	64
b) Bestimmung des Schüttgewichtes . . . . .	64
c) Bestimmung der Restbeladung . . . . .	64
d) Paraffinbestimmung in Aktivkohle . . . . .	65
e) Aktivitätsbestimmung . . . . .	65a

## VIII. Destillation, Stabilisation, Gasolgewinnung

1. Benzin und Oel	
a) Bestimmung des Siedeverhaltens . . . . .	66
b) Bestimmung des spezifischen Gewichtes . . . . .	66
c) Bestimmung des Olefingehaltes . . . . .	66
d) Bestimmung des Abdampftestes . . . . .	67

2. Gasol und Gas

a)	Analyse der Stabilisationsgase . . . . .	68
b)	Trennung der Kohlenwasserstoffe	
aa)	Tieftemperatursiedeanalyse . . . . .	70
bb)	Destillation in der B.V.-Feinfraktionierkolonne . . . . .	71
cc)	Methode nach van Dijk . . . . .	72
dd)	Desorption nach Peters . . . . .	73
c)	Bestimmung der Dichte und des Litergewichtes	
d)	Bestimmung des Heizwertes . . . . .	73
e)	Bestimmung der über 20°C siedenden Bestandteile . . . . .	73
f)	Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes . . . . .	74
g)	Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Flüssiggas . . . . .	74
h)	Bestimmung des Dampfdruckes . . . . .	74
i)	Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes	
aa)	Qualitativ . . . . .	74a
bb)	Quantitativ . . . . .	74a

IX. Hilfsbetriebe

1. Frisch- und Speisewasser

a)	Bestimmung der Schwebestoffe . . . . .	75
b)	Bestimmung des Abdampfdruckstandes . . . . .	75
c)	Bestimmung des Glührückstandes . . . . .	75
d)	Bestimmung der Härte . . . . .	
aa)	Gesamthärte . . . . .	75
bb)	Karbonathärte . . . . .	76
cc)	Bleibende Härte . . . . .	76
e)	Bestimmung der Alkalinität . . . . .	76
f)	Prüfung auf Alkalität . . . . .	77
g)	Prüfung auf freie Mineralsäure . . . . .	77
h)	Bestimmung der freien Kohlensäure . . . . .	77
i)	Bestimmung des pH-Wertes . . . . .	77
k)	Bestimmung des Eisens . . . . .	77
l)	Prüfung auf Mangan . . . . .	78
m)	Bestimmung der Natronzahl . . . . .	78
n)	Bestimmung des gelösten Sauerstoffs . . . . .	79
o)	Bestimmung des Chloridgehaltes . . . . .	80
p)	Phosphatbestimmung	
aa)	Kolorimetrisch . . . . .	81
bb)	Massanalytisch . . . . .	81

2. Rückkühl- und Abwässer

a)	pH-Wert im Generatorkreislauf . . . . .	82
b)	Bestimmung des Schwefelgehaltes im Generatorkreislauf	
aa)	Schwefelwasserstoff . . . . .	82
bb)	Gesamtschwefel . . . . .	83
c)	Säurezahl im Kühlkreislauf der Kondensation.	83
d)	Eisen- und Aluminiumbestimmung im Kühlkreislauf der Kondensation . . . . .	83

e) Gas- und Benzinbestimmung im Rückkühlwasserkreislauf . . . . .	84
f) Bestimmung des Ölgehaltes im Abwasser	84
aa) Qualitative Prüfung . . . . .	84
bb) Quantitative Bestimmung	84
$\alpha$ ) Extraktion mit Aether . . . . .	84
$\beta$ ) Fällung mit Eisenchlorid . . . . .	84a

## I. Gaserzeugung

### 1. Koksuntersuchung

#### a) Probenahme

Soll z.B. von einem Eisenbahnwagen eine Probe gezogen werden so muss bei ungleichmässigem Material darauf geachtet werden, dass neben grossen Stücken auch feiner Abfall zur Probe genommen wird. Es ist daher besonders vorteilhaft, wenn von einer Seite des Wagens aus in die gegenüberliegenden Ecken je ein Graben gezogen und das dabei erhaltene Gut zur weiteren Verarbeitung verwendet wird, oder beim Entladen jede 20. bzw. 30. Schaufel auf einen besonderen Platz geworfen wird.

Die so erhaltene Probemenge wird dann z.B. mittels eines Steinbrechers auf Walnussgrösse gebracht, der gebrochene Koks auf einer geeigneten Unterlage durch Schaufeln einigemal zu einem Kegel aufgesetzt, der Kegel zuletzt von der Spitze aus nach allen Seiten hin gleichmässig abgeplattet und der etwa 25 cm hohe Kegelstumpf in Quadranten geteilt. Je zwei gegenüberliegende Viertel werden dann entfernt, das zurückbleibende Gut in einer Quetschmühle oder mittels eines Stampfers auf Haselnussgrösse gebracht, wie vorher nochmals zu einem Kegel aufgesetzt, dieser abgeplattet und der Kegelstumpf unterteilt. Die Zerkleinerung und Unterteilung wird solange fortgesetzt, bis etwa 5 kg übrigbleiben. Dann werden 2 kg der Durchschnittsprobe z.B. in einer Kugelmühle fein gemahlen und durch ein Prüfsiebgewebe 0.20 DIN 1171, Ausgabe 1934 restlos gesiebt. Etwa auf dem Sieb verbleibende Koks-Teilchen müssen fein zerrieben und der Hauptmenge zugegeben werden. Die so gewonnene Durchschnittsprobe wird in verschlossenen Flaschen für die weiteren Untersuchungen aufbewahrt.

Es empfiehlt sich, vor den Untersuchungen die Probe nochmals gut durchzumischen.

b) Bestimmung des Wassergehaltes.

aa) Hygroskopische Feuchtigkeit.

Etwa 5 g der luftgetrockneten Probe werden in einem flachen Wägglas im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Gewichtsverlust in Prozenten gibt die hygroskopische Feuchtigkeit an.

bb) Direkte Wasserbestimmung.

50 g der fein gemahlten Probe werden in einem Kurzhalsrundkolben (500 ccm Inhalt) mit 200 ccm Xylol versetzt. Nachdem man den Kühler und die graduierte Vorlage angegeschlossen hat, destilliert man bei 140-150°C so lange, bis das Destillat klar abtropft.

Sobald im Destillat klare Scheidung eingetreten ist, liest man die Kubikzentimeter der unteren Schicht (Wasser) ab und berechnet den Wassergehalt in Prozenten.

NE. Falls die beiden Schichten sich nicht ganz klar trennen sollten, empfiehlt es sich, die Vorlage kurz in warmes Wasser zu stellen.

Reagens:

Xylol, meta-, reinst "Merck".

c) Bestimmung des Aschengehaltes.

1 g der feinst gepulverten Koksprobe wird in einem gewogenen Porzellankästchen in einen kalten Muffelofen eingesetzt und nach langsamer Anheizen etwa 3 Stunden lang auf 850°C erhitzt. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen.

Auswaage = Asche.

N.B. Die oben beschriebene Aschenbestimmung liefert meist etwas niedrigere Werte als die aus der Elementaranalyse (niedere Oxyde des Eisens). Die Temperatur der Muffel soll 850°C nicht übersteigen. Da die Schälchen stets ihr Gewicht verändern, müssen sie nach der Veraschung zurückgewogen werden.

Berechnung:

$$\frac{\text{Auswaage} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Asche.}$$

d) Bestimmung des Schwefelgehaltes.aa) Gesamtschwefel.

1 g der feingemahlten Probe wird in einem Platintiegel mit 3 g Eschkamischung gemengt, das Gemisch mit einer 10 mm hohen Eschkamischung überschichtet und in einem Tiegelöfchen 5-6 Stunden lang bei 320°C erhitzt. Der Aufschluss wird dann mit Wasser in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von 5 ccm Bromwasser 3 Stunden lang bei 40°C digeriert. Hierauf filtriert man den Rückstand ab und wäscht ihn etwa 10mal mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wird mit 10 ccm Salzsäure (1.19) versetzt und unter dem Abzug so lange erhitzt, bis das überschüssige Brom vollkommen verdampft ist. Nun verdünnt man die Lösung auf etwa 100 ccm, bringt sie zum Sieden und füllt unter Umrühren tropfenweise mit einer ebenfalls siedenden Bariumchloridlösung. Nach der Fällung erwärmt man noch kurze Zeit auf 80°C, dekantiert durch einen Porzellanfiltertiegel (z.B. B 1 der Berliner Porzellan-Manufaktur), spült den Niederschlag restlos in den Tiegel, glüht und wägt.

Auswaage:  $\text{BaSO}_4$ .

Von der Eschkamischung muss vor dem Gebrauch eine Blindprobe gemacht werden.

Berechnung:

$$\frac{\text{Auswaage} \times 0,1373 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Gesamtschwefel.}$$

$$3 (32,06) : \text{BaSO}_4 (233,42) = 0,1373.$$

Reagenzien:

Eschkamischung z. Anal. "Merck".

Bromwasser z. Anal. "Merck".

Salzsäure, rauchend 1.19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck".

Bariumchlorid z. Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

NB. Bei Benutzung einer elektrischen Muffel ist darauf zu achten, dass nicht zu gleicher Zeit in derselben Muffel auch Veraschungen vorgenommen werden, da sonst die sich entwickelnden  $\text{SO}_2$ -Gase von der Eschkamischung absorbiert werden.

bb) Nicht flüchtiger Schwefel.

20 g der Koksprobe werden in einer Quarzschale vorsichtig verascht. Die Asche wird dann quantitativ in einen Platintiegel übergeführt und darin mit Eschkamischung aufgeschlossen. Zur Schwefelbestimmung verfährt man mit dem Aufschluss nach vorhergehendem Abschnitt.

Berechnung:

Siehe Seite 3,

Reagenzien:

Siehe Seite 3.

cc) Flüchtiger Schwefel.

Zieht man vom Gesamtschwefelgehalt den Schwefelgehalt der Asche ab, so erhält man den Gehalt an flüchtigem Schwefel.

dd) Bestimmung des Schwefels, der als Sulfid, Sulfat und organisch gebunden vorliegt.(X) Sulfidschwefel.Apparatur:

Ein Kochkolben (K.W.-Kolben kann auch verwendet werden) mit Gaseinleitungsrohr und angeschlossenem 10-Kugelrohr, das mit Kadmiumacetatlösung gefüllt ist.

Ausführung:

5 g der feingepulverten Probe werden im Kochkolben mit ~~100 ccm 10%iger Salzsäure versetzt und das 10-Kugelrohr angeschlossen.~~ Man lässt nun den Kolbeninhalt unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Kohlendioxidstromes 1 Stunde lang sieden. Hierauf wird das im 10-Kugelrohr ausgefallene Kadmiumsulfid abfiltriert und mit schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser gewaschen. Filter und Niederschlag werden dann in einem Erlenmeyerkolben (250 ccm Inhalt) ~~mit 50 ccm n/100 Jodlösung und 10 ccm Salzsäure (1.12) geschüttelt,~~ bis das Sulfid vollständig gelöst ist. Man verdünnt nun mit Wasser und titriert das überschüssige Jod tropfenweise mit n/100 Natriumthiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung und nach Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung.

1 ccm n/100 Jodlösung = 0,00016 g Schwefel.

Berechnung:

Verbr. ccm n/100 Jodlsg. x 0,00016 x 100 = % S.

Einwaage

Reagenzien:

Salzsäure 10%ig (Salzsäure 1,124-1,125 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck", 2+3 verdünnt).  
n/100 Jodlösung (n/10 Jodlösung "Merck", genau 1+9 verdünnt).  
n/100 Natriumthiosulfatlösung (n/10 Natriumthiosulfatlösung "Merck", genaue 1+9 verdünnt).

Kadmiumazetatlösung:

25 g Kadmiumazetat z. Anal. "Merck" werden in 250 ccm Eisessig 1,055-1,064 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck" und 250 ccm Wasser warm gelöst. Die Lösung wird nach dem Erkalten zu 1 Liter aufgefüllt.

Stärkelösung wird vor dem Gebrauch frisch bereitet durch Auflösen von 1 g Stärke, löslich "Merck" in 100 ccm Wasser und Filtrieren der Lösung durch ein Faltenfilter.

β) Sulfatschwefel.

Die salzsaure Lösung im Kochkolben (siehe vorhergehenden Abschnitt) wird durch ein Filter in ein 500-ccm - Becherglas dekantiert und der Rückstand 5mal mit je 50 ccm Wasser und 10 ccm 10%iger Salzsäure ausgekocht. Das Filtrat und die Auszüge werden auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm eingeengt. Dann versetzt man die Lösung mit Ammoniak (0.91), bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit 20 ccm 10%iger Salzsäure wieder in Lösung bringt und erhitzt zum Sieden. Zur Fällung und Bestimmung der Schwefelsäure verfährt man nach Seite 3, Abschnitt aa.

Berechnung:

Siehe Seite 3, Abschnitt aa.

Reagenzien:

Salzsäure 10%ig (Salzsäure 1,124-1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck", 2+3 verdünnt).

Ammoniaklösung 0.910 = 24°Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
Siehe auch Seite 3.

γ) Organisch gebandener Schwefel.

Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel ergibt sich wie folgt:

$$\% \text{ Gesamtschwefel} - \% (\text{Sulfid- und Sulfatschwefel}) = \% \text{ Organisch gebundener Schwefel.}$$
e) Bestimmung des Stickstoffgehaltes.aa) Nach Kjeldahl.

In einem 500-ccm - Kjeldahlkolben wird 1 g der feingepulverten Probe nach Zugabe von 50 ccm Schwefelsäure (1,84) und 1 g Quecksilber auf dem Drahtnetz langsam erhitzt. Hierbei hellt sich die ursprünglich schwarze Flüssigkeit innerhalb weniger Stunden auf. Sobald die Lösung farblos geworden ist und der Rückstand dunkelgrau bis weiss erscheint, ist die Reaktion beendet. Man lässt abkühlen, verdünnt mit

6)

150 ccm Wasser und versetzt hintereinander mit 100 ccm Natronlauge (1,35), 30 ccm Kaliumsulfidlösung und einigen Siedesteinen, schliesst Kühler und Vorlage, die mit 50 ccm n/10 Schwefelsäure beschickt wurde, an und destilliert etwa 150 ccm ab.

Hierauf wird das Destillat mit Methylorangelösung angefärbt und der Säureüberschuss mit n/10 Natronlauge zurücktitriert.

1 ccm n/10 Schwefelsäure = 0,0014 g Stickstoff.

Berechnung:

Verbr. ccm n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> x 0,0014 x 100

Einwaage

$\frac{K}{N}$  % N.

Reagenzien:

Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck".

Quecksilber z. Anal. "Merck".

Natronlauge rein, stickstofffrei, 1,35 (mindestens 32%) z. Anal. "Merck".

Kaliumsulfid granuliert, stickstofffrei, z. Anal. "Merck" in 4%iger Lösung.

n/10 Schwefelsäure "Merck".

n/10 Natronlauge "Merck".

Methylorange-Lösung 0.1%ig "Merck".

bb) Nach Dumas.

Apparatur:

Ein Kippscher Apparat zur CO<sub>2</sub>-Entwicklung, eine Waschflasche mit Schwefelsäure (1,84), ein Verbrennungsrohr (95 cm lang), das der Reihe nach mit einer 10 cm langen blanken Kupferspirale, einem Porzellanschiffchen, einer langen Schicht groben Kupferoxyds und einer zweiten Kupferspirale gefüllt ist. Angeschlossen ist das mit Kalilauge gefüllte Azotometer mit Niveaugefäss.

Ausführung:

Etwa 0,1 g der feinst gepulverten Substanz wird im Porzellanschiffchen mit feinem Kupferoxyd gut gemischt und dann in das Verbrennungsrohr eingeschoben. Man leitet nun durch das Verbrennungsrohr einen Kohlendioxydstrom, bis die Luft vollständig verdrängt ist, schliesst darauf das Azotometer an und beginnt mit der Verbrennung. Etwa entstandene Stickoxyde werden durch die Kupferspirale reduziert. Nach Beendigung der Verbrennung leitet man wieder CO<sub>2</sub> durch die Apparatur. Nach mehrstündigem Stehen wird das Volumen des entwickelten Stickstoffs abgelesen.

Berechnung:

Bei einem Barometerstand von B mm, einer Wasserdampfspannung von w mm, einer beobachteten Temperatur von t °C beträgt das reduzierte N-Volumen:

$$V_0 = \frac{V (B - w) 273}{760 (273 + t)}$$

$$\frac{V_0 \times 0.0012506 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ N.}$$

Reagenzien:

Kalilauge (1+2 Wasser) nach Bunte "Merck".  
 Kupferoxyd, granuliert und Pulver z. Anal. "Merck".  
 Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck".  
 Natronkalk, hirsekorngross, zur Elementaranalyse "Merck".  
 Phosphorsäureanhydrid z. Anal. "Merck".

f) Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Aschengehaltes nach Dennstedt.

Apparatur:

Eine Reinigungsgarnitur für Luft bzw. Sauerstoff bestehend aus einem kurzen Rohr mit grobem Kupferoxyd, 1 Waschflasche mit konzentrierter Kalilauge, 1 Waschflasche mit Schwefelsäure (1,84), 1 U-Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. Ein Verbrennungsrohr (95 cm lang), das mit einem Platinschiffchen, einem Stern aus Platin und einer beiderseits von kurzen Kupferspiralen flankierten, 12 cm langen Bleichromatschicht beschickt ist. An das zu einer Spitze ausgezogene Rohrende schliessen sich 2 Absorptionsröhrchen mit Phosphorsäureanhydrid und 2 Natronkalkrohre an, deren Ausgangsschenkel zur Hälfte mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt sind. [Die Heizung ist elektrisch.

Ausführung:

Kurz vor Beginn der Verbrennung wird das Rohr unter gleichzeitigen Durchleiten von Luft erhitzt. Dann unterbricht man kurz den Luftstrom, hängt die Absorptionsrohre an und bringt an deren Ende eine Waschflasche mit 1%iger Palladiumchlorurlösung an. Hierauf wird das Platinschiffchen mit 0,5 g Substanz in das Rohr gebracht und der Luftstrom wieder angestellt. Um die Verbrennung richtig in Gang zu bringen, wird jetzt Sauerstoff eingeleitet und gleichzeitig die elektrische Heizung langsam über das Schiffchen geschoben. Sobald die Verbrennung beendet ist, glüht man noch 10-15 Minuten und treibt evtl. im Verbrennungsrohr niedergeschlagenes Wasser in das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Röhrchen. Zuletzt verdrängt man

# Bag Target

8)

den Sauerstoff mit  $\frac{273,3}{273,3 + 0,4 \cdot 1,1}$  Luft, lässt die Absorptionsgefässe und das Platinschiffchen im Exsikkator erkalten und wägt.

## Berechnung:

$$\frac{\text{Ausgewogenes CO}_2 \times 0,2729 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Kohlenstoff.}$$

$$\frac{\text{Ausgewogenes H}_2\text{O} \times 0,1119 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasserstoff.}$$

$$\frac{\text{Schiffchenrückstand} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Asche.}$$

## Reagenzien:

Kupferoxyd, granuliert, z.Anal. "Merck".

Kalilauge (1+2 Wasser) nach Bunte "Merck".

Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z.Anal. "Merck".

Phosphorsäureanhydrid z.Anal. "Merck".

~~Bleichromat, hirsekorngross, zur Elementaranalyse "Merck".~~

~~Natronkalk, hirsekorngross, zur Elementaranalyse "Merck".~~

## g) Bestimmung des Phosphorgehaltes.

10 g feingepulverter Koks werden mit 100 ccm Salzsäure (1,19) in einem bedeckten Becherglas auf dem Wasserbade 12 Stunden lang erwärmt. Dann verdünnt man mit 100 ccm Wasser, filtriert und wäscht den Filterrückstand mit heissem Wasser aus (Filter mit Rückstand aufheben). Das Filtrat wird unter Zusatz von Salpetersäure (1,40) zur Trockene eingedampft, der Eindampfrückstand in Salzsäure (1+1) aufgenommen, die trübe Lösung filtriert und der Filterinhalt mit heissem Wasser gewaschen. Das klare Filtrat versetzt man nun mit 15 ccm Ammoniaklösung (0,91) und bringt den entstandenen Niederschlag mit 25 ccm Salpetersäure (1,40) wieder in Lösung. Die salpetersaure Lösung wird jetzt auf 60° C erwärmt und mit 40 ccm Molybdänlösung versetzt. Nach kräftigem Umrühren prüft man auf Vollständigkeit der Fällung und lässt 2 Stunden bei 40-50° C stehen. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer 5%igen Kaliumnitratlösung neutral gewaschen und in einem Überschuss von n/10 Natronlauge gelöst (a ccm). Nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein - lösung wird der Laugeüberschuss mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert (b ccm).

Der auf dem Filter verbliebene Koksrückstand (s. umstehend) wird vorsichtig verascht und die Asche mit der 4-6fachen Menge Natriumkaliumkarbonat geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird unter Zusatz von einigen Tropfen Perhydrol in Salzsäure (1,12) aufgenommen und die Lösung zur Trockene eingedampft. Den Eindampfrückstand behandelt man mit Salzsäure (1,19) und dampft die Lösung nochmals scharf zur Trockene ein. Der Eindampfrückstand wird jetzt in wenig Salzsäure (1+1) aufgenommen, das Unlösliche abfiltriert und der Filterinhalt mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird wie oben ammoniakalisch gemacht und im übrigen nach obiger Fällungsvorschrift zur Phosphorsäurefällung verfahren.

1 ccm n/10 Natronlauge = 0,0001348 g Phosphor

Berechnung:

$$(a - b) \times 0,0001348 \times 100$$

= % P.

Einwaage

Reagenzien:

*folgt die Verdünnung 1+1.*

Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%), z. Anal. "Merck",  
 Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".  
 Ammoniaklösung 0,910 = 24 Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
 Molybdänlösung:  
 150 g Ammoniummolybdat z. Anal. "Merck" werden unter Umschwenken allmählich in 1 Liter Salpetersäure 1,20 (mindestens 33%) z. Anal. "Merck" gegossen. Man lässt die so bereitete Lösung 24 Stunden bei 35°C stehen und filtriert einen evtl. entstandenen Niederschlag ab.  
 Kaliumnitrat z. Anal. "Merck" in 5%iger Lösung.  
 n/10 Natronlauge "Merck".  
 n/10 Schwefelsäure "Merck".  
 Phenolphthalein-Lösung 1%ig "Merck".  
 Natriumkaliumkarbonat, gepulvert, z. Anal. "Merck".  
 Salzsäure 1,124 - 1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
 Perhydrol z. Anal. "Merck".

h) Bestimmung des Heizwertes.

Prinzip:

Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Brennstoffes wird in einem geschlossenen, mit komprimiertem Sauerstoff gefüllten Stahlgefäß, der Berthelot-Mahlertschen Bombe, die sich ihrerseits in einem Wasserkalorimeter befindet, verbrannt. Aus der Erwärmung des Wassers wird die bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge berechnet.

Apparatur:

Die Kalorimeterbombe ist aus V<sub>2</sub>A-Stahl hergesetzt. Der Deckel enthält zwei Nadelventile, durch die der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff eingepresst wird und die mit Schutzschrauben abgeschlossen werden. Zwischen den beiden Ventilen befindet sich ein durch Hartgummi isolierter Stutzen, durch den die eine Zuleitung für die elektrische Zündung geführt ist.

An der Innenseite des Deckels ist eine Tragvorrichtung für das Quarzschälchen angebracht, das der Aufnahme der zu untersuchenden Probe dient.

Die Bombe selbst steht frei in einem Gefäss, das mit einer gewissen Wassermenge beschickt ist. In das Wasser tauchen ein Beckmann-Thermometer und eine Rührvorrichtung.

Zur möglichsten Vermeidung von Wärmeverlusten ist das Wassergefäss von einem Wassermantel umgeben und von oben her durch einen Hartgummideckel geschützt.

Zur Zündung wird eine Akkumulatorenbatterie mit einer Spannung von 8-12 Volt verwendet.

Ausführung:

In das Quarzschälchen wird etwa 1 g der zu untersuchenden Koksprobe eingewogen oder aber zu einem rund 1 g schweren Brikett gepresst. Dabei sind Pressformen zweckmässig, die den mittleren Teil des Zünddrahtes (etwa 10 cm Chrom-Nickel-Draht) in das Brikett einzupressen gestatten. Der Zünddraht muss vorher gewogen und seine Verbrennungswärme bekannt sein. Nach der Einwaage werden die Enden des Zünddrahtes um die beiden Tragstäbe gewickelt und das Schälchen eingehängt. Hierauf pipettiert man 10 ccm Wasser auf den Boden der Bombe und verschliesst sie dicht. Nach Entfernung einer der Schutzschrauben verbindet man die Bombe mit einer Sauerstoffleitung und presst Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Atmosphären ein. Die wieder geschlossene Bombe wird genau in die Mitte des Wassergefässes versenkt, die beiden Drähte der Zündbatterie angelegt, das Thermometer angebracht und die Rührvorrichtung mit etwa 60 Umdrehungen/Min. in Gang gesetzt.

Nach kurzer Zeit hat das Thermometer die Wassertemperatur angenommen. Man beginnt jetzt mit dem Vorversuch, indem man unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr das Thermometer in Abständen von je 1 Minute abliest, bis die letzten 8-10 Werte ziemlich gleichmässige Unterschiede anzeigen.

Dann wird der Hauptversuch durch Einschalten des elektrischen Stromes eingeleitet. Nach erfolgter Zündung steigt das Thermometer. Man liest die Temperatur von Minute zu Minute ab, bis der höchste Stand erreicht ist, den man besonders notiert und verfolgt im Nachversuch 8-10 Minuten lang den allmählichen Rückgang der Temperatur.

Die Temperaturerhöhung des Kalorimeters entspricht der Differenz zwischen Maximal- und Zündungstemperatur. Dieser Wert ist durch eine Strahlungskorrektur zu erhöhen.

Diese errechnet sich aus folgender Gleichung:

$$n \times d_n + \frac{d_n - d_v}{2}$$

$n$  = Anzahl der Temperaturablesungen im Hauptversuch  
 $d_n$  = Mittlere Temperaturabnahme je Minute im Nachversuch  
 $d_v$  = Mittlere Temperaturzunahme je Minute im Vorversuch.

Die so erhaltene Korrektur wird zu der Temperaturdifferenz des Hauptversuches zugezählt.

Aus der Gesamttemperaturerhöhung lässt sich die entwickelte Wärmemenge berechnen, wenn bekannt ist, wieviel Kalorien die Apparatur selbst (Bombe, Rührer, Thermometer, Kalorimeterwasser usw.) zur Erwärmung um 1°C benötigt. Diesen Wert nennt man den Wasserwert des Apparates.

Der Wasserwert ist eine Konstante, die für jeden Apparat durch besondere Versuche bestimmt wird.

Die entwickelte Wärmemenge wird durch Multiplikation des Wasserwertes mit der korrigierten Temperaturerhöhung errechnet. An diesem Wert sind weitere Korrekturen anzubringen.

1. Die bei der Verbrennung des Zünddrahtes entwickelte Wärmemenge muss abgezogen werden.

Zu diesem Zwecke wird der Zünddraht vor der Verbrennung und die nicht verbrannten Teile nach der Verbrennung gewogen und das Gewicht des verbrannten Drahtes mit der bekannten Verbrennungswärme des Drahtes multipliziert.

2. Bei der Verbrennung hat sich Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet, deren Verbrennungswärmen in Abzug zu bringen sind. Um die Menge der Säure zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise.

Man spült den flüssigen Bombeninhalte in einen Kolben, kocht auf und filtriert etwa ungelöste Teile ab. Das Filtrat wird mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung 1%ig "Merck" versetzt und mit n/10 Bariumhydroxydlösung "Merck" bis zur bleibenden Rötung titriert. Ergebnis = Gesamtsäuregehalt.

Zu der titrierten Lösung setzt man 10 ccm n/10 Natriumkarbonatlösung "Merck", kocht und filtriert den aus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus und titriert im Filtrat die überschüssige Soda mit n/10 Salzsäure "Merck" zurück, indem man unter wiederholtem Kochen solange Säure zutropfen lässt, bis nach 3 Minuten langem Warten keine Rötung mehr auftritt.

Die Differenz zwischen der zugesetzten Kohalösung und der Salzsäure gibt die Menge Salpetersäure an.

Zur Ermittlung der bei der Säurebildung gebildeten Wärmemenge werden die ccm n/10 Schwefelsäure mit 3.6 und die ccm n/10 Salpetersäure mit 1.43 multipliziert.

Sind alle Korrekturen angebracht, so rechnet man die von der Einwaage entwickelte <sup>Wärmemenge</sup> auf 1 kg Koks um.

i) Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes werden Wäagegläschen besonderer Art benutzt, die im Glasstopfen eine durchgehende Kerbe von etwa 2 mm Breite und Tiefe besitzen.

Zunächst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (a) und dessen Gewicht nach Füllung mit absolutem Alkohol (b). Hierauf trocknet man es und wägt etwa 8 g der Koksprobe ein (c). Hierauf wird das Glas mit absolutem Alkohol gefüllt, dann in ein Wasserbad von 15°C gestellt und schliesslich nach sorgfältigem Abtrocknen gewogen.

Berechnung:

$$\text{Spez.G.} = \frac{c - a}{b + c - (a + d)} \times \text{spez.Gew.d.absol.Alkohols.}$$

k) Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität wird eine Probe des Koks auf eine Korngrösse von 7-10 mm und eine zweite so zerkleinert, dass die durch ein Prüfsiebgewebe 0.20 DIN 1171, Ausgabe 1934 hindurchgeht.

Dann bringt man 25 g des grobkörnigen Koks in Methylalkohol und erhitzt 10 Minuten lang zu schwachem Sieden. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter, trocknet die Probe oberflächlich mittels Filtrierpapier und bringt sie dann in ein Messgefäss, in das man zuvor Alkohol gebracht hat. Aus der Volumenzunahme lässt sich das scheinbare spezifische Gewicht berechnen.

Sodann bestimmt man das Volumen des feinen Koks und erhält so das wirkliche spezifische Gewicht.

Aus dem wahren und scheinbaren Volumen ergibt sich das prozentuale Porenvolumen oder die Porosität nach

$$V_p = \frac{(V_s - V_w) \times 100}{V_s}$$

$V_w$  = wahres Volumen der Koksprobe

$V_s$  = scheinbares Volumen der Koksprobe

## 2. Untersuchung der Asche bzw. Schlacke.

Das Probenmaterial wird zunächst getrocknet und darauf ein guter Durchschnitt zerkleinert und fein zerrieben.

### a) Ascheschmelzpunkt.

Wird noch ausgearbeitet.

### b) Bestimmung des Glühverlustes.

Zur Feststellung der noch brennbaren Bestandteile wird 1 g der Probe in einem Porzellanschälchen in einem Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht, was nach etwa 3 Stunden erreicht ist.

### Bemerkung:

Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, da sich sonst Alkalien verflüchtigen könnten.

Da sich beim Glühen Kohlendioxyd verflüchtigt und Schwefelverbindungen sowie niedere Oxyde Veränderungen erfahren, muss bei genauen Bestimmungen der brennbare Anteil durch eine Elementaranalyse ermittelt werden.

### c) Bestimmung der Kieselsäure.

2 g Probesubstanz werden zunächst geglüht, um die brennbaren Anteile zu verflüchtigen. Dann wird der Glührückstand mit der 4-6fachen Menge Natriumkaliumkarbonat geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird mit Salzsäure (1+1) aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure (1,19) zweimal zur Trockene scharf eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit Salzsäure (1,19) und Wasser behandelt, die Kieselsäure abfiltriert und auf dem Filter mit heissem Wasser salzfrei gewaschen (Filtrat aufheben).

Filter mit Rückstand werden in einem Quarztiegel nass verascht und bis zur Gewichtskonstanz scharf geglüht.

Der Glührückstand wird mit 10 Tropfen Schwefelsäure (1+4) und 10 ccm Flußsäure abgeraucht und der neue Rückstand geglüht und gewogen (Rückstand aufheben).

Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Auswaage entspricht dem Kieselsäuregehalt.

### Berechnung:

$$\frac{\text{Differenz der Auswaagen} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ SiO}_2.$$

Reagenzien:

Natriumkaliumkarbonat, gepulvert, zum Aufschliessen  
z. Anal. "Merck"  
Salzsäure, rauchend 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck"  
und Verdünnung 1+1.  
Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck",  
1 + 4 verdünnt.  
Flußsäure (mindestens 40%) z. Anal. "Merck".

d) Bestimmung von Eisen und Aluminium.

Der Glührückstand (siehe vorhergehenden Abschnitt) wird  
in Salzsäure (1,19) gelöst und die Lösung mit dem Filtrat  
(siehe vorhergehenden Abschnitt) in einem 200-ccm-Messkolben  
bis zur Marke aufgefüllt.

aa) Summe von Eisen- und Aluminiumoxyd

50 ccm der Verdünnung werden mit Wasser versetzt, zum Sie-  
den erhitzt und mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak  
(0,91), Eisen und Aluminium gefällt. Man dekantiert den  
Niederschlag zunächst mit heissem Wasser, wäscht ihn dann  
*an!* den Filter gut aus und löst ihn in heisser Salzsäure (1,12).  
Die Fällung wird wie vorher beschrieben, wiederholt. Zuletzt  
werden Filter ~~mit~~ <sup>mit</sup> Niederschlag verascht und vor dem Gebläse  
bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Auswaage:  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ .

Bemerkung:

In Anwesenheit von merklichen Mengen Mangan werden 50 ccm  
der Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf etwa 80°C erwärmt  
und die Lösung mit Natriumkarbonatlösung versetzt, bis eine  
schwache Trübung entsteht. Nach Zusatz von 7 ccm Natrium-  
azetatlösung erhitzt man zum Sieden, giesst heiss durch ein  
Doppelfilter und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser  
aus. Der Niederschlag wird vom Filter in heisser Salzsäure  
(1,12) gelöst und die Lösung weiterbehandelt, wie im Haupt-  
abschnitt beschrieben.

bb) Eisenoxyd.

50 ccm der Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben mit  
10 ccm Salzsäure (1,12) versetzt und Kohlendioxyd einge-  
leitet, um die Luft zu verdrängen. Dann gibt man 10 ccm  
Ammoniumsulfocyanidlösung zu und titriert mit Titan(3)-  
chloridlösung bis zur Entfärbung.

Eag Target  
2733 - 0/4.11

15)

Berechnung:

$$\frac{4 \times \text{Verbr. ccm TiCl}_3\text{-Lsg.} \times \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Tit.d.Lsg.} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

$$\frac{4 \times (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100}{\text{Einwaage}} - \% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Reagenzien:

Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z.Anal. "Merck".  
Salzsäure, 1,124-1,126 (mindestens 25%) z.Anal. "Merck".  
Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25%) z.Anal. "Merck".  
Natriumkarbonat, kristallisiert, z.Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

Natriumazetat, reinst, z.Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

Ammoniumsulfozyanid z.Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

Titan(3)-chloridlösung:

Titantrichloridlösung, etwa 15% eisenfrei "Merck" wird mit dem gleichen Raunteil Salzsäure, rauchend 1,19 (mindestens 37%) z.Anal. "Merck" versetzt und mit Wasser auf etwa das Zehnfache ihres Volumens aufgefüllt.

Nach erfolgter Probetitration gegen Eisenoxyd nach Brandt z.Anal. "Merck" wird die Lösung so eingestellt, dass 1 ccm 0,01 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht.

Zum Schutz vor Oxydation verbindet man die Vorratsflasche und die Bürette mit einem Kohlendioxyd- oder Wasserstoffentwicklungsapparat.

Eine zweckentsprechende Einrichtung beschreiben E.Zintl und G.Rienäcker (Z.anorg.Chem.152, 197; 1926); siehe auch: Die Massanalyse von J.M.Kolthoff, II. Die Praxis der Massanalyse, S.469.

### 3. Wassergasuntersuchung.

#### a) Probenahme.

Je nach dem Zweck der Bestimmung werden die Proben als Stich- oder Dauerproben gezogen.

##### aa) Stichproben.

Die Proben werden in sogenannten Gassammlern gezogen, das sind zylindrische Gefässe von 2-300 ccm Inhalt, die an einer Seite mit einem normalen Durchgangshahn und an der anderen mit einem Kapillarahahn versehen sind.

Man füllt ein solches Gefäss mit Wasser oder besser mit Kochsalzlösung, schliesst es an die Probezapfstelle an und lässt die Sperrflüssigkeit ablaufen.

##### bb) Dauerproben.

Sie werden durch kontinuierliches Abfließen von 5 oder 10-15 Liter Sperrflüssigkeit fassenden Aspiratoren (Abbildung 1) gezogen.

Um eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten, entnimmt man dem Gasstrom einen Teilstrom von etwa 50  $\text{L/h}$ , der durch ein Überdruckgefäss in die Abgasleitung geschickt wird, um ein evtl. Ansaugen von Luft zu vermeiden. Diesen Teilstrom ist der Aspirator angeschlossen, der als Sperrflüssigkeit gesättigte Natriumchloridlösung, gesättigte Natriumsulfatlösung oder eine Glycerin-Wasser-Mischung (1:1) enthält.

Vor der Verwendung ist frisch angesetzte Sperrflüssigkeit mit dem zu probenden Gas zu sättigen. Es ist auch darauf zu achten, dass beim Probenehmen Temperatur, Druck, Gasdurchsatz usw. sich nicht ändern.

Für Gasproben, die täglich gezogen werden müssen, empfiehlt es sich, grössere Aspiratoren (200 Liter Inhalt) (Abbildung 2) anzuwenden. Wird dieser Aspirator mit kurzen Verbindungen an den zu probenden Gasstrom angeschlossen, so ist es nicht notwendig, einen dauernd fliessenden Teilstrom abzuzweigen.

#### b) Gasanalyse.

##### Apparatur.

Orsatapparat (Modell Ruhrbenzin). Er besteht aus 2 Messbüretten (100 ccm), 5 Absorptionspipetten nach Tramm, 1 Absorptionspipette zur Aufnahme von  $\beta$ -Naphthol, einem Verbrennungsofen mit einem 20 cm langen  $\text{NiCr}_3$ -Stahlrohr und 2 Niveauflaschen, die auf einem Metallgerüst montiert sind. Zur Konstanthaltung der Temperatur des zu analysierenden

Gases sind die Messbüretten mit einem isolierenden Wasser-  
mantel umgeben.

Füllung der Absorptionsgefäße und des  
Verbrennungsrohres.

1. Kalilauge für Kohlendioxyd,
2. Rauchende Schwefelsäure für schwere Kohlenwasserstoffe,
3. Alkalische Pyrogallollösung für Sauerstoff,
4. und 5. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung für Kohlenoxyd,
6. Schwefelsaure Kupfersulfatlösung- $\beta$ -Naphthol für Kohlenoxydreste,
7. Kupferoxyd zur Verbrennung von Wasserstoff und der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Ausführung:

Nachdem man durch die Apparatur Stickstoff geleitet hat, wird der mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Gassammler an seinem weiten Hahn mit einem Wasser-Druckbehälter verbunden, der mit Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Der Kapillarahahn des Gassammlers wird an den Orsatapparat mittels eines kurzen Schlauchstückes angeschlossen.

Man setzt nun den Gassammler unter Druck und spült zunächst die Messbürette mit dem zu untersuchenden Gas aus. Nach dem Einsaugen des Gases stellt man auf 100 ccm genau ein. Zunächst beginnt man mit der Absorption des Kohlendioxyds durch 4-5 maliges Durchleiten in die Kalilauge. Nach Ablesung und Notierung des Standes der Sperrflüssigkeit in der Messbürette wird das Gas in die rauchende Schwefelsäure gedrückt. Ist nach mehrmaligem Durchleiten Volumenkonstanz erreicht, so werden die mitgerissenen  $\text{SO}_2$ -Dämpfe in der Kalilauge absorbiert und dann erst der Stand der Messbürette abgelesen und notiert. Der Sauerstoff wird von der alkalischen Pyrogallollösung aufgenommen. Hierauf leitet man das Gas in die ammoniakalische Kupferchlorürlösung beider Pipetten und entfernt die Reste des Kohlenoxyds in der mit Kupfersulfat- $\beta$ -Naphthol beschickten Pipette. Die nun folgende Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt bei  $280-300^\circ\text{C}$  über Kupferoxyd. Ist Volumenkonstanz erreicht, kühlt man das Verbrennungsrohr ab und liest den endgültigen Stand ab. Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe wird bei Rotglut

Solange durchgeführt, bis keine Expansion mehr festzustellen ist. Das Verbrennungsrohr wird jetzt vorsichtig abgekühlt, der Stand der Sperrflüssigkeit abgelesen und das gebildete Kohlendioxyd in der Kalilauge absorbiert. Man führt zuletzt noch eine Nachverbrennung bei Rotglut unter direkter Absorption des Kohlendioxyds durch. Das Restvolumen ist Stickstoff.

#### Berechnung:

Der Prozentgehalt für Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd usw. ergibt sich ohne weiteres aus der Differenz der Volumina vor und nach der Absorption. Die mittlere Kohlenstoffzahl des Gemisches der Paraffinkohlenwasserstoffe ergibt sich aus dem Quotienten

$$\frac{\text{ccm CO}_2}{\text{ccm C}_n\text{H}_{2n+2}}$$

$\text{ccm CO}_2$  = Stand vor der  $\text{CO}_2$ -Absorption weniger N-Restvolumen  
 $\text{ccm C}_n\text{H}_{2n+2}$  = Stand nach der  $\text{CO}_2$ -Absorption weniger N-Restvolumen.

Sind nur 2 definierte Kohlenwasserstoffe vorhanden, so kann aus der Kohlenstoffzahl der prozentuale Anteil errechnet werden.

#### Reagenzien:

Kalilauge rein 1,30 (mindestens 31%) z. Anal. "Merck".  
 Rauchende Schwefelsäure mit 25%  $\text{SO}_2$  (Schwefelsäure, rauchend, etwa 40 und 20%  $\text{SO}_2$  "Merck", 2+5 gemischt).

#### Alkalische Pyrogallollösung:

Pyrogallol, doppelt sublimiert, z. Anal. "Merck" in 40%iger Lösung. 1 Teil dieser Lösung wird mit 2 Teilen Kalilauge rein 1,30 (mindestens 31%) z. Anal. "Merck" gemischt.

#### Ammoniakalische Kupferchlorürlösung:

200 g Kupferchlorür z. Anal. "Merck" und 250 g Ammoniumchlorid z. Anal. "Merck" werden mit 750 ccm Wasser in verschlossener Flasche geschüttelt. Zu 3 Raumteilen dieser Lösung fügt man 1 Raumteil Ammoniaklösung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  = 24° Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck" und gewahrt die Lösung über metallischem Kupfer auf.

#### $\beta$ -Naphthollösung:

10 g Kupferoxyd, Pulver, z. Anal. "Merck" werden mit Wasser zu einem Brei angerührt. Den Brei versetzt man mit 200 ccm Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck", dann mit 20 g  $\beta$ -Naphthol z. Anal. "Merck" und zum Schluss noch mit 50 ccm Schwefelsäure 1,84.

Falls die Lösung sich zu dick erweisen sollte, verdünnt man weiter mit Schwefelsäure 1,84.

Die Haltbarkeit der Lösung ist nur von beschränkter Dauer. Kupferoxyd, Drahtform, z. Anal. "Merck".

c) Bestimmung des Staubes.

Ausgeätherte und bei  $105^{\circ}\text{C}$  getrocknete Watte wird in ein mit Schliff versehenes Glasgefäss (Abbildung 3) gebracht und an das Entnahmerohr des zu untersuchenden Gases, das zweckmässig in die Gasleitung hineinreicht, angeschlossen. Die Strömungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Geschwindigkeit des Gases in der Hauptleitung und soll dieser möglichst angeglichen sein. Sie beträgt in der Regel 100-300 Ltr./h. Die Gasmessung erfolgt hinter dem Staubbestimmungsröhrchen.

Nach beendigten Durchleiten wird das Röhrchen mehrere Stunden bei  $105^{\circ}\text{C}$  im Schrank getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Die Angabe des Staubgehaltes erfolgt in  $\text{g}/100 \text{ m}^3$ .

## II. Trockenreinigung.

### 1. Schwefelwasserstoffbestimmung.

#### a) Qualitative Prüfung.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, verwendet man ein Glasrohr von 8 mm Weite, das zu einer Düse von etwa 2 mm l.W. ausgezogen ist, sodass in der Zeiteinheit annähernd die gleiche Menge Gas auf das Papier trifft.

Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs hält man ein mit Bleiazetatlösung getränktes Filtrierpapier in etwa 1 cm Abstand von der Düse. Schwärzt sich das Papier in 1 Minute nicht merklich, so sind in dem Gas weniger als  $0.2 \text{ g H}_2\text{S}/100 \text{ m}^3$ .

#### Reagens:

Bleiazetat z. Anal. "Merck" in 25%iger Lösung.

#### b) Quantitative Bestimmung.

Das zu untersuchende Gas wird durch ein mit essigsaurer ~~Kadmiumazetatlösung gefülltes Zehnkugellohr~~ geleitet und dann mit einer Gasuhr gemessen.

Die Menge und Geschwindigkeit des Gases richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt desselben. Zweckmässig wird der Versuch abgebrochen, wenn eine genügende Menge Kadmiumsulfid ausgefallen ist.

Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert, mit essigsaurem Wasser gewaschen und samt dem Filter in einem Erlenmeyer-schliffkolben (250 ccm Inhalt) mit 10-50 ccm n/10 Jodlösung versetzt. Man verdünnt mit wenig Wasser, setzt 10 ccm Salzsäure (1,19) zu und schüttelt so lange, bis der Niederschlag vollkommen gelöst ist. Dann wird das überschüssige Jod in Gegenwart von Stärkelösung mit n/10 Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

1 ccm n/10 Jodlösung =  $0.0017 \text{ g H}_2\text{S}$ .

#### Berechnung:

$$\frac{\text{Verbr. ccm n/10 Jod-Lsg.} \times 0.0017 \times 100}{\text{gemessene Gasmenge in m}^3} = \text{H}_2\text{S}/100 \text{ m}^3.$$

#### Reagenzien:

Kadmiumazetatlösung (40 g Kadmiumazetat z. Anal. "Merck" werden in 900 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 100 ccm Eisessig 1,055-1,064 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck" versetzt.

n/10 Jodlösung "Merck".  
 n/10 Natriumthiosulfatlösung "Merck".  
 Salzsäure, rauchend 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck".  
 Stärkelösung wie Seite 5.

## 2. Sauerstoffbestimmung.

Zur genauen Sauerstoffbestimmung verwendet man eine 1-Liter-Flasche (Abbildung 4)+, deren Inhalt man ermittelt, indem man zunächst die trockene leere Flasche und dann die bis zu dem Hähnen mit Wasser gefüllte wägt.

### Ausführung:

Man lässt durch die trockene Flasche so lange Gas hindurchströmen, bis die Luft vollkommen verdrängt ist. Danach werden die Hähne geschlossen, die Flasche abgehängt und durch den Schlifftrichter Manganchlorürlösung (10 ccm/Ltr. Gas) eingefüllt (anderen Hahn lüften). Man spült mit etwas Wasser nach und bringt dann auf die gleiche Weise die notwendige Menge Kaliumjodidlösung (30 ccm/Ltr. Gas) in die Flasche.

Die verschlossene Flasche wird nun in einer schnellaufenden Schüttelmaschine 1-1/2 Stunden (Raumtemperatur mindestens 20°) geschüttelt. Hierauf versetzt man den Flascheninhalt mit Salzsäure (1,19) (10 ccm/Ltr. Gas), schwenkt gut um und titriert in Gegenwart von Stärkelösung das überschüssige Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm n/10 Natriumthiosulfatlösung = 0.560 N ccm Sauerstoff.

### Berechnung:

Bei einem Barometerstand von B mm, einer Wasserdampf-tension von w mm, einer beobachteten Temperatur von t°C beträgt das reduzierte O-Volumen:

$$V_0 = \frac{V (B - w) 273}{760 (273 + t)}$$

$$\frac{\text{Verbr. ccm n/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lsg.} \times 0.560 \times 100}{V_0} = \text{Vol.} \% \text{ O}_2$$

### Reagenzien:

#### Manganchlorürlösung:

10 g Manganchlorür z. Anal. "Merck" werden in 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 1 Tropfen Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck" angesäuert.

+) vergl. H. Seebaum und E. Hartmann, Brennstoff-Chemie  
 16, 323, 1935

**Kaliumjodidlösung:**

10 g Natriumhydroxyd rein, Plätzchenform, z.Anal."Merck",  
 35 g Kaliumnatriumtartrat z.Anal."Merck" und 8.5 g Kalium-  
 jodid z.Anal."Merck" werden in 300 ccm Wasser gelöst. Zur  
 Vermeidung der Bildung jodsaurer Salze wird die Lösung über  
 einem Stückchen Silberblech aufbewahrt.  
 Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z.Anal."Merck".  
~~n/10 Natriumthiosulfatlösung "Merck".~~  
 Stärkelösung wie Seite 5.

**Bemerkung:**

Bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes schwefelwasser-  
 stoffhaltiger Gase muss der Schwefelwasserstoff vorher durch  
 Kadmiumazetatlösung entfernt werden.  
 Luxmasse darf zur Herausnahme des Schwefelwasserstoffs nicht  
 verwandt werden.

**3. Trockenreinigungsmasse.****Anforderungen an die Gasreinigungsmasse.**

Die Anforderungen, die an eine geeignete Gasreinigungsmasse  
 gestellt werden müssen, sind folgende.

1. Die Masse soll im feuchten Originalzustand bröckelig, aber  
 nicht sandig sein, und nach dem Zusammenpressen bei geringem  
 Druck wieder zu Krümeln zerfallen. Im Originalzustand soll  
 die Masse nur wenig Knollen aufweisen, die leicht zerdrück-  
 bar sind.
2. Die Verteilung soll unter dem Mikroskop betrachtet eine  
 ausserordentlich feine sein.
3. Verunreinigungen durch anorganische, körnige Stoffe, sowie  
 durch Wurzelfasern oder Sägemehl sind, soweit deren Anteil  
 sich in mässigen Grenzen bewegt, erwünscht, wenn sie zur  
 Auflockerung beitragen.
4. Das Schüttgewicht der feuchten Masse soll bei loser  
 Schüttung  $0.8 \text{ kg/dm}^3$  nicht überschreiten.
5. Die Masse soll beim Einsetzen in den Reiniger praktisch  
 frei von Huminsäure oder deren Salze sein und eine Wasser-  
 stoffionenkonzentration von  $p_H 7$  besitzen.

Ein Gehalt an Huminsäuren oder huminsäuren Salzen von 1%  
 führt zu einer Versäuerung der Masse, wodurch sich die Reak-  
 tionsgeschwindigkeit und das Gesamtaufnahmevermögen für  
 Schwefelwasserstoff vermindern. Ferner besteht in diesem  
 Fall die Möglichkeit einer erneuten Abspaltung von Schwefel-  
 wasserstoff durch die Tätigkeit von Schwefelbakterien.

6. Der Anteil des wirksamen Eisenoxydhydrats vom Gesamtgehalt an Eisenoxyd soll mehr als 70% betragen, der Anteil des letzteren in der Masse mehr als 50% der lufttrockenen Substanz.

7. Neben einer genügenden Gesamtaufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff (25 g S/100 g lufttrockene Substanz bei einmaliger Sättigung) soll im allgemeinen eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit für Schwefelwasserstoff vorhanden sein.

a) Bestimmung des Schwefelgehaltes ausgebrauchter Grobreinigungsmasse.

20 - 30 g der ausgebrauchten Masse, die man vorher in einem Trockenschrank bei 70°C getrocknet hat, werden in eine gewogene Soxhlethülse gebracht. Die gefüllte Hülse versieht man mit einem Filterhütchen, das in der Mitte ein kleines Loch besitzt, setzt sie in den Extraktionsapparat ein und füllt in den gewogenen Kolben 200 ccm frisch destillierten Schwefelkohlenstoff. Die Extraktion lässt man 5 Stunden laufen. Dann wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Kolben kurze Zeit bei 50°C getrocknet und gewogen (a Gramm).

Trockenrückstand = Schwefel.

Zur Kontrolle wird die Hülse mit dem Extraktionsrückstand zunächst im Vakuum und dann im Trockenschrank getrocknet und gewogen (b Gramm).

Berechnung:

$$\frac{a \times 100}{\text{Einwaage} - a} = \% \text{ S bezogen auf S-freie Masse.}$$

$$\frac{a \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ S bezogen auf geschwefelte Masse.}$$

Reagens:

Schwefelkohlenstoff z. Anal. "Merck".

b) Bestimmung des Wassergehaltes.

aa) Frische Grobreinigungsmasse.

Man wägt mehrere rund 20 g schwere Proben in gewogene Porzellanschalen ein und trocknet sie bei 110°C 24 Stunden lang

im Trockenschrank. Der Mittelwert der Gewichtsabnahme entspricht dem Wassergehalt.

Berechnung:

$$\frac{\text{Gewichtsabnahme} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasser, bezogen auf feuchte Masse.}$$

bb) Ausgebrauchte Grobreinigungsmasse.

20 g einer unter 1 mm zerkleinerten Durchschnittsprobe werden 5 Stunden lang bei 70°C getrocknet.

Gewichtsverlust = Wassergehalt.

Berechnung:

$$\frac{\text{Gewichtsverlust} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasser, bezogen auf trockene Masse.}$$

c) Bestimmung der Schwefelaufnahmefähigkeit.

Verfahren nach H. Broche, H. Nedelmann und H. Thomas (Brennstoff-Chemie 13, 205; 1932).

Apparatur:

Das Beladungsrohr besteht aus einem unten konisch verjüngten Glasrohr (100 mm lang, 32 mm Ø), das oben mit einem durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen ist, durch den die Abgase abgeleitet werden. Die Verjüngung, auf der ein Porzellansieb zur Aufnahme der Masse liegt, setzt sich in ein gebogenes Glasrohr fort, an das ein Blasenähler angeschlossen ist. Der Blasenähler steht durch ein Gabelrohr mit einem Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat bzw. der Luftzuleitung in Verbindung. Die ganze Apparatur (Abbildung 5) hängt in einem Wasserbade.

Ausführung:

Eine gute Durchschnittsprobe der zu untersuchenden, feuchten Masse (entsprechend 20 g trockener Substanz) wird gleichmässig und locker in das Beladungsrohr gefüllt und 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 2 Blasen/sek. durchgeleitet.

Hierauf leitet man 2 Stunden lang einen Luftstrom von 5-6 Blasen/sek. durch, wobei das Wasserbad auf 30-40°C erwärmt wird. Die Operationen des Beladens und Regenerierens werden etwa 30 mal wiederholt.

Nach Beendigung der Behandlung wird die beladene Masse quantitativ in ein flaches Porzellanschälchen gebracht und bei 70°C getrocknet. Hierauf wird der Schwefelgehalt nach Abschnitt a), Seite 23 bestimmt.

Berechnung:

Ist  $a$  die gefundene Schwefelmenge in Grammen, so ist die Schwefelkapazität

$$\frac{100 \times a}{20 + a} = \% S.$$

Die von 100 g trockener Masse aufgenommene Schwefelmenge beträgt

$$\frac{a \times 100}{20} = g S.$$

Reagens:

Den Schwefelwasserstoff entwickelt man in einem Kippschen Apparat durch Einwirkenlassen von Salzsäure 1,124-1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck" 1+3 verdünnt auf Eisensulfür, Stücke, z. Anal. "Merck". Zur Reinigung leitet man den Gasstrom durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche.

### III. Feinreinigung.

#### 1. Gasuntersuchung.

##### a) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels.

###### aa) Verfahren nach O. Roelen und W. Feisst

###### Prinzip:

Das zu untersuchende Gas wird in einem Verbrennungsapparat mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50-100 Ltr./h. verbrannt unter Ansaugen eines Luftstromes von etwa 400 Ltr./h, wobei die Schwefelverbindungen  $SO_2$  liefern, das in verdünnter Natriumkarbonatlösung aufgefangen wird. Nach Weiteroxydation zu Schwefelsäure wird als  $BaSO_4$  gefällt und gewogen.

###### Apparatur:

Die Apparatur (Abbildung 6) besteht aus einem weiten Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas, an das ein kleiner Schlangenkühler angeschmolzen ist, zwei Schottischen Waschflaschen, einer Luftwaschflasche und einer Verbrennungsdüse aus Quarz. Hinzu kommen eine Gasuhr und eine Wasserstrahlpumpe.

###### Ausführung:

Vor der Verbrennung wird die frisch gefüllte Gasuhr mit mindestens 100-200 Ltr. des zu untersuchenden Gases ausgespült und gesättigt, die beiden Waschflaschen peinlichst gesäubert und wie folgt gefüllt:

<u>Waschflasche I:</u> zu 100 ccm dest. Wasser werden bei einem			
S-Gehalt von	30 g	S/100 m <sup>3</sup>	20 ccm n/10 Natriumkarbonatlsg.
"	"	15 g	10 ccm " "
"	"	5 g	3 ccm " "

vorgelegt.

<u>Waschflasche II:</u> zu 50 ccm dest. Wasser werden bei einem			
S-Gehalt von	30 g	S/100 m <sup>3</sup>	10 ccm n/10 Natriumkarbonatlsg.
"	"	15 g	5 ccm " "
"	"	5 g	2 ccm " "

vorgelegt.

Zu diesen Lösungen gibt man noch einige Tropfen Bromphenolblaulösung als Indikator, um zu erkennen, ob bei unvorhergesehenem höheren Schwefelgehalt das vorgelegte Karbonat verbraucht ist.

Die Luftwaschflasche wird mit einer sehr verdünnten karbonatalkalischen Kaliumferrizyanidlösung gefüllt.

Hierauf wird durch Anschliessen einer Wasserstrahlpumpe an Waschflasche II die Verbrennungsluft geregelt, der Gasstrom an der Düse gedrosselt und nach Einführung derselben in das Verbrennungsrohr auf 50-100 Ltr./h eingestellt.

Nachdem etwa 100 Liter Gas verbrannt sind, saugt man zur Abkühlung des Verbrennungsrohres noch einige Zeit Luft durch, spült es einigemal mit Wasser aus, bringt das Spülwasser und den Inhalt der Waschflaschen I und II in einen Erlenmeyerkolben und titriert das überschüssige Natriumkarbonat mit n/10 Salzsäure bis zum Umschlag des Indikators in Stahlblau.

1 ccm n/10 Natriumkarbonatlösung = 0,0016 g Schwefel.

Berechnung:

$$\frac{a \times 0,0016}{-b} = \text{g S/Nl.}$$

Nach der Titration mit n/10 Salzsäure wird die Lösung mit Ammoniak (0,91) und etwas Perhydrol versetzt, zum Sieden erhitzt und auf etwa 50 ccm eingedampft. Die mit Salzsäure (1,12) angesäuerte Lösung wird sinngemäss nach Seite 3 weiter behandelt.

Auswaage: BaSO<sub>4</sub>.

Berechnung:

$$\frac{\text{Auswaage} \times 0,1373}{b} = \text{g S/Nl.}$$

a = die von SO<sub>2</sub> bei der Verbrennung verbrauchten ccm n/10 Natriumkarbonatlösung

b = die verbrannte Gasmenge in Nl.

Der Schwefelgehalt wird in Grammen/100 Nm<sup>3</sup> angegeben.

Reagenzien:

n/10 Natriumkarbonatlösung "Merck".

n/10 Salzsäure "Merck".

Kaliumferrizyanid z. Anal. "Merck" in sehr verdünnter Lösung.

Bromphenolblau "Merck" in 0,04%iger Lösung.

Ammoniaklösung 0,910 = 24°Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".

Perhydrol z. Anal. "Merck".

Salzsäure 1,124-1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".

Siehe auch Seite 3.

bb) Überführung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff.

Prinzip:

Die organischen Schwefelverbindungen des zu untersuchenden Gases werden bei Temperaturen oberhalb 800°C in reduzierender Atmosphäre über Quarzstückchen geleitet, wobei Schwefelwasserstoff gebildet wird, der über Kadmiumsulfid in bekannter Weise bestimmt wird.

Apparatur:

Ein mit Quarzstücken gefülltes Rohr liegt in einem elektrisch heizbaren Ofen, in dem Platz für mehrere Rohre ist. An das Rohr ist ein Zehnkugelrohr mit Kadmiuzetatlösung angeschlossen, daran eine Gasuhr (Abbildung 7).

Ausführung:

Man heizt den elektrischen Ofen auf etwa 900-1000°C, lässt zunächst eine grössere Menge Gas (etwa 100 Ltr./h) hindurchströmen und schliesst nach einiger Zeit das Zehnkugelrohr und die Gasuhr an. Nachdem sich eine messbare Menge Kadmiuzsulfid abgeschieden hat, liest man den Messerstand ab und behandelt zur S-Bestimmung das Kadmiuzsulfid nach Seite 20.

1 ccm n/10 Jodlösung = 0,0016 g Schwefel.

Berechnung:

Siehe Seite 20.

Reagenzien:

Siehe Seite 20 ~~21~~

Bemerkung:

Ist das zu untersuchende Gas schwefelwasserstoffhaltig, so wird der Schwefelwasserstoff durch eine Kadmiuzetatlösung, die man in einem Zehnkugelrohr vor das Heizrohr geschaltet hat, abgefangen.

Schwierigkeiten treten bei der geschilderten Art der Bestimmung nur dann auf, wenn das zu untersuchende Gas cyclische Schwefelverbindungen enthält, was bei Kokereigas der Fall ist

Eine weitere Methode der Überführung von organisch gebundenem Schwefel in Schwefelwasserstoff ist im folgenden beschrieben:

Prinzip:

Der organisch gebundene Schwefel wird in Gegenwart von Wasserdampf katalytisch zu Schwefelwasserstoff reduziert, dieser in Kadmiuzsulfid übergeführt und schliesslich jodometrisch bestimmt.

Apparatur:

Als Kontakt dient ein 0,5 mm starker Platindraht von 1 m Länge, der zu einer Spirale von 15 mm Windungsdurchmesser aufgewickelt ist. Die beiden Drahtenden werden an starke Elektroden angeschlossen, die mit Quarzschliffkappen beiderseits in ein Bergkristallrohr +) eingeführt sind.

Die Beladung des Gases mit Wasserdampf erfolgt in einer Schottischen Frittenwaschflasche, die in einem Wasserbad auf 80-90°C erwärmt wird. Es ist zweckmässig, die Flasche mit einem Tropfrichter aufsatz zu versehen, um eine bequemere Ergänzung des verdampften Wassers vornehmen zu können (Abbildung 8).

+ ) Herstellerfirma: Platinschmelz G.Siebert GmbH., Hanau.

Ausführung:

Nachdem man das Wasser in der vorgeschalteten Waschflasche auf 80-90° C angeheizt hat, wird die Luft durch das zu untersuchende Gas aus der Apparatur verdrängt. Dann erst schaltet man den Strom unter Bedienung des vorgeschalteten Widerstandes ein und liest den Stand der Gasuhr ab. Der Gasstrom wird auf 50-80 Ltr./h eingestellt und solange durchgeleitet, bis in der vorgelegten Kadmi-umazetatlösung sich eine genügende Menge Kadmiumsulfid abgeschieden hat. Nun schaltet man die Heizung aus und stellt den Gasstrom ab. Die Gasuhr wird abgelesen. Das ausgeschiedene Kadmiumsulfid wird sinngemäss nach Seite 20 weiterbehandelt.

Bemerkung:

Beim Einschalten des Stromes ist zu beachten, dass wegen des geringen Widerstandes des Platins im kalten Zustand im ersten Augenblick die Stromaufnahme sehr hoch werden kann und dabei die Gefahr für das Durchbrennen des Drahtes besteht, falls nicht mit einem Regulierwiderstand erst allmählich einsetzenden Glühens die volle Strombelastung eingeschaltet wird. Bei einem 0,5 mm starken Draht soll die Stromstärke etwa 14-15 Amp., die am Platindraht liegende Spannung 35 Volt betragen.

Berechnung:

Siehe Seite 20.

Reagenzien:

Siehe Seite 20.

b) Qualitative Prüfung auf organische Schwefelverbindungenaa) Schwefelkohlenstoffα) Prüfung mit Triäthylphosphin

Leitet man das zu prüfende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, so entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine rote kristallinische Fällung

Reagens:

Ätherische Lösung von Triäthylphosphin

2733 r 0/4 1 1

b) Prüfung mit alkoholischer Kalilauge.

Leitet man das zu prüfende Gas durch eine Lösung kalter alkoholischer Kalilauge, so tritt bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff Gelbfärbung ein (Bildung von Kaliumxanthogenat). Verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert die Lösung mit Essigsäure an und versetzt sie mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag von Cuproxanthogenat.

Reagenzien:

Alkoholische Kalilauge (5 g Kaliumhydroxyd rein, Plättchenform, ~~zur Analyse MABOK~~ werden in 5-10 ccm Wasser gelöst. Die Lösung verdünnt man mit Alkohol 96 Volumenprozent auf 100 ccm. Kupfersulfat ~~zur Analyse MABOK~~ in 2%iger Lösung. Eisessig 1,055 - 1,064 (mindestens 96 %) ~~zur Analyse MABOK~~.

bb) Thiophen.

Leitet man durch eine Lösung von Isatin-Schwefelsäure einen Gasstrom, so entsteht bei Anwesenheit von Thiophen eine tiefblaue Färbung (Indopheninreaktion).

Reagenzien:

Lösung einer kleinen Menge Isatin ~~zur Analyse MABOK~~ in Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96 %) ~~zur Analyse MABOK~~.

c) Kolorimetrische Bestimmungen.

Man leitet das zu prüfende Gas zunächst durch verdünnte Kalilauge, um den Schwefelwasserstoff und das Kohlenoxy-sulfid zu entfernen. Hierauf lässt man das Gas (30 Ltr./h) 30 Minuten lang durch 5ccm alkoholische Kalilauge strömen. Versetzt man danach die alkoholische Kalilauge mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung und säuert mit Eisessig an, so beobachtet man je nach Schwefelkohlenstoffgehalt eine Gelbfärbung bis Bildung eines gelben Niederschlages. An der Hand von Vergleichslösungen kann die ursprünglich im Gas vorhandene Menge Schwefelkohlenstoff ermittelt werden. [z.B. vor der Feinreinigung starke gelbe Trübung = 1-2 g CS<sub>2</sub>/100 m<sup>3</sup>.

Reagenzien:

Siehe Seite 30.

Ein anderes kolorimetrisches Verfahren wird im folgendem beschrieben.

Apparatur:

Das photoelektrische Kolorimeter besteht aus einem Gehäuse mit 3 senkrecht übereinander angeordneten Fächern. Zur Erzielung eines parallelen Strahlenbündels ist am Boden im Brennpunkt eines parabolischen Spiegels eine 6 Volt-6 Wattlampe angeordnet. Das Licht trifft, nachdem es durch eine 10%ige Kupfersulfatlösung gefiltert ist, im oberen Teil der Apparatur auf die zu untersuchende Lösung. Das von dieser durchgelassene Licht gelangt auf eine lichtempfindliche Zelle, die mit einem Mikroampéremeter verbunden ist. Die Eichung geschieht mit einem mit einer bestimmten Menge Schwefelkohlenstoff beladenen Stickstoffstrom.

Ausführung:

Man leitet eine gemessene Gasmenge mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 Ltr./h durch eine mit 20 ccm Piperidinlösung beschickte Waschflasche. Nach beendetem Durchleiten werden 5 ccm Kupfersalzlösung zugegeben. Hierauf ~~WEX~~ die Lösung kolorimetriert, wobei der  $CS_2$ -Gehalt direkt auf einer geeichten Kurve abgelesen werden kann. Die Genauigkeit der Methode liegt bei etwa 0,03 g S/100 m<sup>3</sup>.

Bemerkung:

Kohlenoxysulfid gibt eine ähnliche Reaktion, wird aber bereits nach 5 Minuten fast vollständig zerstört. Gegen Thio-phen ist die Reaktion unempfindlich. Der Einfluss von Mercaptanen ist auch zu vernachlässigen. Schwefelwasserstoff muss vorher entfernt werden.

Reagenzien:

~~1%ige Lösung von Piperidin, reinst MERCK in Monochlorbenzol, reinst, MERCK.~~  
0,25%ige Lösung von Kupferoleat in Monochlorbenzol, reinst, MERCK.

d) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Siehe Seite 20.

e) Bestimmung des Sauerstoffs.

Siehe Seite 21.

2.) Frische Reinigungsmasse.a) Aktivitätsprüfung.Apparatur:

Die Anordnung der Apparatur ist aus Abbildung 9 ersichtlich.

Ausführung:

Zur Prüfung der Reinigungswirkung frischer Feinreinigungsmasse werden 100 g der auf 3-5 mm Korngrösse zerkleinerten Durchschnittsprobe in ein 1,40 m langes Supremaxrohr (15-18 mm lichte Weite) eingefüllt und zur Vermeidung des Ver-rutschens beiderseits lose Glaswollestopfen angebracht. Das Rohr schiebt man nun in den Aluminiumblickofen, heizt auf 230° C an und leitet Wassergas (50-100 Litr./h) durch.

Der nicht absorbierte Schwefelwasserstoff wird von der Kad-miumazetatlösung aufgenommen und nach Seite bestimmt, während die Bestimmung des nicht aufgenommenen organisch gebundenen Schwefels nach Seite ausgeführt wird.

Eine normale Masse mit etwa 40-50 % Porosität zeigt annä-hernd den in Abbildung 10 angegebenen Absorptionsverlauf, wobei ein Wassergas von 17-18 g org. S/100 Hm<sup>3</sup> zugrunde ge-legt ist.

Bemerkung:

~~Den Schwefelwasserstoff bestimmt man ununterbrochen, indem man das Zehnkugellohr etwa alle 24 Stunden wechselt. Die Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels erfolgt alle 2-3 Tage.~~

b) Bestimmung der Porosität.Apparatur:

Ein nach unten verjüngtes Glasgefäß, das seitlich einen Ablasshahn besitzt und mit 2 Markierungen versehen ist. (Das markierte Volumen beträgt 30 ccm). Der Ablasshahn ist mit einer Messröhre verbunden, die 30 ccm fasst und 710 ccm Teilung aufweist (Abbildung 11).

Ausführung:

Das Glasgefäß wird bis zur oberen Marke mit hochsiedendem Benzin (Kp 130-150°) gefüllt. Hierauf bringt man 8-10 g einer getrockneten Durchschnittsprobe so in das Benzin, dass die Körner die obere Marke nicht übersteigen. Dann wartet man, bis die Luft aus der Masse vollständig verdrängt ist und lässt das über der oberen Marke stehende Benzin, das dem wirklichen Volumen der Masse entspricht, ab (a ccm). Hier-auf lässt man das Benzin bis zur unteren Marke ablaufen, war-tet 3 Minuten und lässt die nachgetropfte Flüssigkeit ab (b ccm).

Berechnung:

$$\frac{30 - (b + a)}{30 - b} = \text{Vol.}\% \text{ Porosität.}$$

e) Bestimmung des Sodagehaltes.

Die getrocknete Probe der Wasserbestimmung wird fein gepulvert, nochmals gewogen und in einem 500-ccm-Erlenmeyerkolben mit 2 - 300 ccm Wasser längere Zeit gekocht. Hierauf wird heiss filtriert und der Filtrerrückstand mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden nach dem Erkalten in einem 1-Liter-Messkolben bis zur Marke verdünnt. 100 ccm der Verdünnung werden mit 1-2 Tropfen Methylrotlösung angefärbt und mit n/l Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

1 ccm n/l Salzsäure = 0,053 g Soda.

Berechnung:

$$\frac{10 \times \text{Verbr. ccm n/l HCl} \times 0,053 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Soda.}$$

Einwaage

Reagenzien:

n/l Salzsäure "Merck".  
Methylrot-Lösung 0,1%ig "Merck".

d) Bestimmung des Wassergehaltes.

10 g einer guten Durchschnittsprobe der Feinreinigungsmasse werden in einem Porzellantiegel mindestens 6-8 Stunden bei 105° C im Trockenschrank getrocknet.

Gewichtsverlust = Wassergehalt.

Berechnung:

$$\frac{\text{Gewichtsverlust} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasser.}$$

Einwaage

e) Bestimmung des Schüttgewichtes.

Ein 250-ccm-Messzylinder wird mit der zu untersuchenden Probe bis zur Marke gefüllt, dann dreimal aufgestossen und evtl. bis zur Marke nachgefüllt und gewogen.

Berechnung:

$$\frac{\text{Volumen des Messzylinders}}{\text{Gewicht der Probe}} = \text{lockeres Schüttgewicht.}$$

3. Erschöpfte Reinigungsmasse.a) Bestimmung des Sulfidschwefels.Apparatur:

Ein Kochkolben mit aufgesetztem Kühler, durch dessen Mitte

ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr führt, das an seinem oberen Ende einen Kugeltrichter zur Aufnahme von Säure trägt. Der Kühler ist zweckmässig als Absorptionsgefäss ausgebildet, so dass die Vorlage (Zehnkugelrohr) mit der Kadmiumazetatlösung direkt angeschlossen werden kann.

### Ausführung

Zunächst wird eine grössere Durchschnittsprobe gepulvert. Je nach dem Schwefelgehalt der zu untersuchenden ausgebrachten Masse werden 1-5 g in den Kochkolben eingewogen. Der Kühler wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und das mit Kadmiumazetatlösung beschickte Zehnkugelrohr angeschlossen. Nachdem man die Luft aus dem Kolben durch Kohlendioxyd verdrängt hat, lässt man aus dem Tropftrichter Salzsäure (1,12) langsam zufließen. Nachdem die Haupteinwirkung vorüber ist, erwärmt man den Kolbeninhalt und treibt mit einem Kohlendioxydstrom den Schwefelwasserstoff in die Kadmiumazetatlösung über. Nach beendeter Reaktion wird das Kadmiumsulfid zur Schwefelwasserstoffbestimmung nach Seite 20 weiterbehandelt.

1 cem n/10 Jodlösung = 0,0016 g Schwefel.

### Berechnung:

$$\frac{\text{Verbr. cem n/10 Jodlösung} \times 0,0016 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ S.}$$

Einwaage

### Reagenzien:

Salzsäure 1,124 - 1,126 (mindestens 25 %) z. Anal. "Merck".  
Siehe auch Seite 20.

### b) Bestimmung des Gesamtschwefels.

1 g der gepulverten Probe wird mit 2,5 g Natriumsuperoxyd und 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat in einem Nickeltiegel 10 Minuten lang zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, bis das Gemisch erweicht ist und zusammenbackt. Dann steigert man die Temperatur, bis die Schmelze gleichmässig zu fließen beginnt. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt aus, oxydiert mit Bromsalzsäure, verdampft das überschüssige Brom unter dem Abzug, filtriert evtl. die Lösung und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure stammgemäss nach Seite 3.

Auswaage: BaSO<sub>4</sub>.

### Berechnung:

Siehe Seite 3.

Reagenzien

Natriumsuperoxyd z. Anal. "Merck".

Natriumcarbonat, wasserfrei, z. Anal. "Merck".

Bromsalzsäure: 500 ccm Salzsäure, rauchend, 1,19 (Mindestens 37%) z. Anal. "Merck", 500 ccm dest. Wasser und 100 ccm Brom z. Anal. "Merck".

Siehe auch Seite 3.

II. Konvertierung.1. Konvertgasanalysen.a) Probenahme.

Die Probenahme erfolgt nach denselben Gesichtspunkten wie auf Seite 16 beschrieben.

b) Gasanalyse

Die Ausführung wird siangemäss nach Seite 16-18 vorgenommen.

2. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs vor und nach der Konvertierung.

Die Bestimmung wird nach Seite 20 ausgeführt.

3. Wasserdampfbestimmung vor dem Konvertierungssofen.

wird noch geliefert.

## V. Synthese.

### 1. Gasuntersuchung

Zur Untersuchung gelangen Synthesegas I und II und Endgas I und II.

#### a) Probenahme.

Sie erfolgt nach den auf Seite 16 gegebenen Vorschriften.

#### b) Gasanalyse.

Die Untersuchung wird nach dem auf den Seiten 16-18 beschriebenen Verfahren ausgeführt.

#### c) Stickstoff-Feinbestimmung

##### Apparatur.

Diese besteht aus einer Messbürette (300 ccm Inhalt) mit Verjüngung, einem Verbrennungsofen mit kupferoxyd-gefülltem  $\text{NCT}_2$ -Verbrennungsrohr und einer Absorptionspipette (500 ccm Inhalt) nach Tramm, die mit 30 %iger Kalilauge gefüllt ist.

Diese Geräte sind an einem Metallgerüst angebracht, das etwa halb so lang ist wie das eines normalen Orsatapparates. Die Niveauflasche der Messbürette fasst 500 ccm Sperrflüssigkeit (Abbildung 12).

##### Ausführung:

Nachdem das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr bei Luftzutritt genügend erhitzt und die erkaltete Apparatur mit reinem Stickstoff ausgespült wurde, füllt man aus einem grossen Gassammler 300 ccm Gas in die Messbürette. Nach genauer Einstellung des Sperrflüssigkeitsspiegels erhitzt man den Verbrennungsofen auf Rotglut und leitet das Gas solange durch das Rohr, bis keine Volumenabnahme mehr feststellbar ist. Das Restgas wird nach dem Erkalten gemessen und als Stickstoff in Rechnung gebracht.

##### Berechnung:

$$\frac{\text{ccm Restgas} \times 100}{300} = \% \text{ Stickstoff.}$$

##### Reagenzien:

Kalilauge rein, 1,30 (mindestens 31 %) zur Analyse MERCK, Kupferoxyd, Drahtform zur Analyse MERCK.

d) Bestimmung des Wassergehaltes.

aa) Wassergehalt liegt unter der Wassertension.

In diesem Falle absorbiert man das Wasser, indem man an das Entnahmerohr hintereinander 2 gewogene, mit Kalziumchlorid und Phosphorsäureanhydrid gefüllte U-Röhrchen (Abbildung 13) anschliesst oder verdichtet den Wasserdampf in einer gewogenen, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage (Abbildung 13). Man lässt das zu untersuchende Gas durch die Apparatur so streichen, dass das Thermometer bei vorher heissen Gasen nicht mehr als 20-30° anzeigt und die Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr als 200 Ltr./h beträgt. Das Gas wird solange durchgeleitet, bis eine gut wägbar Menge Wasser festzustellen ist.

Reagenzien:

Kalziumchlorid trocken, mittelkörnig zur Analyse MERCK.  
Phosphorsäureanhydrid zur Analyse MERCK.

bb) Wassergehalt liegt wesentlich über der Wassertension.

Das Gerät (Abbildung 14) wird an das Entnahmerohr der Gasleitung angeschlossen und in der vorher angegebenen Weise das zu untersuchende Gas durchgeleitet. Gleichzeitig wird am Thermometer die Temperatur und am Manometer der Druck in mm W.S. beobachtet und über die ganze Dauer der Messung in kurzen Zeitabständen vermerkt. Die Messung ist beendet, wenn sich 50-100 ccm Wasser abgeschieden haben.

Das Gasvolumen wird auf Nm<sup>3</sup> trockenes Gas umgerechnet und das abgeschiedene Wasser in Grammen darauf bezogen. Da das austretende Gas eine der Temperatur entsprechende Restfeuchtigkeit mitführt, ist die der Austrittstemperatur entsprechende Wassermenge in g/Nm<sup>3</sup> noch zuzuzählen.

Berechnung:

$$V_{0\text{g}} = \frac{V (B + p - w) 273}{760 (273 + t)}$$

$$\frac{G}{V_{0\text{g}}} + w_1 = \text{g Wasser/Nm}^3.$$

$V$  = angewandte Gasmenge in  $m^3$   
 $B$  = mittlerer reduzierter Barometerstand  
 $p$  = mittlerer Gasüberdruck  
 $w$  = Spannung des Wasserdampfes bei  $t^\circ$   
 $t$  = mittlere Gastemperatur  
 $G$  = Wasser im Messgefäß in Grammen  
 $V_0$  = reduzierte Gasvolumen (Normalvolumen)  
 $w_1$  = Feuchtigkeit des bei  $t^\circ$  gesättigten Gases

### e) Bestimmung des Heizwertes.

Unter Heizwert eines Gases versteht man die Wärmemenge in Kcal., die bei der restlosen Verbrennung eines Normalkubikmeters ( $Nm^3$ ) frei wird. Leitet man die Verbrennung so, dass dabei hierbei entstehende Wasser verflüssigt wird, so erhält man den oberen Heizwert, bleibt jedoch die Dampfphase erhalten, ergibt sich unter Verlust der Kondensationswärme (rund 600 Kcal./kg  $H_2O$ ) der untere Heizwert.

#### aa) Rechnerisch aus der Analyse.

Da der Heizwert eines Gasgemisches gleich der Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen brennbaren Gasbestandteile ist und die Verbrennungswärmen der einzelnen reinen Gase bekannt sind, lässt sich der Heizwert von Gasgemischen aus der Analyse errechnen.

Bei der Errechnung des unteren Heizwertes werden die Prozentgehalte der Gasbestandteile mit den unteren Heizwerten der reinen Gase in gleicher Weise multipliziert und die Produkte addiert.

Der untere Heizwert ist in der Regel rund 10 % kleiner als der obere Heizwert.

#### Berechnungsbeispiel:

Bestandteil	Prozentgehalt	Verbrennungswärme $H_0$ für 10 $Nm^3$ des reinen Gases	oberer Heizwert
$CO_2$ 1)	13,3	-	-
$C_nH_m$	0,2	182,00 Kcal	36 Kcal
$O_2$	0,0	-	-
$CO$	28,9	30,34 Kcal	877 Kcal
$H_2$ 2)	53,6	30,52 Kcal	1636 Kcal
$CH_4$	0,7	97,27 Kcal	67 Kcal
$N_2$	3,3	-	-
	100,00		2616 Kcal

1) Heizwert  $H$  für 1  $Nm^3$  mit 18200 Kcal angenommen.

2) Bei einer höheren C-Zahl muss der entsprechende Heizwert eingesetzt werden (siehe folgende Tabelle, Abbildung 15).

## bb) mit dem Explosionskalorimeter nach Strache-Löffler

### Prinzip:

Eine in einer Pipette abgemessene Gasmenge wird mit Luft vermischt zur Explosion gebracht. Die dabei entwickelte Wärmemenge wird restlos auf eine Kalorimeterflüssigkeit übertragen, deren Temperaturanstieg an einer Thermometerskala abgelesen werden kann. Dieser Temperaturanstieg ist ein Mass für den Heizwert des Gases.

### Apparatur:

Das Gerät (Abbildung 16) besteht aus einer Explosionskugel, mehreren verschiedenen grossen geeichten Messpipetten, die mit einer Klammer an den Eintrittsdreiweghahn angeschlossen werden können, einen Niveaugefäss mit Wasserstandsglas zur Ablesung des Standes der Sperrflüssigkeit, das durch einen Keilzug gehoben und gesenkt werden kann, einem kleinen Induktor für die Funkenzündung, die an dem Aufleuchten einer Argonröhre kontrolliert werden kann und dem Explosionsthermometer mit Ableselupe.

### Ausführung:

Je nach dem Heizwert des Gases wird eine der 4 Pipetten an den Apparat angeschlossen. Durch Heben des Niveaugefässes wird die Explosionskugel mit Wasser gefüllt, wobei Hahn 2 geöffnet und durch Drehen des Hahnes 1 die Explosionskugel mit der Messpipette verbunden wird. Hierauf wird durch Verstellen des Hahnes 1 die Pipette mit dem Gaseintrittrohr verbunden, dem ein Blasenähler vorgeschaltet ist. Bei staubhaltigen Gasen muss ein Wattefilter zwischengeschaltet werden. Ist die Messpipette mit dem zu untersuchenden Gas gut ausgespült, so wird nach Drehen des Hahnes 1 das Niveaugefäss gesenkt, sodass der Gasinhalt der Messpipette durch die nachströmende Luft quantitativ in die Explosionskugel gespült wird.

Nach Schliessen der Hähne 1 und 2 wird der Stand des Explosionsthermometers abgelesen und durch einen Druckschalter das Gas-Luft-Gemisch gezündet. Nachdem der Meniskus des Thermometers annähernd zur Ruhe gekommen ist, wird Hahn 1 zum Druckausgleich kurz geöffnet und nun das Steigen des Thermometers bis zum Maximum verfolgt.

Die Bestimmung muss mehrmals wiederholt und das Mittel aus den Bestimmungen als Heizwert angegeben werden.

Berechnung:

$$H_0 = (t_2 - t_1) \times a \times F \text{ kcal/Nm}^3$$

$t_1$  = Ausgangstemperatur

$t_2$  = Maximaltemperatur

$a$  = Eichfaktor der verwendeten Messpipette

$F$  = Reduktionsfaktor

$$F = \frac{B_0 \times T_1}{B_1 \times T_0}$$

cc) mit dem Kalorimeter nach Prof. Junkers.

Prinzip:

Zur Heizwertbestimmung wird die Wärmemenge ermittelt, die bei der Verbrennung einer gemessenen Gasmenge entstanden und von einer gemessenen Menge Wasser aufgenommen ist. Gemessen wird in einem strömenden System.

Apparatur:

Sie ist aus Abbildung 17 ersichtlich.

Wirkungsweise:

Wasserstrom:

Das Wasser tritt bei I ein und muss so eingestellt werden, dass es bei II ziemlich stark überläuft. Das in den Kühlmantel eintretende Wasser steht nun unter dem gleichmäßigen Druck der Wassersäule des Überlaufs und wird durch das Handrad des Wasserregulierhahnes eingestellt. Das Wasser nimmt seinen Weg durch den äusseren Kalorimetermantel, dann durch mehrere innere Kalorimeterwände und tritt durch den Wasserüberlauf aus. Die Wassertemperaturen werden mit in 1/10 Grade geteilten Thermometern an der Ein- und Austrittsstelle gemessen. Zum Messen des Kühlwassers befindet sich an dem Überlauf ein Umstellhahn.

**Gasstrom:**

Der Brenner muss genau in der Mitte unter dem Kalorimeter befestigt sein, darf nicht rucken und muss etwa 50-100 Ltr./h Gas verbrennen. Die heissen Verbrennungsgase werden im Gegenstrom zum Kühlwasser durch die inneren Kalorimeterwände geleitet und verlassen den Apparat an dem Austrittsstutzen. Hierbei wird der bei der Verbrennung entstandene Wasserdampf verdichtet und das Kondenswasser aufgefangen.

**Ausführung:**

Zunächst wird das Wasser eingestellt und dann der mit schwach entleuchteter Flamme brennende Brenner unter dem Kalorimeter angebracht. Danach werden Gas- und Wasserstrom so geregelt, dass zwischen ein- und austretendem Wasser  $10-12^{\circ}$  und zwischen Gasein- und Gasaustritt, sowie äusserer Lufttemperatur kein Temperaturunterschied besteht.

Vor der Messung wartet man solange, bis sich das Gerät im Wärmegleichgewicht befindet, d.h., bis das Kondenswasser gleichmässig tropft und die Gas- und Wassertemperaturen schon einige Zeit den vorgenannten Verhältnissen entsprechen. Nun werden in gleichmässigen Abständen von  $\frac{1}{2}$  Minute die Temperaturen des Wasserein- und Wasseraustritts abgelesen und notiert. Zur Messung des Kühlwassers lässt man durch Umstellen des Dreiweghahnes das Kühlwasser während der Verbrennung von 10 Liter Gas in einen gewogenen Behälter fließen und bestimmt die Menge durch Wägung. Während der Zeit wird das Kondenswasser von 60 Liter Gas in einem Messzylinder gesammelt. Weiterhin wird die Temperatur und der Druck im Gasmesser und der äussere Barometerstand abgelesen.

**Berechnung:**

Aus den je 10 Temperaturablesungen  $t_e$  und  $t_a$  (Wassereintritt und Wasseraustritt) wird das Mittel gezogen, bei ungleich anzeigenden Thermometern eine entsprechende Korrektur angebracht und der Temperaturunterschied festgestellt.

Daraus ergibt sich der rohe obere Heizwert

$$rH_0 = \frac{K \times (t_a - t_e)}{10} \text{ kcal/m}^3.$$

K = Kühlwassermenge in Grammen (10 Ltr. verbranntes Gas)

Um den rohen unteren Heizwert  $rH_u$  zu ermitteln, muss die bei der Kondensation des Wasserdampfes freigewordene Wärme abgezogen werden; das sind unter Berücksichtigung der Abkühlung auf Raumtemperatur rund 620-kcal/kg.

$$rH_u = \frac{K \times (t_a - t_e)}{10} - \frac{k \times 620}{60}$$

k = Kondenswasser in Grammen (60 Ltr. verbranntes Gas).

Durch Division der rohen Heizwerte durch den errechneten oder durch Multiplikation des aus der Tabelle entnommenen Reduktionsfaktors F werden die auf Normalkubikmeter bezogenen reduzierten Heizwerte erhalten.

$$H = \frac{rH}{F}$$

$$F = \frac{273 (B_0 + p - w)}{760 (273 + t)}$$

$B_0$  = reduzierter Barometerstand  
 $p$  = Gasüberdruck im Gasmesser  
 $w$  = Wasserdampftension bei  $t_0$   
 $t$  = Raumtemperatur

#### f) Bestimmung der Dichte.

Die hauptsächlich angewandte Bestimmungsmethode ist die nach Dumas durch Wägung.

Weniger gebräuchlich ist die magnetische Gaswaage nach Stock; meist genügt die Dichteberechnung aus der Analyse. Die Probenahme erfolgt in der Weise, dass man das zu untersuchende Gas in einen 10-Liter-Gasometer füllt (2 Niveauflaschen mit Tabus), der ein Glycerin-Wasser-Gemisch (1:1) als Sperrflüssigkeit enthält. Nach erfolgtem Temperaturnausgleich wird in der folgenden Weise ohne Trocknung der Gase die Dichte ermittelt.

Bei einer vorhergehenden Trocknung können grössere Fehler durch teilweise Absorption von Kohlenwasserstoffen entstehen.

#### aa) Berechnung aus der Analyse.

Da die Dichte eines Gasgemisches gleich der Summe der Teildichten ist und die Dichten der reinen Gase bekannt sind, lässt sich die Dichte aus der Analyse errechnen.

Die Werte der Teildichten werden besonderen Tabellen entnommen und die Summe durch Hundert geteilt.

Dichten einiger reiner Gase.

Gasart	Gasdichte (0°, 760 mm)	Normal-Litergewicht
CO <sub>2</sub>	1,529	1,986 g/l
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1,280	1,663 g/l
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,451	1,884 g/l
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub>	0,967	1,257 g/l
O <sub>2</sub>	1,105	1,435 g/l
H <sub>2</sub>	0,0695	0,0902 g/l
CH <sub>4</sub>	0,5545	0,720 g/l
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,037	1,346 g/l

bb) Nach Dumas.

Ein etwa 200-300 ccm fassendes Glaskolbchen (Abbildung 18) wird mittels einer Ölpumpe (unter 0,1 mm) evakuiert und dann gewogen. Hierauf lässt man Luft einströmen und wägt wieder. Man evakuiert man das Gefäß abermals und lässt das zu untersuchende Gas durchströmen und stellt das Gewicht fest.

Das Einströmen von Gas hat so zu geschehen, dass Gase, die schwerer sind als Luft, durch das auf den Boden reichende Rohr, leichtere Gase dagegen durch das andere Rohr eingeleitet werden.

Die eben beschriebenen Operationen werden so lange wiederholt, bis konstante Werte erhalten werden.

Bemerkungen:

Fehler, die z.B. durch das Wägen feuchter Luft bzw. feuchten Gases entstehen, können vernachlässigt werden. Da Druck und Temperatur während der Bestimmung konstant bleiben, braucht man sie nicht zu berücksichtigen. Steht zur Evakuierung keine Ölpumpe zur Verfügung, so kann man auch durch 2 Wägungen bei verschiedenen Drucken das Gewicht des luftleeren Kolbens ermitteln. Man wägt z.B. bei Atmosphärendruck und bei dem erreichbar niedrigsten Druck. Aus der Gewichts- und Druckdifferenz, die einander proportional sind, berechnet man das dem Atmosphärendruck entsprechende Gewicht Luft.

Berechnung:

$$\text{Gasdichte} = \frac{\text{Gasgewicht}}{\text{Luftgewicht}}$$

$$\text{Litergewicht} = \frac{\text{Gasgewicht}}{\text{Luftgewicht}} \times 1,293 \text{ g/Liter.}$$

$$\text{Litergewicht der Luft} = 1,293$$

cc) Nach Bunsen-Schilling.Prinzip:

Messung der Ausströmzeiten der Luft und des Gases.

Apparatur:

Der Apparat besteht aus einem grossen, mit Sperrflüssigkeit gefüllten, zylindrischen Gefäss, in das ein 2. Zylinder umgekehrt hineingetaucht ist. Der Kopf des letzteren ist mit einem Metall-T-Stück versehen, das in dem oberen Ansatz eine Düse trägt, die aus einem feindurchbohrten Platinblech besteht. Ferner besitzt der innere Zylinder im Inneren 2 als Ausflussmarken dienende Metallspitzen.

Ausführung:

Nach Drehen des Dreiwegehahnes wird die Verbindung mit dem zu untersuchenden Gas hergestellt und das innere Glasgefäss so weit gehoben, dass es sich ganz mit Gas füllt. Nach Umschalten des Dreiwegehahnes auf die Düse senkt man den Zylinder wieder, wobei sich der Flüssigkeitsspiegel allmählich hebt. Mit einer Stoppuhr ermittelt man die Zeit, die der Meniskus der Sperrflüssigkeit zum Durchfliessen der beiden Markierungen benötigte.

Alle Messungen müssen 5-6mal wiederholt und die Dichte aus dem Mittelwert errechnet werden.

Bemerkung:

Vor den Messungen muss die Sperrflüssigkeit Raumtemperatur haben und mit dem zu untersuchenden Gas gesättigt sein.

~~Vor den Messen der Ausflusszeit des zu untersuchenden Gases muss die Ausströmzeit der Luft ermittelt werden.~~

Es ist darauf zu achten, dass sich der Stand der Sperrflüssigkeit während einer Bestimmung nicht ändert.

Berechnung:

$$d_x = \frac{t_x^2}{t_L^2} \times d_L$$

$$s = \frac{d_x}{d_L} = \frac{t_x^2}{t_L^2}$$

$t_x$  = Ausflusszeit für das zu untersuchende Gas

$t_L$  = Ausflusszeit für Luft

$d_L$  = mittlere Litergewicht der Luft

$d_x$  = mittlere Litergewicht des zu untersuchenden Gases

$s$  = gesuchtes spez. Gewicht.

ce) Verfahren nach A. Stock und G. Ritter  
(Ztschr. phys. Chem. 119, 333; 1926).

Prinzip:

Es wird der Auftrieb von Gasen benutzt, um die Dichte des zu untersuchenden Gases zu bestimmen.

Apparatur:

Der Waagebalken der Gaswaage, in den ein kleiner Magnet eingeschmolzen ist, trägt an einem Ende einen Quarzhohlkugel, die durch die Wirkung des umgebenden Gases einen Auftrieb erfährt, und am anderen Ende eine Quarzkugel, die als Gegengewicht dient. Die Waage befindet sich in einem gläsernen Gehäuse, das mit einer Schliffklappe verschlossen ist, besitzt eingeschlifene Zuführung zur Einleitung von Gasen und taucht in ein gläsernes Wasserbad. Unterhalb des Wassergefäßes trägt die Grundplatte einen eisenlosen Elektromagneten zur magnetischen Beeinflussung der Waage. An dem Stativ befindet sich noch zur Berichtigung der Waagennullstellung ein Hilfsmagnet mit Grob- und Feineinstellung. Zur besseren Beobachtung des Waagenzeigers ist eine Lupe angebracht.

Ausführung:

Durch Füllung des Waagengehäuses mit dem zu untersuchenden Gas wird die Waage, die im Vakuum einspielt, durch den Auftrieb der geschlossenen Glaskugel aus dem Gleichgewicht gebracht. Um den Waagenzeiger wieder auf Null zu bringen, wird durch den Elektromagneten ein Strom geeigneter Stärke geschickt, dessen Stärke an einem Milliampéremeter abgelesen werden kann.

Da man sich vorher mit einem bekannten Gas, z.B. trockener Luft, eine Eichkurve aufgestellt hat, kann man unmittelbar das spez. Gewicht eines Gases ablesen.

Zur Umrechnung auf Normalverhältnisse liegen jeder Waage Nomogramme bei.

Eine Bestimmung dauert etwa 2 Minuten und kann mit wenigen Kubikzentimetern Gas ausgeführt werden.

Berechnungsbeispiel:

Red. Barometerstand: 766,7 mm  
Temperatur: 19°C  
Gleichgewicht der Waage bei 175 Milliampère,  
demnach lt. Tabelle ein unreduziertes sp. Gewicht  
von 1,62

$$s_0 = \frac{760 \times s \times T}{273 \times 766,7}$$

$$s_0 = \frac{760 \times 1,62 \times 292}{273 \times 766,7} = 1,715.$$

g) Qualitative Prüfung auf Harzbildner.

Man leitet durch ein ausgezogenes Glasröhrchen in ein mit Formalin-Schwefelsäure beschicktes Glasgefäß (Abbildung 19) etwa 2 Minuten lang das zu prüfende Gas.

Tritt hierbei eine deutlich sichtbare Gelbfärbung auf, so sind Harzbildner im Gas enthalten.

Reagens:

1 ccm Formaldehydlösung 35 Gew.% z. Anal. "Merck" wird in 30 ccm Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck" vorsichtig gelöst.

h) Bestimmung von Eisenkarbonyl.aa) Auffangen in ammoniakalischer Perhydrolösung

Man leitet 10-50 Liter des zu untersuchenden Gases durch 3 Frittenwaschflaschen, die mit einem Gemisch von 200 ccm mehrmals destilliertem Methylalkohol, 20 ccm Ammoniak (0,91) und 10 ccm Perhydrol gefüllt sind. Hierauf bringt man den Inhalt der Waschflaschen in einen Kolben, wäscht einigemal mit Salzsäure (1:4) aus, versetzt mit 100 ccm Wasser und 2 g festem Natriumchlorid und kocht etwa 5 Minuten lang. Nach längerem Stehen wird das Eisenhydroxyd abfiltriert und gut ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann vom Filter in 10 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und die Lösung in einem 100-ccm-Messkolben bis zur Marke verdünnt.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt kolorimetrisch.

Zu diesem Zwecke wird ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Eisenlösung in einem geeigneten Glaszylinder mit 1 ccm Salzsäure (1,19) und 2-3 ccm einer 10%igen Ammoniumsulfocyanidlösung versetzt und der Farbton der Lösung in einem Hellige-Komparator mit Eisensulfocyanidlösungen von bekanntem Eisengehalt verglichen.

Die Angabe des Eisenkarbonylgehaltes erfolgt in g Fe/100 Nm<sup>3</sup>.

Reagenzien:

Methanol (Methylalkohol) z. Anal. "Merck".

Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25 %) z. Anal. "Merck".

Perhydrol z. Anal. "Merck".

Salzsäure rauchend, 1,19 (mindestens 37 %) z. Anal. "Merck" und 1:4 verdünnt.

Natriumchlorid, kristallisiert, z. Anal. "Merck".

Salzsäure 1,124 - 1,126 (mindestens 25 %) z. Anal. "Merck", 2+3 verdünnt.

Ammoniumsulfocyanid z. Anal. "Merck" in 10%iger Lösung,

Eisenvergleichslösung:

0,898 g Eisenammoniumsulfat (Ferri) z. Anal. "Merck" und 10

ccm Salzsäure, rauchend, 1,19 z. Anal. "Merck" werden zu 1 Liter gelöst.

1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0001 g Fe.

### bb) Zersetzung durch Erhitzen.

Das zu untersuchende Gas wird durch ein im Aluminiumblockofen auf etwa 200° C erhitztes Glasrohr geleitet, wobei das Eisenkarbonyl in metallisches Eisen und Kohlenoxyd zerfällt. Das Eisen scheidet sich als Spiegel an den Wandungen des Glasrohres ab. Der Metallspiegel wird in wenig Königswasser gelöst, die überschüssige Säure größtenteils verdampft und aus der Lösung Eisenhydroxyd durch Ammoniaklösung in geringem Überschuß heiss gefällt. Die Weiterbehandlung des Niederschlages erfolgt nach dem vorhergehenden Abschnitt.

#### Reagenzien:

##### Königswasser:

3 Teile Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37 %) z. Anal. "Merck" und 1 Teil Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".

Siehe auch Seite 42.

### 1) Bestimmung des Ammoniakgehaltes

Man leitet etwa 1000-1500 Liter Gas durch eine mit 10 ccm n/10 Schwefelsäure beschickte Frittenwaschflasche mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2-300 Liter/h. Hierauf spült man den Flascheninhalt in ein Becherglas, färbt mit etwas Methylorangefärbung an und titriert den Säureüberschuß mit n/10 Natronlauge zurück.

Die Angabe erfolgt in g  $\text{NH}_3/100 \text{ Nm}^3$ .

1 ccm n/10 Schwefelsäure = 0,001702 g  $\text{NH}_3$ .

#### Reagenzien:

n/10 Schwefelsäure "Merck".

n/10 Natronlauge "Merck".

Methylorange-Lösung 0,1%ig "Merck".

### k) Bestimmung des Zyns.

Das zu untersuchende, kohlenstofffreie Gas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 Liter/h. durch ein Zehnkugelhrohr geleitet, das mit 10 ccm einer frisch hergestellten Ferrosulfatlösung, 20 ccm Natronlauge und 30 ccm Wasser beschickt wurde. Nach dem Durchgang von mindestens 100 Liter Gas wird der Inhalt des Zehnkugelhrohres in ein Becherglas gespült, die Flüssigkeit darin aufgekocht und nach dem Absetzen fil-

triert. Der Filtrerrückstand wird je nach dem Zyanengehalt des Gases 1-2mal mit 10 ccm Natronlauge und etwas Wasser 5 Minuten aufgeköcht. Das Hauptfiltrat, sowie die Filtrate der alkalischen Auszüge werden in einem 1-Liter-Kolben vereinigt und mit Schwefelsäure neutralisiert. Dann versetzt man die Lösung mit 5 ccm Natronlauge und 75 ccm Magnesiumchloridlösung und kocht 15 Minuten lang. Zu der noch heißen Flüssigkeit gibt man 35 ccm Quecksilberchloridlösung, versieht den Kolben mit einem Tropftrichter und verbindet ihn mit einer Destilliervorrichtung. Zu der siedenden Lösung lässt man allmählich etwa 30 ccm Schwefelsäure zutropfen, wodurch die Blausäure in Freiheit gesetzt wird. Das Kondensat fängt man in 5 ccm Natronlauge auf, die man mit 20 ccm Wasser verdünnt hat. Nachdem 100-150 ccm überdestilliert sind, bricht man die Destillation ab, versetzt das Destillat mit 5 ccm Kaliumjodidlösung und titriert langsam mit n/10 Silbernitratlösung bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages, der beim Schütteln eine gelbliche Opaleszenz hervorruft.

1 ccm n/10 Silbernitratlösung = 0,0027 g HCN.

Die Berechnung erfolgt auf g/100 Nm<sup>3</sup>.

#### Reagenzien:

Natronlauge rein, stickstofffrei 1,35 (mindestens 32%) z. Anal. "Merck".

Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck", 392 g auf 1 Liter.

Magnesiumchlorid z. Anal. "Merck", 815 g auf 1 Liter

Eisensulfat (Ferro) z. Anal. "Merck", 2,78 g auf 10 ccm.

Quecksilberchlorid (Merkuri) z. Anal. "Merck", 271 g auf 1 Liter.

Kaliumjodid z. Anal. "Merck" in 40 %iger Lösung.

n/10 Silbernitratlösung "Merck".

#### 1) Bestimmung des Acetylens.

Man füllt die unten angegebene Lösung in ein Zehnkugelrohr und leitet das zu untersuchende Gas hindurch. Sobald sich eine genügende Menge des rotbraunen Acetylenkupfers abgeschieden hat, bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit 2%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung aus und verascht sehr vorsichtig den Rückstand (Acetylenkupfer ist sehr explosiv!!).

Auswaage = CuO.

#### Reagens:

2 g Kupferchlorür z. Anal. oder Kupfernitrat, reinst "Merck" werden unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff mit 8 ccm Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck" behandelt und zuletzt 6 g Hydroxylaminhydrochlorid z. Anal. "Merck" zugegeben.

Bei sorgfältiger Bereitung muss die fertige Lösung wasserhell sein.

## 2. Kontaktuntersuchung.

### a) Frischkontakt.

#### aa) Aktivitätsprüfung.

#### Apparatur:

Die Anordnung ist folgende:

Ein Aktivkohle- und Wattefilter, anschliessend ein Strömungsmesser, der mit einer Schalteinrichtung verbunden und mit Glycerin-Wasser als Sperrflüssigkeit (mit Bromphenolblau gefärbt) gefüllt ist. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit auf 4 Liter/h. = 66-67 ccm/min. erfolgt durch Nadelventile, die oberhalb des Messers angeordnet sind. Man folgen 4 Kontaktrohre, die in einem elektrisch- oder gasbeheizten Aluminiumblockofen liegen, dessen Temperatur mittels eines Temperaturreglers nach Haage auf  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  gehalten werden kann.

Das ein- und austretende Gas wird in einem Laboratoriums-Gasometer, der mit der Messleitung des Strömungsmessers verbunden ist, gemessen (Abbildung 20).

#### Ausführung:

Man füllt eine 4 g Kobalt entsprechende Menge des zu untersuchenden Kontaktes unter  $\text{CO}_2$ -Durchleiten in ein mit einer Kupferspirale versehenes, 80 ccm langes Kontaktrohr. Hierauf legt man das verschlossene Kontaktrohr in den auf  $185^{\circ}\text{C}$  geheizten Aluminiumblockofen, entfernt die Stopfen von den Enden des Rohres und verbindet schnell den vom Strömungsmesser kommenden Schlauch mit dem Rohr. Sobald die Vorlage und die Abgasleitung angeschlossen sind, notiert man das Datum und die Uhrzeit als Beginn der Messung, überprüft die Strömungsgeschwindigkeit mit dem Gasometer und lässt die Operation 24 Stunden lang laufen. Hiernach wird die Volumenkontraktion festgestellt, das in der Vorlage gesammelte  $\text{Cl}$  und Wasser gemessen und die Ausbeute in  $\text{ccm}/\text{Nm}^3$  berechnet.

#### Berechnung:

$$\frac{a}{b} = \% \text{ Kontraktion}$$

a = Volumen in Kubikzentimetern vor der Prüfung

B = Volumen in Kubikzentimetern am Ende der Prüfung.

24 x Strömungsgeschwindigkeit = Liter durchgesetztes Gas.

$$\frac{\text{ccm O}_2 \times 1000}{\text{Liter durchgesetztes Gas}} = \text{ccm O}_2/\text{m}^2$$

Liter durchgesetztes Gas

$$\frac{\text{ccm Wasser} \times 1000}{\text{Liter durchgesetztes Gas}} = \text{ccm Wasser}/\text{m}^3$$

Liter durchgesetztes Gas

Nach weiteren 2 Tagen wiederholt man die Messungen und dann fortlaufend alle 2-3 Tage; alle Woche führt man eine Benzinbestimmung über 48 Stunden durch.

Die so erhaltenen Werte vergleicht man mit den Ergebnissen eines Normalkontaktes.

### bb) Bestimmung des Reduktionswertes.

#### Prinzip:

Das reduzierte Metall wird in verdünnter Säure gelöst und der hierbei entwickelte Wasserstoff gemessen. Aus dem erhaltenen Volumen reinen Wasserstoffs und der ermittelten Menge Kobalt ergibt sich der Reduktionswert.

#### Apparatur:

300 ccm fassender, sogenannter Reduktionskolben, der mit einem Tropftrichter versehen ist, ein mit 30 %iger Kalilauge gefüllter Gasometer (2 Tubusflaschen) und ein Kühler, der zwischen Gasometer und Reduktionskolben geschaltet ist.

#### Ausführung:

Man leitet einige Zeit einen Kohlendioxidstrom durch die Apparatur und füllt dann durch den Stutzen etwa 50 ccm des reduzierten Kontaktes (etwa 4 g Co entsprechend) in den Kolben. Hiernach schliesst man den Quetschhahn des Einfüllstutzens und die Kohlendioxidzuleitung, öffnet den Hahn zum Gasometer und lässt aus dem Tropftrichter langsam Schwefelsäure (1+4) in den Kolben fliessen. Ist die Haupteinwirkung vorbei, leitet man einen langsamen Kohlendioxidstrom ein, um den Wasserstoff restlos in den Gasometer zu treiben und vollendet die Auflösung des Kobalts durch Erhitzen des Kolbeninhalts zum Sieden. Nach etwa 10 Minuten ist vollständige Lösung des Metalls eingetreten. Nachdem man den Gasometer geschlossen und den Kohlendioxidstrom abgestellt hat, saugt man den Kolbeninhalt auf einer Nutsche ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. Es genügt bei weniger genauen Bestimmungen aus der Kieselgurmenge, die ja zum Kobalt in einem bestimmten Verhältnis steht, die ursprünglich vorhandene Menge Kobalt zu errechnen.

Bei genauen Bestimmungen wird im Filtrat des Kieselgurrückstandes der Kobaltgehalt kolorimetrisch ermittelt.

Das Volumen des entwickelten Gases, das zum grössten Teil Wasserstoff enthält, bestimmt man, indem man die Laugenmenge, die bei Niveaugleichheit in das Niveaugefäss getreten ist, misst. Der Gehalt des aufgefangenen Gases an Wasserstoff wird durch Elementaranalyse festgestellt.

Berechnung:

1 g Co entwickelt 380 Ncm<sup>3</sup> Wasserstoff

$$V_k = a \times 380$$

$V_k$  = theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge in Ncm<sup>3</sup>

a = Kobalt in Grammen in der angewandten Kontaktmasse

$$V_o = \frac{V (B_o - w) \times 273}{760 (273 + t)} = \text{Ncm}^3$$

$V_o$  = reduzierte Gasmenge Ncm<sup>3</sup>

V = entwickelte Gasmenge

$B_o$  = reduzierter Barometerstand

w = Wasserdampftension bei t°

t = Temperatur

$$V_h = \frac{V_o \times b}{100} \text{ Ncm}^3$$

$V_h$  = entwickelter reiner Wasserstoff

b = Wasserstoffgehalt in % des entwickelten Gases

$$\text{Reduktionswert} = \frac{V_h \times 100}{V_k} \%$$

cc) Bestimmung des Kobaltgehaltes.

Eine etwa 0,3 g Co entsprechende Menge der zu untersuchenden Kobaltnitratlösung wird in einem kleinen Becherglas mit Schwefelsäure (1,84) abgeraucht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, versetzt die Lösung mit 10 g Ammoniumsulfat und 30-35 ccm Ammoniak (0,91) und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur anfangs mit einer Stromstärke von 0,5 - 1,0 Ampère, später mit 2,5 - 3,0. Nach etwa 2 Stunden ist die Abscheidung des Kobalts vollst. ndig, während Eisen- und Thoriumhydroxyd in der Lösung herumschwimmen. Von der Vollständigkeit der Elektrolyse überzeugt man sich durch eine Prüfung des klaren Elektrolysatens mit Ammoniumsulfid.

Die Netzelektrode wird nun mit frischem Wasser abgospült, dann in Alkohol getaucht und getrocknet.

Auswaage: Co.

Reagenzien:

Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck".  
 Ammoniumsulfat z. Anal. "Merck".  
 Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
 Äthylalkohol, absoluter, z. Anal. "Merck".  
 Ammoniumsulfidlösung z. Anal. "Merck".

Zur vollständigen Analyse eines Kobalt-Thorium-Kontaktes löst man die zu untersuchende Probe in Salpetersäure (1,4) oder in Schwefelsäure (1+1), nutsch den Rückstand ab, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn bis zur Gewichtskonstanz.

Aus dem Filtrat wird in der vorher beschriebenen Weise das Kobalt elektrolytisch abgeschieden, der voluminöse Eisen- und Thoriumhydroxydniederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen, nass verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Auswaage:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ .

Die Oxide werden in einem Platintiegel mit der 4-6fachen Menge Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in Wasser und Schwefelsäure (1+4) aufgenommen, das dreiwertige Eisen mit Zinkmetall reduziert und dann mit n/10 Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung titriert.

$$1 \text{ ccm n/10 Kaliumpermanganatlösung} = 0,005585 \text{ g Fe.}$$

$$= 0,007985 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Berechnung:

$$\text{Verbr. ccm n/10 KMnO}_4\text{-Lsg.} \times 0,007985 = \text{g Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Auswaage} - \text{g Fe}_2\text{O}_3 = \text{g ThO}_2$$

Reagenzien:

Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".  
 Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck", 1+1 und 1+4 verdünnt.  
 Kaliumbisulfat z. Anal. "Merck".  
 Zink reinst, granuliert, z. Anal. "Merck".  
 n/10 Kaliumpermanganatlösung "Merck".  
 Siehe auch Seite 48.

dd) Bestimmung des Schüttgewichtes.

Die Bestimmung ist den grostechnischen Verhältnissen angepasst. Man hat ein Modell eines grossen Syntheseeofens, das entweder als Lamelle oder als Hohlzylinder ausgebildet ist.

Der Hohlzylinder hat folgende Ausmasse:

Ausserer Durchmesser des inneren Zylinders	24 mm
Innere Durchmesser des äusseren Zylinders	44 mm
Höhe des Zylinders	284 mm
Inhalt (V)	300 ccm

In dieses Gefäss schüttet man unter Durchleiten von Kohlendioxyd den zu untersuchenden Kontakt und stellt das Gewicht (G) fest. Das lockere Schüttgewicht  $S_1$  ist dann

$$S_1 = \frac{G}{V}$$

b) Erschöpfter Kontakt.aa) Bestimmung des Paraffingehaltes.α) Durch Extraktion mit Benzol.

Etwa 20 g der zu untersuchenden Probe werden unter Überleiten von Kohlendioxyd in eine Extraktionshülse eingewogen. Man bringt diese in einen Extraktionsapparat nach Peters (Abbildung 21), dessen Kolben man vorher gewogen und mit Benzol gefüllt hat. Hierauf lässt man die Extraktion 8-10 Stunden laufen, destilliert dann das Benzol ab und trocknet den Kolbenrückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Kolbenrückstand = Paraffin.

Zur Kontrolle wird die Extraktionshülse zunächst im Vakuum mehrere Stunden bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Man lässt im Kohlendioxydstrom erkalten und wägt zum Schluss ebenfalls unter  $CO_2$ .  
Hülse rückstand = extrahierter Kontakt.

Bemerkung:

Fat der Kobaltgehalt nicht bekannt, so behandelt man den ausgezogenen Kontakt mit Schwefelsäure (1+4) und bestimmt in der Lösung den Co-Gehalt kolorimetrisch.  
Wird der Kontakt noch weiter gebraucht, so kann man erfahrungsgemäss für 11,5 reduzierten, extrahierten Kontakt 4 g Co rechnen.

Berechnung:

$$\frac{\text{Paraffin} \times 100}{\text{Kobalt}} = \% \text{ Paraffin/Kobalt.}$$

Reagenzien:

Benzol, kristallisierbar, z. Anal. "Merck".  
Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck", 1+4  
verdünnt.

B) Durch Abtreiben in einem Stickstoff-Wasserstoffstrom.

Man füllt etwa 50 ccm des zu untersuchenden Kontaktes in ein Supremax-Kontaktrohr und leitet Kohlendioxyd durch das Rohr. Dann verschliesst man das Rohr beiderseits und wägt es auf einer empfindlichen Waage. Hierauf wird das Rohr unter Durchleiten eines Stickstoff-Wasserstoffstroms (10 Liter/h) in einem Aluminiumblockofen etwa 10 Stunden lang auf 200° C erhitzt, wodurch das Paraffin verflüchtigt wird. Man lässt das Rohr abkühlen, leitet dann Kohlendioxyd durch und wägt das verschlossene Rohr.

Gewichtsverlust = Paraffin.

Zur Bestimmung des Kobalts verfährt man nach dem vorhergehenden Abschnitt. Durch Zurückwägen des leeren Rohres erfährt man das Gewicht der Linwaage (paraffinierter Kontakt) und ~~das mit dem entparaffinierten Kontaktes.~~

Berechnung:

Siehe Seite 49.

Reagenzien:

Siehe Seite 50.

bb) Bestimmung des Sulfidschwefels.Apparatur:

Siehe Seite 326.

Ausführung:

Die Analyse wird sinngemäss nach den Angaben auf Seite 326 ausgeführt. Man verwendet zur Zersetzung des Sulfids Salzsäure (1:1) und fängt zur Sicherheit den entwickelten Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Cadmiumazetatlösung auf.

Die Ermittlung des Kobaltgehaltes des Kontaktes erfolgt entweder durch Feststellung des Gewichtes der Kieselgur (vergl. Seite 46) oder durch kolorimetrische Bestimmung im Filtrat der Kieselgur.

Berechnung:

Siehe Seite 326.

Reagenzien:

Salzsäure rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck", 1:1 verdünnt.

Siehe auch Seite 20.

bb) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Von der zu untersuchenden Probe wird 1 g in einem Schwefelaufschlussköbchen mit einem Gemisch von Bromwasser und Salzsäure (1,19) (1:1) so behandelt, dass man zunächst einen kleinen Teil des Gemisches bei Wasserbadtemperatur einwirken lässt. Erst wenn die Haupteinwirkung vorbei ist, wird der Rest des Gemisches zugegeben und über freier Flamme einige Zeit lang erhitzt. Hierauf dampft man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, verdünnt mit heissem Wasser, filtriert die Kieselgur ab und wäscht sie mit heissem Wasser gut aus. Das Gesamtfiltrat wird dann zum Sieden erhitzt und mit einer 10-20%igen Natriumkarbonatlösung Kobalt und Thorium gefällt. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf etwa 200 ccm eingedampft. Die Weiterbehandlung der Lösung zur Sulfatbestimmung erfolgt nach den Angaben der Seite 3.

Da der Schwefelgehalt auf Kobalt bezogen wird, ermittelt man den Kobaltgehalt in der auf Seite 46 angegebenen Weise.

Berechnung:

Gesamtschwefelgehalt

= g S/g Co.

Kobaltgehalt

Reagenzien:

Salzsäure, rauchend 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck" und Bromwasser z. Anal. "Merck", 1:1 gemischt.  
Natriumkarbonat, kristallisiert, z. Anal. "Merck" in 10-20%iger Lösung.  
Siehe auch Seite 3.

## VI. Kondensation.

### 1. Bestimmung des Siedeverhaltens.

#### a) Siedeverhalten von Produkten im Benzinsiedebereich.

##### Apparatur:

Dieselbe ist aus Abbildung 22 ersichtlich. Abweichend von der ASTM-Methode ist nur die Verwendung eines Schutzmantels anstatt des ASTM-Ofens und die Verwendung eines Englerthermometers, das bis 360°C geht und in einzelne Grade eingeteilt ist.

##### Ausführung:

ASTM-Methode D 86/35 und D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 2. Aufl., S. 160.

100 ccm Benzin werden in einem 100-ccm-Meßzylinder mit Kubikzentimeterinteilung abgemessen und in den Destillationskolben eingefüllt. Der gleiche Zylinder wird als Vorlage verwendet. Hierauf erhitzt man den Destillierkolben so, daß der erste Tropfen des Destillates nach nicht weniger als 5 und nicht mehr als 10 Minuten aus dem Kühlrohr ausläuft.

Sobald der erste Tropfen aus dem Kühlrohr tritt, wird der Stand des Thermometers als Siedebeginn vermerkt. Das Erhitzen des Kolbens wird dann so eingestellt, daß nicht weniger als 4 und nicht mehr als 5 ccm/Min. = 2 Tropfen/Sek. übergehen. ~~Man~~notiert nun sowohl die je 10<sup>o</sup> übergegangene Menge, als auch die Temperaturen, bei denen 5, 15, 25 usw. bis 95 ccm überdestilliert sind. Wenn nur noch 5 ccm im Destillierkolben enthalten sind, soll in der Beheizung nichts mehr geändert werden, sofern die zum Überdestillieren der letzten 5 ccm und zur Erreichung des Endsiedepunktes erforderliche Zeit 5 Minuten nicht überschreitet.

Der Endsiedepunkt ist die am Thermometer abgelesene Höchsttemperatur, die gewöhnlich erst erreicht wird, nachdem der Boden des Kolbens trocken geworden ist.

Nach Beendigung der Destillation wird der Kolben abgekühlt und der Rücklauf mit dem Destillat vereinigt und bemessen. Die Differenz zwischen Destillat und Rückstand gegenüber 100 ist der Siedeverlust.

##### Berechnung:

Die Temperaturen, bei denen 5, 15, 25 usw. ccm überdestilliert sind, werden zur Berechnung der Siedekennziffer KZ herangezogen. Dazu werden die 10 Temperaturen addiert und die Summe durch 10 dividiert.

Bemerkung:

Bei den Primärprodukten der Benzinsynthese liegt die KZ der A.K.-Benzine, je nach dem Siedeende, im allgemeinen zwischen 70 und 90, die der Benzine mit einem Siedeende von 200°C zwischen 110 und 120.

Bei der Destillation von Benzinen mit hohem Gasolgehalt beträgt der Siedeverlust meist mehr als 5%, so daß 95 ccm Destillat nicht erreicht werden. In diesem Falle kann die KZ nicht berechnet werden.

b) Siedeverhalten für Kondensatöl, Dieselöl usw.

Das Siedeverhalten der meisten über 200 - 320° siedenden Primärprodukte wird in grundsätzlich gleicher Weise bestimmt wie bei den Benzinen. Es wird lediglich anstelle des eisgekühlten Bades ein gewöhnlicher Luftkühler benutzt, der aus einem Glasrohr (60 cm lang, 12 mm lichte Weite) besteht.

Berechnung:

Die KZ wird in gleicher Weise berechnet wie bei den Benzinen. Sie liegt für Primärdieselöl etwa in der Größenordnung 240-250.

c) Siedeverhalten fester Produkte.

Bei raumtemperaturfesten Stoffen kann die Destillation nur dann durchgeführt werden, wenn noch Anteile vorhanden sind, die unter 320°C sieden, da die festen Paraffine bei einer Temperatur von 320°C schon anfangen, sich zu zersetzen. Bei vollkommen festen Stoffen führt man am besten eine Gewichtsanalyse durch.

Zur Bestimmung der unter 320°C siedenden Anteile von Ofenparaffin der Drucksynthese oder des Fraktionsrückstandes des Kondensatöles wird bei höheren Temperaturen eine 100 ccm bei Raumtemperatur entsprechende Menge eingefüllt; beispielsweise bei 100°C 110 ccm.

Bemerkung:

Bei der Destillation des Gesamtproduktes wird man zweckmäßigweise zunächst mit dem ASTM-Kühler und Eisbeschickung arbeiten und dann von 200°C an ohne Unterbrechung der Analyse das Eiswasser entfernen und den Messingkühler als Luftkühler betreiben.

## 2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

### a) Flüssige Produkte.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes flüssiger Produkte wird nach DIN DVM3652 ausgeführt.

Für Betriebsuntersuchungen bedient man sich des Aräometers, bei genaueren Messungen der Mohr-Westphalschen Waage. Bei Untersuchungen, wo es auf größte Genauigkeit ankommt, arbeitet man mit amtlich geeichten Pyknometern.

#### aa) Bestimmung mit dem Aräometer.

Man füllt das zu untersuchende Produkt in einen Glaszylinder und taucht die in dem Bereich passende Spindel hinein. Nach Erreichung konstanter Temperatur wird bei hellen Flüssigkeiten von unten her die freischwebende Spindel an der Flüssigkeitsoberfläche abgelesen, während man bei dunklen Flüssigkeiten von oben den oberen Wulstrand abliest und soviel Skalenteile addiert, als 1 mm der Skala der betreffenden Spindel ausmacht.

#### bb) Bestimmung mit der Mohr-Westphalschen Waage.

Man hängt den Senkkörper an den Waagebalken und stellt mit Hilfe der Stellschraube die Waage so ein, daß sie sich in der Luft schwebend im Gleichgewicht befindet. Hierauf füllt man das auf die Sichttemperatur der Waage gebrachte Produkt in den Glaszylinder ein und hängt so viele Gewichte an den Waagebalken, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat. Dabei soll der Verbindungsdraht zwischen Senkkörper und Waagebalken in der Gleichgewichtslage zur Hälfte in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen. Das spezifische Gewicht wird direkt abgelesen.

#### cc) Bestimmung mit dem Pyknometer.

Das gut getrocknete Pyknometer wird leer, mit Wasser und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gewogen. Unter Berücksichtigung von Temperatur und Ausdehnungskoeffizient von Wasser und Flüssigkeit kann das spezifische Gewicht berechnet werden.

#### Bemerkung:

In allgemeinen wird das spezifische Gewicht bei 15 oder 20° angegeben. Zum Umrechnung von einer Temperatur auf die andere sind folgende Faktoren anzuwenden:

Benzin	0,0008/Grad
Kondensatöl	0,00075/Grad
Dieselöl	0,00065/Grad

**b) Feste Produkte.**

Man verwendet zur Bestimmung ein Gefäß, das aus Abbildung 23 zu ersehen ist.

Aus dem Probestück (festes Paraffin) wird ein Würfel geschnitten, der keine Gas einschließen darf und an der Oberfläche glatt sein muß. Dann füllt man in das Glasgefäß Wasser, verschließt es, kehrt es um und liest an der Skala die Kubikzentimeter ab, die dem freien Raum entsprechen. Hierauf bringt man das gewogene Probestück in das Gefäß, dreht es wieder um und liest den neuen Stand ab. Die Differenz der beiden Ablesungen gibt das Volumen des Probestücks an, woraus man das spezifische Gewicht berechnen kann.

$$\text{spez. Gew.} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}}$$

**Bemerkung:**

Man muß darauf achten, daß die Temperatur des Paraffins und des Wassers vollkommen ausgeglichen sind, da feste Paraffine eine erhebliche Veränderung des spezifischen Gewichtes bei Temperaturänderungen zeigen.

Man kann das spezifische Gewicht von festen Paraffinen auch in flüssigen Zustand angeben. Man bedient sich hierbei sowohl des Aräometers als auch der Mohr-Westphalschen Waage. Für die Temperaturumrechnung wird der Faktor 0,0006 angewendet.

### 3. Neutralisations- und Verseifungszahl.

Unter Neutralisationszahl - früher Säurezahl - versteht man nach DIN DEM 3658 die Anzahl der Milligramm Kaliumhydroxyd, die die freien Säuren in 1 g des Produktes neutralisiert. Unter Verseifungszahl versteht man nach DIN DVM 3659 die Anzahl der Milligramm Kaliumhydroxyd, die erforderlich ist, um die in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren zu neutralisieren und etwa vorhandene Ester und Laktone zu verseifen.

#### a) Neutralisationszahl.

50 ccm oder eine entsprechend andere Menge der zu untersuchenden Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben 300 DEMOG 11 unter Rückfluß 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt, um die gelöste Kohlensäure zu vertreiben. Hierauf versetzt man mit 20 ccm Alkaliblaufösung, schwenkt um und titriert möglichst rasch mit n/10 alkoholischer Kalilauge bis zum Farbumschlag nach Rot (a ccm).

In einer Blindprobe titriert man 20 ccm des Indikators mit n/10 alkoholischer Kalilauge (b ccm).

#### Berechnung:

Ist die angewandte Menge c g, dann ist die Neutralisationszahl

$$(a - b) \times 5,611$$

---


$$c \text{ mg KOH/g}$$

#### Reagenzien:

n/10 alkoholische Kalilauge "Merck".

#### Indikatorlösung:

0,75 g Alkaliblauf 6 B "Merck" werden in 1 Liter Reindenzol und 500 ccm Alkohol 96 Volumprozent gelöst. Man läßt die Lösung über Nacht absetzen und filtriert sie dann klar.

#### 4. Bestimmung des Gehaltes an Paraffinmehl im Endgas.

Man bedient sich zur Bestimmung des aus Abbildung 24 ersichtlichen Gerätes.

Das Röhrchen ist mit 7 g ausgeätherter, getrockneter Watte gefüllt, diese auf 10 cm Schichtlänge verteilt und das Gerät an das Entnahmerohr der Gasleitung angeschlossen,

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 350-400 Ltr./h werden rund 5000 Ltr. Gas durchgeleitet (etwa 12 Stunden). Hierauf wird die beladene Watte etwa 3 Stunden lang in einem Soxhletapparat mit Äther ausgezogen, Den Auszug läßt man dann in einer offenen Schale so lange stehen, bis der Äther freiwillig verdunstet ist. Der Rückstand wird dann bei  $105^{\circ} \text{ C } \frac{1}{2}$  Stunde getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Zu diesem Rückstand addiert sich noch evtl. im Entnahmerohr oder der Vorlage abgeschiedenes Öl.

Die Gehaltsangabe erfolgt in  $\text{g}/100 \text{ Nm}^3$  Gas.

#### Bemerkung:

~~In der 2. Stufe wird vor das Röhrchen noch eine Vorlage zur Abscheidung mitgerissener Öltröpfchen geschaltet.~~

#### Reagens:

Athyläther 0,720 <sup>2.</sup> ~~pro~~ Anal. "Merck".

VII. Adsorption durch Aktivkohle.

1. Gasuntersuchung.

a) Analyse des Restgases.

aa) Probenahme.

Dieselbe erfolgt nach den auf Seite 76 gemachten Angaben.

bb) Gasanalyse.

Für die Ausführung ist die auf Seite 76 gegebene Vorschrift massgebend.

b) Benzin- und Gasolbestimmung im End- und Restgas.

aa) Benzinbestimmung.

Apparatur:

Dieselbe ist aus Abbildung 25 ersichtlich.

Es sind folgende Aktivkohlerohre gebräuchlich:

Durchmesser mm	Länge mm	Liter A. Kohle	Gramm	ausreichend für Liter Endgas gleich ccm Benzin
20	700	0,22	80-90	100-150 Ltr. = max. 25 ccm
40	700	0,90	350	500-750 " = " 100 ccm

Ausführung:

Man schliesst ein mit M-Kohle (Lurgi) gefülltes AK-Rohr an die Entnahmestelle des zu untersuchenden Gases an und leitet die oben angegebene Gasmenge bei grossen Rohren mit einer Strömungsgeschwindigkeit von höchstens 10 Ltr./h und bei kleinen Rohren mit höchstens 10 Ltr./h durch. Hierauf verbindet man das Eintrittsende des Rohres mit einer Vorlage, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, taucht die Vorlage in flüssige Luft, die sich in einem Isoliergefäss nach Heyland befindet, öffnet die Mähne des AK-Rohres, lässt einen mässigen Stickstoff-Wasserstoffstrom durch das Rohr streichen und erhitzt es langsam.

Die Ablasezeit für grosse Rohre beträgt 45 Minuten, für kleine 20-30 Minuten; während der letzten 15 Minuten muss bei jeder Bestimmung die Temperatur des Rohres auf 300°C gesteigert

werden. Nach beendigtem Abblasen und Auftauen des Inhalts der Vorlage wird die Benzinmenge ermittelt.

Es ist besonders darauf zu achten, dass

1. die Vorlage wie in der Abbildung und nicht anders herum angeschlossen wird,
2. das Eintrittsende des AK-Rohres beim Ausblasen als Austritt geschaltet ist und
3. die flüssige Luft immer etwa 2 cm unter dem Absatzrohr der Vorlage steht, da sonst der Rohransatz zu friert und sich so verstopft.
4. Die Beladung soll nicht höher als 20% sein.

Berechnung:

Bei einem reduzierten Barometerstand von  $B_0$  mm, einer Wasserdampfension von  $w$  mm, einer beobachteten Temperatur von  $t^\circ$  und einem angewandten Gasvolumen von  $V$  Litern beträgt das reduzierte Gasvolumen

$$V_0 = \frac{V (B_0 - w) 273}{760 (273 + t)}$$

Sind  $b$  ccm Benzin abgeblasen worden und das spez. Gewicht des Benzin  $s$ , so sind  $b \times s$  Gramm Benzin aus  $V_0$  Indgas erhalten worden.

Zur Umrechnung des Benzingehaltes auf  $1 \text{ Nm}^3$  Synthesegas  $V_s$  muss man die während der Bestimmung herrschende Kontraktion  $c\%$  in Rechnung setzen.

$$V_s = V_0 \frac{100}{100 - c}$$

$$\frac{a \times 1000}{V_s} = \text{ccm Benzin/Nm}^3 \text{ Synthesegas.}$$

bb) Gasolbestimmung.

Die Bestimmung der Gasolkohlenwasserstoffe im Endgas erfolgt in der gleichen Weise wie die Benzinbestimmung.

Man leitet demnach das zu untersuchende Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100-150 Ltr./h durch das AK-Rohr, wobei so hoch beladen wird, dass die Kohlenstoffzahl in dem späteren Abtriebsgas etwa 2-3 beträgt, was bei etwa 200 Liter erreicht wird. Nach beendeter Beladung wird, wie auf Seite 58 ausgeführt, abgeblasen. Hierauf wird die Vorlage an der Einleitungsseite mit einem Stopfen verschlossen und das andere Ende mit einem Gasometer verbunden, so dass die kondensierten Gasolkohlenwasserstoffe in den Gasometer gelangen können. Mit Hat sich das Kondensat auf 18° C erwärmt, so schliesst man den Gasometer und stellt nach erfolgtem Temperatúrausgleich das Volumen fest.

Das auf diese Weise erhaltene Gasgemisch wird nun entweder nach der Verdoppelungsmethode oder nach der Carbotoxmethode auf Gasol untersucht und umgerechnet.

Die Bestimmung von Gasol mittels Anreicherung der Gasolkohlenwasserstoffe auf Aktivkohle erfolgt durch Auswertung der Analyse des gewonnenen Gasolgas.

Hierfür ist die bei der Analyse im Orsatapparat gefundene Kohlenstoffzahl ausschlaggebend. Da Methan und Äthan nicht als Gasolkohlenwasserstoffe gelten, muss die Anreicherung durch Einstellen der Gasmenge so vorgenommen werden, dass die Kohlenstoffzahl des ausgetriebenen Gasols nahe an 3 herankommt, d.h. neben C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen wird dann Äthan nur teilweise und Methan praktisch nicht mehr adsorbiert.

Auf die Bestimmung der Kohlenstoffzahl wird auch bisweilen verzichtet, wenn das Verhältnis Olefin- zu Paraffinkohlenwasserstoffen in dem zu untersuchenden Gas bekannt ist.

Aus dem C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Wert errechnet sich dann mit Hilfe obiger Verhältniszahlen der Gasolgehalt (Verdoppelungsmethode).

Diese Methode ist jedoch nur beschränkt anwendbar, da das Olefin- zu Paraffinverhältnis sowohl von der Kohlenstoffzahl des angereicherten Gasolgas als auch von der Zusatzbeladung der Aktivkohle (bei Durchschlagbestimmung) sehr abhängig ist. Zur einfachen und schnellen Berechnung der Gasolmenge aus der Orsatanalyse und Kohlenstoffzahl wird folgende Methode angewandt, bei der Streuungen der Kohlenstoffzahl zulässig sind und keine Abhängigkeit vom Verhältnis der ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe besteht.

Das Kurvenblatt (Abbildung 27) zeigt die Litergewichte der Gasolkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Verbrennungskohlenstoffzahl unter Berücksichtigung ihrer Abweichung von der wahren Kohlenstoffzahl (Abbildung 2).

Zwischen 3 und 4 ist das Litergewicht eingesetzt, unterhalb 3 ein angenommenes Litergewicht, das nur den Gehalt an verflüssigbaren Gasolen (C<sub>3</sub>+) ausdrückt.

Die Auswertung einer Analyse erfolgt nun so, dass

1. bei einer Kohlenstoffzahl von 3 und darüber die Summe der ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem der Kohlenstoffzahl entsprechenden Litergewicht der Kurve eingesetzt wird, oder
2. bei einer Kohlenstoffzahl unterhalb 3 der Propylengehalt mit dem Litergewicht 1,96 und die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem der Kurve entsprechenden Litergewicht eingesetzt werden.

c) Bestimmung des Olefingehaltes.

Apparatur:

Man verwendet die Flasche, die bei der Sauerstoffbestimmung, Seite 27 angegeben ist (Abbildung 4).

Ausführung:

~~Die Flasche wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt.~~  
 Durch den Trichteraufsatz lässt man nun 10 ccm n/10 Bromidbromatlösung einfließen, wobei der zweite Hahn vorsichtig kurz zu öffnen ist. Hierauf werden in gleicher Weise 20 ccm 2n-Schwefelsäure zugegeben, Druckausgleich durch Öffnen des zweiten Hahnes hergestellt und die Flasche vor Licht gut geschützt, 1/2 Stunde lang in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Sollte die Lösung sich inzwischen entfärbt haben, so füllt man unter den gegebenen Vorsichtsmaßnahmen nochmals 10 ccm n/10 Kaliumbromidbromatlösung nach und schüttelt wieder 1/2 Stunde lang. Zu der deutlich gelb gefärbten Lösung gibt man 10 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung, schwenkt um und titriert das ausgeschiedene Jod in Gegenwart von Stärke mit n/10 Natriumthiosulfatlösung.

$$1 \text{ ccm n/10 Kaliumbromidbromatlösung} = 1,10 \text{ ccm Nccm Olefine (C}_n\text{H}_{2n}\text{)}$$

Bemerkung:

Bei schwefelwasserstoffhaltigen Gasen muss Kadmiumacetatlösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs vorgelegt werden. Bei Flaschen mit Schliffstopfen muss darauf geachtet werden, dass kein Hahnfett in die Flasche gerät. Nach der beschriebenen Methode wird täglich der Olefingehalt im Restgas bestimmt.

Berechnung:

Bei einem reduzierten Barometerstand von  $B_0$  mm, einer Wasser-

Bag Target  
2733 - 0/4.11

(2)

dampftension von  $w$  mm, einer beobachteten Temperatur von  $t^{\circ}$  und einem angewandten Gasvolumen von  $V$  Litern (Flascheninhalt weniger  $ccm$   $n/10$  Kaliumbromidbromatlösung +  $ccm$   $2n$ -Schwefelsäure) beträgt das reduzierte Gasvolumen

$$V_0 = \frac{V (B_0 - w) 273}{760 (273 + t)}$$

$$\text{Olefingehalt im Gas} = \frac{(a - b) 1,10 \times 100}{V_0} \text{ Vol.}\%$$

$a$  =  $ccm$   $n/10$  Kaliumbromidbromatlösung.

$b$  =  $ccm$   $n/10$  Natriumthiosulfatlösung.

Reagenzien:

$n/10$  Kaliumbromidbromatlösung "Merck".

$2n$ -Schwefelsäure "Merck".

$n/10$  Natriumthiosulfatlösung "Merck".

Kaliumjodid z. Anal. "Merck in 10% iger Lösung.

Stärkelösung wie Seite 5.

d) Analyse des Gasols

aa) Probenahme.

Siehe Seite 76.

bb) Gasanalyse.

Siehe Seite 76.

e) Analysen zur Einstellung der Inertschaltung.

Wird noch geliefert.

f) Benzindurchschlagbestimmung.

Um die restlose Adsorption der Benzinkohlenwasserstoffe an der Aktivkohleanlage zu überprüfen, werden von Zeit zu Zeit Benzindurchschlagbestimmungen durchgeführt.

Hierzu verwendet man mittlere Aktivkohlerohre (siehe Seite 58), die mit 300-350 g Aktivkohle gefüllt sind.

Man leitet wie bei einer normalen Benzinbestimmung 2000-3000 Liter Restgas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200-300 Ltr./h durch das AK-Rohr, misst mit einer Gasuhr die Gasmenge und treibt nach beendeter Beladung die evtl. vorhandenen Benzinkohlenwasserstoffe ab. Die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage wird im Wasserbad bei 18°C aufgetaut und das evtl. zurückgebliebene Benzin gemessen.

~~Die Angabe erfolgt in g Benzin/m<sup>3</sup>.~~

2. Untersuchung der Aktivkohle.

a) Bestimmung des Wassergehaltes.

Die Bestimmung wird sinngemäss nach Seite 2 ausgeführt.

Man nimmt meist die zur Schüttelgewichtsbestimmung verwandte Kohle.

Der Wassergehalt wird in Prozenten - auf Trockensubstanz bezogen - angegeben.

b) Bestimmung des Schüttgewichtes.

Ein 100-ccm-Messzylinder wird zunächst etwas über die Marke mit der zu untersuchenden Kohle gefüllt und dann auf einer mit einem Tuch geschützten, festen Unterlage gestampft. Man füllt solange Kohle bis zur Marke nach, bis Volumenkonstanz erreicht ist. Hierauf wird gewogen.

$$\text{Schüttgewicht} = \frac{g}{100} \text{ ccm.}$$

c) Bestimmung der Restbeladung.

100 g der zu untersuchenden Kohle werden in das Ausdampfgefäss (siehe Abbildung 28) eingefüllt und 1 Stunde lang überhitzter Dampf von 300°C durchgelitet. Die ausgetriebenen Gase werden im Kupferkühler verdichtet und das Kondensat in der Glasvorlage aufgefangen. Hierauf wird die Benzinschicht gemessen.

Berechnung:

Bemerkung:

Man begnügt sich vielfach bei der Bestimmung der Restbeladung auf Ermittlung des Wassergehaltes und Schüttgewichtes; denn die Restbeladung ergibt sich als Gewichts-differenz zwischen frischer, trockener Aktivkohle und gebrauchter Aktivkohle.

$$\text{Restbeladung} = \left( \frac{a \times 100}{b} - 100 \right) - w \%$$

- a = Schüttgewicht der gebrauchten Kohle
- b = Schüttgewicht der frischen, trockenen Kohle
- w = Wassergehalt der gebrauchten Kohle.

d) Paraffinbestimmung in Aktivkohle.

Da die Paraffinnebel des Endgases von der Aktivkohle absorbiert werden und hier eine Erlahmung der Absorptionswirkung hervorrufen, wird von Zeit zu Zeit der Paraffingehalt der Aktivkohle in verschiedenen Schichthöhen ermittelt. Die Ausführung erfolgt sinngemäss nach Seite 49/50.

e) Aktivitätsbestimmung.Apparatur:

Die Anordnung derselben ist aus Abbildung 29 ersichtlich.

Ausführung:

Man füllt die zwei hintereinander geschalteten U-Röhrchen in vorschriftsmässiger Weise mit einer genau gewogenen Menge (g) der zu untersuchenden Aktivkohle, die vorher bei 240°C abgetrieben sein muss. Dann leitet man einen Stickstoff-Wasserstoffstrom, der bei 20°C zu 10% mit Benzoldämpfen beladen ist, solange durch die Kohle, bis kein Benzol mehr aufgenommen wird, was man durch mehrmaliges Wägen feststellt. Die Gewichtszunahme der U-Röhrchen (a) entspricht der Beladung.

Berechnung:

$$\text{Beladung} = \frac{a \times 100}{g} \%$$

Reagens:

Benzol, kristallisierbar, z. Anal. "Merck".

# Bag Target

2733 - 0/4.11

## VIII. Destillation, Stabilisation, Gasolgewinnung.

### 1. Benzin und Öl.

#### a) Bestimmung des Siedeverhaltens.

Die Bestimmung wird sinngemäß nach Seite 52 ausgeführt.

#### b) Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Ausführung erfolgt nach den Angaben auf Seite 54.

#### c) Bestimmung des Olefingehaltes.

##### Apparatur:

Sie ist aus Abbildung 30 ersichtlich.

##### Ausführung:

32 ccm Phosphorperoxyd-Schwefelsäure werden in das Rohr eingefüllt und nach einigem Stehen vorsichtig mit einer Pipette 8 ccm des zu untersuchenden Produktes hinzugegeben. Nachdem man das Gefäß sorgfältig mit dem Stopfen geschlossen hat, beginnt man unter hinreichender Kühlung mit Eiswasser mit dem vorsichtigen Mischen des Rohrinhaltes. Das Durchmischen in Eiswasser wird solange vorgenommen, bis die Hauptreaktion beendet ist. Dann schüttelt man noch 5 Minuten lang an freier Luft, bringt das Rohr in eine Zentrifuge und schleudert solange, bis sich die beiden Schichten (Schwefelsäure und Benzin) voneinander getrennt haben (10-15 Minuten). Hierauf liest man die Menge Restbenzin ab.

Die Differenz gegen 8 gibt den Gehalt an Olefinen und Aromaten.

##### Berechnung:

Restbenzin x 100

8

= Olefine + Aromaten.

##### Reagens:

30 g Phosphorsäureanhydrid ~~per~~ Anal. "Merck" werden sehr vorsichtig in 100 ccm Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) ~~per~~ Anal. "Merck" eingetragen.

Die Lösung ist sehr hygroskopisch und muß daher von Luft gut geschützt aufbewahrt werden.

##### Bemerkung:

Man kann das Schütteln in einer von der Fa. Haage, Mülheim, mit Wasserkühlung gebauten Schüttelmaschine vornehmen. Wie schon erwähnt, werden durch die Methode Olefine und Aromaten bestimmt. Da jedoch in den Primärprodukten der Benzinsynthese keine Aromaten enthalten sind, ist das Ergebnis stets dem vorhandenen Olefingehalt gleich zu setzen.

Ist, wie bei Spaltbenzinen, mit Aromaten zu rechnen, so werden letztere gesondert ermittelt. Unter Aufteilung des Produktes in möglichst eng geschnittene Fraktionen wird die Jodzahl, Refraktion, Dispersion, spez. Gewicht usw. bestimmt und dann evtl. nach Hydrierung der einzelnen Fraktionen und erneuerter Bestimmung der physikalischen Konstanten auf den Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen geschlossen.

#### d) Bestimmung des Abdampftestes.

Enthält ein Kraftstoff größere Mengen nicht verdampfbarer Bestandteile, so treten leicht Verpichungen und Verklebungen der Ventile auf. Es ist daher notwendig, die Verdampfbarkeit eines direkt aus der Produktion kommenden Kraftstoffes festzustellen. Für die Beurteilung eines solchen Kraftstoffes dient der Abdampf- oder Abblasetest.

#### Ausführung:

100 ccm des zu untersuchenden Kraftstoffes läßt man aus einem Scheidetrichter in eine halbkugelig geformte, mit flachen Boden versehene Glasschale (oberer Rand 90 mm  $\varnothing$ , 50 mm hoch), die auf einem kochenden Wasserbade steht, tropfen.

Gleichzeitig wird ein auf 80°C vorgewärmter Luftstrom mit etwa 1 m<sup>3</sup>/h Geschwindigkeit in die Schale so geblasen, daß die 100 ccm Kraftstoff in etwa 45 Minuten verdampft sind. Hierauf wird die Schale bei 105°C 1 Stunde lang im Trockenschrank belassen und nach dem Erkalten gewogen.

Es wird allgemein von Kraftstoffen verlangt, daß der Abdampfrückstand unter 10 mg/100 ccm liegt.

## 2. Gasol und Gas.

### a) Analyse der Stabilisationsgase.

Soll der genaue Gehalt der einzelnen ungesättigten und Paraffinkohlenwasserstoffe bestimmt werden, so muß man in den normalen Orsatapparat, wie er auf Seite 76 kurz beschrieben wurde, noch weitere Absorptionspipetten einbauen (Abbildung 31). Die Füllung der Absorptionsgefäße ist dann folgende:

1. Kalilauge für Kohlendioxyd
2. 75%ige Schwefelsäure für Butylen
3. 87%ige Schwefelsäure für Propylen
4. Silberschwefelsäure für Äthylen
5. rauchende Schwefelsäure für schwere Kohlenwasserstoffe.
6. Alkalische Pyrogallollösung für Sauerstoff
7. ammoniakalische Kupferchlorürlösung für Kohlenoxyd
8. schwefelsaure Kupfersulfat- $\beta$ -Naphthol-Lösung für Kohlenoxydreste
9. Jodpentoxydschwefelsäure für Butan

#### Ausführung:

Die vorbereitenden Arbeiten erfolgen nach den Angaben auf Seite 77. Nach der Absorption des Kohlendioxyds wird das Gas in die Pipette mit 75%iger Schwefelsäure gedrückt, falls eine Bestimmung des Butylens erforderlich ist. Sonst geht man zur Absorption des Propylens in 87%iger Schwefelsäure über. Bei der Trennung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe muß nach jedem Einleiten (meist einheitlich 1 Minute) abgelesen, notiert und nach Erreichen einer konstanten Volumenabnahme der Gasrest in die nächste Pipette geleitet werden. Man darf hierbei keineswegs immer bis zur Volumenkonstanz absorbieren.

Da die Verhältnisse hier etwas verwickelt liegen, sei an der Hand eines Beispiels der Vorgang erläutert.

	in 75%iger Schwefelsäure	in 87%iger Schwefelsäure	in Silber- Schwefelsäure
Ausgangsstand:	25,1	32,4	40,2
n.d.l. Ablesung	28,0	35,9	40,7
" " 2. "	29,9	37,6	40,8
" " 3. "	30,9	39,0	40,9
" " 4. "	31,4    0,5	39,6	41,0
" " 5. "	31,9    0,5	39,8    0,2	41,0
" " 6. "	32,4    0,5	40,0    0,2	
" " 7. "		40,2    0,2	

Man interpoliert für Butylen  $0,5 \times 6$  Absorptionen = 3,0 ccm. Es sind also  $(32,4 - 3,0) = 29,4 = 4,3\%$  Butylen gefunden. Für Propylen interpoliert man  $0,2 \times 7$  Absorptionen = 1,4 ccm. Jedoch muß hier das in der 75%igen Schwefelsäure mitabsorbierte Propylen hinzugerechnet werden.  $(40,2 - 1,4 + 3,0) = 41,8 = 9,4\%$  Propylen gefunden.

Sind mehr als 10% Kohlenoxyd im Gas enthalten, so interpelliert man auch den Äthylenwert (hier nicht erforderlich).  
 Es ergibt sich also  $(41,0 + 1,4) - 40,2 = 2,2\%$  Äthylen.  
 Das restliche Gas wird nun nach dem normalen Gang weiter untersucht.

Soll auch der genaue Gehalt der einzelnen Paraffinkohlenwasserstoffe ermittelt werden, so muß eine 2. Probe desselben Gases bis zum Kohlenoxyd normal analysiert und dann vor der Verbrennung des Wasserstoffs zur Absorption des Propanes und Butans in die Jodpentoxydschwefelsäurepipette eingeleitet werden.

Findet man z.B. hierbei, daß nach 20 Absorptionen (je 2 Minuten) 35 ccm bei einer konstanten Volumensabnahme von 0,15 (5mal gefunden) von der Lösung aufgenommen wurden, so sind  $20 \times 0,15 = 3,0$  ccm Äthan mitabsorbiert worden.

Im Rest des Gases wird zunächst der Wasserstoff und dann die restlichen gesättigten Kohlenwasserstoffe, die nur noch aus Methan und Äthan bestehen, durch Verbrennen bestimmt.

Findet man z.B. eine korrigierte Kohlenstoffzahl von 1,833 bei einer Verbrennung von 30 ccm Kohlenwasserstoffen, so sind  $0,833 \times 30 = 25,0\%$   $C_2H_6$  und  $5,0\%$   $CH_4$  im Gas enthalten.

Vor der Zusammenstellung der Analysenergebnisse muß der bei der ersten Analyse gefundene Wert für die Kohlenstoffzahl berichtigt werden (siehe Abbildung 26), da die gefundene Kohlenstoffzahl auf Grund des verschiedenen großen Molvolumens der einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht mit der wahren Kohlenstoffzahl übereinstimmt. So entspricht eine gefundene Kohlenstoffzahl

1	einer wahren Kohlenstoffzahl	1,01
2	" "	1,982
3	" "	2,939
4	" "	3,904

Zusammenstellung des Analysenergebnisses.

Insgesamt Paraffinkohlenwasserstoffe	= 65% (mit C-Z. 2,755)
Davon Propan und Butan	= 32% (35,0 - 3,0)
Äthan	= 28% (25,0 + 3,0)
Methan	= 5%

65 ccm $C_n H_{2n+2}$	entsprechen	179,2 ccm $CO_2$
28 ccm $C_2H_6$	"	56,0 ccm $CO_2$
5 ccm $CH_4$	"	5,0 ccm $CO_2$

Demnach bleiben für 32 ccm Butan + Propan 118,2 ccm  $CO_2$ .

Daraus ergibt sich für Butan + Propan eine Kohlenstoffzahl von 3,69, also ist der Butangehalt =  $22,1\%$  ( $0,69 \times 32$ )  
 und der Propangehalt =  $9,9\%$

Die gesamten 65% Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl von 2,755 setzen sich zusammen aus:

22,1%	$C_4H_{10}$
9,9%	$C_3H_8$
28,0%	$C_2H_6$
5,0%	$CH_4$

enthält ein Gas weniger als 15% Äthan und Methan, so ist es zweckmäßig, das Gas bei der Absorption in Jodpentoxydschwefelsäure mit Stickstoff zu verdünnen.

Reagenzien:

Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck", auf 75 bzw. 87% verdünnt.

Silberschwefelsäure:

5 g Silbernitrat z. Anal. "Merck" werden mit Schwefelsäure 1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck" vorsichtig abgeraucht. Der Abrauchrückstand wird in Schwefelsäure gelöst und zu 250 ccm mit Schwefelsäure im Messkolben aufgefüllt.

Jodpentoxydschwefelsäure:

10 g Jodsäureanhydrid z. Anal. "Merck" werden mit einem Teil von 125 g rauchender Schwefelsäure (pro 100 g Säure 64 g Schwefelsäure-1,84 und 54 g rauchende Schwefelsäure, etwa 20%  $SO_3$  "Merck") in einer Reibschale gut verrieben, dann der Rest der Säure zugegeben und gut durchgeschüttelt.

Die Lösung muss vor Licht geschützt und vor jeder Absorption gut geschüttelt werden!

Siehe auch Seite 78.

b) Trennung der Kohlenwasserstoffe.

Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffe des Gasols erfolgt ausser der verhältnismässig ungenauen Analyse im Orsatapparat nach folgenden 4 Methoden:

- aa) Tieftemperatursiedeanalyse,
- bb) Destillation in der D.V.-Feinfraktionierkolonne
- cc) nach der van Dijksehen Methode,
- dd) durch Desorption nach Peters.

aa) Tieftemperatursiedeanalyse.Prinzip:

Eine gemessene Menge des zu untersuchenden, gasförmigen Gasols wird bei  $-80^{\circ}$  in einem Kälbenzen kondensiert und hierauf langsam mittels einer elektrischen Heizung einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Apparatur:

Die Anordnung des Gerätes ist aus Abbildung 32 ersichtlich. Die Vorrichtung besteht aus einem 8 ccm fassenden Destillationskölbchen (Abbildung 33), der Rektifizierkolonne, einem Glasspieralrohr von etwa 10 cm Höhe und den als Auffangvorlagen dienenden Woulffischen Flaschen.

Das Destillierkölbchen ist von einem elektrischen Heizkölbchen umgeben, das sich in einem Luftbad befindet. Unmittelbar am Austritt der dephlegmierten Dämpfe ist eine Temperaturmessstelle angebracht, in die ein Eisen-Konstantan- oder Kupfer-Konstantan-Thermoelement taucht.

Ausführung:

Das zu untersuchende Gas wird aus der Probeflasche in eine Gasvorratsflasche entspannt, die mit 33%iger Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure gefüllt ist. Hierauf evakuiert man die Apparatur unter gleichzeitiger Kühlung des Kälbchens auf  $-80^{\circ}$  und leitet nach erfolgter Absorption des Kohlendioxyds 1,5 - 2 Liter in das Destillierkölbchen, wo die Verflüssigung stattfindet. Nach beendeter Kondensation

beginnt man mit der Aufheizung, wobei die Heizstromstärke dem Destillationsverlauf entsprechend geregelt wird (anfänglich 4 Watt bis höchstens 20 Watt).

Während der Destillation einer Gaskomponente bleibt die Temperatur konstant. Der Übergang einer neuen Komponente bewirkt ein plötzliches Ansteigen der Temperatur bis zu dem Siedepunkt der betreffenden Komponente.

Die Siedekurve ergibt sich aus den aufgefangenen ccm Sperrflüssigkeit und der Siedetemperatur.

Die getrennt aufgefangenen  $C_2$ -,  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe können durch Bestimmung der Dichte mittels der magnetischen Gaswaage (siehe Seite 44) oder Bestimmung der Kohlenstoffzahl im Orsatapparat (siehe Seite 68) überprüft werden. Der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen muss im Orsatapparat durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure bestimmt werden.

Bei der Angabe des Resultates muss der Kohlendioxydgehalt des Ausgangsmaterials berücksichtigt werden.

Als Kältebad wird ein Dewardgefäß verwendet, das mit einer Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gefüllt ist ( $-72^\circ$ ).

#### bb) Destillation in der E.V.-Feinfraktionierkolonne.

##### Prinzip:

Eine gemessene Menge des gasförmigen Gases wird mittels flüssiger Luft in einem kleinen Glasdestillationskölbchen verdichtet und hierauf in einer hohen Kolonne unter Zwischenschaltung eines Dephlegmators destilliert.

##### Apparatur:

Die Anordnung ist aus Abbildung 34 ersichtlich. Die genaue Einhaltung der Siedegrenzen wird durch 2 Thermoelemente überwacht, welche die Destillations- und Dephlegmatortemperatur messen.

##### Ausführung:

Nach Anschluss der Probeflasche an das Destillationskölbchen wird die gesamte Apparatur evakuiert und unmittelbar darauf das Gasol aus der auf dem Kopf stehenden Probeflasche in dem mit flüssiger Luft gekühlten Destillationskölbchen verdichtet. Innerhalb weniger Minuten ist das Kölbchen mit etwa 15-20 g Flüssiggas gefüllt. Nun wird die Zuleitung zum Kölbchen abgesperrt, die Versuchsf flasche abgenommen und durch Zurückwägen die angewandte Gasolmenge ermittelt.

Das mit flüssiger Luft gefüllte Dewardgefäß wird jetzt

durch ein mit Heizspirale versehenes Dewardgefäß ersetzt und mit dem langsamen Anheizen begonnen. Die Heizstromstärke wird dem Destillationsverlauf entsprechend geregelt.

Die Auffangvorlage der ersten Fraktion wird erst bei ausgeglichenem Druck geöffnet.

Nach beendeter Rektifikation wird das Destillationskölbchen zur Kondensation der über  $+ 2,5^{\circ}\text{C}$  siedenden Bestandteile mittels eines Gemisches von Alkohol und fester Kohlensäure gekühlt und dann schnell der Rückstand gewogen. Hierauf erwärmt man unter kräftigem Umschütteln langsam auf  $20^{\circ}\text{C}$  und bestimmt ebemals den Rückstand.

Die in den Vorlagen aufgefangenen Fraktionen werden nach Ermittlung des Volumens und der Dichte im Orsatapparat analysiert und die einzelnen Fraktionsvolumina auf Gewichtsprozent umgerechnet.

#### Bemerkung:

Die Inerte und die Fraktionen der  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe gehen zwischen  $- 150$  und  $- 50^{\circ}\text{C}$ , die Fraktionen der  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe zwischen  $- 50$  bis  $- 20^{\circ}\text{C}$  und die der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe zwischen  $- 20$  bis  $+ 2,5^{\circ}\text{C}$  über.

#### Berechnung:

1. Gewichtsprozent der gasförmigen Fraktionen:

red. Volumen x Vol. % x Ltr.-Gew.

$$\text{Gew. \%} = \frac{\text{Einwaage in g}}{\text{Einwaage in g}}$$

2. Gewichtsprozent Rückstand  $+ 2,5$  bis  $20^{\circ}$  und über  $20^{\circ}\text{C}$

$$\text{Gew. \%} = \frac{\text{Rückstand in g} \times 100}{\text{Einwaage in g}}$$

#### cc) Methode nach van Dijk.

Ein gemessenes Gasolvolumen wird mit einem gasfreien, flüssigen Kohlenwasserstoff (meist Toluöl) bei konstanter Temperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ) und bei normalem Druck in einem besonderen Waschgefäß gewaschen. Die mit Gasöl beladene Lösung wird in einer Rearspirale rektifiziert, die von aussen durch Dämpfe einer Flüssigkeit beheizt wird, deren Siedepunkt nur wenige Grade unter dem der Waschflüssigkeit liegt.

Auf diese Weise tritt eine weitgehende Dephlegmierung der absorbierten Gase ein. Durch Wahl der richtigen Dephlegmierungstemperatur wird erreicht, dass der am stärksten absorbierbare Gasbestandteil entsprechend seines Teildruckes

aus dem Gasol herausgewaschen wird.

Die Volumenmenge der herausgewaschenen Gasbestandteile werden in Woulffschen Flaschen aufgefangen und gewaschen.

Zur Auswertung der gefundenen Daten empfiehlt es sich, dieselben in ein Koordinatensystem einzutragen.

#### dd) Desorption nach Peters.

Diese Methode beruht auf der Errechnung, dass jedes an Aktivkohle adsorbierte Gas nur in einem ganz bestimmten Temperaturgebiet desorbiert.

Es ist also bei genauer Einhaltung der Desorptionstemperaturen möglich, eine quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe durchzuführen.

Man verdichtet nach Entfernung von Kohlendioxyd und Acetylen das zu untersuchende Treibgas, saugt bei  $-185^{\circ}\text{C}$  Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Stickstoff ab und adsorbiert das zurückbleibende Kohlenwasserstoffgemisch an Aktivkohle.

Hierauf desorbiert man qualitativ in verschiedenen Temperaturgebieten, pumpt die Gasfraktionen mittels einer Quecksilberpumpe ab und bestimmt den Anteil der einzelnen Kohlenwasserstoffe in dem fraktionierten Gas durch Ermittlung der Dichte nach Stock (siehe Seite 41).

#### e) Bestimmung der Dichte und des Litergewichtes.

Die Bestimmung erfolgt nach Dumas (Seite 39) oder nach Stock (Seite 41).

Vielfach begnügt man sich jedoch der Errechnung der Dichte aus der Kohlenstoffzahl der Analyse (Seite 38).

Die Anwendung des Bunsen-Schillingsschen Apparates ist für Gase mit einer Dichte über 1,3 nicht geeignet.

#### d) Bestimmung des Heizwertes.

Die Bestimmung wird mit dem Gaskolorimeter nach Junkers (siehe Seite 37) ausgeführt.

Seltener berechnet man den Heizwert aus der Analyse unter Zugrundelegung der Kohlenwasserstofftrennung in der Feinfraktionierkolonne (Seite 7).

#### e) Bestimmung der über $20^{\circ}\text{C}$ siedenden Bestandteile.

Man schliesst die vollkommen trockene, gewogene Gasvorlage (Abbildung 35) an die Gasprobeflasche an und verbindet die Vorlage mit einer Trockengasuhr. Dann stellt man die Vorlage in ein Kältebad von  $-50^{\circ}\text{C}$  (Gemisch von Alkohol und

Die Durchführung einer Bestimmung erfordert etwa 3 Stunden.

fester Kohlensäure) und verdichtet das Gas zu  $\frac{3}{4}$  des Inhalts. Nach erfolgter Probenahme und Notierung des Standes der Gasuhr wird die Vorlage in ein Wasserbad von  $0^{\circ}$  gesetzt und so lange vorsichtig destilliert, bis nichts mehr übergeht. Dann vertauscht man das Wasserbad mit einem von  $20^{\circ}$  C und destilliert weiter ab. Hierauf wird die Vorlage mit Gummistopfen geschlossen, gut abgetrocknet und gewogen.

Berechnung:

$$\frac{\text{g Rückstand} \times 100}{\text{Dichte} \times 1,293 \times \text{Liter Gas}} = \% \text{ über } 20^{\circ} \text{ siedende Anteile}$$

Als Dichte setzt man den Erfahrungswert 1,755 ein.

f) Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes.

Um eine gute Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Gases zu erhalten, wird die Stahlprobeflasche mit dem Ventil nach unten in ein Stativ gespannt und nach dem Abblasen einer kleinen Menge Gas die Probe durch geringes Öffnen des Ventils in einen Gasometer einströmen lassen gelassen.

Aus dieser Gasometerprobe wird eine Gassammelprobe in bekannter Weise im Orastapparat auf Kohlendioxyd untersucht (siehe Seite 74).

g) Bestimmung des spez. Gewichtes im Flüssiggas.

Das zu untersuchende Gas wird bis 7 atm. in eine Spezialbombe gedrückt, deren Ausmasse genau bekannt sind und deren Gewicht leer und mit Wasser vorher ermittelt wurde. Gas- und Wassertemperatur müssen gleich sein.

Berechnung:

$$\text{spez. Gewicht} = \frac{\text{Gasgewicht}}{\text{Wassergewicht}}$$

h) Bestimmung des Dampfdruckes.

Sie erfolgt in einer Spezialdampfdruckbombe, deren Masse bekannt sind, solange es wie die Bestimmung des Dampfdruckes in der Dampfdruckpumpe nach Reid (siehe ...).

Die Temperatur, bei der die Bestimmung ausgeführt wird, richtet sich nach der Jahreszeit und ist im allgemeinen  $-15^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $+20^{\circ}$  und  $+40^{\circ}$  C. Die Angabe des Dampfdruckes erfolgt in kg/cm Atmosphärenüberdruck.

1) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.aa) Qualitativ.

Ein fein verteilter Baumwollknoten wird mit Kobaltbromid-lösung getränkt. Man bringt ihn in eine Glasröhre, die teilweise von einer Metallhülse umgeben ist. Die Glasröhre wird am Eintritt in einem 1 1/8" Fitting befestigt, am anderen Ende erhält sie ein kapillares Mundstück, das als Austritt dient. Dieses so vorbereitete Rohr setzt man 30 Minuten dem zu untersuchenden Gasstrom aus. Bleibt die Färbung blau, so ist das Gas trocken, tritt jedoch eine lavendel oder blassrote Färbung auf, so ist das Gas als feucht zu bezeichnen.

bb) Quantitativ.

Durch 2 mit trockenem Magnesiumperchlorat gefüllte U-Röhre leitet man einen Stickstoffstrom und wägt dann die Röhre. Nunmehr leitet man aus einer kleinen gewogenen Stahlflasche einen langsamen Gasstrom durch die Röhren. Die leere Flasche wird zurückgewogen und durch die U-Röhren wieder Stickstoff geleitet und schliesslich deren Gewichtszunahme bestimmt.

Berechnung:

$$\frac{\text{Gewichtszunahme} \times 100}{\text{Gewicht des Gasols}} = \% \text{ Feuchtigkeit}$$

Auf diese Weise lässt sich noch ein Feuchtigkeitsgehalt von 0,2% ermitteln.

Reagens:

Magnesiumperchlorat/z. Anal. "Merck".

(Trockenmittelsmittel)

## IX. Hilfsbetriebe.

### 1. Frisch- und Speisewasser.

#### a) Bestimmung der Schwebstoffe.

Befinden sich im Wasser Schwebstoffe, so wird zu deren Bestimmung 1 Liter der Wasserprobe durch einen tarierten Glassintertiegel filtriert und Tiegel mit Rückstand bei  $100-102^{\circ}$  C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### b) Bestimmung des Abdampfrückstandes.

In einer gewogenen Porzellan- bzw. Platinschale werden 250 ccm, von welchem Wasser 500 ccm, auf dem Wasserbade eingedampft. Den Abdampfrückstand trocknet man in einem elektrischen Trockenschrank bei  $100-102^{\circ}$  C bis zur Gewichtskonstanz.

#### c) Bestimmung des Glührückstandes.

Der Abdampfückstand (siehe vorhergehenden Abschnitt) wird auf schwache Rotglut erhitzt, wobei die organische Substanz verkohlt. Man glüht so lange, bis die Kohle verbrannt ist, befeuchtet dann den Rückstand mit konz. Ammoniumkarbonatlösung und glüht nochmals bis zur schwachen Rotglut und wägt.

Die Differenz der Auswägen von den Bestimmungen des Abdampf- und Glührückstandes ergibt den Gehalt an organischen Verunreinigungen, der in mg/l ausgedrückt wird.

#### Reagens:

Ammoniumkarbonat z. Anal. "Merck" in konz. Lösung.

#### d) Bestimmung der Härte.

##### aa) Gesamthärte.

Die Bestimmung wird nach Boutron und Boudet folgender Weise ausgeführt.

In das Schüttelglas mit den 4 Marken füllt man 40 ccm Rohwasser, fügt aus dem bis zur obersten Marke gefüllten Härteprüfer etwa 6 Tropfen Seifenlösung hinzu, verschließt das Schüttelglas mit dem Finger und schüttelt nun kräftig einige Sekunden. Entsteht hierbei kein bleibender Schaum, dann wiederholt man den Zusatz der Seifenlösung so oft, bis nach dem Schütteln ein weißer, feinblasiger, etwa 3 Minuten haltbarer Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt.

Darauf bringt man den Härteprüfer in senkrechte Lage, saugt einen etwa in der engen Auslaufspitze verbliebenen Tropfen der Seifenlösung vorsichtig zurück und liest nach kurzem Stehen die Härte des Wassers in deutschen Graden am Härteprüfer ab.

Bemerkung:

Enthält das Wasser mehr als  $10-12^{\circ}$  d (Deutsche Grade), so muss die Bestimmung wiederholt werden, indem man nur 20 ccm des Rohwassers und 20 ccm destilliertes Wasser mischt und dann die Härte wie oben bestimmt. Der Befund muss dann mit 2 multipliziert werden.

Enthält das Wasser  $20-25^{\circ}$  d, dann mischt man 10 ccm des Rohwassers mit 30 ccm destilliertem Wasser und multipliziert das Ergebnis mit 4.

Bei noch grösseren Härten wendet man entsprechend grössere Verdünnungen an.

Die Prüfung des im Permutitverfahren enthärteten Wassers geschieht nach vorstehender Anweisung. Es genügt jedoch die Feststellung der Tropfenzahl, die zur Schaumbildung notwendig ist.

Reagens:

Seifenlösung nach Boutron und Boudet "Merck".

bb) Karbonathärte.

250 ccm der Wasserprobe werden mit Methylorangelösung schwach angefärbt. Die Lösung wird langsam mit n/10 Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

1 ccm n/10 Salzsäure = 0,0028 g  $\text{CaO}$ .

1 ccm n/10 Salzsäure, von 1 Liter Wasser verbraucht, entspricht  $0,28^{\circ}$  d.

Reagenzien:

n/10 Salzsäure "Merck".

Methylorange-Lösung 0,1%ig "Merck".

cc) Bleibende Härte.

Die Gesamthärte vermindert um die Karbonathärte ergibt die bleibende Härte.

e) Bestimmung der Alkalinität.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2 Tropfen Methylorangelösung versetzt. Man titriert tropfenweise mit n/10 Salzsäure, bis die intensive Gelbfärbung in orange übergeht.

Die Anzahl verbrauchter ccm n/10 Salzsäure mit 2,8 multipliziert ergibt den Gehalt an Bikarbonaten, d.h., die Alkalinität in deutschen Graden.

Reagenzien:

n/10 Salzsäure "Merck".  
Methylorange-Lösung 0,1%ig "Merck".

f) Prüfung auf Alkalität.

10 ccm Wasser werden in einem Probierglas mit 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung zeigt freies Alkali an.

Reagens:

Phenolphthalein-Lösung 1%ig "Merck".

g) Prüfung auf freie Mineralsäure.

100 ccm Wasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit Methylorangefärbung versetzt. Färbt sich hierbei die Probe rot, so ist freie Mineralsäure vorhanden.

Reagens:

Methylorange-Lösung 0,1%ig "Merck".

h) Bestimmung der freien Kohlensäure.

100 ccm Wasser werden in den Kolben für Kohlensäurebestimmung gefüllt, wobei darauf zu achten ist, dass das Wasser möglichst auf den Boden des Kolbens ausfließt. Man fügt dann 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, schwenkt langsam um und lässt tropfenweise n/10 Kalilauge zu, bis eine mindestens 2-3 Minuten bestehende schwache Rosafärbung auftritt. Man dreht den mit Gummistopfen verschlossenen Kolben mehrmals um und titriert schliesslich bis zur bleibenden Rotfärbung.

Berechnung:

$$\text{Verbr. ccm n/10 KOH} \times 44 = \text{CO}_2 \text{ mg/n.}$$

Reagenzien:

n/10-Kalilauge "Merck".  
Phenolphthalein-Lösung 1%ig "Merck".

i) Bestimmung des p<sub>H</sub>-wertes.

8 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in die kleine Porzellanschale gefüllt und 2 Tropfen Indikatorlösung zugegeben. Der entstandene Farbton wird mit der Farbenskala verglichen und das p<sub>H</sub> direkt abgelesen.

k) Bestimmung des Eisens.

Die Bestimmung wird kolorimetrisch ausgeführt.

Das zu untersuchende Wasser wird mit einigen Tropfen Salpetersäure (1,4) aufgeköcht und dann erkalten gelassen.

Dann bringt man in einen graduierten Glaszylinder mit Stöpsel 5 ccm Kaliumsulfocyanidlösung, 5 ccm Äther und 1 Tropfen Salpetersäure (1,4) und schüttelt um. Hierauf werden 10 ccm des zu untersuchenden Wassers zugegeben, gut umgeschüttelt, und stehen gelassen.

In einen zweiten Glaszylinder bringt man 10 ccm destilliertes Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure (1,4), 5 ccm Kaliumsulfocyanidlösung, schüttelt gut um und lässt dann aus einer Bürette zunächst 0,5 der Eisenvergleichslösung zufließen.

Nach gutem Umschütteln vergleicht man die beiden Farbtöne.

Ist der Farbton der Vergleichslösung noch zu hell, setzt man solange von der Eisenvergleichslösung in den zweiten Zylinder, bis Farbgleichheit erzielt ist. "

Berechnung:

ccm Vergleichslsg.  $\times$  0,011 = mg Fe.

Reagenzien:

Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".

Kaliumsulfocyanid z. Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

Äthyläther 0,720 z. Anal. "Merck".

Eisenvergleichslösung:

0,0865 g Eisenammoniumsulfat (Ferri) z. Anal. "Merck" werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit etwas Schwefelsäure

1,84 (mindestens 96%) z. Anal. "Merck" versetzt und in einem Messzylinder zu 1 Liter aufgefüllt.

1 ccm dieser Lösung entspricht 0,011 mg Fe.

b) Prüfung auf Mangan.

100 ccm Wasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit 1 ccm Salpetersäure (1,4) und soviel Silbernitratlösung versetzt, bis die eingetretene Trübung nicht mehr stärker wird. Man kocht bis zum Zusammenballen des ausgeschiedenen Silberchlorids, setzt 0,5-1,0 g Kaliumpersulfat zu und kocht weiter, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Violettfröbung der Lösung lässt auf Anwesenheit von Mangan schliessen.

Reagenzien:

Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".

Silbernitrat z. Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

Kaliumpersulfat z. Anal. "Merck".

m) Bestimmung der Natronzahl.

100 ccm Kesselspeisewasser werden in einem Erlenmeyerkolben

79)

nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung tropfenweise mit n/10 Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung titriert (p ccm). Hierauf versetzt man die Lösung mit 1-2 Tropfen Methylorangelösung und titriert mit n/10 Salzsäure weiter, bis die Farbe in Orange umschlägt (m ccm).  
 p ist der Phenolphthaleinwert, m = p + n ist der Methylorangewert.

Berechnung:

$$\text{Natronzahl} = \text{Atznatron mg/l} + \frac{\text{Soda}}{4,5} \text{ mg/l.}$$

$$\text{Atznatron} = (2p - m) 40 \text{ mg/l}$$

$$\text{Soda} = (m - p) 106 \text{ mg/l.}$$

4,5 ist ein genormter Faktor.

Bemerkung:

Man kann bei eingedickten Kesselwässern anstelle von 100ccm auch nur 10 ccm verwenden, muss aber dann die verbrauchten ccm n/10 Salzsäure jeweils mit 10 multiplizieren, um die p- und m-Werte zu erhalten.

Aus den p- und m-Werten ermittelt man nach den folgenden Formeln den Gehalt an Atznatron und Soda.

2p größer als m

$$\text{Atznatron mg/l} = (2p - m) 40$$

$$\text{Soda mg/l} = (m - p) 106$$

2p = m

$$\text{Atznatron mg/l} = 0$$

$$\text{Soda mg/l} = p \times 106$$

2p kleiner als m

$$\text{Atznatron mg/l} = 0$$

$$\text{Soda mg/l} = p \times 106$$

$$\text{Natriumbikarbonat mg/l} = (m - 2p) 84$$

Reagenzien:

n /10 Salzsäure "Merck".

Phenolphthalein-Lösung 1%ig "Merck".

Methylorange-Lösung 0,1%ig "Merck".

n) Bestimmung des gelösten Sauerstoffs.

Probeentnahme.

Zur Entnahme sind vollkommen reine, mit dem zu untersuchenden Wasser wiederholt (mindestens dreimal) vorgespülte Glasflaschen nach Winkler zu verwenden. Man lässt zunächst mindestens 10 Minuten lang das Wasser ablaufen. Hierauf füllt man die Flasche durch Einführen des Schlauches bis auf den Boden derselben und lässt nunmehr noch so lange weiterlaufen, bis der Inhalt der Flasche durch Überlaufen sich mindestens dreimal erneuert hat. Sodann ist bei

dauerndem Zulauf des Wassers der Schlauch vorsichtig aus der Flasche zu nehmen, wobei der austretende Wasserstrahl keine Luftblasen in die Probe reissen darf.

Ausführung:

In die nach Vorschrift eingefüllten Wasserproben werden dann sofort mit einer Sauerstoffpipette je 3 ccm jodkaliumhaltige Natronlauge gebracht, wobei man die Lauge in der Nähe des Glasbodens auslaufen lässt. Auf die gleiche Weise werden je 3 ccm Manganchloridlösung zufließen gelassen. Jetzt verschliesst man behutsam die Flasche mit dem Glasstopfen, sichert den Stopfen mit dem Metallbügel und mischt durch häufiges Umschwenken. Man lässt den Niederschlag vor Licht geschützt absitzen und versetzt darauf mit 10 ccm Salzsäure (1,19), indem man die Pipette in etwa halber Flaschenhöhe ausfliessen lässt. Hierauf mischt man unter den oben angegebenen Vorsichtsmassnahmen nochmals gut durch. Sollte sich der Niederschlag nicht ganz gelöst haben, setzt man noch etwas Salzsäure zu. Dann überführt man den Flascheninhalt in einen geräumigen Erlenneyerkolben, gibt zur Lösung 3 ccm Stärkelösung und titriert auf einer weissen Unterlage mit n/100 Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung.

Berechnung:

$$\frac{n \times 80}{v} = \text{Sauerstoff mg/l.}$$

n = verbrauchte ccm n/100 Natriumthiosulfatlösung  
v = Inhalt der Untersuchungsflasche weniger 6 ccm.

Reagenzien:

Jodkaliumhaltige Natronlauge:  
Natronlauge, rein 1,168-1,172 (mindestens 15%) z. Anal. "Merck" mit einem Zusatz von Kaliumjodid z. Anal. "Merck".  
Manganchloridlösung wie Seite 21.  
Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck".  
n/100 Natriumthiosulfatlösung (n/10 Natriumthiosulfatlösung "Merck", genau 1 + 9 verdünnt).  
Stärkelösung wie Seite 5.

o) Bestimmung des Chloridgehaltes.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit einigen Tropfen Kalumbromatlösung versetzt und die Lösung tropfenweise mit n/10 Silbernitratlösung bis zum Farbumschlag in rotbraun titriert (a ccm).

$$1 \text{ ccm n/10 Silbernitratlösung} = 3,546 \text{ mg Chlor.}$$

Berechnung:

$$a \times 3,546 \times 10 = \text{mg Cl/l.}$$

Bemerkungen:

Bei Kesselwasser mit einem hohen Chloridgehalt wendet man entsprechend weniger Wasser zur Titration an. Alkalisches Wasser wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthaleinlösung neutralisiert.

Reagenzien:

n/10 Silbernitratlösung "Merck".  
Kaliumchromat z. Anal. "Merck" in 10%iger Lösung.

p) Phosphatbestimmung.aa) Kolorimetrisch.Apparatur:

Man bedient sich des Kolorimeters nach Ammer, das Vergleichsfarblösungen entsprechend 1, 2, 3, 4 und 5 mg  $P_2O_5$ /Liter und 4 Probierröhrchen enthält, die zum Farbvergleich verwendet werden.

Ausführung:

Ein Probierröhrchen wird mit der klaren, neutralen Wasserprobe bis zur 10-cm-Marke gefüllt und diese mit 4 Tropfen Sulfomolybdänlösung versetzt. Hierauf wird ein Streifen Zinnfolie zugegeben, kräftig geschüttelt und 10 Minuten lang stehen gelassen. Nach Entfernung der Zinnfolie vergleicht man die Blaufärbung mit den Vergleichsfarblösungen. Bei Anwesenheit von mehr Phosphat als der stärksten Farblösung entspricht, kann man einen Teil der Untersuchungsflüssigkeit mit destilliertem Wasser verdünnen und zum Farbvergleich benutzen. Bei der Berechnung ist das Verdünnungsverhältnis zu berücksichtigen.

bb) Massanalytisch.

Eine grössere Menge des zu untersuchenden Wassers wird auf ein kleines Volumen eingedampft und die Restflüssigkeit mit 2 ccm Salpetersäure (1,4) und 30 ccm Ammoniumnitratlösung versetzt. Hierauf wird die Lösung auf 75° C erwärmt und 30 ccm 35° C warmer Molybdänlösung zugesetzt. Nach gutem Schütteln lässt man 12 Stunden lang stehen. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert, 2-3mal mit 0,1%iger Kaliumnitratlösung ausgewaschen und dann in 20 ccm Ammoniak (0,91) gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure (1,4) angesäuert und die Phosphorsäure, wie oben gefällt. Der Niederschlag wird mit 0,1%iger Kaliumnitratlösung neutral gewaschen und dann samt dem Filter in einem Becherglas mit einer gemessenen Menge n/10 Natronlauge (a ccm) gerührt, bis er sich vollkommen gelöst hat. Nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit n/10 Schwefelsäure

(b ccm) bis zur Entfärbung titriert.

1 ccm n/10 Natronlauge = 0,0001348 g P.

Berechnung:

$$\frac{(a - b) \times 0,01348}{\text{Einwaage}} = \% P.$$

Einwaage

Reagenzien:

Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".  
 Ammoniumnitrat z. Anal. "Merck" in 34%iger Lösung.  
 Molybdänsäurelösung nach Fresenius z. Anal. "Merck".  
 Kaliumnitrat z. Anal. "Merck" in 0,1%iger Lösung.  
 Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck"  
 n/10 Natronlauge "Merck".  
 n/10 Schwefelsäure "Merck".  
 Phenolphthalein-Lösung 1%ig "Merck".

2. Rückkühl- und Abwässer.

a) p<sub>H</sub>-Wert im Generatorkreislauf.

wird noch ausgearbeitet.

b) Bestimmung des Schwefelgehaltes im Generatorkreislauf

aa) Schwefelwasserstoff.

Eine genau abgemessene Menge des zu untersuchenden Wassers wird in einem Kochkolben mit Salzsäure (1,19) angesäuert und der Kolben an ein Zehnkugelmessrohr angeschlossen, das mit essigsaurer ~~Kadmiumacetat~~ Lösung beschickt ist. Unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt. Ist die Sulfidabscheidung im Zehnkugelmessrohr beendet, so wird das Kadmiumsulfid abfiltriert und mit dem Niederschlag nach Seite 20 weiterverfahren.

1 ccm n/10 Jodlösung = 1,7 mg H<sub>2</sub>S.

Berechnung:

$$\frac{\text{Verbr. ccm n/10 Jod-Lsg.} \times 1,7}{\text{Gemessene Wassermenge in Ltr.}} = \text{mg H}_2\text{S/Ltr.}$$

Gemessene Wassermenge in Ltr.

Reagenzien:

Salzsäure, rauchend, 1,19 (mindestens 37%) z. Anal. "Merck".  
 Siehe auch Seite 20.

Bemerkung:

Bei der Probenahme schwefelwasserstoffhaltiger Abwässer muss man vorsichtig verfahren. Man kühlt am besten die Probe sofort ab, da sonst leicht H<sub>2</sub>S-Verluste eintreten können.

bb) Gesamtschwefel.

Eine genau gemessene Menge des zu untersuchenden Wassers, die sich nach dem Schwefelgehalt richtet, wird mit Perhydrol und Natronlauge versetzt und einige Zeit gekocht. Hierauf säuert man mit Salzsäure (1,12) an, kocht weiter, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören und behandelt dann die Lösung zur Fällung des Bariumsulfats nach Seite 3 weiter.

Auswaage:  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnung:

Auswaage  $\times 0,1373$

= mg S/Ltr.

- Gemessene Wassermenge in Ltr.

S (32,06) :  $\text{BaSO}_4$  (233,42) = 0,1373.

Reagenzien:

Perhydrol z. Anal. "Merck".

Natronlauge rein 1,168-1,172 (mindestens 15%) z. Anal. "Merck".

Salzsäure 1,124-1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".

Siehe auch Seite 3.

c) Säurezahl im Kühlkreislauf der Kondensation.

Wird noch ausgearbeitet.

d) Eisen- und Aluminiumbestimmung im Kühlkreislauf der Kondensation.

1 Liter der Wasserprobe wird mit einigen Tropfen Salpetersäure (1,4) zu Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wird mit Ammoniak (0,91) in kleinem Überschuss versetzt und der Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd zunächst durch Dekantation, dann am Filter mit heissem Wasser gewaschen. Man löst die Hydroxyde mit wenig heißer Salzsäure (1,12) vom Filter und versetzt die salzsäure Lösung nun mit reiner Natronlauge (1:2) im Überschuss.

Nach Filtration wird der Filtrerrückstand in Salzsäure (1,12) gelöst und das Eisen nochmals mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen; Filter mit Rückstand werden nass verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Auswaage:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Das alkalische Filtrat der Eisenfällung wird mit Salzsäure (1,12) angesäuert, mit 2 g Ammoniumchlorid versetzt und das Aluminium mit Ammoniaklösung (0,31) gefällt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heissem Wasser gut aus, trocknet, verascht, und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

Auswaage:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Berechnung:

Auswaage = mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ltr.

Reagenzien:

Salpetersäure 1,40 (mindestens 65%) z. Anal. "Merck".  
Ammoniaklösung 0,910 = 24° Bé (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".

Salzsäure 1,124-1,126 (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
Ammoniumchlorid z. Anal. "Merck".

Natronlauge (1:2) (Natriumhydroxyd reinst, Plättchenform, z. Anal. "Merck").

e) Gas- und Benzinbestimmung im Rückkühlwasserkreislauf.

Wird noch ausgearbeitet.

f) Bestimmung des Ölgehaltes im Abwasser.

aa) Qualitative Prüfung.

Man wirft ein Stückchen Kampfer auf das zu untersuchende Wasser. Bei Anwesenheit selbst der geringsten Spur Öl bleibt das Stückchen Kampfer auf dem Wasser liegen. Ist das Wasser dagegen frei von Öl, so gerät das Kampferstückchen in lebhaft kreisende Bewegung.

Reagens:

Kampfer, synthetisch, gepulvert "Merck".

bb) Quantitative Bestimmung.

α) Extraktion mit Äther.

1 Liter der zu untersuchenden Wasserprobe wird in einem geräumigen Scheidetrichter 3-4mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Kaliumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand mehrere Stunden bei 50°C getrocknet und dann gewogen.

Berechnung:

Auswaage = mg Öl/Ltr.

Reagenzien:

Äthyläther 0,720 z. Anal. "Merck".  
Kalziumchlorid trocken, mittelbräunl., z. Anal. "Merck".

b) Fällung mit Eisenchlorid.

5 Liter der Wasserprobe werden mit 5 cem einer 5%igen Eisenchloridlösung versetzt und das Eisen mit Ammoniaklösung (0,91) im kleinen Überschuss gefällt, wobei die Ölteilchen vom Eisenhydroxyd eingeschlossen werden. Man wäscht den Niederschlag vorsichtig auf einem Filter aus und trocknet Filter mit Rückstand bei 50-70° C im Trockenschrank. Filter und Niederschlag werden dann nach der unter  $\alpha$ ) angegebenen Vorschrift mit Äther ausgezogen und das Öl bestimmt.

Berechnung:

Auswaage = mg Öl/Ltr.

Reagenzien:

Eisenchlorid z. Anal. "Merck" in 5%iger Lösung.  
Ammoniaklösung 0,910 = 24° B $\phi$  (mindestens 25%) z. Anal. "Merck".  
Siehe auch Seite 24.

Bag Target

2733 U/4.11