DK 621.892 Deutsche Normen November 1932

Prüfung von Schmierstoffen

Hartasphalt [1]

DIN DVM 3660

00001668

Copyright by Dinorm
Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses gestattet — Anschrift: Dinorm, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40

Begriff

1 Als Hartasphalt bezeichnet man solche Oxydations- und Polymerisationsprodukte von Erdölen, die beim Lösen der Öle in Normalbenzin [2] ausfallen und in Alkohol unlöslich sind.

Zweck der Prüfung

2 Die Prüfung auf Hartasphalt gibt Anhaltspunkte für das Verhalten der Öle im Betriebe. Größerer Gehalt an Hartasphalt kann zu störenden asphalt- oder teerartigen Ausscheidungen führen.

Maßeinheit

3 g/100 g (%)

Prüfverfahren

4 4 bis 5 g Öl (bei Ölen mit einem voraussichtlichen Hartasphaltgehalt von unter 0,1 % entsprechend mehr) werden in der 40-fachen Raummenge Normalbenzin Kahlbaum gelöst. Nach 12- bis 20-stündigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur wird der Hauptteil der Lösung durch zwei übereinander gestellte Filter (Schleicher & Schüll, Weißband Nr. 589) gefiltert, der Niederschlag auf die Filter gespült und mit kaltem Normalbenzin möglichst ölfrei gewaschen.

5 Die Filter mit dem Niederschlag werden dann zur Entfernung von mitgefälltem Paraffin oder Ceresin in einem Extraktionsgerät mit Rückflußkühler ¾ Stunden lang mit Normalbenzin ausgezogen. Es ist notwendig, daß die Filter während der Extraktion dauernd von Benzindämpfen umspült werden, da sonst hochschmelzende Ceresine, wie sie in dunklen Zylinderölen vorkommen, nicht entfernt werden. Bewährt hat sich zum Beispiel das Extraktionsgerät nach Graefe. Nach der Extraktion mit Benzin werden die Filter in dem gleichen mit Benzol vorher gut ausgespülten Gerät ¾ Stunden lang erschöpfend mit Benzol ausgezogen. Das Benzol wird fast bis zur Neige abdestilliert, die restliche Menge quantitativ in eine gewogene Jenaer Glasschale von 60 mm Durchmesser und etwa 45 cm³ Inhalt (Abdampfschale 60 ohne Ausguß DENOG 2) übergeführt und vollends eingedampft. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

6 Der so erhaltene Asphalt soll glänzend und schwarzbräunlich aussehen und von spröder Beschaffenheit sein. Mattes und schmieriges Aussehen deutet auf noch vorhandene öl- und paraffinartige Stoffe hin.

7 Um festzustellen, ob der Hartasphalt öl- und paraffinfrei ist, muß man ihn unabhängig von seinem Aussehen noch wie folgt prüfen:

a) Der Hartasphalt wird in der Schale mit kaltem Normalbenzin übergossen und durch Rühren mit einem kleinen Glasstab soweit wie möglich von den Wandungen abgelöst. Das Normalbenzin wird abgefiltert. Es darf nicht gelb gefärbt sein, beobachtet in einem Reagenzglas von 16 mm Außendurchmesser (Reagenzglas 16 DENOG 30).

b) Der nach a) behandelte wieder vollständig in die Glasschale übergeführte Hartasphalt wird getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abgefiltert; er darf weder gefärbt, noch nach dem Abkühlen durch abgeschiedenes Paraffin getrübt sein.

8 Sollte nach a) oder b) eine Färbung oder Trübung des Benzins bzw. Alkohols darauf hinweisen, daß der Hartasphalt noch nicht frei von öligen oder paraffinartigen Stoffen ist, so muß er solange mit absolutem Alkohol ausgekocht werden, bis die alkoholischen Auszüge farblos und nach dem Abkühlen klar bleiben.

9 Hat die Nachbehandlung nach a) und b) sich als notwendig erwiesen, so wird das nach der Behandlung ermittelte Gewicht des Hartasphaltes in Rechnung gesetzt. Andernfalls gilt das bereits vorher ermittelte Gewicht.

Prüffehler

± 0,02 % 10

Toleranz

+ 0,04 %

Abweichungen nach unten siehe DIN DVM 3652. 11

1) Die durch leichtes Benzin aus Braun- und Steinkohlenschmierölen ausfällbaren Bestandteile sind nicht Hartasphalte im Sinne der aus Erdölen auf dieselbe Weise gewonnenen Stoffe. Sie unterscheiden sich von diesen z. B. durch ihre Löslichkeit in Alkohol.

2) Normalbenzin ist ein Leichtbenzin mit den Siedegrenzen 65° bis 95° und dem spezifischen Gewicht 0,695 bis 0,705. Beim Schütteln mit einem Gemisch von 80 Teilen konzentrierter und 20 Teilen rauchender Schwefelsäure dürfen höchstens 2% in Lösung gehen. Für Schiedsanalysen ist Normalbenzin-Kahlbaum anzuwenden.

Prüfung von Schmierstoffen

Probenahme	siehe DIN DVM 3651	Neutralisationszahl (bisher Säurezahl)	siehe DIN DVM 3658
Toleranz	siehe DIN DVM 3652	Verseifungszahl	siehe DIN DVM 3659
Spezifisches Gewicht	siehe DIN DVM 3653	Bestimmung des Flammpunkts im offenen Tiegel mit Gasheizung und Gaszündung	siehe DIN DVM 3661
Fließpunkt und Tropfpunkt	siehe DIN DVM 3654	Stockpunkt	siehe DIN DVM 3662
Zähigkeit (Viskosität)	siehe DIN DVM 3655		
Wassergehalt	siehe DIN DVM 3656		
Aschegehalt	siehe DIN DVM 3657		

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik

Alleinverkauf der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH (früher Beuth-Verlag) Berlin SW 68

Prüfung von Schmierstoffen

Stockpunkt

DIN
DVM 3662

00001669

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses gestattet — Anschrift: Dinorm, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40 Copyright by Dinorm

Begriff

1 Der Stockpunkt ist die Temperatur, bei der das Öl so steif wird, daß es unter Einwirkung der Schwerkraft nicht mehr fließt.

Zweck der Prüfung

2 Der Stockpunkt soll einen Anhaltspunkt für das Verhalten von Schmier- und Isolierölen bei Abkühlung auf tiefere Temperaturen geben.

3 Die Maßeinheit ist °C.

Prüfverfahren

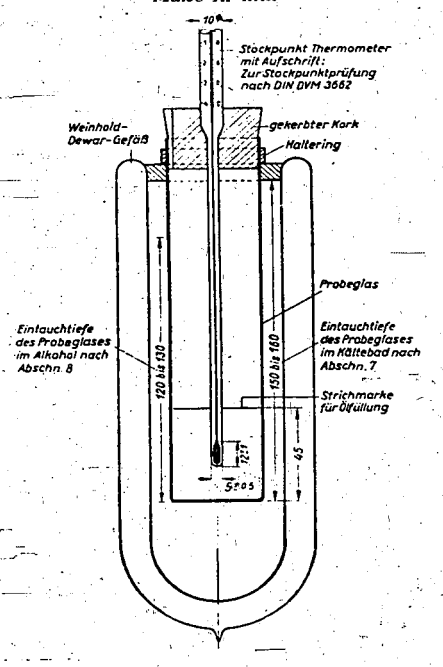
Vorbereitung des Öles

4 Zur Vorbereitung der Untersuchung ist das Öl 10 Minuten lang auf 50°C zu erwärmen [1]) und dann in ein Probeglas von 18 cm Länge und 4 cm lichter Weite 4,5 cm hoch so einzufüllen, daß kein Öl an der Innenwandung hinunterfließt. Das Probeglas ist in 4,5 cm Höhe über dem Boden mit einer Strichmarke zu versehen (siehe Bild). Ein Stockpunktthermometer wird durch einen auf das Probeglas passenden eingekerbten Korken senkrecht so gehalten, daß das untere Ende des Thermometergefäßes etwa 1,7 cm über der Mitte des Bodens des Probeglases steht. Da bei dieser Stellung seine Wandungen überall gleich weit von den Wandungen des Probeglases entfernt sind, wird ein gleichmäßiges Vordringen der Abkühlung zum Thermometergefäß erreicht. Das Probeglas mit dem Öl wird in einem Wasserbade von 19 bis 20°C auf 20°C abgekühlt.

Thermometer

5 Die Stockpunktthermometer müssen nachstehenden Bedingungen entsprechen (siehe auch Bild): Die Skala soll bei Quecksilberfüllung von — 38 bis + 50°C, bei Alkohol- und Pentanfüllung von — 70° bis + 50°C reichen und 180 ± 5 mm über dem unteren Ende des Thermometers beginnen. Das Thermometergefäß soll zylindrisch sein, einen Durchmesser von 5 ± 0,5 mm und eine Länge von 12 ± 1 mm haben. Der Inhalt des Rohres zwischen Gefäß und Anfang der Skala soll nicht größer als $^1/_{30}$ des Gefäßinhalts sein. Das zylindrische Umhüllungsrohr der Skala soll einen Durchmesser von 10 ± 1 mm haben. Die Skalenlänge von 0 bis + 10° soll 10 ± 0,5 mm betragen. Die Thermometer sollen bei einer Eintauchtiefe von 180 mm und einer Temperatur des herausragenden Fadens von 15° richtig zeigen und außer dem Herstellerzeichen nur die Aufschrift „Zur Stockpunktprüfung nach DIN DVM 3662" tragen. Nur auf dem Prüfschein der Thermometer vermerkte Berichtigungen sind zu berücksichtigen. Berichtigungen für den herausragenden Faden sind unstatthaft. Für Schiedsanalysen sind Thermometer zu benutzen, die von einer amtlichen Prüfstelle ausdrücklich für den vorliegenden Zweck geprüft sind.

Maße in mm



[1]) Isolieröle werden zuvor über getrocknete Filterpapierschnitzel gefiltert.

Abkühlung

6 Sobald nach Abschnitt 4 die Temperatur von + 20°C erreicht ist, muß mit der weiteren Abkühlung begonnen werden, die stufenweise oder gleichmäßig fortschreitend durchgeführt werden kann.

a) stufenweise Abkühlung

7 Das Probeglas wird senkrecht 15 bis 16 cm tief nacheinander in Kältebäder von 0°, — 5°, — 10° und — 20°C gebracht [2]). Es wird stets dann in das nächst kältere Bad gebracht, wenn das Thermometer nur mehr 3° höher als die Badtemperatur anzeigt. Unterhalb — 20°C wird nach Abschnitt 8 weitergekühlt.

b) gleichmäßig fortschreitende Abkühlung

8 Das Probeglas wird senkrecht 15 bis 16 cm tief in ein passendes Weinhold-Dewar-Gefäß gebracht, das bis mindestens 12 cm über dem Boden des Probeglases mit Alkohol gefüllt ist, der unter dauerndem Rühren durch Zugabe fester Kohlensäure langsam abgekühlt wird; dabei soll der Unterschied zwischen der Anzeige des Thermometers im Alkohol und desjenigen im Öl 5 bis 6°C betragen. Man soll so eine Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 1 Grad in 3½ bis 4 Minuten erreichen.

Endbeobachtung

9 Nach je 2° Temperaturabnahme des Öles wird das Probeglas herausgenommen und geneigt. Die Temperatur, bei der sich beim Neigen unmittelbar am Thermometer kein Wulst mehr bildet und auch anschließend bei waagerecht gehaltenem Probeglas während 10 Sekunden keine Bewegung des Öles beobachtet wird, gilt als Stockpunkt. Bewegen des Thermometers und Erschütte-

[2]) Die oben angegebenen Temperaturstufen können beispielsweise erreicht werden bei 0° mit Eis; bei — 5°C mit einem gekühlten Gemisch von 13 g Kaliumnitrat und 3,3 g Kochsalz in 100 Teilen Wasser; bei — 10°C mit einer gekühlten Salzlösung von 22,5 g Kaliumchlorid in 100 Teilen Wasser; bei — 20°C mit einem Gemisch von 1 Gew.-Teil Kochsalz und 2 Gew.-Teilen Eis oder in allen Fällen mit einem Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure oder durch Ätherverdampfung usw..

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik

Alleinverkauf der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH Berlin SW 68

Prüfung von Schmierstoffen
Stockpunkt

DIN
DVM 3662

00001670

rungen sind unbedingt zu vermeiden. Bei Schiedsanalysen sind wenigstens zwei Versuche durchzuführen, wobei die Probegläser einmal jeweils bei den geraden Temperaturzahlen, das andere Mal jeweils bei den ungeraden Temperaturzahlen herauszunehmen sind.

Prüffehler 10
± 2°C.

Toleranz 11
Die Toleranz nach DIN DVM 3652 beträgt + 5°C. Abweichungen nach unten sind zulässig.

Prüfung von Schmierstoffen

Probenahme	siehe DIN DVM 3651	Aschegehalt	siehe DIN DVM 3657
Toleranz	siehe DIN DVM 3652	Neutralisationszahl (bisher Säurezahl)	siehe DIN DVM 3658
Spezifisches Gewicht, Dichte	siehe DIN DVM 3653	Verseifungszahl	siehe DIN DVM 3659
Fließpunkt und Tropfpunkt	siehe DIN DVM 3654	Hartasphalt	siehe DIN DVM 3660
Zähigkeit (Viskosität)	siehe DIN DVM 3655	Flammpunkt im offenen Tiegel	siehe DIN DVM 3661
Wassergehalt	siehe DIN DVM 3656		

DK 665.5 Deutsche Normen Februar 1939

Prüfung von Leichtkraftstoffen

Wasseraufnahmevermögen (Wasserwert)

DIN DVM 3676

00001671

Copyright by Dinorm — Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses gestattet — Anschrift: Dinorm, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40

Begriff

1. Das Wasseraufnahmevermögen ist die Fähigkeit von 100 ccm Kraftstoff, bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Menge Wasser aufzunehmen, ohne sich sichtbar zu verändern.

Zweck der Prüfung

2. Durch die Wasseraufnahme kann die Verwendbarkeit des Kraftstoffes in Frage gestellt werden. Es ist zu prüfen, welche Wassermenge der Kraftstoff bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen vermag.

Maßeinheit

3. Wassermenge in ccm je 100 ccm Kraftstoff bei der Prüftemperatur

Prüfverfahren

4. In einem enghalsigen Erlenmeyer-Kolben 300 DENOG 11 werden 100 ccm Kraftstoff im Wasserbad auf die Prüftemperatur eingestellt. Aus einer Mikro-Bürette wird der Kraftstoff unter dauerndem Schütteln tropfenweise mit destilliertem Wasser versetzt, bis Trübung (Entmischung) wahrnehmbar ist. Gegen Ende der Wasserzugabe, d. h. bei erstmalig auftretender Trübung wird der Kolben verschlossen und etwa 10 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Ist hiernach der Inhalt wieder klar, so wird ein weiterer Tropfen Wasser zugegeben, der Kolben wieder verschlossen und etwa 10 Sekunden lang kräftig geschüttelt und so fort, bis nach dem Schütteln der Kolbeninhalt trübe bleibt.

Zulässiger Prüffehler

5. ± 0,02 ccm

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik

Alleinverkauf der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH (früher Beuth-Verlag) Berlin SW 68

00001672

VERÖFFENTLICHUNGEN DES DEUTSCHEN NORMENAUSSCHUSSES

Über **vorbereitende Arbeiten** zur Normung im In- und Ausland sowie über ihren Abschluß wird laufend in den »DIN-Mitteilungen« (Zeitschrift Maschinenbau, VDI-Verlag) berichtet. (Die satzungsmäßigen Mitglieder des Deutschen Normenausschusses (DNA) erhalten die »Mitteilungen« kostenlos.)

Arbeitsergebnisse des DNA

a) Normblätter (Format A 4)
b) DIN-Taschenbücher (Format A 5, in Gruppen vereinigte Normblätter, verkleinert wiedergegeben)

Die Übersicht über alle Normungsgebiete und das Deutsche Normenwerk gibt das **Normblattverzeichnis** (Format A 5), das den Stand der Normung bei Herausgabe des Verzeichnisses zeigt und eine ausführliche Stichwortangabe enthält. Verkauf zu dem jeweils festgesetzten Preis.

Die Veröffentlichungen werden einzeln abgegeben. Dauerbezug ist zu empfehlen, weil Bestellarbeit gespart wird und die Bezieher über wichtige Neuerscheinungen laufend unterrichtet werden. Je nach Wahl kann sich der Dauerbezug auf sämtliche Veröffentlichungen, auf Einzelgruppen (z. B. Maschinenelemente, Baunormen) oder auf geschlossene Fachgebiete (z. B. Lokomotivbau, Elektrotechnik, Krankenwesen) erstrecken. Alles Nähere ist bei der Vertriebsstelle des DNA, dem Beuth-Vertrieb, Berlin SW 68, zu erfahren. Vom Beuth-Vertrieb werden in zwangloser Folge Benachrichtigungen „Neues aus dem Beuth-Vertrieb" herausgegeben. Sie enthalten u. a. die Bekanntgabe der neu erschienenen und geänderten Normblätter. Diese Benachrichtigungen werden auf Anforderung kostenlos zugestellt.

ANWENDUNG DER VERÖFFENTLICHUNGEN

Normblätter sind Arbeitsmittel für Konstruktions- und Einkaufsbüros, für Lager und Werkstatt und sollten in einem zeitgemäßen Betrieb in genügender Anzahl vorhanden sein. Sie werden zweckmäßig in Mappen oder Ordnern nach einer auf die Organisation des betreffenden Betriebes zugeschnittenen Einteilung oder nach der Gruppengliederung des Normblattverzeichnisses eingeordnet.

DIN-Taschenbücher sind für den Handgebrauch bestimmt. Sie dienen als Nachschlagewerk, nicht aber als Unterlagen für Bestellung und Fertigung.

BESTELLUNG NACH NORMEN

Einsendung von Zeichnungen und Mustern erübrigt sich, wenn die auf den Normblättern angedeutete Bezeichnung sachgemäß gebildet und angewendet wird. Dabei sind alle Einzelheiten des Blattes, besonders auch die Fußnoten, genau zu beachten.

Um etwaige Mißverständnisse zu vermeiden, wird empfohlen, bei Bestellung und Auftragsbestätigung auch auf das Ausgabedatum des Normblattes hinzuweisen.

DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS EV
Berlin NW 7 Dorotheenstraße 40 • Anruf: 12 61 45

DK 662.62 Deutsche Normen 2. Ausg. Mai 1938

Prüfung von Brennstoffen

Oberer und unterer Heizwert fester und flüssiger Brennstoffe

DIN
DVM 3716

00001673

Gegenüber Ausgabe August 1931 zu beachten:
Das Normblatt wurde vollständig überarbeitet.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses gestattet — Anschrift: Dinorm, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40 Copyright by Dinorm

Oberer und unterer Heizwert (Begriffsbestimmung)[1])

1. Die bei der Verbrennung eines Stoffes auftretende Wärmemenge hängt ab a) von der Art und dem Zustand des Stoffes, der durch die Verbrennung verändert wird, b) von der Art und dem Zustand der Stoffe, die durch die Verbrennung entstehen. —

Als oberer Heizwert H_o eines Stoffes wird die Wärmemenge bezeichnet, die bei vollständiger Verbrennung der Gewichtseinheit des Stoffes verfügbar wird, wenn

a) die Temperatur des Stoffes vor der Verbrennung und der Stoffe nach der Verbrennung 20° beträgt,
b) die Verbrennungserzeugnisse von Kohlenstoff und Schwefel restlos als Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd in gasförmigem Zustand vorhanden sind. Eine Oxydation des Stickstoffs soll nicht stattfinden.
c) das vor der Verbrennung im Brennstoff flüssig vorhandene und das bei der Verbrennung zusätzlich gebildete Wasser sich nach der Verbrennung in flüssigem Zustand befindet.

Als unterer Heizwert H_u eines Stoffes wird die Wärmemenge bezeichnet, die bei vollständiger Verbrennung der Gewichtseinheit des Stoffes verfügbar wird, wenn

a) die für den oberen Heizwert gestellten Bedingungen a und b erfüllt sind,
b) das vor der Verbrennung im Brennstoff flüssig und dampfförmig vorhandene und das bei der Verbrennung zusätzlich gebildete Wasser sich nach der Verbrennung in dampfförmigem Zustand bei 20° befindet.

Maßeinheiten

2. Der obere und der untere Heizwert von Brennstoffen werden in Kilokalorien/Kilogramm (kcal/kg) ausgedrückt[2]). Bei der Heizwertbestimmung im Laboratorium ist es vorteilhaft, zunächst die kleineren Einheiten (cal) und Gramm (g) zu verwenden und erst das Endergebnis in kcal/kg anzugeben (1 cal/g = 1 kcal/kg).

Prüfgeräte

3. Zur Bestimmung des oberen Heizwertes von festen und flüssigen Brennstoffen dient ein Berthelot-Kalorimeter neuerer Bauart. Bei flüssigen Brennstoffen kann auch das Junkers-Kalorimeter benutzt werden, wobei die dem Kalorimeter beigefügte Gebrauchsanweisung zu befolgen ist.

Das Berthelot-Kalorimeter besteht aus einem druckfesten, gegen Säure widerstandsfähigen Gefäß mit verschraubbarem Deckel (Bombe), durch den isoliert ein Draht zur Zündung sowie Kanäle für die Gaszuleitung und -ableitung gelegt sind. Der Inhalt der Bombe soll 280 bis 320 cm³ betragen. Im Innern der Bombe ist ein Quarz- oder Platintiegel zur Aufnahme des Brennstoffes angebracht. Ein Kalorimetergefäß dient zur Aufnahme der Bombe und des Kalorimeterwassers, das bis zu den Klemmen der Bombe eingefüllt wird und dessen Temperatur mit einem in Hundertstel Grade geteilten, amtlich geprüften Thermometer bestimmt werden muß (Ablesung mit Lupe). Höchste Genauigkeit wird nur erreicht, wenn das Thermometer ausdrücklich zum Messen von Temperaturunterschieden amtlich geprüft wurde. Die Menge des Kalorimeterwassers muß stets die gleiche und genau ausgewogen sein. Zur vollständigen Versuchsanordnung gehören ferner: ein mit Wasser gefüllter Isoliermantel, ein Rührwerk für das Wasser des Kalorimeters mit Antriebsvorrichtung (es ist darauf zu achten, daß der Antriebsmotor des Rührwerks eine so gleichmäßige Drehzahl hat, daß die Rührwärme[3]) während des ganzen Versuchs dieselbe ist), eine Zündvorrichtung, eine Sauerstoff-Füllvorrichtung (Sauerstoff-Flasche, Druckmesser, Druckminderer und Zuleitung) und eine Brikettpresse. Der Wasserwert (siehe Abschnitt 5) des Isoliermantels soll mindestens fünfmal so groß sein wie der Wasserwert des Kalorimetergefäßes einschließlich Bombe und Wasserfüllung.

Die Abkühlungskonstante $K = \frac{\Delta_n + \Delta_v}{t_n - t_v}$ des Kalorimeters (Bedeutung der Buchstaben siehe Abschnitt 6) soll bei einem Wasserwert (siehe Abschnitt 5) von 2400 bis 4000 cal je Grad nicht größer sein als 0,0025 min^{-1}. Eine größere Abkühlungskonstante läßt auf schlechte Wärmeisolation des Kalorimetergefäßes schließen.

Prüfverfahren

4. Die Brennstoffe werden im lufttrockenen Zustand[4]) und in der für die Prüfung vorgesehenen Form gewogen. Feste Brennstoffe können brikettiert werden, soweit sie sich dazu eignen.

Nichtbrikettierbare feste Brennstoffe können in Pulverform in eine die Verbrennung fördernde Umhüllung gebracht werden, deren oberer Heizwert gesondert zu ermitteln ist. Es ist ferner auch möglich, die Brennstoffe in Pulverform in einem mit ausgeglühtem Asbestpapier ausgekleideten Platinschälchen, in das ein Zündfaden (Zündbaumwolle) hineinragt, zu verbrennen. Höher siedende flüssige Brennstoffe werden wie feste Brennstoffe in offenen Verbrennungsschälchen, leicht flüchtige Brennstoffe in kleinen dünnwandigen Glaskugeln oder in Gelatinekapseln, durch die der Zünddraht gezogen ist, abgewogen. Die Brennstoffmenge soll so groß gewählt werden, daß der Temperaturanstieg des Kalorimeters bei der Verbrennung 2 bis 3° beträgt, ihr Volumen soll jedoch nie größer als 2 cm³ sein. Außer dem Brennstoff werden in die Kalorimeterbombe 5 cm³ destilliertes Wasser eingefüllt. Der Druck des wasserstofffreien Sauerstoffs soll in der Bombe bei der Wasserwert- und Heizwertbestimmung 25 bis 30 kg/cm² betragen. Die Messung beginnt nach erreichtem Temperaturausgleich. Die Anfangstemperatur liegt zweckmäßig 1,5 bis 2° unter der Temperatur des Isoliergefäßes.

Der Vorversuch beginnt, sobald der Temperaturanstieg in 1 min annähernd gleichbleibt. Die Temperaturen werden etwa sechsmal von 60 zu 60 s aufgeschrieben. Mit der letzten Ablesung, die zugleich als erste des Hauptversuches dient, wird der Zündstrom eingeschaltet.

Beim Hauptversuch sind die Ablesungen in gleicher Weise fortzusetzen, bis die Temperaturänderung

1) Bei Einführung einer einheitlichen internationalen Regelung werden die internationalen Bezeichnungen und Indices übernommen.

2) Nach dem Gesetz über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit vom 7. 8. 1924 ist eine Kilokalorie diejenige Wärmemenge, durch welche 1 kg Wasser bei Atmosphärendruck von 14,5° auf 15,5° erwärmt wird (1 kcal = 1000 cal).

3) Genügende Gleichmäßigkeit der Rührwärme ist im allgemeinen dann gewährleistet, wenn die Umdrehungszahl des Motors während des Versuches um weniger als 10 % schwankt.

4) Siehe DIN DVM 3721 Prüfung von Brennstoffen, Feste Brennstoffe, Chemische Prüfverfahren.

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik
Fachnormenausschuß für Bergbau

Fortsetzung Seite 2

Alleinverkauf der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH (früher Beuth-Verlag) Berlin SW 68

Prüfung von Brennstoffen

Oberer und unterer Heizwert fester und flüssiger Brennstoffe

DIN DVM 3716

00001674

wieder gleichmäßig verläuft. Die letzte Ablesung des Hauptversuches gilt zugleich als die erste des Nachversuches.

Beim Nachversuch sind die Temperaturen etwa sechsmal von 60 zu 60 s zu messen.

Das Ende des Hauptversuches fällt im allgemeinen nicht mit dem Temperaturhöchstwert zusammen. Ob das Ende des Hauptversuches richtig gewählt ist, kann man auch daran erkennen, daß der berichtigte Temperaturanstieg $t_m + c - t_o$ (vgl. Abschn. 6) keine wesentliche Änderung mehr erfährt, wenn man den Hauptversuch noch um einige Minuten verlängert.

Wasserwert

5. Zur Berechnung des oberen Heizwertes ist die genaue Bestimmung des Wasserwertes W_w des Kalorimeters (bestehend aus Bombe mit Inhalt, Kalorimetergefäß einschließlich einer bestimmten Wasserfüllung, Rührer und Thermometer) erforderlich. Der Wasserwert eines Körpers ist gleich der Anzahl Kalorien, durch die seine Temperatur um 1° erhöht wird. Der Wasserwert des Kalorimeters wird an Ort und Stelle durch Verbrennen einer bekannten Menge trockener Benzoësäure ermittelt. Die Versuchsbedingungen und die Berechnungsweise sollen bei der Wasserwertbestimmung dieselben sein wie bei der Heizwertmessung. Der obere Heizwert (Verbrennungswärme) der reinen Benzoësäure beträgt 6324 cal/g (bei Wägung in Luft). Es soll nur eine Benzoësäure verwendet werden, deren Eignung für kalorimetrische Zwecke geprüft ist. Ist bei der Prüfung der Säure infolge geringer Verunreinigungen gegenüber dem oberen Heizwert der reinen Säure ein Unterschied festgestellt worden, dann soll dieser berücksichtigt werden. Auf die Wasserwertbestimmung ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Es sind mindestens 4 Einzelmessungen vorzunehmen, die von dem Mittelwert nicht mehr als ± 0,2 % abweichen dürfen. Eine Neubestimmung des Wasserwertes ist stets dann erforderlich, wenn ein Bestandteil des Kalorimeters ausgewechselt wird dessen Wasserwert von wesentlicher Bedeutung ist.

Berechnung des oberen Heizwertes einer lufttrockenen Probe[5])

6. Der obere Heizwert H_o (lufttr.) des Brennstoffes wird nach der folgenden Formel bestimmt:

$$H_o \text{ (lufttr.)} = \frac{W_w \cdot (t_m + c - t_o) - \Sigma b}{G} \qquad (1).$$

Es bedeuten:

t_o [6]) erste Temperatur des Hauptversuches

t_m [6]) letzte Temperatur des Hauptversuches

G Gewicht des Brennstoffes in g (in Luft gewogen)

c Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung

Σb Summe der Berichtigungen für beobachtete Wärmemengen, die der Begriffserklärung der Verbrennungswärme nicht entsprechen.

Die Berichtigung c wird nach der (etwas umgeformten) Regnault-Pfaundlerschen Formel bestimmt:

$$c = m\,\Delta_n - (\Delta_n + \Delta_v)\,F \qquad (2),$$

wobei

$$F = m - \frac{1}{t_n - t_v}\left(\sum_1^{m-1} t + \frac{t_o + t_m}{2} - m\,t_v\right) \qquad (3).$$

Es bedeuten:

t_o, t_m wie oben angegeben

m Dauer des Hauptversuches in Minuten

Δ_v mittlerer Temperaturanstieg für jede Minute des Vorversuches

Δ_n mittlerer Temperaturabfall für jede Minute des Nachversuches

t_v mittlere Temperatur des Vorversuches

t_n mittlere Temperatur des Nachversuches

$\sum_1^{m-1} t$ Summe der Temperaturen beim Hauptversuch außer der ersten und letzten.

Der Faktor F (Gleichung 3) kann für jede Brennstoffart, die unter annähernd denselben Bedingungen (z. B. bei gleichem Sauerstoffdruck) verbrannt wird, als Konstante angesehen werden, so daß eine ein- bis zweimalige Bestimmung von F für jede Brennstoffart genügt.

F kann auf Grund eines Versuches nach Formel 3 bestimmt werden. Mit einer für die meisten Fälle ausreichenden Annäherung kann man für F auch die folgenden Zahlenwerte in Gleichung (2) einsetzen:

$F = 1{,}0$; wenn der Temperaturanstieg in der ersten Minute des Hauptversuches größer ist als in der zweiten.

$F = 1{,}25$; wenn die Temperaturanstiege in der ersten und zweiten Minute des Hauptversuches annähernd gleich groß sind.

$F = 1{,}5$; wenn der Temperaturanstieg in der ersten Minute des Hauptversuches kleiner ist als in der zweiten.

Die Berichtigung Σb in Gl. (1) setzt sich aus den Wärmemengen zusammen, die nicht von der Verbrennung des zu untersuchenden Stoffes herrühren, und aus Wärmemengen, die dadurch entstanden sind, daß die Verbrennungserzeugnisse in der Bombe der Begriffsbestimmung für die Verbrennungswärme nicht genau entsprechen.

Es gehören hierzu:

a) die Wärmemenge (b_D), die durch teilweises Verbrennen des Zünddrahtes, eines Hilfsstoffes oder einer brennbaren Umhüllung entwickelt wird. Für 1 mg verbrannten Stahldraht, dessen Durchmesser etwa 0,1 mm gewählt wird, sind 1,6 cal in Ansatz zu bringen. Die Zündspannung soll nicht höher als 20 V sein.

b) die Wärmemenge (b_N), die dadurch frei wird, daß der im Sauerstoff und Brennstoff enthaltene Stickstoff zum Teil zu Salpetersäure (N_2O_5 in Lösung) verbrennt. Für 1 mg Salpetersäure (HNO_3) sind 0,23 cal in Ansatz zu bringen. Einem cm^3 $^1/_{10}$ normaler Salpetersäure entsprechen 1,5 cal.

c) die Wärmemenge (b_S), die bei der Bildung von Schwefeltrioxyd in Lösung aus Schwefeldioxyd entsteht. Diese Wärme beträgt 0,73 cal für 1 mg Schwefelsäure (H_2SO_4) oder 3,6 cal für 1 cm^3 $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure. Die Berichtigung Σb wird

$$\Sigma b = b_D + b_N + b_S.$$

Die Menge der im Verbrennungswasser enthaltenen Schwefelsäure und Salpetersäure wird durch Titration bestimmt [7])[8]).

Weichen die Temperaturen des Kalorimeterwassers vor und nach der Verbrennung um nicht mehr als 5° von 20° ab, so ist kein Umrechnen auf die Bezugstemperatur von 20° nötig.

---

5) Beispiele einer Berechnung siehe Seite 3.

6) Es wird angenommen, daß die im Prüfungsschein angegebenen Berichtigungen des Thermometers an t_o und t_m bereits angebracht sind. Dasselbe gilt auch für die in dem Zahlenbeispiel mitgeteilten Temperaturen. Der Gradwert eines Beckmann-Thermometers kann = 1,000 gesetzt werden, wenn die Einstellung des Thermometers bei der Wasserwert- und Heizwertbestimmung dieselbe ist. Der Fehler des herausragenden Fadens kann unberücksichtigt bleiben, wenn sich die Temperatur des Isoliermantels um nicht mehr als 3° von der Temperatur des Versuchsraumes unterscheidet.

7) Siehe DIN DVM 3721.

8) Die Anzahl cm^3 $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure, bezogen auf eine Einwaage von 1 g Brennstoff, mit 0,16 multipliziert ergibt annähernd den %-Gehalt des Brennstoffs an verbrennlichem Schwefel.

Prüfung von Brennstoffen

Oberer und unterer Heizwert fester und flüssiger Brennstoffe

DIN DVM 3716

00001675

Berechnung des unteren Heizwertes der lufttrockenen Probe

7. Der untere Heizwert H_u (lufttr.) kann nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$H_u\,(\text{lufttr.}) = H_o\,(\text{lufttr.}) - 5{,}85 \cdot w \qquad (4)$$

wobei bedeutet:

w durch Elementaranalyse bestimmtes Verbrennungswasser (Gesamtfeuchtigkeit des Brennstoffes + aus dem Wasserstoff im Brennstoff entstandenes Wasser) der lufttrockenen Probe in Gewichts-%.

Umrechnung auf ursprünglichen Brennstoff (Rohbrennstoff)

8. Hat der Brennstoff bei der Vortrocknung f Gewichts-% (bezogen auf ursprüngliche Menge) grobe Feuchtigkeit verloren, so wird der obere und untere Heizwert des ursprünglichen Brennstoffes wie folgt berechnet:

$$H_o\,(\text{roh}) = H_o\,(\text{lufttr.})\,\frac{100 - f}{100} \qquad (5)$$

$$H_u\,(\text{roh}) = H_u\,(\text{lufttr.})\,\frac{100 - f}{100} - 5{,}85 \cdot f \qquad (6)$$

Beispiel für die Berechnung des oberen und des unteren Heizwertes

	Zeit min	Temperatur (Beckmann-Thermometer)		
Vorversuch	0	1,313		
	1	1,315	$\Delta_v = +0{,}0020$;	$\Delta_n + \Delta_v = +0{,}0028$
	2	1,317	$t_v = 1{,}318$;	$m\,t_v = 11{,}862$
	3	1,319		
	4	1,321		
Zündung	5	1,323	$= t_o$	
	6	1,940		$m = 9$
	7	2,790		
	8	3,020		
Hauptversuch	9	3,086	$\sum_1^{m-1} t = 23{,}263$;	$\frac{t_o + t_m}{2} = 2{,}216$
	10	3,103		
	11	3,107		
	12	3,109		
	13	3,108		
	14	3,108	$= t_m$	
	15	3,107		
Nachversuch	16	3,106	$\Delta_n = +0{,}0008$;	$m\Delta_n = +0{,}0072$
	17	3,106		
	18	3,105	$t_n = 3{,}106$;	$t_n - t_v = -1{,}788$
	19	3,104		

$$F = 9 - \frac{1}{1{,}788}\,(23{,}263 + 2{,}216 - 11{,}862) = 1{,}38$$

Berichtigung: $c = +0{,}0072 - 0{,}0028 \cdot 1{,}38 = +0{,}003_3\,^\circ$

(Nach dem angenäherten Rechenverfahren wird $F = 1{,}5$ gesetzt, da der Temperaturanstieg in der ersten Minute des Hauptversuchs kleiner ist als in der zweiten. Mit $F = 1{,}5$ wird $c = 0{,}003_0\,^\circ$).

Abkühlungskonstante $K = 0{,}0028/1{,}788 = 0{,}0016$ 1/min.

Berichtigung Σb:

Durch Titration wurden im Verbrennungswasser gefunden:

2,2 cm³ $^1/_{10}$ normale Salpetersäure	$b_N = 2{,}2 \cdot 1{,}5 =$	3 cal
6,6 cm³ $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure	$b_S = 6{,}6 \cdot 3{,}6 =$	24 „
Gewicht des verbrannten Eisendrahtes 6,2 mg	$b_D = 6{,}2 \cdot 1{,}6 =$	10 „
	$\Sigma b =$	37 cal

Gewicht des lufttrockenen (in der Bombe verbrannten) Brennstoffes . . . . . $G = 0{,}9123$ g

Wasserwert des Kalorimeters (Bombe mit Inhalt, Kalorimetergefäß, Wasserfüllung, Rührer, Thermometer) . . $W_w = 3975$ cal

Oberer Heizwert des lufttrockenen Brennstoffes

$$H_o\,(\text{lufttr.}) = \frac{3975\,(3{,}108 + 0{,}003 - 1{,}323) - 37}{0{,}9123} = 7750 \text{ cal/g oder kcal/kg}$$

Durch Elementaranalyse wurde gefunden:

$w = 21{,}5$ %

Unterer Heizwert des lufttrockenen Brennstoffes

$H_u\,(\text{lufttr.}) = 7750 - 5{,}85 \cdot 21{,}5 = 7624$ kcal/kg

Bei der Vortrocknung ging an grober Feuchtigkeit verloren:

$f = 3{,}7$ %

Oberer und unterer Heizwert des ursprünglichen Brennstoffes

$H_o\,(\text{roh}) = 7750 \cdot 96{,}3/100 = 7463$ kcal/kg

$H_u\,(\text{roh}) = (7624 \cdot 96{,}3/100) - 5{,}85 \cdot 3{,}7 = 7320$ kcal/kg

Prüfung von Brennstoffen, Feste Brennstoffe, Allgemeines, Übersicht siehe DIN DVM 3701

Prüfung von Brennstoffen, Probenahme und Probenaufbereitung von stückigen festen Brennstoffen siehe DIN DVM 3711

Prüfung von Brennstoffen, Probenahme von Brennstaub siehe DIN DVM 3712

Prüfung von Brennstoffen, Feste Brennstoffe, Chemische Prüfverfahren siehe DIN DVM 3721

Prüfung von Brennstoffen, Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile fester Brennstoffe siehe DIN DVM 3725.

DK 665.5 Deutsche Normen Februar 1939

Prüfung von Leichtkraftstoffen

Säurewert

DIN
DVM 3678

00001676

Begriff

1. Der Säurewert ist die Menge Kaliumhydroxyd in mg, die zur Neutralisation der in 100 cm³ Kraftstoff enthaltenen Säuren (ausschließlich Kohlensäure) verbraucht wird.

Zweck der Prüfung

2. Freie Mineralsäure, die z. B. von der Raffination der Kraftstoffe herrühren kann, darf in Kraftstoffen nicht enthalten sein, weil sonst die mit ihnen in Berührung kommenden Metallteile angegriffen werden. Aus demselben Grunde muß der Gehalt an organischen Säuren in mäßigen Grenzen bleiben.

Maßeinheit

3. Kaliumhydroxyd in mg je 100 cm³ Kraftstoff bei 20°

Prüfverfahren

4. In einem enghalsigen Erlenmeyer-Kolben 200 DENOG 11 mit Rückflußkühler werden 50 cm³ Kraftstoff, abgemessen bei 20°, auf dem Wasserbade bis zum Siedepunkt erhitzt und 15 Minuten lang auf Siedetemperatur gehalten. Dann läßt man erkalten, setzt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ normalem alkoholischen Kaliumhydroxyd.

Zulässiger Prüffehler

5. ± 0,3 mg

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses gestattet — Anschrift: Dinorm, Berlin NW 7, Dorotheenstraße 40 Copyright by Dinorm

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik

Alleinverkauf der Normblätter durch Beuth-Vertrieb GmbH (früher Beuth-Verlag) Berlin SW 68

0000167?

VERÖFFENTLICHUNGEN DES DEUTSCHEN NORMENAUSSCHUSSES

Über **vorbereitende Arbeiten** zur Normung im In- und Ausland sowie über ihren Abschluß wird laufend in den »DIN-Mitteilungen« (Zeitschrift Maschinenbau, VDI-Verlag) berichtet. (Die satzungsmäßigen Mitglieder des Deutschen Normenausschusses (DNA) erhalten die »Mitteilungen« kostenlos.)

Arbeitsergebnisse des DNA

a) Normblätter (Format A 4)
b) DIN-Taschenbücher (Format A 5, in Gruppen vereinigte Normblätter, verkleinert wiedergegeben)

Die Übersicht über alle Normungsgebiete und das Deutsche Normenwerk gibt das **Normblattverzeichnis** (Format A 5), das den Stand der Normung bei Herausgabe des Verzeichnisses zeigt und eine ausführliche Stichwortangabe enthält, Verkauf zu dem jeweils festgesetzten Preis.

Die Veröffentlichungen werden einzeln abgegeben. Dauerbezug ist zu empfehlen, weil Bestellarbeit gespart wird und die Bezieher über wichtige Neuerscheinungen laufend unterrichtet werden. Je nach Wahl kann sich der Dauerbezug auf sämtliche Veröffentlichungen, auf Einzelgruppen (z. B. Maschinenelemente, Baunormen) oder auf geschlossene Fachgebiete (z. B. Lokomotivbau, Elektrotechnik, Krankenwesen) erstrecken. Alles Nähere ist bei der Vertriebsstelle des DNA, dem Beuth-Vertrieb, Berlin SW 68, zu erfahren. Vom Beuth-Vertrieb werden in zwangloser Folge Benachrichtigungen „Neues aus dem Beuth-Vertrieb" herausgegeben. Sie enthalten u. a. die Bekanntgabe der neu erschienenen und geänderten Normblätter. Diese Benachrichtigungen werden auf Anforderung kostenlos zugestellt.

ANWENDUNG DER VERÖFFENTLICHUNGEN

Normblätter sind Arbeitsmittel für Konstruktions- und Einkaufsbüros, für Lager und Werkstatt und sollten in einem zeitgemäßen Betrieb in genügender Anzahl vorhanden sein. Sie werden zweckmäßig in Mappen oder Ordnern nach einer auf die Organisation des betreffenden Betriebes zugeschnittenen Einteilung oder nach der Gruppengliederung des Normblattverzeichnisses eingeordnet.

DIN-Taschenbücher sind für den Handgebrauch bestimmt. Sie dienen als Nachschlagewerk, nicht aber als Unterlagen für Bestellung und Fertigung.

BESTELLUNG NACH NORMEN

Einsendung von Zeichnungen und Mustern erübrigt sich, wenn die auf den Normblättern angedeutete Bezeichnung sachgemäß gebildet und angewendet wird. Dabei sind alle Einzelheiten des Blattes, besonders auch die Fußnoten, genau zu beachten.

Um etwaige Mißverständnisse zu vermeiden, wird empfohlen, bei Bestellung und Auftragsbestätigung auch auf das Ausgabedatum des Normblattes hinzuweisen.

DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS EV
Berlin NW 7 Dorotheenstraße 40 • Anruf: 12 61 45

00001678

Maßanalytische Bestimmung der Diene.

(Dr. W. Friedrichsen)

Diese Methode benutzt die Eigenschaft von Maleïnsäureanhydrid sich an Diene unter Bildung von Tetrahydro-Phtalsäureanhydriden anzulagern. Sie gestattet über den schon bekannten Methoden auf gleicher Grundlage erlaubt sie außerdem die genaue Bestimmung von Dienen mit niedriger C-Zahl, wie Butadien, Isopren, Piperylen u.s.w. Sie beruht auf der Beobachtung, daß die Hydrolysiergeschwindigkeit von Maleïnsäureanhydrid sehr viel größer ist, als diejenige der bei der Anlagerung entstehenden Tetrahydrophtalsäureanhydride.

Ausführung der Bestimmung:

Man bringt die abgewogene dienhaltige Substanz mit einem Überschuß einer eingestellten Lösung von Maleïnsäureanhydrid in einem trockenen, wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, z.B. Benzol oder Toluol, in einem Rohr bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zur Reaktion, wäscht das unverbrauchte Maleïnsäureanhydrid mit Wasser heraus und bestimmt es titrimetrisch. Die geringe Menge des mit in Lösung gegangenen Tetrahydrophtalsäureanhydrids wird nach dem Entfernen des Maleïnsäureanhydrids, durch nochmalige Behandlung mit Wasser unter gleichen Bedingungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. Die Methode erlaubt eine Genauigkeit von ± 0.1 - 0.2 %.

Beispiel:

Für die Bestimmung ist eine Lösung von etwa 50 g frisch destilliertem Maleïnsäureanhydrid in 1 L. wasserfreiem Benzol oder Toluol erforderlich, wobei eine ge-

00001679

ringe Menge etwa ungelöst gebliebener Anteile abfiltriert wird. Der Titer dieser Lösung wird unter genau gleichen Bedingungen durch Ausschütteln mit Wasser ermittelt, wie im Folgenden bei der Durchführung einer Bestimmung. Es ist zweckmäßig den Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da er sich in Folge geringer Verdunstung des Lösungsmittels allmählich ändert.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 2g Substanz in einem 25ccm Meßkolben abgewogen und mit wasserfreiem Benzol bis zur Marke aufgefüllt. 2ccm dieser Lösung, entsprechend 0,16g Substanz, werden mit 10ccm Maleinsäureanhydridlösung, die 108,8 ccm 1/10 n NaOH verbrauchen, in das beiliegend abgebildete vorher evakuierte Rohr aus dem Gefäß 1 eingesaugt und mehrfach mit etwas trockenem Benzol nachgespült, danach wird der Dreiweghahn, der mit einem Hauch Vaseline gefettet ist, so fest eingedreht, daß er ohne Erwärmen nicht mehr zu lösen ist. Das Rohr wird nunmehr etwa 5 Stunden, bei höheren Temperaturen entsprechend länger, in einem auf 80° konstant gehaltenen Bad erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird durch leichtes Erwärmen mit der Flamme der Dreiweghahn gelöst und der Inhalt des Rohres unter häufigem Nachspülen mit Benzol durch den Ansatz 2 in den zylindrischen, graduierten, 250 ccm fassenden Scheidetrichter 3 gesaugt. Die im Scheidetrichter befindliche benzolische Lösung wird nunmehr mit der 1½ - 2-fachen Menge Pentan und 70 ccm Wasser versetzt und das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Minuten langsam geschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht wird diese Operation noch 3 mal mit der gleichen Menge Wasser unter gleichen Bedingungen wiederholt. In den vereinigten wässrigen Lösungen befindet sich nunmehr die gesamte Menge an unverbrauchtem Maleinsäureanhydrid als Säure, vermehrt um einen geringen der Hydrolyse anheimgefallenen Anteil des bei der Reaktion entstandenen Tetrahydrophtalsäureanhydrids. Um diesen Anteil zu er-

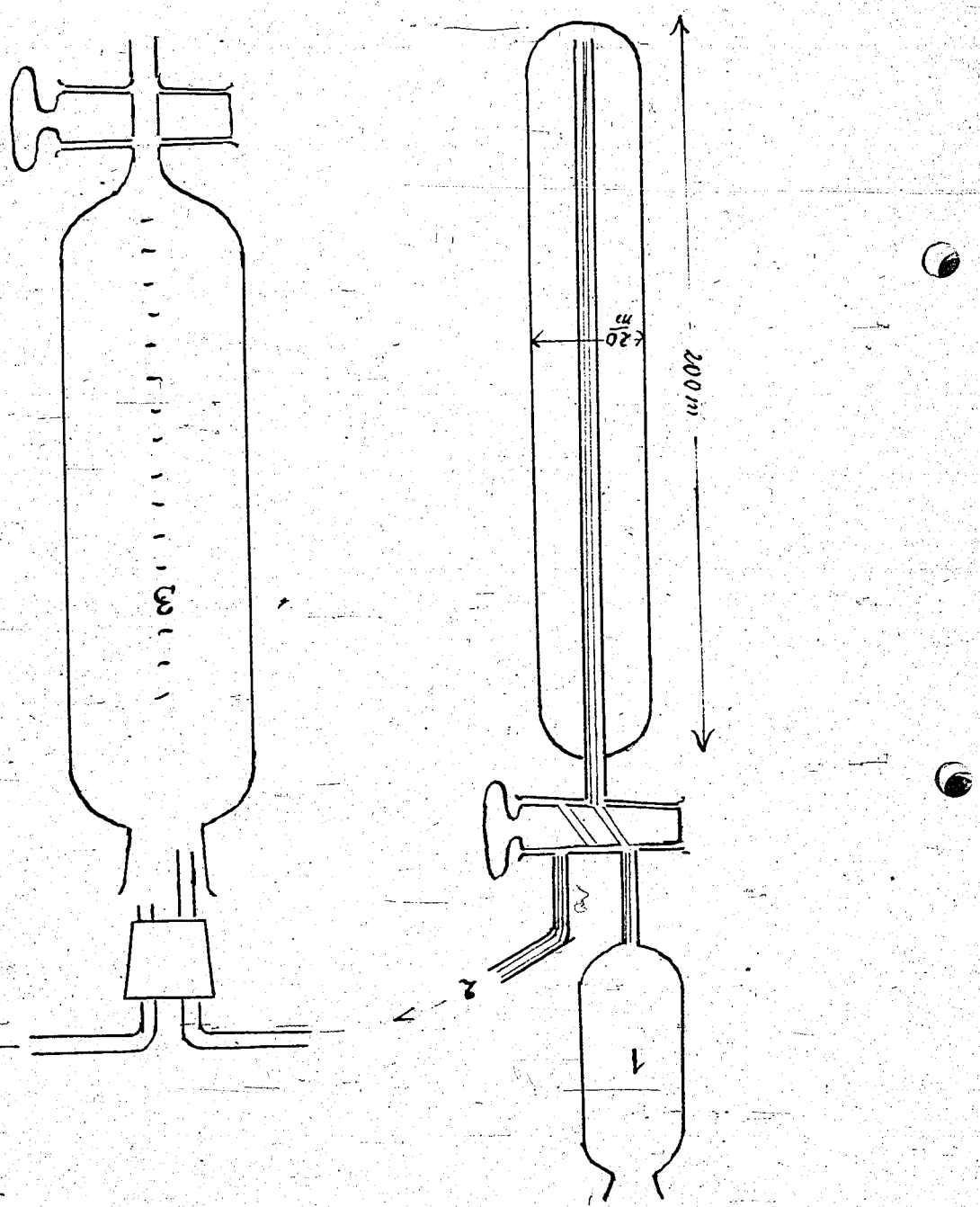
00001680

mitteln wird die Benzol-Pentanlösung noch ein weiteres Mal mit 50ccm Wasser 3 min geschüttelt und der hierbei ermittelte Verbrauch an 1/10 n Natronlauge 4fach von dem oben gefundenen Wert in Abzug gebracht. Aus der Anzahl ccm 1/10 n Natronlauge, die dem verbrauchten Maleinsäureanhydrid entsprechen, ist nach folgendem Ansatz die Menge Isopren zu errechnen:

$$g\ \text{Isopren} = \frac{0.34 \times \text{gefund. ccm } 1/10\text{ n NaOH}}{100}$$

Hervorzuheben ist noch, daß es sich bei der Titration der maleinsauren Lösungen zur besseren und sicheren Erkennung des Umschlagpunktes von Phenolphtalein als zweckmäßig erwiesen hat, mit der Natronlauge zunächst überzutitrieren und mit 1/10 n Salzsäure auf farblos zurückzutitrieren.

21 März 34



00001681

FETYA FILMAA

Mas

0000168 2

Maßanalytische Bestimmung zweier Olefingruppen.

Erweiterung der Jauß'schen Methode (Dr. W. Friedrichsen)

28. 3. 39.

Die von Jauß ausgearbeitete Methode, Olefine quantitativ zu bestimmen, besteht darin, diese mit Mercuriacetat umzusetzen und die dabei entstehende äquivalente Menge Essigsäure maßanalytisch zu bestimmen. Diese einfache Bestimmungsmethode konnte in einigen Punkten verbessert und vor allem für die quantitative Bestimmung von verzweigten Olefinen mit ganz bestimmter Lage der Doppelbindung neben anderen Olefinen erweitert werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß Olefine der Konfiguration: —·—·=·—·— , —·—!=·— , —·—!—!=·— , —·—!—·=·— , ·—!—·—!=·, ·—!—!=· und entsprechende innerhalb einer Minute mit Mercuriacetat quantitativ umgesetzt sind, dagegen Olefine wie —·—!=!—·— , —·—!=!—!—·— , ·—!—·=!—· und entsprechende sehr viel langsamer reagieren. Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der erwähnten beiden Typen sind in Tafel T veranschaulicht. (Es wird hierbei erwähnt, daß die der zweiten Gruppe angehörenden Olefine, 1. 3. 4. 5. Kurve, offenbar infolge ihrer Darstellungsweise durch wechselnde Mengen solcher der ersten Gruppe verunreinigt sind.)

Ausführung einer Bestimmung: 2g eines Gemisches von gleichen Teilen 2.4.4 Trimethylpenten-1 und -2 werden in einem Meßkolben mit Methanol auf 25ccm aufgefüllt. 2ccm dieser Lösung werden in ein Reagenzglas gegeben und mit 15ccm einer gesättigten Methylalkohol-Mercuriacetat-Lösung versetzt und eine Minute stehen gelassen. Darauf wird die Lösung sofort in 100ccm Wasser, dem vorher 30ccm gesättigte NaCl-Lösung und ein Überschuß von 1/10 n NaOH zugesetzt waren, eingegossen und mit 1/10 HCl zurücktitriert unter Verwendung von Phenolphtalein als In-

titrator, um die bei der Reaktion entstandene Essigsäure zu bestimmen. Auf gleiche Art werden nach verschiedenen Zeiten noch weitere Werte ermittelt. Die auf diese Weise aus der Reaktionsgeschwindigkeit erhaltene Kurve in Tafel II gibt durch Rückverlängerung des grade aufsteigenden Kurventeils im Schnittpunkt mit der Abszisse die Zusammensetzung des Olefingemisches zu je 50% an.

Neben der quantitativen Bestimmung erlaubt diese Methode auch bei der Konstitutionsermittlung von Olefinen, beispielsweise Triisobutylen, Aussagen über die Zuordnung des betreffenden Olefins zu einer der beiden Gruppen.

Vor allem leistet sie gute Dienste zur Feststellung des Reinheitsgrades von Olefinen bei präparativen Arbeiten. So zeigen beispielsweise die 1. 3. 4. u 5. Kurve in Tafel I deutlich eine Verunreinigung des betreffenden Olefins durch ein anderes, das mit Mercuriacetat schnell reagiert. Diese Olefine wurden aus den dazugehörigen tertiären Alkoholen durch Wasserabspaltung mit Oxalsäure oder Jod dargestellt, beispielsweise 2.3.4 Trimethylpenten-2 wie folgt: .–!–.–!–. + JMg CH_3 → .–!–.–!–!–. $-H_2O$.–!=!–!–. + .–!–!!–!–. . Die Wasserabspaltung verläuft also nach zwei Richtungen. Letzteres Olefin als ein solches mit endständiger Doppelbindung reagiert naturgemäß schnell mit Merkuriacetat und zwar, wie die Kurve zeigt, in einer Menge von 28%.

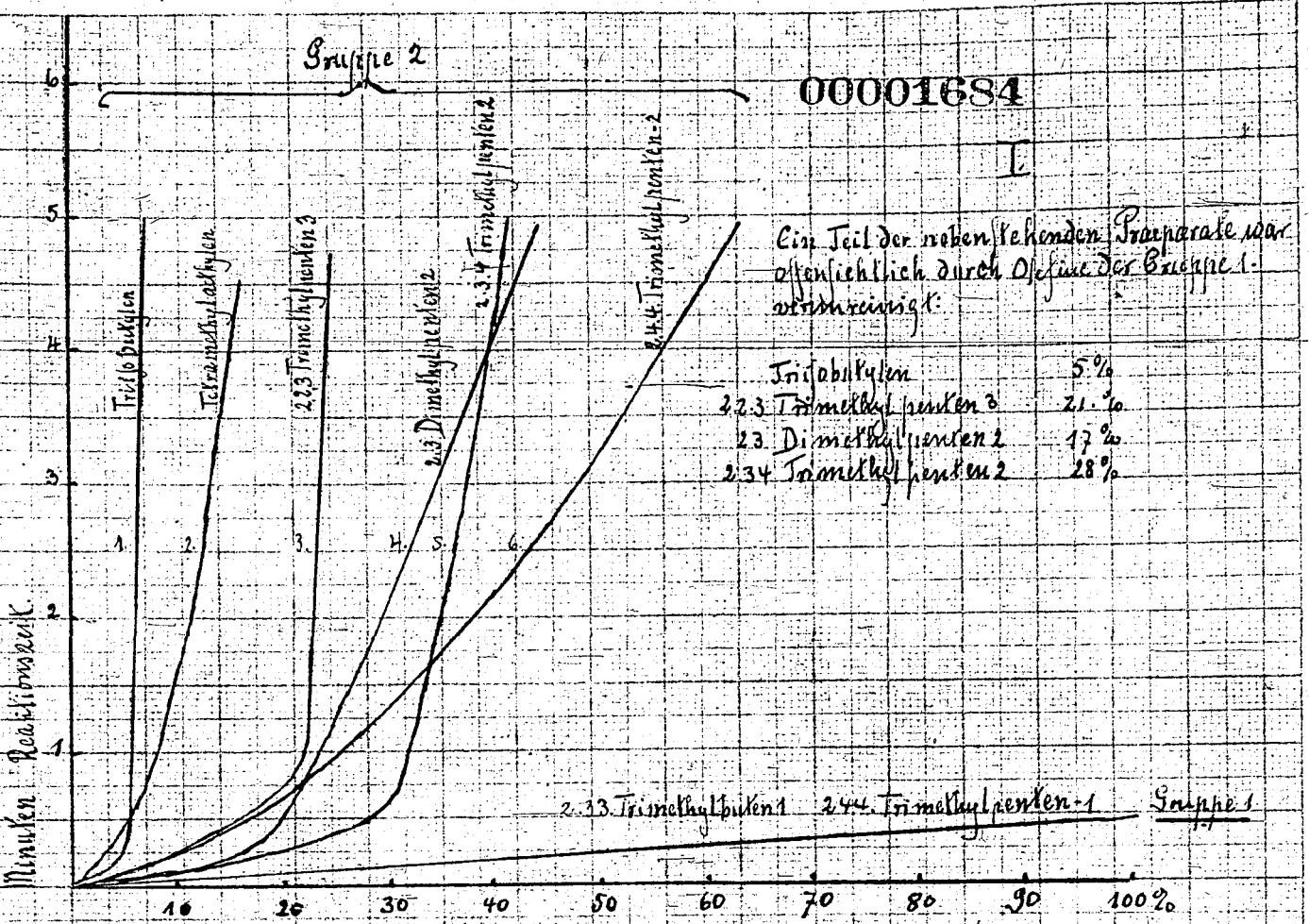
00001684

Gruppe 2

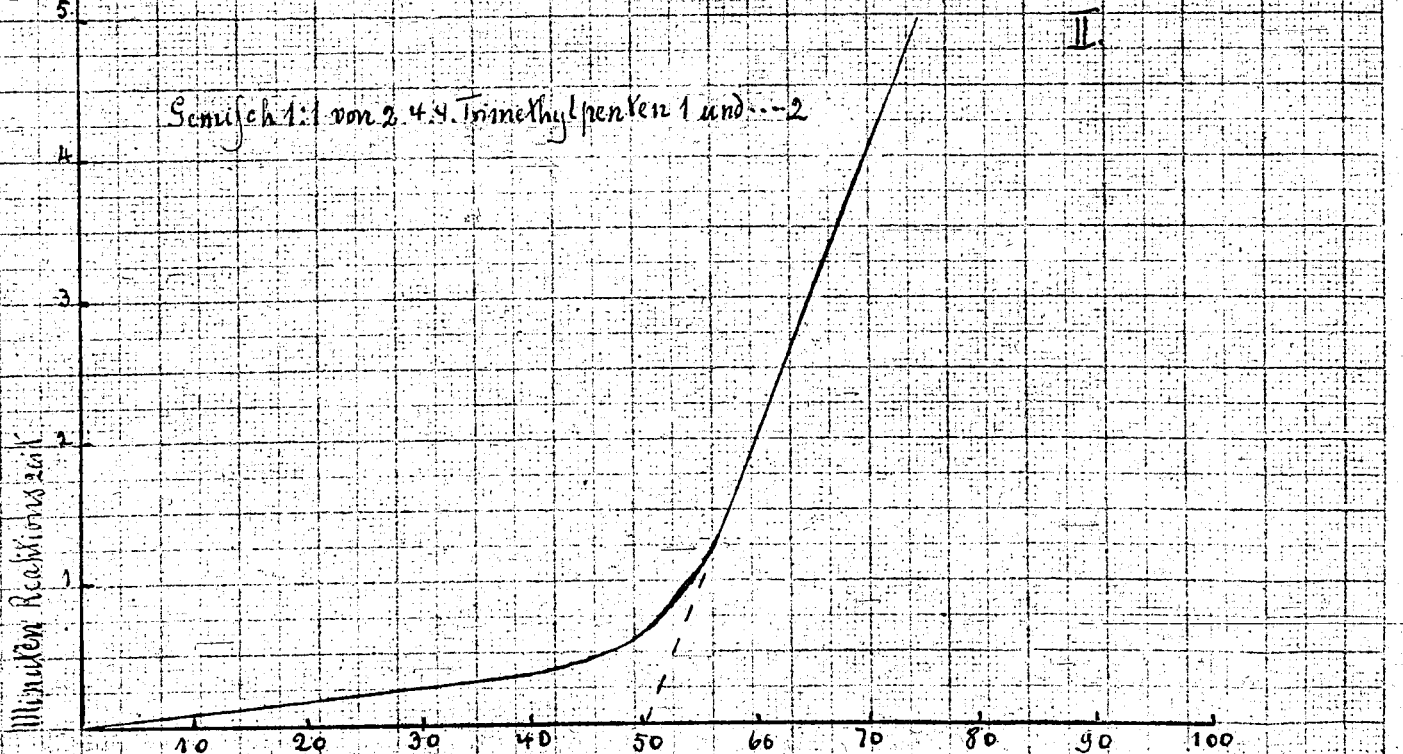
I.

Ein Teil der nebenstehenden Präparate war offensichtlich durch Olefine der Gruppe 1 verunreinigt:

Triisobutylen	5 %
2.2.3 Trimethylpenten 3	21 %
2.3 Dimethylpenten 2	17 %
2.3.4 Trimethylpenten 2	28 %



II.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Zu W. Friedrichsen: Maßanalytische Bestimmung zweier Olefingruppen.

28.3.39

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

00001685 **Vertraulich!**

Bag Target
3043 - 30/4.02

Misc.
30/402

Bericht Nr.: 698 / II

Datum: April 1940

Betrieb: Hydrierung

3043

Überschrift: Quantitative Bestimmung niedrigsiedender Phenole in Phenolölen durch Feinfraktionierung.

Verfasser: Dr. Kolb

Bag Target
3043 -30/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 369 DinA4

Mk Nk 7k

April 1940 Dr Ko./Ba.

Quantitative Bestimmung niedrigsiedender Phenole in Phenolölen durch Feinfraktionierung.

Die einmalige fraktionierende Destillation von Phenolgemischen in laborüblichen Kolonnen führt nicht zur einwandfreien Trennung von Carbolsäure und den Kresolen. Die Überwachung des Trenneffektes - etwa durch die Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler Destillatausschnitte - wird die schon im Verlauf der Siedekurve festgestellte "Verwaschung" bestätigen.

Durch diese Untersuchung sollte festgestellt werden, ob und inwieweit mit einer Feinfraktionierkolonne laboratoriumsmässig die niedrigsiedenden Phenole voneinander getrennt und damit quantitativ bestimmt werden können.

Apparatur:

Glockenbodenkolonne nach J.H.Bruun und Mitarbeiter [1] mit 80 Glockenböden auf etwa 2,5 m-Länge, unterteilt in 2 Schüssen mit Schliffverbindung. Material: Quarz; Anfertigung: Glasbläserei Ko.

Regulierung des Rücklaufverhältnisses am Dephlegmator durch eingeeichte Einstellung zweier 2-Wegehähne für Rücklauf und Destillatabnahme. Die Kolonne wurde in wärmeisolierte Blechkästen eingebaut, die durch Glasfenster offenes Blickfeld nach vorn hatten. Durch regelbare elektrische Widerstandsheizung (Drahtspiralen an den Innenwänden der Blechkästen) in 2 Stromkreisen konnten die Wärmeverluste durch Abstrahlung gedeckt und der Temperaturverlauf zwischen Sumpf und Dephlegmator richtig eingestellt werden. Die Schwierigkeit der Dichtung der Schliff-Flächen, die dauernd Temperaturen um 200° ausgesetzt sind, wurde befriedigend gelöst durch die Benutzung von Picein oder Picein-Graphitgemisch als Schmiermittel.

Arbeitsweise:

Alle Destillationen wurden diskontinuierlich durchgeführt. Da die arbeitende Kolonne etwa 100-150 cm³ Flüssigkeit benötigt, verlangt die Destillation bei Aufrechterhaltung eines genügenden Sumpfstandes mindestens 500 cm³, möglichst 1000 cm³ oder mehr Beschickung. Im Falle, wo nur weniger Flüssigkeit zur Verfügung steht, die möglichst vollständig destilliert werden soll, muss mit Füllflüssigkeit gearbeitet werden, deren Siedekurven sich nicht mit denen der zu destillierenden Flüssigkeiten überschneiden.

Modelldestillationen:

a) mit leichtersiedenden Flüssigkeiten.

Binäre Flüssigkeitsgemische; Destillatabnahme in 10 cm³ Fraktionen und Untersuchung der einzelnen Fraktionen (spez.Gew. n_D^{20})

Versuch 1: Aceton-Benzol 50:50 Vol.%; 1000 cm³; (Abb.1)
Destillat 0,5 cm³/min.; Rücklaufverhältnis ca. 20:1

1) Ind.and Eng.Chem. 8 (1936), 224, 9 (1937), 192.

00001687

Versuch 2: n-Heptan-Toluol 33,3:66,7 Vol.%; 1200 cm³ (Abb.2)
Destillat 0,5 cm³/min.; Rücklaufverhältnis ca.20:1

Versuch 3: Benzol-Äthylenchlorid 41,7:58,3 Vol.%; 1200 cm³ (Abb.3)
Destillat 0,5 cm³/min.; Rücklaufverhältnis ca.20:1

Versuch 4: Benzol-Äthylenchlorid 66:34 Vol.%; 1000 cm³ (Abb.4)
Destillat 1,0 cm³/min.; Rücklaufverhältnis ca.10-15:1

Die Betrachtung der Siedekurven (Abb 1-4) wie die Überwachung der spez.Gewichte und n_D^{20} der Einzelfraktionen zeigen, dass die Trennung binärer Flüssigkeitsgemische, deren Komponenten Siedepunktsunterschiede von mehr als 10°C aufweisen ohne weiteres, bei nur 3°C Siedepunktsunterschied jedoch nur sehr unvollkommen gelingt. Die Destillationsgeschwindigkeit ist von grosser Bedeutung.

b) mit Gemischen reinster Phenole)

Aus den Erkenntnissen der Modelldestillationen 1-4 heraus wurde nur mit Destillationsgeschwindigkeiten von 0,5 cm³/min. oder weniger gearbeitet. Für die Überwachung des Trenneffektes konnte die Bestimmung der Erstarrungspunkte als wertvolles Hilfsmittel herangezogen werden.

Ausgangsstoffe:
Die einzelnen Phenole wurden durch mehrmalige Kristallisation und Destillation so lange gereinigt, bis eine weitere Erhöhung der Erstarrungstemperatur (im geschlossenen Gefäss durchgeführt) nicht mehr eintrat. Die auf diese Weise erhaltenen Ausgangsstoffe der Modelldestillationen enthielten sicher weniger als 1-2 % Verunreinigungen.

Carbolsäure "zur Analyse"	Siedepunkt	181,0°C,	Erstarr.P.	40,2°C
o-Kresol "100 %"	nachgereinigt	"	190,0°C,	"	30,4°C
p-Kresol "100 %"	"	"	200,0°C,	"	33,6°C
m-Kresol "100 %"	"	"	200,5°C,	"	10,8°C

Um für die quantitative Beurteilung des Trenneffektes Carbolsäure auf die Kresole restlos abdestillieren zu können, wurde in allen Fällen einwandfrei ausgeschnittene Phenolfraktion des Siedebereiche 230-260° als Hilfsflüssigkeit zugegeben (meist 400-500 g). Der Trenneffekt der Destillation sollte überwacht werden durch Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler Einzelfraktionen (je 10 cm³). Soweit noch nicht bekannt, wurden die Erstarrungskurven der binären Systeme

o-Kresol-p-Kresol) Abbildg.16
o-Kresol-m-Kresol)
p-Kresol-m-Kresol Abbildg.17

mit den obengenannten analysenreinen Produkten ermittelt. Die Erstarrungskurve von p-m-Kresolmischungen zeigt in Bereiche eines m-Kresolgehaltes von etwa 20-40 Gew.% ein Schmelzpunktsmaximum, was auf die Existenz einer Verbindung hindeutet. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung eines an sich kaum vorhandenen Unterschiedes im Siedepunkt 2) können durch Feinfraktionierung und Überwachung

2) laut Literatur: p-Kresol = 201,8, 202, 200,5°C
m-Kresol = 202,8, 202, 201,0°C

00001688

der Erstarrungspunkte bestenfalls Aussagen über Anwesenheit und Menge von p+m-Kresol, nicht aber über die Mengen der Einzelindividuen erwartet werden. Zur Bestimmung des m-Kresols wurde die bekannte Nitriermethode 3) herangezogen, die eine gravimetrische Bestimmung des m-Kresols in Gegenwart der anderen Kresole in Form der schwerlöslichen Trinitroverbindung erlaubt.

Kontrollanalysen zeigen die Brauchbarkeit der Nitriermethode.

Tabelle 1.

angewandt				gefunden
Gew.% Phenol	o-Kresol	p-Kresol	m-Kresol	m-Kresol
–	–	80,0	20,0	19,1
10,0	20,0	50,2	19,8	20,8
–	–	50,0	50,0	49,2
10,2	20,0	49,8	20,0	20,9
–	–	69,7	30,3	30,1

Von den laut Siedetemperatur als p- und m-Kresolfraktion anzusprechenden Destillaten wurden daher jeweils Durchschnittsproben der m-Kresolbestimmung durch Nitrierung zugeführt; der nach Abzug des so ermittelten m-Kresols verbleibende Rest wurde als p-Kresol betrachtet.

Die Siedekurven (Abbildungen 5-11) sind klar genug, um quantitativ ausgewertet zu werden. Im Siedebereich der Carbolsäure und des o-Kresols kann zwischen Siedetemperatur und Erstarrungspunkt ein eindeutiger Gang dahingehend festgestellt werden, dass das bei richtiger und konstanter Übergangstemperatur destillierende Phenol auch den richtigen Erstarrungspunkt aufweist. In entsprechender Weise bringen die Erstarrungspunkte im Gebiet der Carbolsäure-o-Kresol-zwischenfraktion zum Ausdruck, wie die leichtersiedende Carbolsäure allmählich durch das schwerersiedende o-Kresol verdrängt wird (Durchlaufen eines Erstarrungspunktsminimum).

Dieser Vorgang wiederholt sich im Gebiet des p- und m-Kresolüberganges aus den weiter oben geschilderten Gründen nicht mehr; nach beendetem Kresolübergang sinkt die Erstarrungstemperatur ab, um nicht wieder anzusteigen.

Da bei den verhältnismässig geringen Siedeunterschieden der Phenole das Auftreten von Zwischenfraktionen nicht zu vermeiden ist, ist es vorteilhaft, möglichst grosse Phenolmengen zu destillieren; dadurch wird die für die quantitative Auswertung nötige Schnittlegung erleichtert. Sie wird mit genügender Genauigkeit - unter Berücksichtigung der Erstarrungspunkte - normalerweise in der Mitte zwischen den Siedetemperaturen der fraglichen Komponenten erfolgen. In Fällen, wo die Siedekurve allein keinen bündigen Schluss auf die Reinheit des Destillates zulässt, können die Erstarrungspunkte als wertvolles Hilfsmittel herangezogen werden. Da die ersten Destillatenteile noch Wasser enthalten, bleiben diese bei der Auswertung ausser Acht.

3) Raschig, Z.angew.Chem. 13, 760

00001689

Die auf diese Weise durchgeführte Auswertung der Modelldestillationen führte zu den in den Tab. 2 und 3 niedergelegten Ergebnissen. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse in g, Tabelle 3 in Gewichtsprozenten vom angewandten Gesamtphenol einschliesslich hochsiedender Komponente ausgedrückt.

Die Ergebnisse lassen eine befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten erkennen. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen lassen sich die einzelnen Phenole in Gewichts-% vom Gesamtphenoleinsatz (einschl.hochsiedendem Phenol) ausgedrückt mit einer Genauigkeit von etwa ±2 Gew.% (absolut) bestimmen. Bei o-Kresolmengen um 50 g oder weniger ist die Siedekurve im o-Kresolsiedebereich verwaschen.

Ergebnisse der Feinfraktionierung von bekannten Phenolgemischen.

Tabelle 2 (nach Gewicht ausgewertet)

Versuch Nr.	Phenol g angew.	Phenol g gefund.	Phenol Gew.% d.Theorie	o-Kresol g angew.	o-Kresol g gefund.	o-Kresol Gew.% d.Theorie	p-Kresol g angew.	p-Kresol g gefund.	p-Kresol Gew.% d.Theorie	m-Kresol g angew.	m-Kresol g gefund.	m-Kresol Gew.% d.Theorie	Bemerkungen
5 (Abbildg.5)	324	303,1	93,6	210	193,5	92,3	-	-	-	-	-	-	Destill.Verl.ca. 5%
6 (Abbildg.6)	250	217,0	92,3	-	-	-	-	-	-	250	218,4	87,7	Destill.Verl.10%
7 (Abbildg.7)	200	208,4	104,2	150	159,0	106,2	-	-	-	150	149,0	99,3	
8 (Abbildg.8)	150	169,4	112,6	150	154,9	103,0	150	.....	95,2	150	.....	95,2	keine m-Kresolbestimmg.d.Nitrierg.
									285,1 p+m-Kresol				
9 (Abbildg.9)	200	200,8	100,4	150	150,1	100,0	100	114,9	114,9	200	183,9	92,0	m-Kresolbestimmung d.Nitrierung
10 (Abbildg.10)	100	101,1	101,1	200	197,3	98,7	200	185,5	92,8	100	88,0	88,0	dgl.
11 (Abbildg.11)	250	238,9	95,4	50	34,3	78,6	150	158,0	105,5	150	149,8	99,9	"

Tabelle 3 (in Gew.% v.Gesamtphenoleinsatz ausgewertet)

Versuch Nr.	Phenol Gew.% v.Gesamtphenol angew.	Phenol Gew.% v.Gesamtphenol gefunden	o-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol angew.	o-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol gefunden	p-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol angew.	p-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol gefunden	m-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol angew.	m-Kresol Gew.% v.Gesamtphenol gefunden	Phenol 230-260° Gew.% v.Ges.Phenol angew.	Phenol 230-260° Gew.% v.Ges.Phenol gefunden
5 (Abbildg.5)	31,0	29,1	20,2	18,5	-	-	-	-	48,8	-
6 (Abbildg.6)	24,2	20,9	-	-	-	-	24,2	21,2	51,6	-
7 (Abbildg.7)	20,0	20,8	15,0	15,9	-	30,0	15,0	14,9	50,0	-
8 (Abbildg.8)	15,0	16,9	15,0	15,5	15,0		15,0		40,0	-
								28,5		
9 (Abbildg.9)	19,0	19,1	14,3	14,3	9,5	10,9	19,0	17,5	38,2	-
10 (Abbildg.10)	10,0	10,1	20,0	19,7	20,0	18,6	10,0	8,8	40,0	-
11 (Abbildg.11)	25,0	23,9	5,0	3,4	15,0	15,8	15,0	15,0	40,0	-

00001690

00001691

Analyse unbekannter Phenolgemische.

Nach den Erkenntnissen der Modellversuche konnte eine Analyse unbekannter Phenolgemische durch Feinfraktionierung als hinreichend zuverlässig angesehen werden.

Soweit die untersuchten Phenole aus Ölen oder Teeren erst durch erschöpfendes Extrahieren mit Natronlauge abgetrennt werden mussten, wurden die Phenolatlaugen klargedampft und dann mit Mineralsäure zersetzt. Durch erschöpfendes Extrahieren der in der wässrigen Schicht verbliebenen Restphenole mit Äther und gemeinsame Weiterverarbeitung mit dem als Öl abgeschiedenen Phenolanteil wurden alle sauren Bestandteile der Analyse zugeführt. Durch diese Art der Phenolabscheidung musste mit einer möglichen Verunreinigung durch mitabgeschiedene Fettsäuren gerechnet werden. Solche Bestandteile scheint insbesondere der Brüxer Schwelteer zu enthalten.

Die Abbildungen 12-14 lassen mit gleicher Deutlichkeit wie die Modellversuche (Abb.5-11) die den einzelnen Phenolen zuzuordnenden Siedebereiche erkennen. Die quantitative Bestimmung der Einzelphenole durch Auswertung der Siedekurve dürfte daher wie bei den Modellversuchen mit nicht mehr als 2 Gew.% (absolut) Fehlern behaftet sein (Tabelle 4).

Zur Destillation der Phenole aus Brüxer Schwelteerdestillat (Abb.15) ist noch folgendes zu sagen:
Der unklare Verlauf der Siedekurve, die mangelhafte Reinheit der Carbolsäurefraktionen und sonstige Befunde (Farbe, Geruch) sprechen für starke Verunreinigungen dieser Phenolöle durch andere saure Verbindungen. Zum Unterschied von den anderen untersuchten Phenolölen zeigt die Siedekurve des Brüxer Phenols einen deutlichen Haltepunkt bei ca. 196° und etwa 202-204°, was auf das Vorhandensein von o-Äthylphenol bzw. 1,3,2-Xylenol (2-oxy, 1,3-Dimethylbenzol) schliessen lässt. Die Bestimmung des p-Kresols kann daher in diesem Falle nur ungenau sein.

Ergebnisse der Feinfraktionierung unbekannter Phenolgemische.

Tabelle 4

Versuch	Produktherkunft u. Bezeichng.	Ausbeute bezogen auf	Phenol Gew.%	o-Kresol Gew.%	p-Kresol Gew.%	m-Kresol Gew.%	Xylenole (-230°) Gew.%	höh. Phenole Gew.%	Verl. Gew.%
12 (Abb. 12)	Gesamtphenole aus A-Mittelöl Me 888 1462 g	Gesamt-A Mittelöl	1,90	0,51	1,79	1,32	3,83	8,62	
		Gesamt-Phenole	10,5	2,8	9,9	7,3	21,2	47,6	
13 (Abb. 13)	S-Öl Me 103a, nach Umlösen in NaOH klargedampft 1050 g	Rohprodukt	52,6	5,6	7,5	9,6	18,6		
		klargedampftes Prod.	53,9	5,7	7,7	9,8	19,1		3,8
14 (Abb. 14)	M-Öl aus Tank Me 810 c 1160 g	wasserhaltiges Phenol	34,4	4,2	11,5	15,0	14,4		
		wasserfreies Phenol	42,8	5,3	14,3	18,7	18,0		0,9
15 (Abb. 15)	Gesamtphenole aus Brüxer Schwelteerdestillat 1040 g	Gesamtschwelteer	0,83	0,36	1,13	0,61	4,53		Vorlau 0,19
		Schwelteerdestillat (95-287°)	4,6	2,0	6,2	3,3	24,9		1,1
		Gesamtphenole	10,8	4,7	14,7	7,9	59,0		2,5

0001692

00001693

Zusammenfassung:

1) Die laboratoriumsmässige Feinfraktionierung von gereinigten Phenolölen in einer 80-Glockenbodenkolonne erlaubt unter den beschriebenen Bedingungen, Carbolsäure, o-, m- und p-Kresol mit Fehlergrenzen von etwa ±2 Gew.% (absolut) zu bestimmen.

2) m-Kresol ist durch Nitrierung zum Trinitroprodukt gesondert zu bestimmen. Kontrollanalysen zeigen die Brauchbarkeit dieser bekannten Methode.

3) Die m-Kresolbestimmung wird unsicher bei Mengen unter etwa 50 g o-Kresol je Destillation.

4) Da Übergangstemperaturen von 230° und höher erreicht werden können, können auch die Xylenole quantitativ erfasst werden, soweit nicht auch andere Phenole dieses Siedebereiches vorhanden sind (Äthylphenole, o-, m- Propylphenole, Isopropylphenole u.a.).

5) Die Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler enger Fraktionen ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Überwachung des Trenneffektes im Carbolsäure- und o-Kresolsiedebereich.

6) Sie versagt im p- und m-Kresolsiedebereich wegen gleichen Siedepunktes und Auftretens eines Schmelzpunktmaximums im System p-m-Kresol.

7) Für fremde Phenole des zur Verfügung stehenden Reinheitsgrades gibt die Feinfraktionierung teilweise nur unsichere Werte.

Diese Untersuchung wurde im Rahmen der Versuchsarbeiten der Hydrierung (Labor Nr. 907) in der Zeit von November 1939 bis Februar 1940 durchgeführt.

Kolo

ø Herrn Dr. Schunck
" Dr. Herold
" Dr. Bemmann/Dr. Pohl
Berichtesammlung 3x
AWP

KODAK SAFETY FILM

00001694

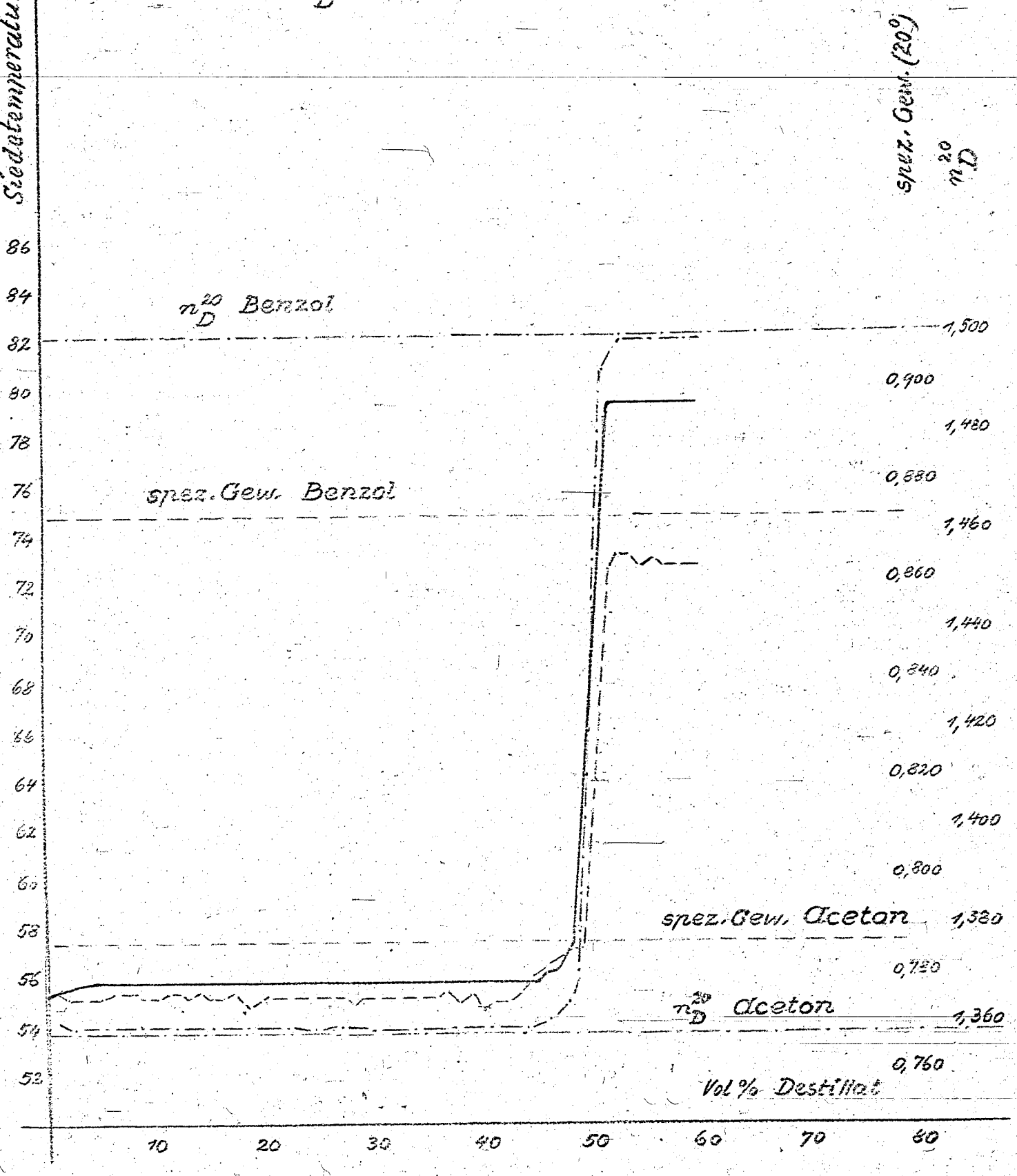
Abbildung 1

Destillation: Aceton-Benzol (50:50 Vol%)

Siedekurve ——— Destillat: 0,5 cm³/min

spez. Gew. – – – –

n_D^{20} – · – · –

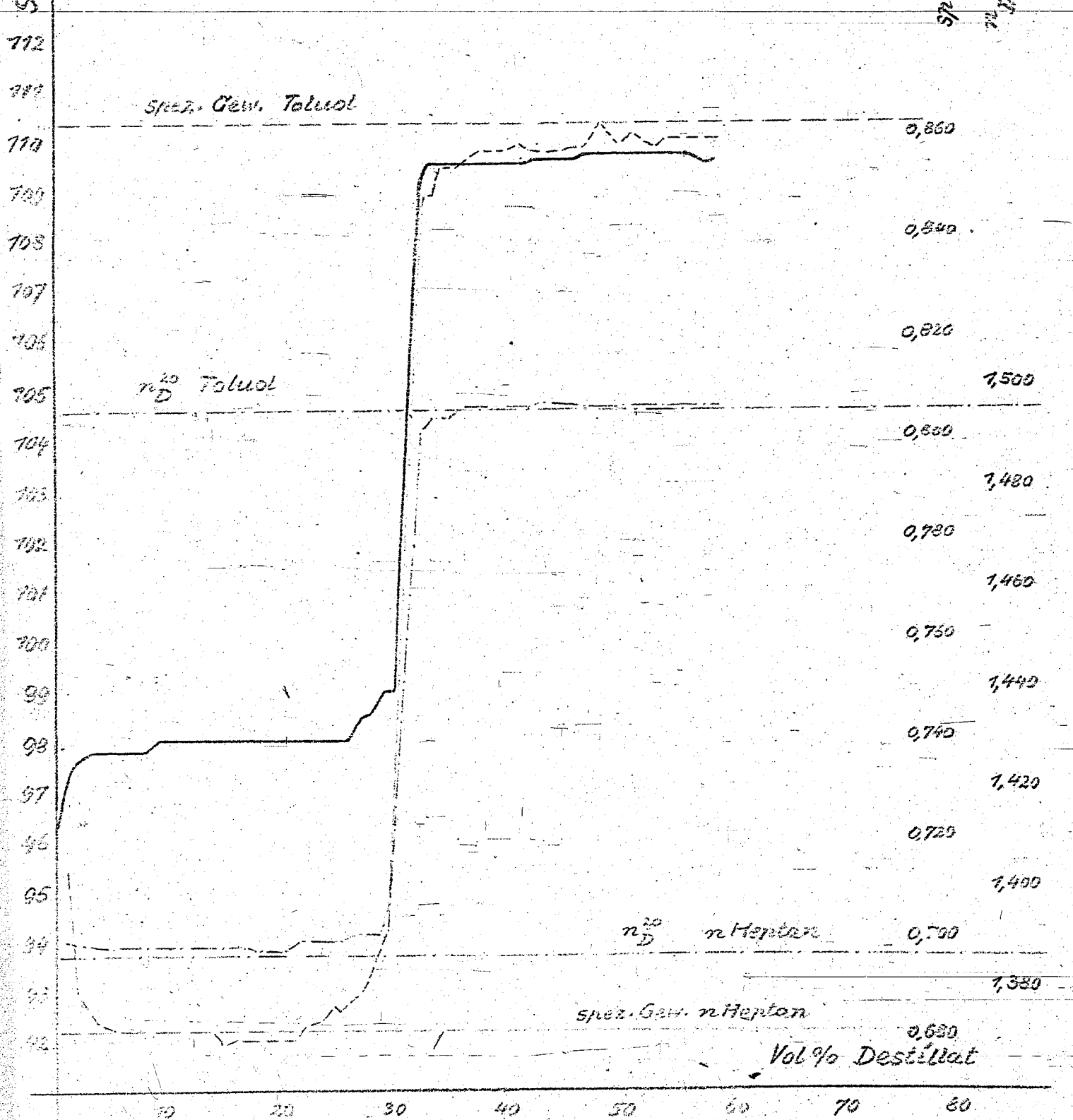


00001695

Abbildung 2

Destillation: n Heptan - Toluol (33,3 : 66,7 Vol %)

Siedekurve ——— Destillat: 0,5 cm³/min
spez. Gew. – – – –
n_D^{20} – · – · –



00001696

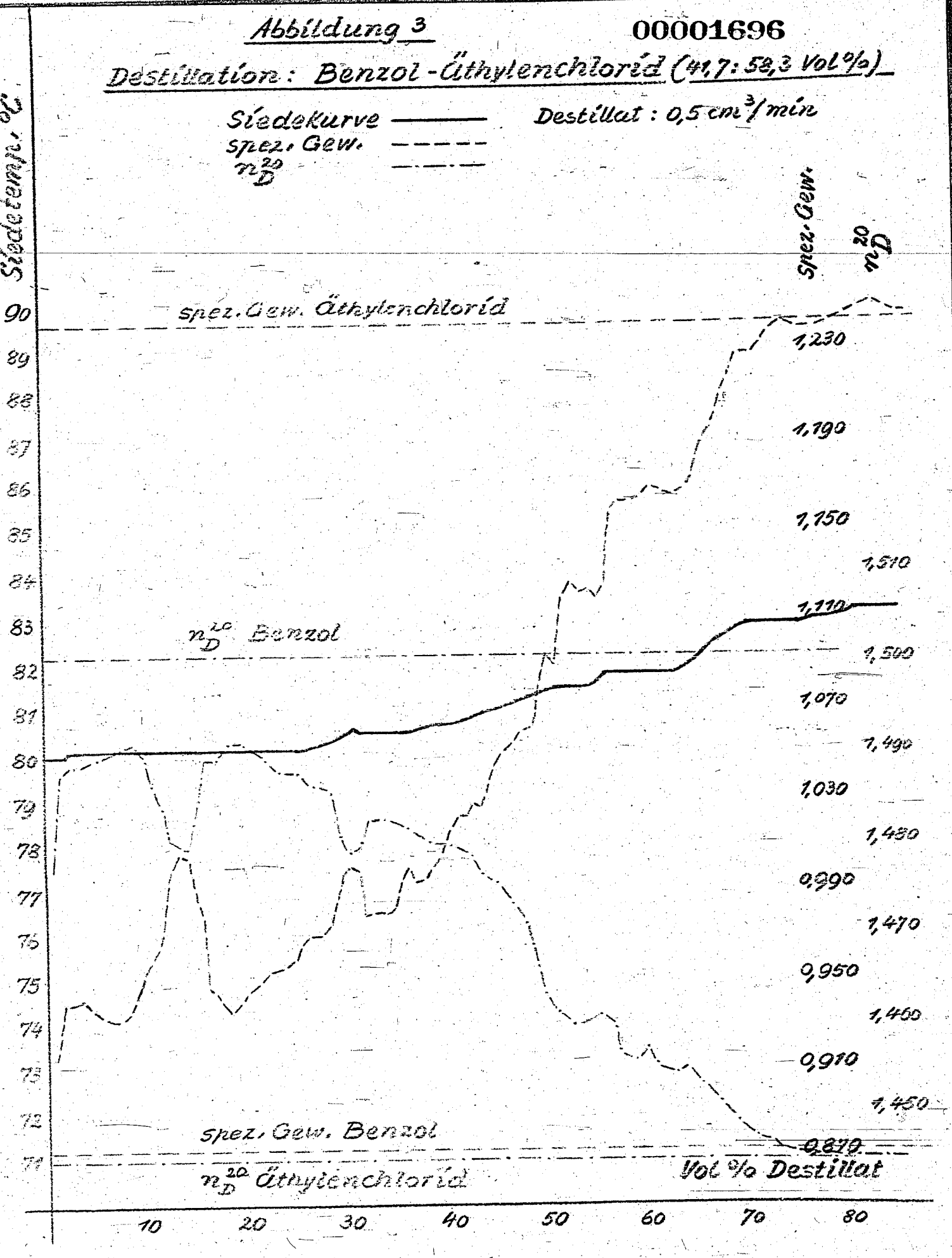
Abbildung 3

Destillation: Benzol-Äthylenchlorid (41,7 : 58,3 Vol%)

Siedekurve ——— Destillat: 0,5 cm³/min

spez. Gew. – – – –

n_D^{20} —·—·—

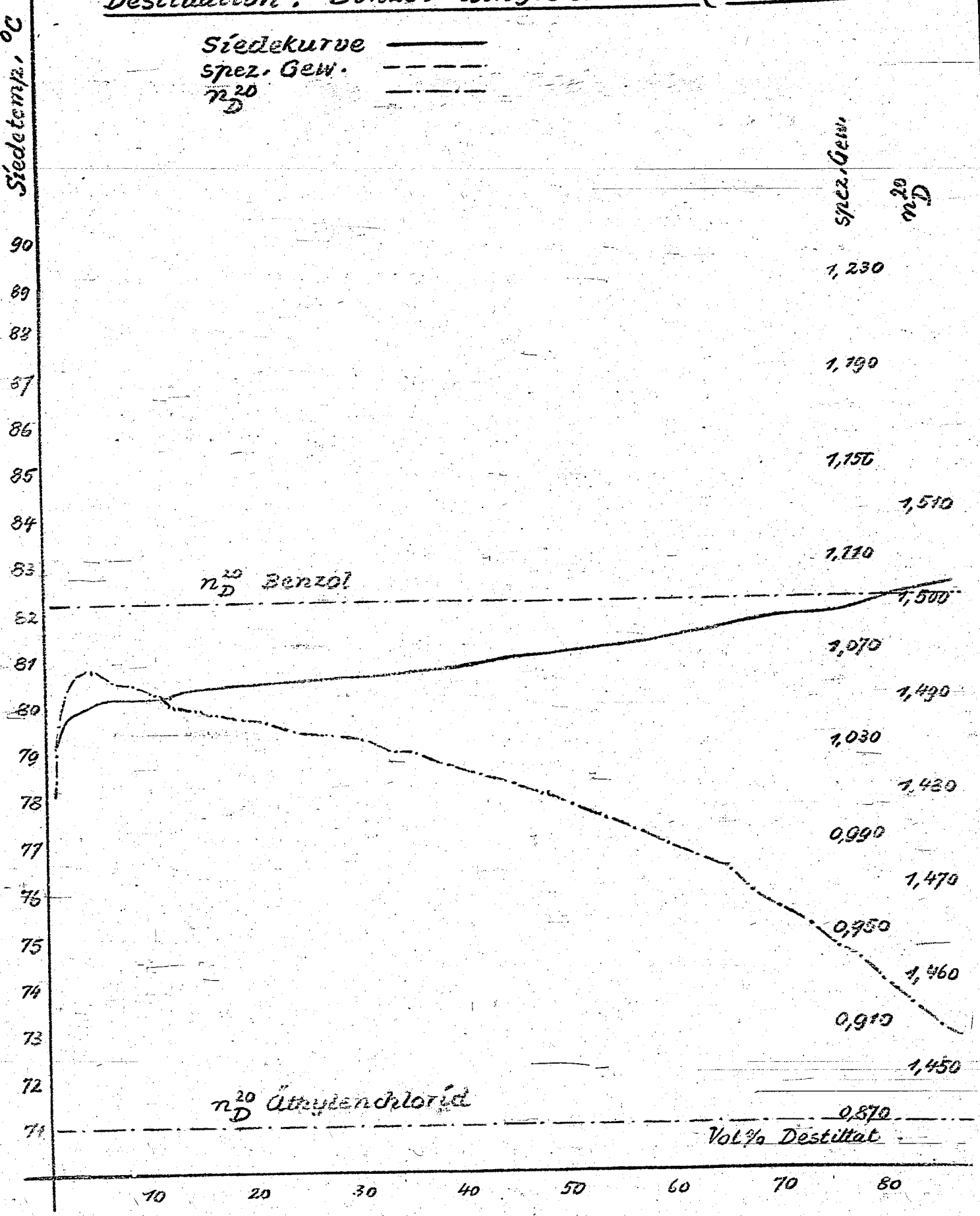


00001697

Abbildung 4

Destillation: Benzol - Äthylenchlorid (66:34 Vol%)

Siedekurve ——————
Spez. Gew. – – – –
n_D^{20} —·—·—

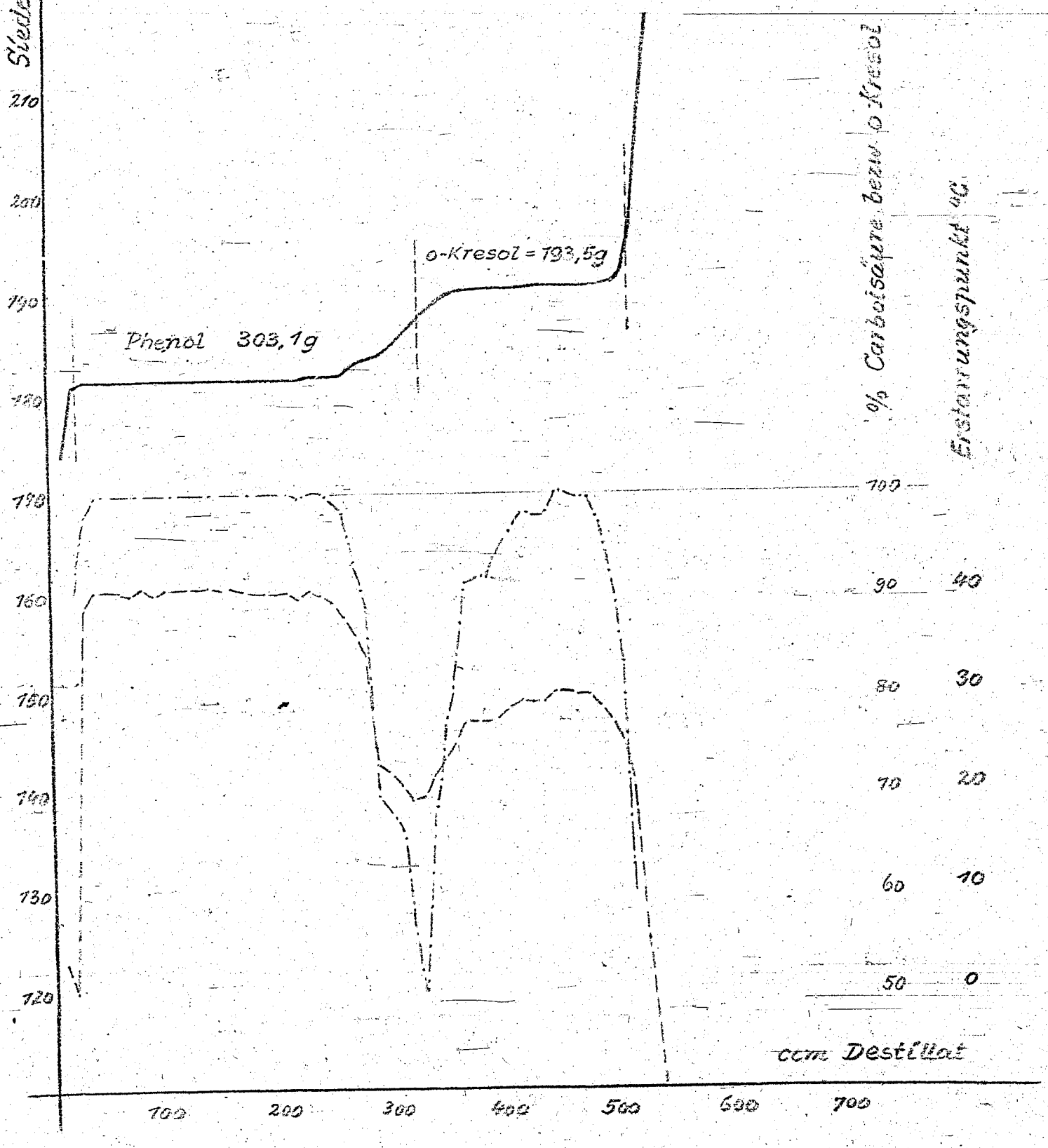


00001698

Abbildung 5

Destillation: Carbolsäure (324g) + o-Kresol (210g)

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte – – – – –
% Carbolsäure bezw. o-Kresol —·—·—

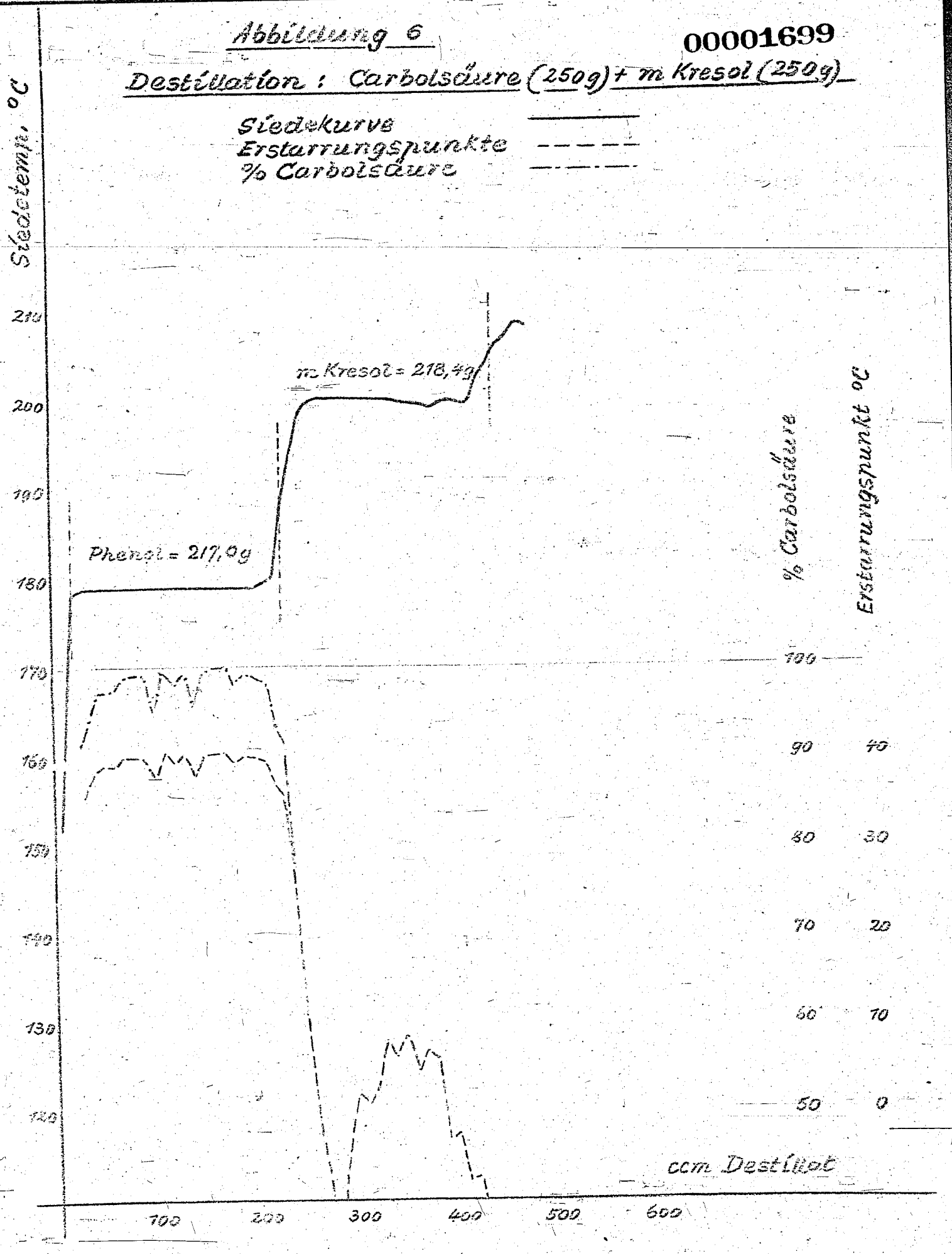


00001699

Abbildung 6

Destillation: Carbolsäure (250g) + m Kresol (250g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbolsäure



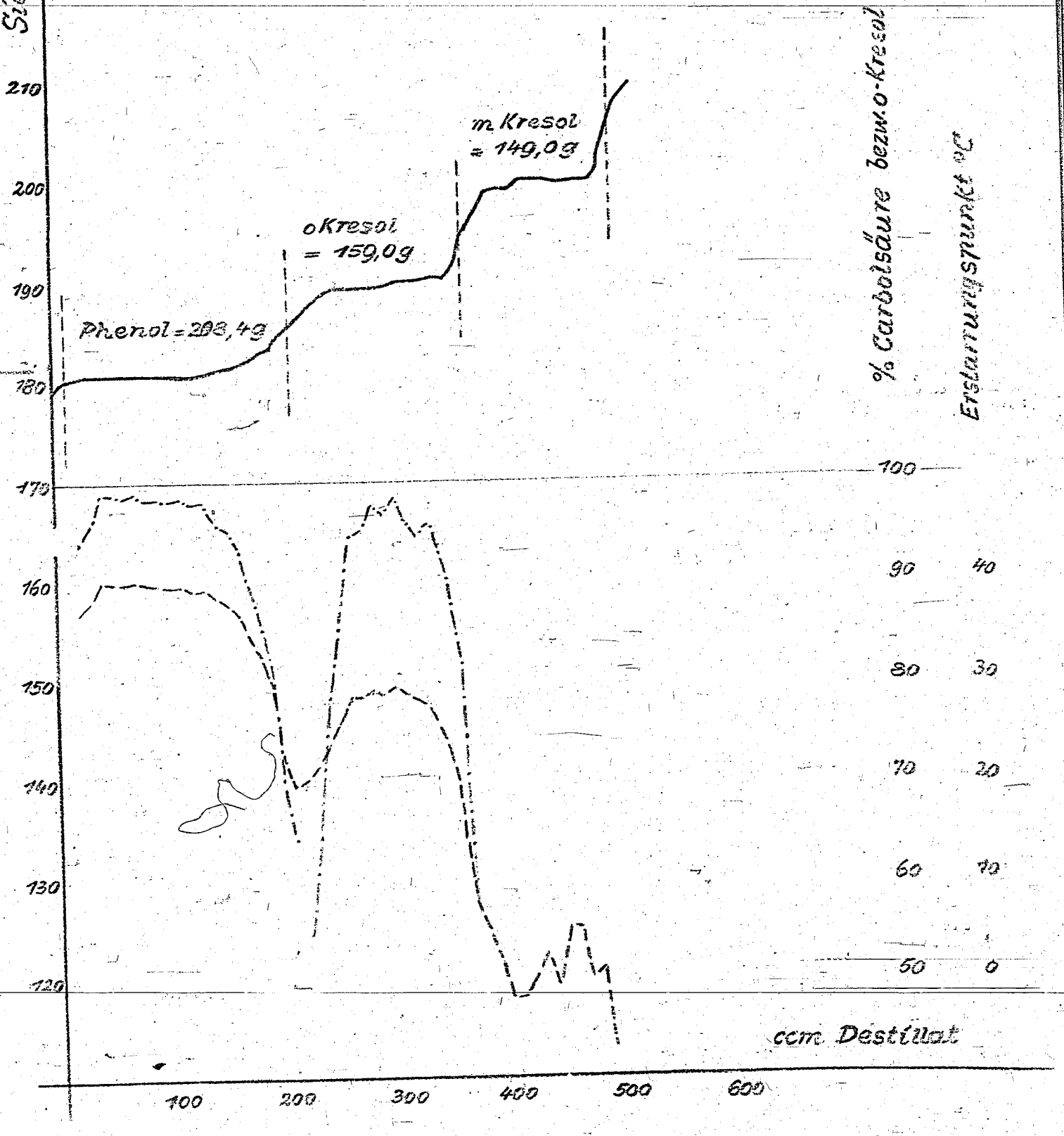
KODAK SAFETY FILM

00001700

Abbildung 7

Destillation: Carbolsäure (200g), o-Kresol (150g), m-Kresol (150g)

Siedekurve ——
Erstarrungspunkte – – – –
% Carbolsäure bezw. o-Kresol —·—·—

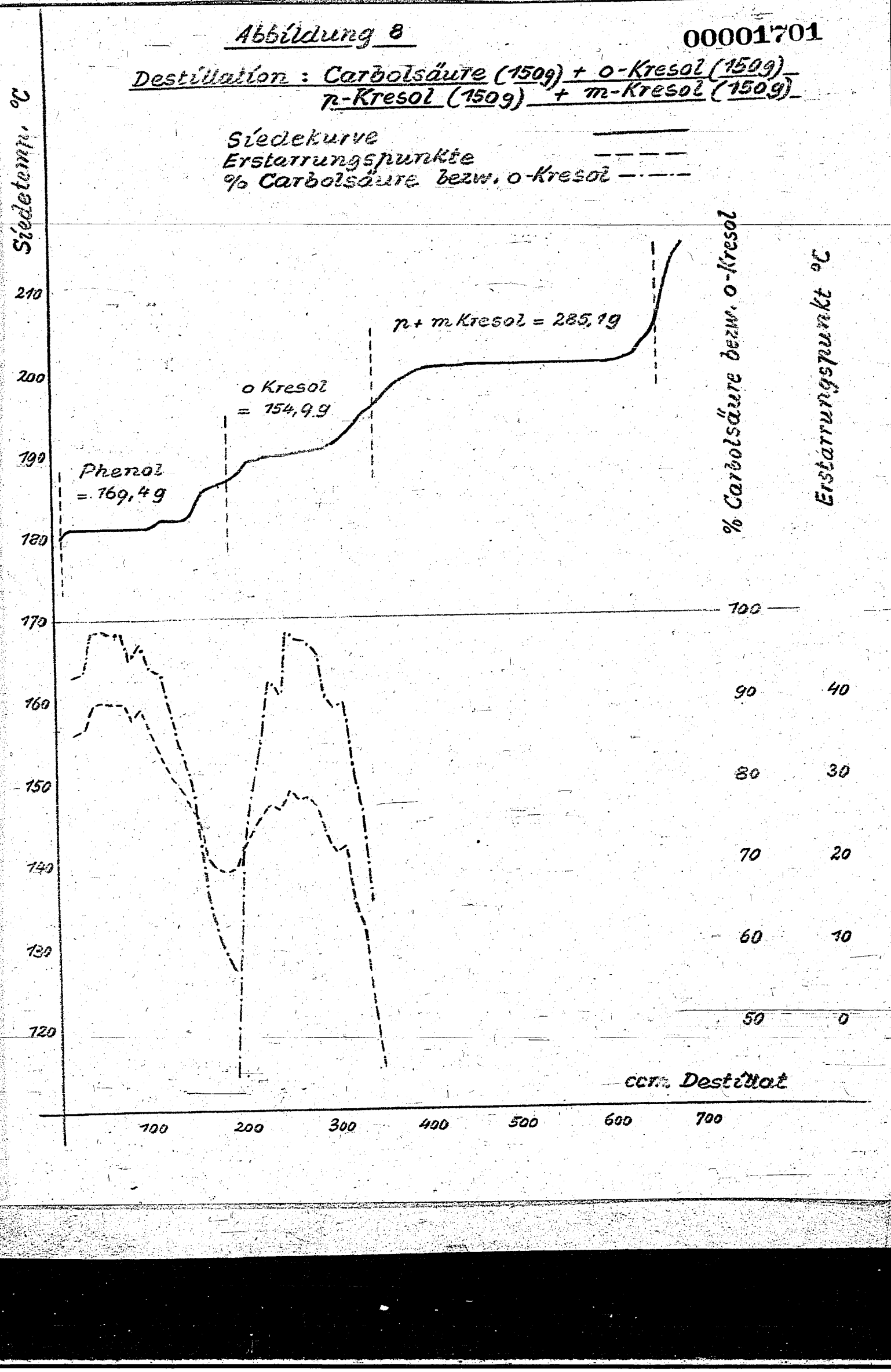


00001701

Abbildung 8

Destillation : Carbolsäure (150g) + o-Kresol (150g) / p-Kresol (150g) + m-Kresol (150g)

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte – – – –
% Carbolsäure bezw. o-Kresol —·—·—

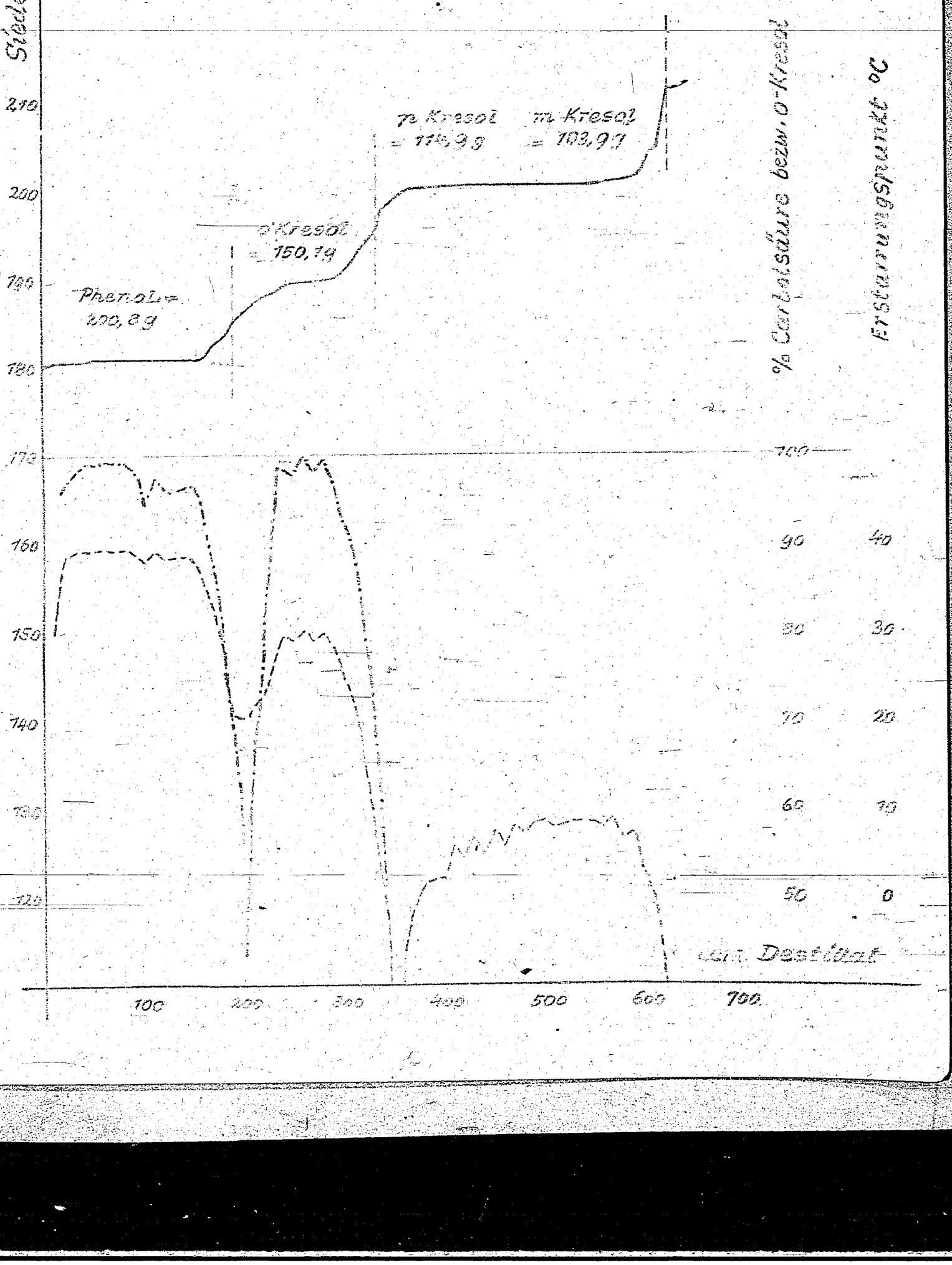


00001702

Abbildung 9

Destillation: Carbolsäure (200g) + o-Kresol (150g) + p-Kresol (100g) + m-Kresol (200g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbolsäure bezw. o-Kresol

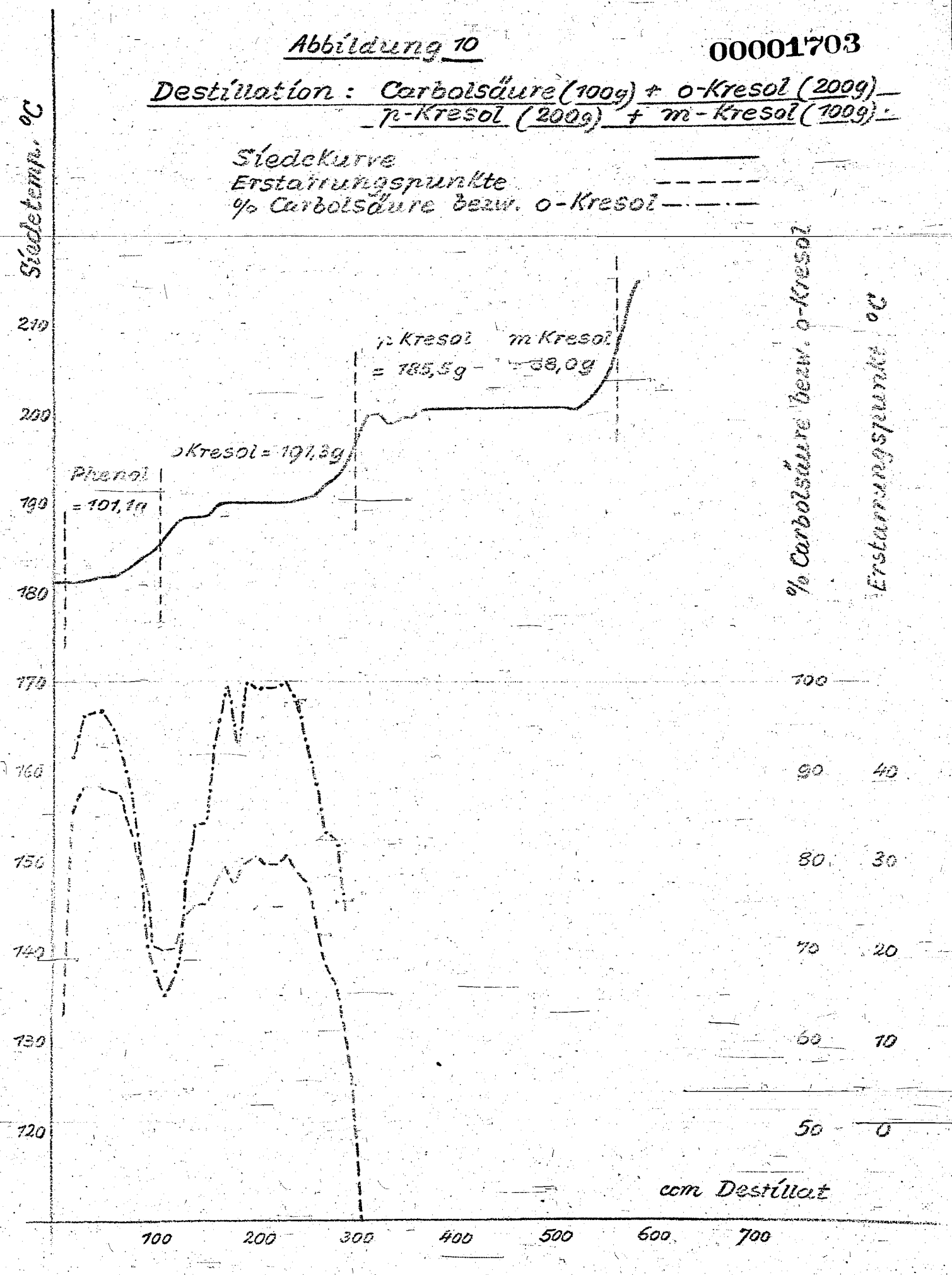


00001703

Abbildung 10

Destillation: Carbolsäure (100g) + o-Kresol (200g) + p-Kresol (200g) + m-Kresol (100g).

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte - - - - - -
% Carbolsäure bezw. o-Kresol —·—·—

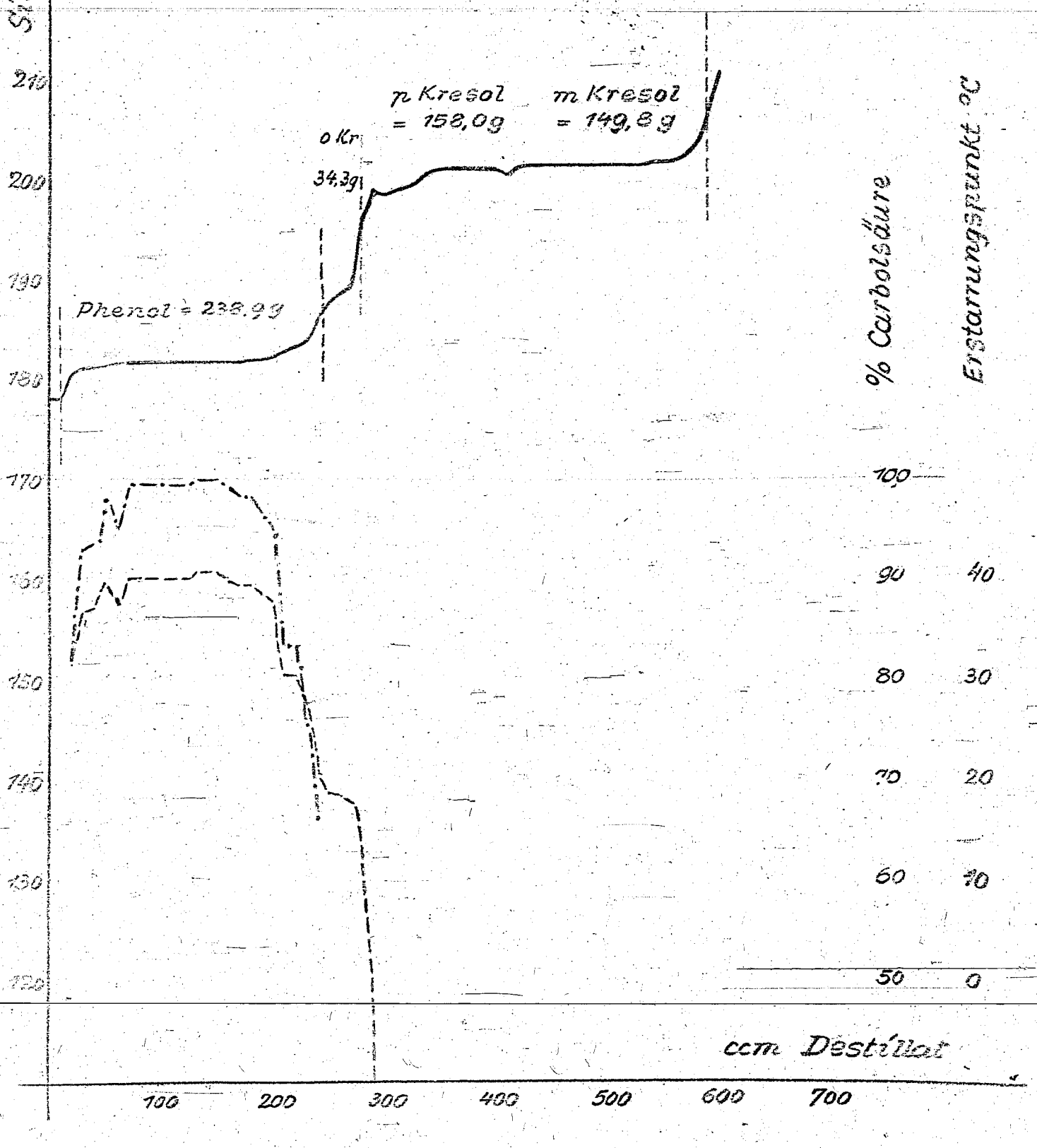


00001704

Abbildung 11

Destillation: Carbolsäure (250g) + o-Kresol (50g) — p-Kresol (150g) + m-Kresol (150g) —

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte - - - - -
% Carbolsäure —·—·—·—



00001705

Abbildung 12

Destillation: Gesamt-Phenole aus A-Mittelöl (1462g)

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte - - - - - -
% Carbolsäure —·—·—·—

Destillat: 0,33 cm³/min

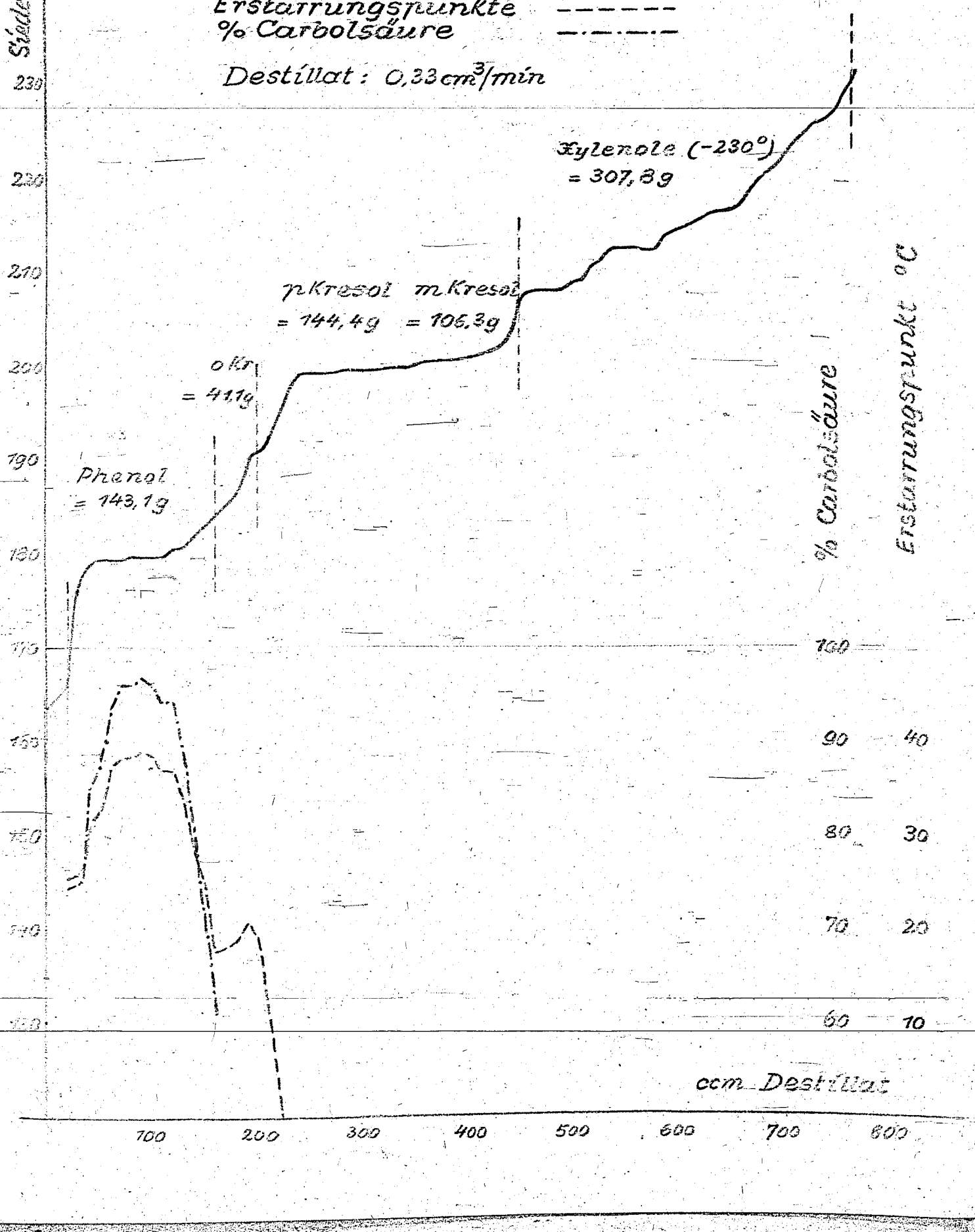
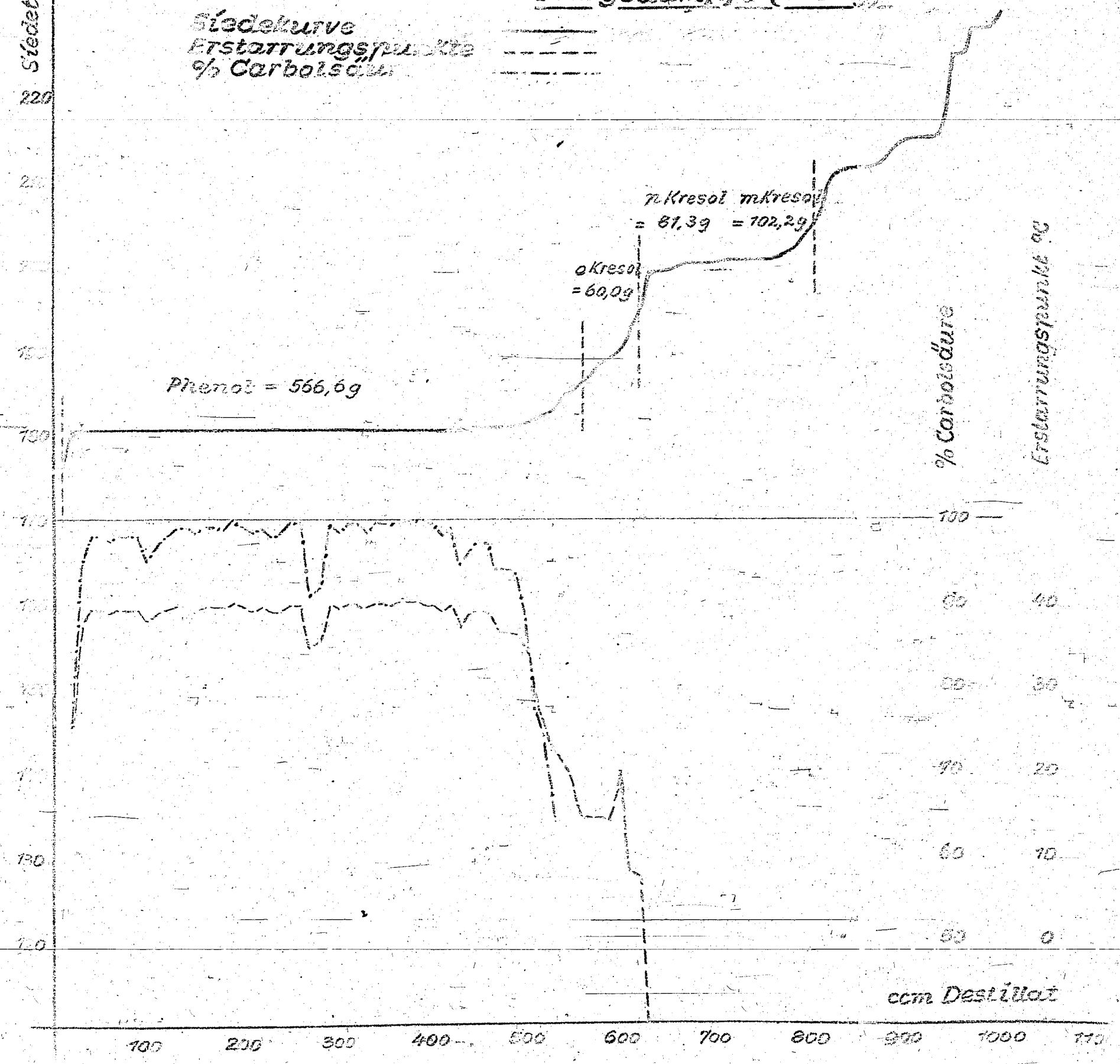


Abbildung 13

Destillation: S-Öl (Me 103a) nach Umlösen in Na OH klargedampft (1050 g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbolsäure



00001707

Abbildung 14

Destillation: M-Phenolöl aus Tank C Me 810c (1160g)

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte – – – – – –
% Carbolsäure —·—·—·—

Siedetemp. °C

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120

Phenol = 508,4 g

o Kresol = 60,2 g

p Kresol = 162,1 g

m Kresol = 211,0 g

% Carbolsäure

Erstarrungspunkt °C

100
90
80
70
60
50

30
20
10
0

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

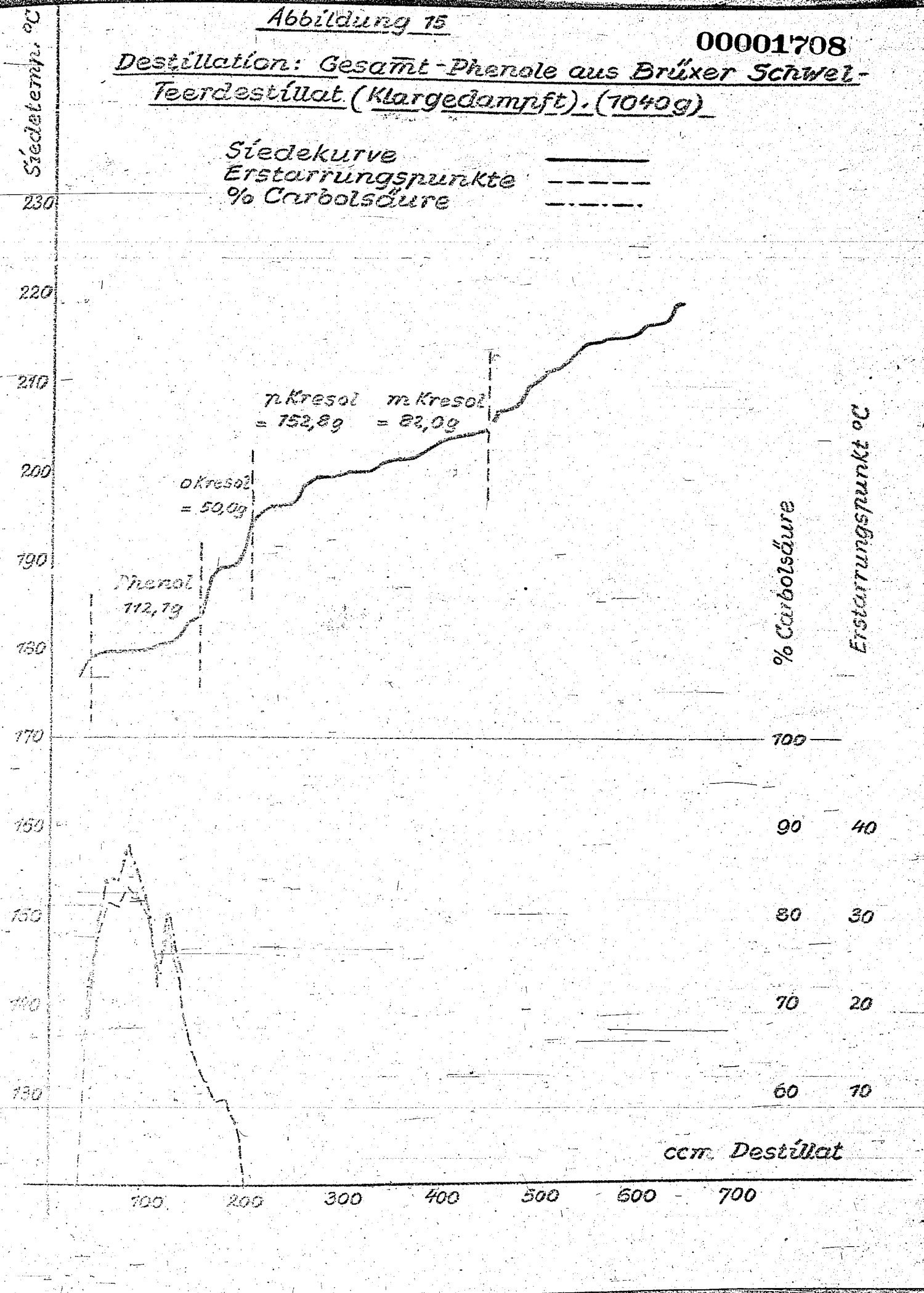
com Destillat

00001708

Abbildung 15

Destillation: Gesamt-Phenole aus Brüxer Schwel-Teerdestillat (Klargedampft). (1040g)

Siedekurve ——————
Erstarrungspunkte – – – – – –
% Carbolsäure —.—.—.



00001709

Abbildung 16

Erstarrungspunkte von Mischungen

o-Kresol + p-Kresol —o—o—

o-Kresol + m-Kresol —□—□—

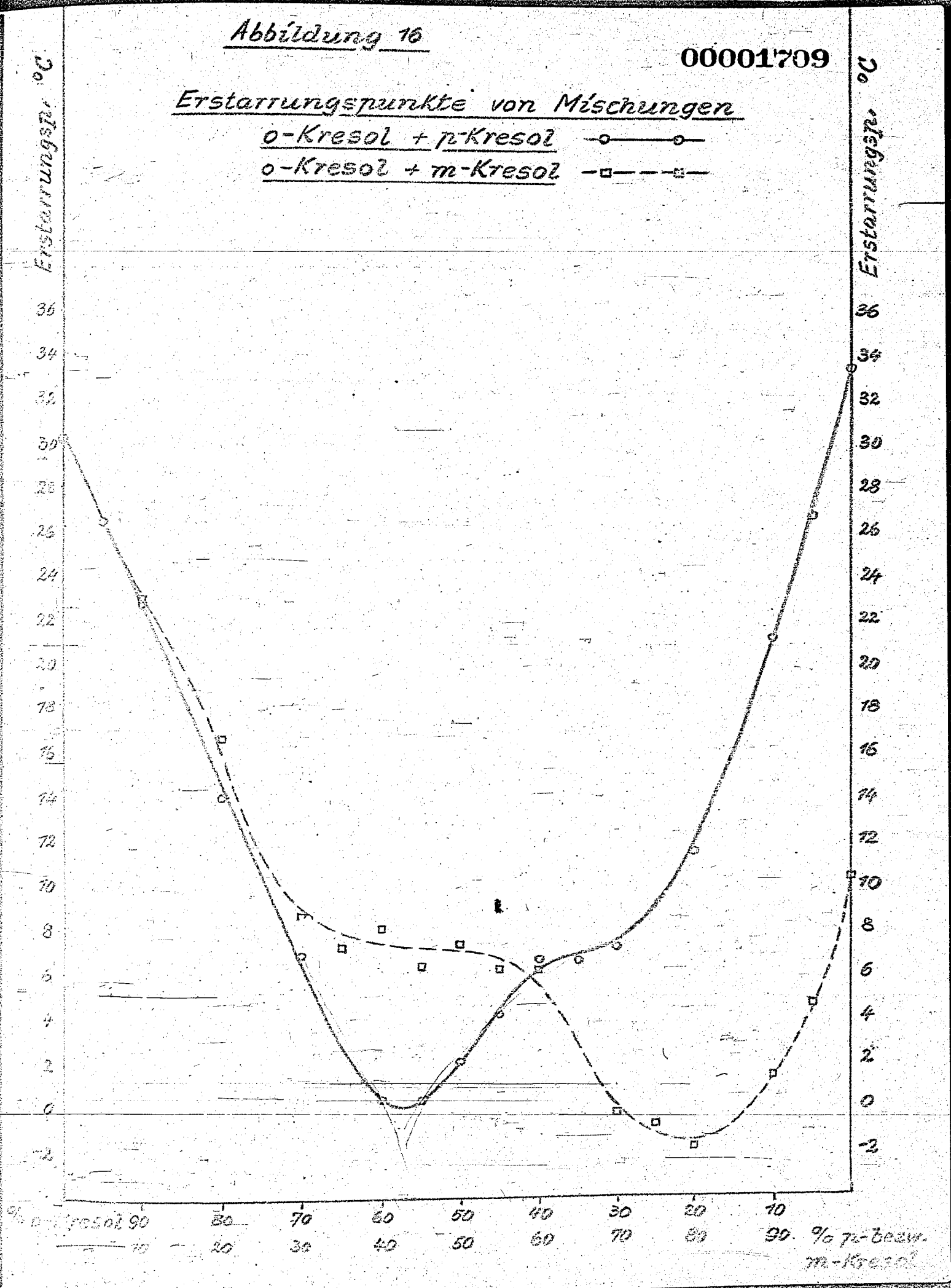
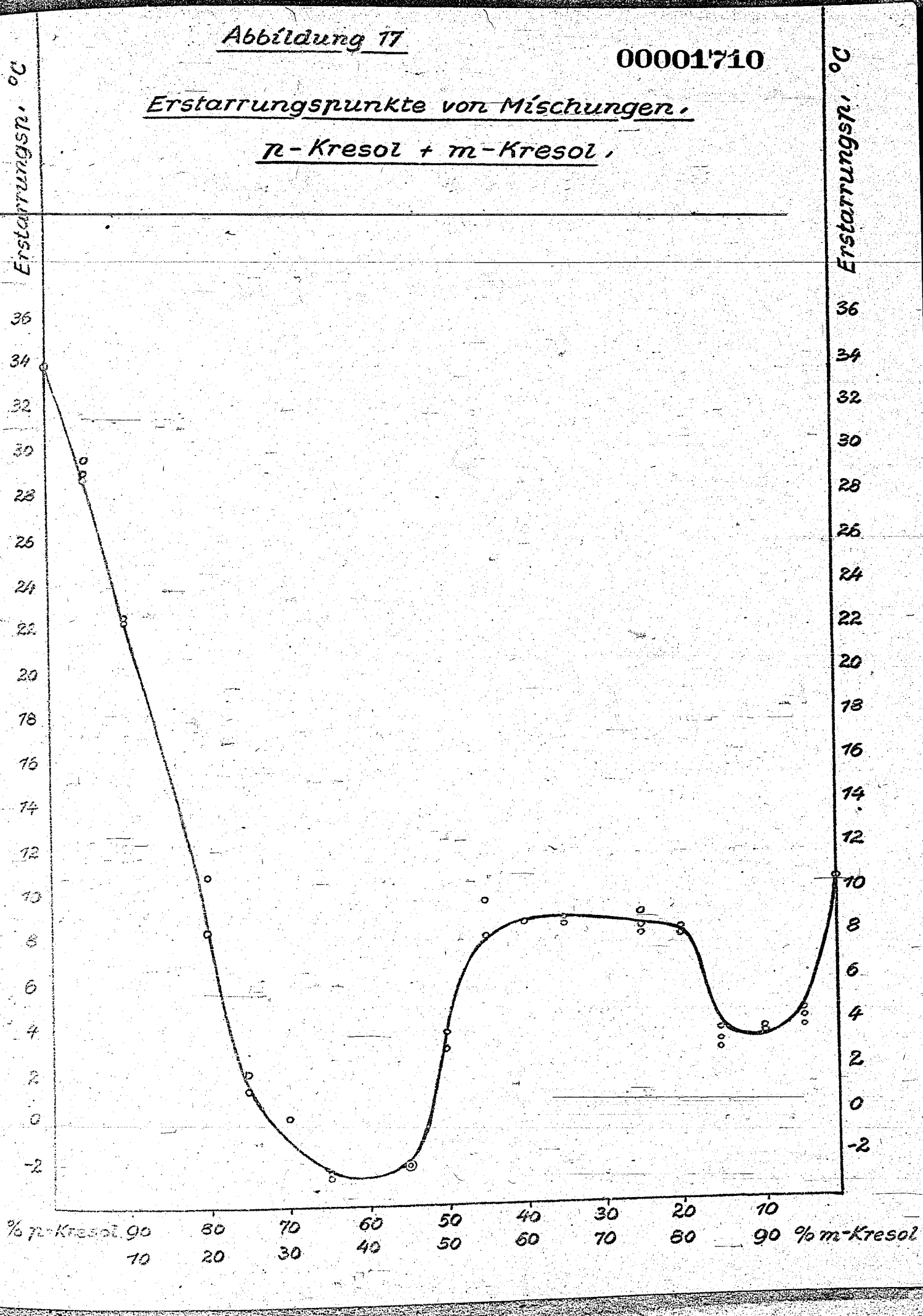


Abbildung 77

00001710

Erstarrungspunkte von Mischungen,

p-Kresol + m-Kresol,



Abschrift

Hy Gas
00001711

Versuchslaboratorium
Me 219

Leuna, den 14.2.1941
Dr.Ma/U

Protokoll über die Besprechung über Molekülspektren (Raman-Effekt) am 21.1.1941

Die zunehmende Bedeutung des Alkylat-Verfahrens zur Gewinnung von Hochleistungstreibstoffen und die schon vorliegende Erkenntnis, daß hier die Molekülstruktur eine sehr wesentliche Rolle spielt, erfordert neue Methoden, die geeignet sind, speziell über die Molekülstruktur (Lage und Größe der Seitenketten) eindeutig Aufschluß zu geben.

Ganz ähnliche Forderungen stellt das Sulfochlorierungs-Problem im Hinblick auf den Übergang von reinen Aliphaten-Gemischen auf Fraktionene der Erdölgewinnung, d.h. auf Gemische von aliphatischen und zyclischen Molekülen. Auch bei der Sulfochlorierung von K.W. liegt bereits eine Teilerkenntnis vor insofern, als sich gezeigt hat, daß gewisse K.W. sich wenig oder garnicht für diese Photoreaktion eignen. Also auch hier besteht ein großes Bedürfnis nach einer Methode, die über den Bau des Moleküls Aussagen zu machen in der Lage ist.

Die immer mehr zunehmenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen über den Smekal-Raman-Effekt (in folgendem S.R.E. genannt) und ganz besonders die Vorträge des Herrn Goubeau (Bunsentagung 1940 und Phys.Chem. Kolloqium, Halle) zeigen, daß man vom S.R.E. die oben erwähnten Aufklärungen sehr wahrscheinlich erwarten kann, sodaß die Frage auftauchte, soll diese Methode in Leuna aufgegriffen werden oder nicht.

Da im Ammoniak-Labor Oppau schon seit einigen Jahren über den S.R.E. gearbeitet wird (Herr Dr.Timm), so war Gelegenheit gegeben, auch von der praktischen Seite her eine Beurteilung der Ramananalyse zu hören.

Zu diesem Zweck war Herr Dr.Timm zusammen mit Herr Dr.Stern, Op gebeten worden, nach Leuna zu kommen und hier ein Referat über seine Arbeiten und Erfahrungen zu halten. Am 21.1.41 vormittags fand im engeren Kreis eine Besprechung statt, über die nachstehend berichtet werden soll:

Herr Dr. Timm erläuterte zuerst das Prinzip des S.R.E.; er wies auf den Unterschied hin, der zwischen der Lichtabsorption und dem S.R.E. besteht. Die Lichtabsorption ist die Äußerung von Elektronen-Schwingungen und die Analyse stellt eine Bruttoanalyse dar über alle aus der Gleichgewichtslage gebrachten Elektronen der verschiedenen vorhandenen Moleküle. Demgegenüber kommt beim S.R.E. die Molekülschwingung zum Ausdruck, d.h. Oszillation einzelner Atome und Molekülgruppen im Molekül. Der Effekt selbst wird sichtbar durch die zwar äußerst schwache, aber durch lange Zeitaufnahme doch sichtbar werdende Emission von Licht einer größeren Wellenlänge, als das zur Anregung eingestrahlte Licht aufweist. Wird z.B. die Lösung eines Kohlenwasserstoffs in der einen Richtung mit dem Licht der blauen Hg-Linie bestrahlt, so kann senkrecht zur Einstrahlungs-Richtung die Emission einer oder mehrerer (je nach Bau des Moleküls) nach grün verschobenen Linien beobachtet werden. Die

Bag Tar &
3043 -3074.02

Größe der Verschiebung ist ein Kriterium für die vorhandenen Atomgruppen, die Intensität ein Maß für die Zahl der vorhandenen Moleküle. Mit der zunehmenden Größe des Moleküls werden allerdings die Verhältnisse immer schwieriger. Während beispielsweise eine Methylgruppe in der Seitenkette in einem Molekül von 8 - 10 C-Atomen noch eindeutig zu indentifizieren ist, auch ihrer Lage nach im Molekül, wird bei größeren Molekülen der Einfluß des übrigen Molekülteils gegenüber dieser Methylgruppe immer stärker und die Effekte im Raman-Spektrum immer schwächer (ähnliche Verhältnisse bestehen ja auch bei anderen optischen Effekten, z.B. bei der Brechung des Lichtes (Refraktometrie)).

Durch diese Feststellung wurden die Hoffnungen, die für die Konstitutions-Aufklärung der höheren Erdölfraktionen (C_{12}-C_{18}) durch den S.R.E. gehegt worden waren, stark getrübt.

Wie jedoch eingangs erwähnt, interessieren im Falle der Sulfchlorierung speziell K.W. aus Erdölfraktionen. Diese Fraktionen bestehen hauptsächlich aus Molekülen, die in der Seitenkette zyclische Systeme tragen, und diese Ringe sind es ja, die am meisten interessieren. Herr Dr. Timm ist nun der Ansicht, daß derartige zyclische Gebilde trotz der Größe des Moleküls sicherlich im Ramamspektrum klar hervortreten, sodaß also für diesen speziellen Fall auch bei Molekülen mit mehr als 12 C-Atomen die Ramananalyse wertvolle Aufschlüsse und Erkenntnisse verspricht. Gleichzeitig betonte Herr Dr.Stern, daß er gute Erfolge erzielen konnte dadurch, der er sich des Raman-Spektrums als Kriterium für die Anreicherung gewisser Moleküle bei Feinfraktionierungen bediente.

Sowohl diese Feststellungen, als auch der Inhalt des aufschlußreichen Vortrages des Herrn Dr. Timm am Nachmittag des gleichen Tages, in dem an Hand von praktischen Beispielen die Leistungsfähigkeit der Raman-Analyse erläutert wurde, führten zu dem Beschluß daß die Raman-Analyse doch im Hauptlaboratorium in Angriff genommen werden soll. Zunächst allerdings zur leichteren Einarbeitung auf dem Gebiet der Benzin-Kohlenwasserstoffe. Sollten sich im Laufe der Untersuchungen Befunde ergeben, die darauf hindeuten, daß man auf dem S.R.E. eine Methode zur laufenden Betriebskontrolle aufbauen kann, so ist beabsichtigt, in dieser Richtung hin im phys. Labor der Betriebskontrolle die Untersuchungen weiter auszubauen.

Eine Besprechung am Nachmittag zwischen Herrn Dr. Timm, Herrn Dr.Mayrhofer und Herrn Dr. Gaulrapp behandelte noch techn. Einzelheiten über die Raman-Analyse, insbesondere die benötigten Apparaturen. Es hat sich dabei ergeben, daß, da ein Spektralapparat mit geeigneter Lichtstärke bereits vorhanden ist, nur noch einige Zusatzgeräte im Gesamtwert von 1800.- RM zu beschaffen sind. Bei dieser Gelegenheit erklärte sich Herr Dr.Timm bereit, Herrn Dr. Mayrhofer auch praktisch in verschiedene, auf Erfahrung beruhende Einzelheiten der Versuchstechnik einzuführen.

gez. Mayrhofer

3 x Kurs. Lab.

00001714

Akten Dr. Herold

29. 4. 1944 Sch.

Dir. Dr. Herold

Herrn
Dr. S t e r n
I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft

(18) Ludwigshafen a.Rh. - Oppau

Sehr geehrter Herr Dr.Stern!

Zunächst danke ich Ihnen bestens für die Glückwünsche zu meinem Dienstjubiläum und die freundlichen Worte, die Sie aus diesem Anlaß an mich gerichtet haben. Sie haben recht, wenn Sie auf die Gegensätze zwischen damals und heute hinweisen und doch findet sich auch manches Gleiche; genau wie damals stehen wir heute in einer sehr ernsten Zeit, und wir wollen hoffen und wünschen, daß wir bald glücklicheren Tagen entgegengehen, in denen wir noch in alter Frische an der Entwicklung unserer beiden Werke und damit zum Wohle der I.G. mitwirken können.

Nun noch zu Ihren Fachsorgen, über die ich auch mit Herrn Dr.Wetzel sprach.

Ich bin mit Ihnen einig darüber, daß gerade Reihenuntersuchungen bei katalytischen Arbeiten ganz besondere Bedeutung zukommt und daß man Methoden und Geräten, die diesen Zwecken dienen, ganz besondere Sorgfalt widmen sollte.

Wir sind auch kräftig dabei, gerade in der Kohlenwasserstoffanalyse die Methodik zu entwickeln, gehen allerdings wohl andere Wege als Sie sie vorhaben. Wir interessieren uns zwar auch sehr für die erwähnte Normalkolonne und werden mit ihr arbeiten, haben aber noch keine Erfahrungen, da es uns nocht nicht gelungen ist, ein solches Gerät zu beschaffen. Von Selbstanfertigung in unserer Glasbläserei haben wir aus verschiedenerlei Gründen vorerst abgesehen. Ich kann Ihnen also leider in dem von Ihnen gewünschten Sinne noch nichts mitteilen; in analytischer Richtung bemühen wir uns aber, Methoden zu finden, die nicht auf destillativem Wege, d.h. also durch sorgfältiges Zerlegen des Gemisches in die Einzelbestandteile, die Zusammensetzung zu ermitteln anstreben, sondern die auf anderem physikalischen Wege gleich im Gemisch, wenn nicht anders angängig im Zweiergemisch, die Zusammensetzung festzustellen gestatten. Wir denken da an optische Arbeitsweisen mit und ohne Zuhilfenahme von Adsorptionsvorgängen. Es würde aber zu weit führen, auf die Ziele und die Wege zu ihrer Errichtung im einzelnen einzugehen. Das Beste wäre es wohl, wir hätten einmal Gelegenheit, uns mündlich darüber auszusprechen. Vielleicht bietet sich für Sie doch einmal Gelegenheit für einen Besuch in Leuna und die nötige Muße zu einem gründlichen Gedankenaustausch.

Mit diesem Wunsche und herzlichen Grüßen, auch von den genannten Herren, die Ihnen für die Ihrigen danken,

verbleibe ich
Ihr ergebener

An
Co
Hy.
Ku.
K.W.
Ph.
We.
Pat.
Ing.

Bag Targets
3043, -30/4.02

Stickstoff-Abteilung

Betrieb _____ / Tel.Nr._____

Herrn Serini, Stickstoff-Büro Me 24

Meldung über geleistete Luftschutzstunden im Monat _____ 194 für folgende Angestellte und Meister:

Zu- und Vorname	Beruf A=Angest. M=Meister	Datum sowie Beginn und Ende des Luftschutzdienstes:					Nicht ausfüllen: Überstunden 25%	50%	100%	NS-Zul. W	S	F

00001715

Leuna Werke, den _____ 194 Unterschrift des Betriebsleiters: _____

Hy Gas

Ø Herrn Dr.Herold

Ludwigshafen, z.H. von Herrn Dr. Wietzel, Oppau.

00001713

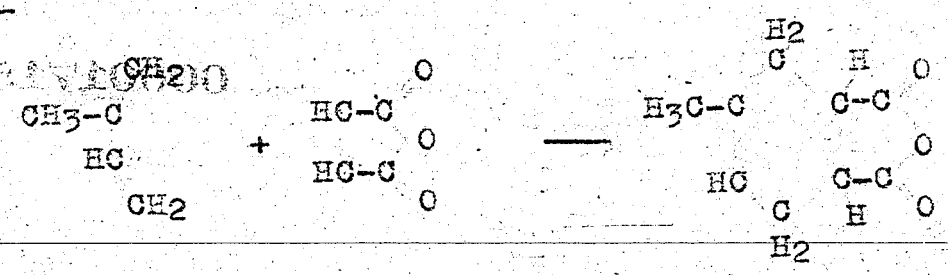
S.-B./Hd/Kfm. 15. Juli 1943 Ul.

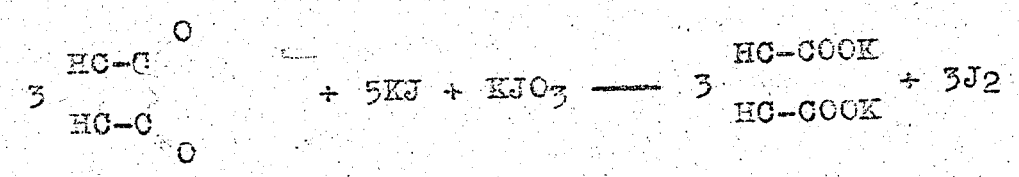
Butadien-Bestimmung

Beim Besuch unserer Herren Dir.Dr.Herold und Dr. Kaufmann bei Ihnen am 7.d.M. erzählte Ihr Herr Dr. Conrad unseren Herren von einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode für kleine Mengen Butadien in butylenhaltigem Butan (Butan-Dehydriergas) unter Benutzung von 87%iger Schwefelsäure, die auf der Verfärbung derselben beruht und die Herr Dr.Conrad mit guten Ergebnissen bei seinen Dehydrierversuchen anwende, bzw. noch weiter entwickle. Da wir an einer solchen Schnellbestimmung naturgemäß auch sehr interessiert sind, bitten wir um die Freundlichkeit, uns eine möglichst genaue Ausführungsvorschrift und insbesondere über die Zusammensetzung der Vergleichsfarblösung und über die Dauer der Behandlung mit 87%iger Schwefelsäure (evtl. Literaturstelle) zu übersenden.

An	
Co	
Hy.	
Ku.	
KW.	lu
Ph.	
We.	
[illegible]	
Ing.	

00001716





Die folgende Eichkurve wurde so gewonnen, daß bekannte Mengen Isopren mit bekannten Mengen Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht wurden. Durch Titration der nicht umgesetzten Maleinsäure wurde aus der Differenz von eingesetztem und wiedergefundenem Maleinsäureanhydrid die Menge Isopren berechnet, die das Anhydrid verbraucht hatte. Diese Mengen sind immer kleiner als die eingewogenen Mengen, weil die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Eingewogenes und wiedergefundenes Isopren wurden gegeneinander aufgetragen.

A K S A F E T Y F I L M

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.

Leuna Werke, den 30.12.1943

00001715

Isoprenbestimmung

In Anlehnung an Grosse-Oetringhaus, Petroleum 35. 569 (1939)

In einen 25 cm^3-Meßkolben, der schon etwa 10 cm^3 reines Xylol enthält, werden etwa 0,25-0,3 g der Probe eingewogen (Isoprengehalt 5-50 %, sonst entsprechend mehr oder weniger). Man füllt mit Xylol bis zur Marke auf und pipettiert 10 cm^3 der gut durchmischten Lösung in eine 150 cm^3 fassende Vorlage mit Schliffstopfen. (Bei Anwesenheit von C_4-Kohlenwasserstoffen wägt man die Probe in einer Ampulle ein) Dann gibt man 20 cm^3 einer Lösung von 1 g Maleinsäureanhydrid in 100 cm^3 Xylol hinzu und verschließt die Vorlage mit Schliffstopfen, der mit zwei Spiralfedern festgehalten wird. Die Vorlagen bleiben 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit die Hauptmenge Isopren mit dem Maleinsäure-Anhydrid reagiert und nicht beim sofortigen Erhitzen polymerisiert und dann der Bestimmung entgeht. Dann wird innerhalb von drei Stunden auf 100° aufgeheizt und sieben Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Vorlagen in einen 250 cm^3 Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen und spült jede Vorlage mit 10 cm^3 Xylol und dann mit 20 cm^3 H_2O nach. Man gibt je 10 cm^3 KJ-Lösung 25 % und KJO_3-Lösung 4 % hinzu und läßt mit aufgesetztem Stopfen zwei Stunden im Dunkeln stehen. Dann titriert man mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke zurück. Man darf die Stärkelösung (2,0 cm^3 einer 1 %igen Lösung) erst zugeben, wenn die braune Jodfarbe auf hellgelb zurückgegangen ist, und muß ständig gut umschwenken (Verbrauch A).

Die Blindproben zur Titerstellung werden genau so behandelt, nur gibt man statt der 10 cm^3 isoprenhaltigen Xylols 10 cm^3 reines Xylol hinzu (Verbrauch B).

Berechnung: Man bildet (Verbrauch B - Verbrauch A) und liest die den cm^3 $Na_2S_2O_3$-Mehrverbrauch entsprechende Menge Isopren aus der Tabelle ab. Da man die Einwage auf 25 cm^3 aufgefüllt hat, aber nur 10 cm^3 angewandt hat, ist dieser Wert noch mit 2,5 zu multiplizieren.

Beispiel: Einwage: 2560 mg
Verbrauch B: 33,3 cm^3 n/10 $Na_2S_2O_3$
" A: 23,2 " " "

(B-A) = 10,1 cm^3. In der Tabelle findet man bei 10,1 36,4 mg Isopren.

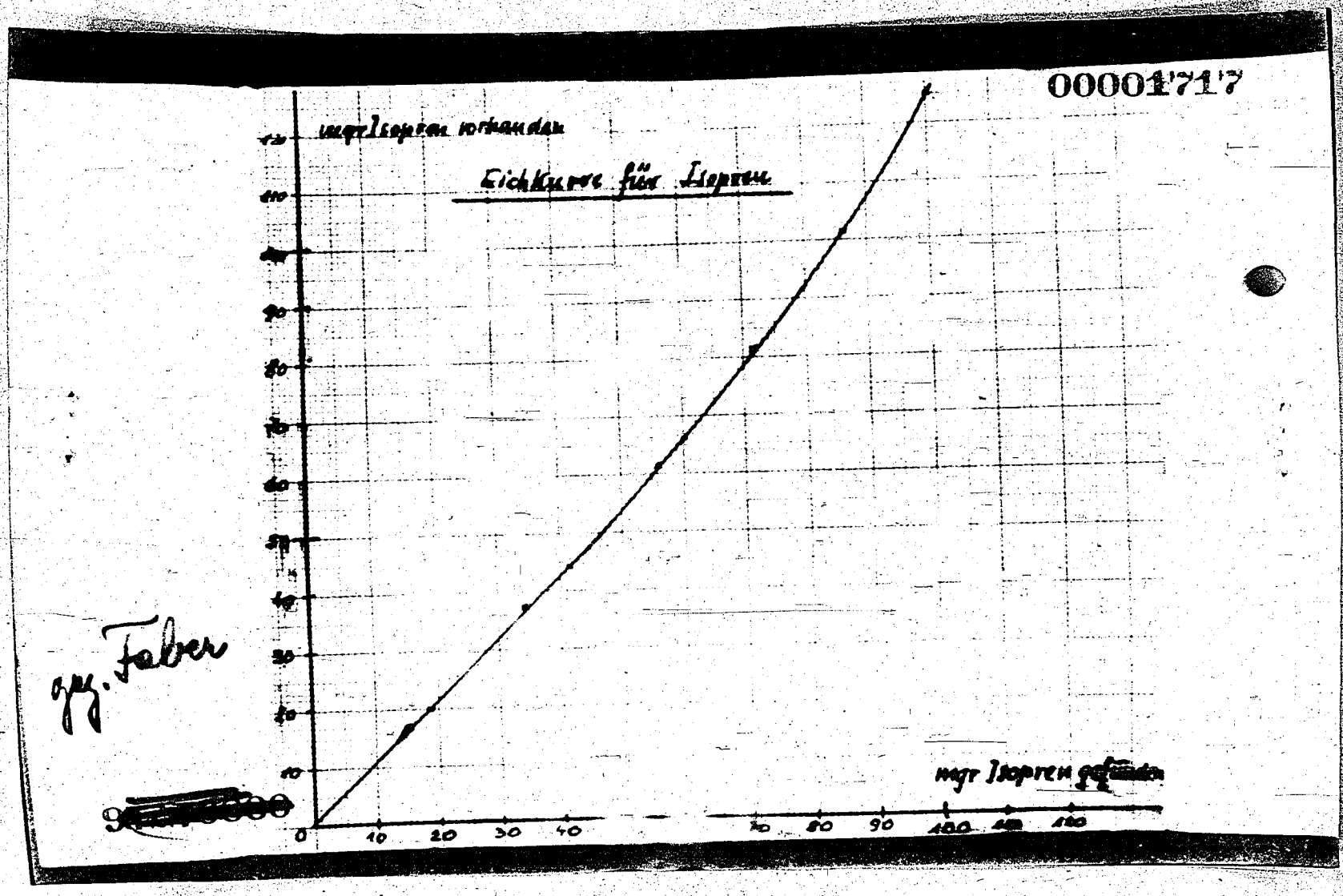
$$\% \text{ Isopren} = \frac{36,4}{2560} \cdot 2,5 \cdot 100 = 3,55\ \%$$

Die Tabelle ist auf Grund zahlreicher Parallelversuche aufgestellt worden (siehe Eichkurve, s. Rückseite).

Bei Gegenwart von Butenen, Isobutenen, Pentenen oder Isopentenen stört nicht, wenn sie bis zu 0,5 g/Einwage. Da man meist schon sehr viel kleinere Einwagen anwendet, hat man hier keine Schwierigkeiten zu befürchten. C_4-Gemische müssen, weil die Jod an die Doppelbindung addieren und die Isoprene mit Maleinsäureanhydrid reagieren, C_4-freie sein. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 2 % relativ.

Bag Target
3043 30/4.02

00001717



gez. Faber

cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$ — Lösg.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	,,	0,3	0,7	1,0	1,4	1,7	2,0	2,4	2,7	3,0
1	3,4	3,7	4,1	4,4	4,8	5,4	5,4	5,8	6,1	6,4
2	6,8	7,2	7,5	7,8	8,2	8,5	8,8	9,2	9,6	9,9
3	10,3	10,7	11,1	11,4	11,7	12,0	12,4	12,8	13,1	13,5
4	13,9	14,3	14,6	14,9	15,2	15,6	15,9	16,3	16,7	17,1
5	17,5	17,9	18,2	18,5	18,8	19,2	19,6	19,9	20,3	20,7
6	21,1	21,4	21,8	22,1	22,5	22,8	23,2	23,6	24,0	24,4
7	24,7	25,0	25,4	25,8	26,1	26,5	26,9	27,3	27,7	28,1
8	28,5	28,8	29,2	29,6	30,0	30,4	30,7	31,1	31,4	31,8
9	32,2	32,6	33,0	33,3	33,7	34,2	34,5	34,9	35,2	35,6
10	36,0	36,4	36,8	37,2	37,6	38,0	38,4	38,8	39,1	39,5
11	39,9	40,3	40,7	41,1	41,5	41,9	42,3	42,7	43,1	43,5
12	43,8	44,2	44,6	45,0	45,4	45,8	46,1	46,5	46,9	47,3
13	47,6	48,0	48,4	48,8	49,2	49,6	49,9	50,3	50,7	51,2
14	51,5	51,9	52,3	52,7	53,1	53,5	53,9	54,3	54,7	55,1
15	55,5	55,9	56,3	56,7	57,1	57,6	58,0	58,4	58,8	59,2
16	59,6	60,0	60,4	60,9	61,3	61,7	62,1	62,6	63,0	63,4
17	63,8	64,2	64,6	65,1	65,5	65,9	66,3	66,8	67,2	67,6
18	68,0	68,4	68,8	69,2	69,6	70,5	70,5	70,9	71,3	71,8
19	72,3	72,7	73,2	73,6	74,0	74,5	74,9	75,4	75,8	76,2
20	76,6	77,1	77,5	78,0	78,4	78,8	79,2	79,7	80,1	80,5
21	80,9	81,4	81,8	82,3	82,7	83,1	83,5	83,9	84,3	84,7
22	85,2	85,6	86,0	86,5	86,9	87,3	87,7	88,2	88,6	89,0
23	89,5	90,0	90,5	91,0	91,5	92,0	92,5	93,0	93,5	94,1
24	94,6	95,0	95,4	95,9	96,3	96,7	97,2	97,6	98,1	98,5
25	99,9	100,4	100,9	101,5	102,0	102,5	103,1	103,6	104,1	104,7
26	105,2	105,7	106,3	106,8	107,3	107,9	108,4	108,9	109,5	110,0
27	110,5	111,1	111,7	112,2	112,8	113,4	113,9	114,5	115,0	115,6
28	116,2	116,8	117,5	118,1	118,7	119,4	120,0	120,6	121,2	121,9
29	122,5	123,2	123,8	124,5	125,2	125,8	126,5	127,1	127,8	128,5
30	129,1	129,8	130,5	131,2	131,9	132,6	133,3	134,0	134,7	135,4

Microfilm

ANAL. M
30/4.02

00001719

Vertraulich

507

S e y b .

Versuche mit einem neuen Indikator anstelle von Methylorange.

Bag No. 1
Lenna

Zurück an Referate-Büro

00001720

30/4.02

Versuche mit einem neuen Indikator anstelle von Methylorange.

Von Dr. Seyb, Leuna.

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Bericht Nr. 507
Labor-Mitteilg. Nr. 0
von: Dr Seyb
Gruppe II a vom 7. 12. 1936

Bag Target
3043 30/4.02

Energie-Abteilung,
Kesselspeisewasserreinigung.
Sh./z.3608

Leuna-Werke, den 7. Dezember 1936 So.

Versuche mit einem neuen Indikator anstelle von Methylorange.

Bekanntlich schlägt Methylorange bei der Titration eines Wassers mit Säure zwischen pH 4,0 und 3,0 von Gelb nach Zwiebelrot um. Dieser Umschlag ist bei Wässern mit gelblich-brauner Eigenfarbe, wie z.B. Kesselwässern, schlecht zu erkennen.

Der neue Indikator, der aus einem Aufsatz von K. Höppner in der Zeitschrift "Deutsche Zuckerindustrie", 61. Jg., H.16 bekannt wurde, ist ein Mischindikator. Er besteht aus 4 Teilen einer 0,2 %igen alkoholischen Lösung von Bromkresolgrün und einem Teil einer 0,2 %igen alkoholischen Lösung von Dimethylgelb. Der Farbumschlag geht von Blau über grün nach Gelb. Der Umschlag soll bei pH 4,7 erfol-

Methylorange wird bei uns im Laboratorium und Betrieb bei der Untersuchung der verschiedensten Wässer angewandt.

Im Laboratorium werden mit Methylorange titriert:

Rohwässer (Bestimmung der Karbonathärte),
Kesselspeisewasser (Bestimmung der Alkalität),
Rückkühlwasser (Bestimmung der Restkarbonathärte nach Impfen),
Kesselwasser.

00001722

Im Betrieb handelt es sich

im wesentlichen um mit Natronlauge und Phosphat bezw. nach dem Permutitverfahren aufbereitetes Wasser.

Als Vorteil des neuen Indikators werden genannt:

1.) bessere Erkennbarkeit des Umschlages,

2.) besseres Zusammenfallen des Farbumschlages mit dem potentiometrischen Befund.

Die Erkennbarkeit eines Farbumschlages wird im wesentlichen von drei Faktoren bedingt, nämlich

von der Stärke des beim Umschlag auftretenden Farbtonunterschiedes,

von der Geübtheit des Ausführenden und

von der Beleuchtung.

Aus den Unterschied im Farbton vor und nach dem Umschlag betrifft, so ist der Übergang von Blau über Grau nach Gelb zweifellos ein stärkerer Kontrast als der Übergang von Gelb in Zwiebelrot.

Von selbst, die bei uns mit der Bestimmung von m-Werten zu tun haben, würde daher der neue Indikator gern anstelle von Methylorange angewandt.

Versuche mit dem neuen Indikator und Methylorange bei Wässern mit verschieden starker Eigenfarbe.

Der weitere Vorteil in Umschlag eines naturgemäßen bei Wässern mit starker Eigenfarbe besondere Vorteile bieten gegenüber der Anwendung von Methylorange, hängt des Gehaltes des Speisewassers

00001723

an organischer Substanz, die bei der Aufbereitung nur teilweise entfernt wird, entsteht in unseren Kesseln beim Eindicken eine gelblich-braune Färbung, die bei den 45 atü-Kesseln einem Farbgrad von etwa 90 mg/l Pt, bei den 16 atü-Kesseln etwa 1100 mg/l Pt entspricht.

Zur Feststellung, welchen Einfluss die Eigenfärbung des Kesselwassers auf die mit den beiden Indikatoren gefundenen Titer hatte, stellten wir uns eine Reihe von Wasserproben mit verschiedenem Farbgrad her. Für Farbgrade zwischen 90 und 1100 mg/l wurden entsprechende Mengen von Kesselwasser der 45 und der 16 atü-Anlage zusammengemischt. Für die höheren Farbgrade wurde das Kesselwasser der 16 atü-Anlage auf der Flamme weiter eingeengt. Die so hergestellte Reihe von etwa 30 Wasserproben mit steigendem Farbgrad und analog ansteigender Alkalität wurde einmal in der bisher üblichen Weise mit

Phenolphtalein und Methylorange und einmal mit Phenolphtalein und dem neuen Mischindikator

titriert. Die Titration erfolgte bei Tageslicht.

Von allen titrierten Proben wurde der pH-Wert bestimmt, um festzustellen, bei welchem pH-Wert die Titration als beendet angesehen wurde.

Die pH-Bestimmung erfolgte mit dem Pehavi von Hartmann und Braun, der in diesem Fall genauere Werte gibt als die kolorimetrische Bestimmung. Durch die Spülluft für die Elektroden wird gleichzeitig die bei der Titration frei gemachte und im Wasser noch gelöste CO_2

00001724

ausgetrieben, welche bei der üblichen kolorimetrischen pH-Wert Bestimmung einen zu geringen pH-Wert ergibt. Diese Werte wurden als Ordinate und die zugehörigen Farbgrade als Abszisse in den Kurven von Bild 1 aufgetragen.

Die mit einem O versehenen Punkte geben die Werte für den Mischindikator, die mit einem x gekennzeichneten Punkte die Werte für die Methylorange-Titrationen wieder. Mit Ausnahme von einem Punkt bei niederem Farbgrad wurden alle Umschläge von Methylorange bei einer tieferen pH-Stufe gefunden als der Umschlag des Mischindikators. Die Gründe für den Verlauf der Kurven bezw. die Abweichungen von der Mittelwert lassen sich nicht erkennen.

Übrigens verlaufen die Kurven für beide Indikatoren in ihrem Hauptteil fast parallel.

Die pH-Werte der Umschlagspunkte für beide Indikatoren weichen im Mittel eigentlich sehr wenig von einander ab und zwar wurde der Umschlag des Mischindikators bei dem untersten in der Literatur angegebenen Wert bei 4,3 gefunden, während der Methylorange-Umschlag etwas höher als angegeben bei 4,0 festgestellt wurde. Die Titrationen für diese Kurven wurden von einer geübten Laborantin durchgeführt.

Da die Erkennung und Festlegung des Umschlages eines Farbindikators sehr von subjektivem Farbempfinden abhängig ist, wurde zum Vergleich dieselbe Titrationsreihe von einer angelernten Laboratoriumsarbeiterin (Ehefrau) die sich sonst wenig mit Titrationen beschäftigt, auf diese Weise wurden die Kurven von Bild 2 erhalten. Es zeigen sich trotz Streuungen, welche deutlich den ungeübten Mann erkennen lassen.

00001725

Wenn man wieder die Mittelwerte der für die beiden Indikatoren gefundenen pH-Werte errechnet, so liegt auch hier der Umschlag des Mischindikators über dem von Methylorange. Der Unterschied der Mittelwerte ist allerdings noch geringer.

Bild 3 In den Kurven von Bild 3 sind die bei der ersten Versuchsreihe erhaltenen Werte noch in anderer Weise ausgewertet worden. Als Abszisse wurden hier nicht die Farbgrade, sondern die Alkalitäten aufgetragen und zwar die für den Verbrauch an Säure bis zum Umschlag der beiden Vergleichsindikatoren kennzeichnenden Werte m - p. Als Ordinate sind wieder die pH-Werte aufgetragen.

Im allgemeinen ergibt sich das gleiche Bild wie auf dem ersten Kurvenblatt. Da die pH-Werte auch diesmal in der gleichen Weise schwanken, lässt sich nicht erkennen, ob die Abweichungen durch die verschieden starke Eigenfärbung oder durch die verschieden starke Alkalität bedingt ist.

Erfahrungen mit dem neuen Indikator im Betrieb.

Bevor auf die Frage nach dem wirklichen Umschlagspunkt eingegangen werden soll, wäre noch zu erwähnen, wie der neue Indikator im Betrieb aufgenommen wurde. Der stärkere Kontrast des Farbumschlages wurde dem des Methylorange-Indikators ohne weiteres vorgezogen. Um zu sehen, welche Werte mit den beiden Indikatoren erhalten wurden, haben wir einige Tage lang alle vorkommenden Analysen mit beiden Indikatoren titrieren lassen. Es handelt sich in dem Betrieb um ein Speisewasser, das als praktisch farblos bezeichnet werden kann.

00001726

Die Titrationen erfolgen an drei Stellen im Betrieb und zwar:

1.) nach der Vorenthärtung mit NaOH bei 45 °C,
2.) nach der Neutralisation des p-Wertes mit SO_2,
3.) nach der Permutierung und Abstumpfung des restlichen m-Wertes mit SO_2. (Zur Zerstörung des Natriumbikarbonates.)

Es war bemerkenswert, dass die Bedienungsleute an allen drei Posten bis auf 1/10 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl fast die gleichen Titerwerte für beide Indikatoren fanden. Da bei dreiteiliger Schicht die Bedienung alle 8 Stunden wechselte und alle den selben Befund hatten, konnte man zu dem Schluss kommen, dass unabhängig von dem Indikator und dem jeweiligen Bedienungsmann praktisch der gleiche Säureverbrauch bis zum Farbumschlag gefunden wurde.

Einfluss von künstlichem Licht.

Auch diejenigen Titrationen im Betrieb, die bei künstlichem Licht gemacht werden mussten, weichen nur um 1/10 cm^3 $\frac{n}{10}$ Säureverbrauch von einander ab.
Auch im Laboratorium wurde festgestellt, dass durch das Arbeiten bei künstlicher Beleuchtung keine Unterschiede in der Titration gegen die beiden Indikatoren auftraten. Allerdings haben wir an allen Titrierständen im Betrieb, sowie im Laboratorium Tageslichtlampen.

Es hat sich bei den geschilderten Versuchen im Laboratorium [illegible], dass bei den Titrationen mit dem neuen Indikator der [illegible]

Blatt 7

00001727

schlagspunkt deutlich bei etwas höheren pH-Werten lag, als mit Methylorange. Der Unterschied war jedoch nicht erheblich und um so geringer, je ungeübter der betreffende Bearbeiter war.

Vergleich zwischen der potentiometrischen Titration und dem Indikatoren-Umschlag.

Es war deshalb von Interesse, einmal die Titration mit den beiden Indikatoren durch die gleichzeitige elektrometrische Titration zu prüfen. Wir benutzten zu dieser Titration wieder den Pehavi von Hartmann und Braun. Die Titration erfolgte in der üblichen Weise, dass laufend der zu der zugesetzten Säure gehörige pH-Wert aufgenommen wurde. Ausserdem musste hier natürlich die Farbänderung der Indikatoren berücksichtigt und notiert werden. Zunächst wurde so das Kesselwasser untersucht.

Die Titration des Kesselwassers, das aus unserer 16 atü-Anlage stammt und dessen Analyse durch einige Angaben auf dem Bild 4 gekennzeichnet ist, zeigt bei pH 8 einen scharfen Knick, während zwischen pH 3 und 4 eine weniger ausgeprägte Änderung im Kurvenverlauf zu sehen ist. Der Indikatoren-Umschlag zieht sich über ein Intervall von 7/4 bis 7/2 cm^3 [1]) und liegt bei Methylorange (3,8) merklich höher als bei Methylrot (4,5); wenn man die Mitte jedes Umschlagintervalles nimmt. Dagegen liegt das Ende des Methylgelb-Umschlages mit dem Anfang des Methylorange-Umschlages recht nahe beisammen.

Einfluss einiger Kesselwassersalze auf den Titrationswert.

Vergleichend wurden Lösungen einiger Salze titriert, welche be-

Blatt 2

1) In Tabelle und in den Kurven ist der neue Indikator der Firma Hopkin & Williams als Methylgelb bezeichnet.

00001728

Möglichkeiten des Kesselwassers darstellen und deren Einfluss auf den Umschlag zeigen und zwar wurden untersucht:

1.) Na_2CO_3,
2.) Na_2HPO_4,
3.) Na_2SO_3,
4.) Na_2HPO_4 und Na_2SO_3.

Das Bild 8 zeigt die Titration einer etwa $\frac{n}{100}$ Sodalösung. Der Verlauf ist steiler und der Umschlagseinbereich, das sich auch hier nicht ziemlich auseinanderzieht, entspricht nur 0,2 cm³ Säure, die jedoch fast eine ganze pH-Stufe ausmachen. Scharfe Knicke zeigt die potentiometrische Titration bei pH 9 und 5, während die Farbumschläge diese mit den steilen Punkten der potentiometrischen Titrationskurve ergeben.

Das Bild 9 zeigt [illegible] auch einen n-Verlauf, der [illegible] Titration bei der Umsetzung in primäres Natriumphosphat [illegible]. Potentiometrisch ergeben sich scharfe Knicke bei pH 6 [illegible] Farbumschläge sind hier sehr scharf, doch fällt [illegible] mit dem zweiten Knickpunkt bei 3,5 [illegible] während der Umschlag mit dem Methylorange in der Mitte [illegible] liegt.

Das letzte Bild zeigt Na_2SO_3, das ebenfalls einen n-Verlauf [illegible] Titration bei der Umsetzung in $NaHSO_3$. Hier [illegible] Farbumschläge bei der Titration praktisch zusammen [illegible] bei Höhe des unteren Knickpunktes von 3,5

wenn auch der Umschlag des Mischindikators früher einsetzt.

Nach diesem Befund ist es naheliegend, das Na_2SO_3 als Ursache dafür anzusehen, dass bei der Titration von Kesselwasser mit den beiden Indikatoren die Umschlagspunkte mal mehr, mal weniger weit von einander entfernt liegen.

Bei den letzten Kurvenpaar sind sekundäres Natriumphosphat und Soda in den Konzentrationen vereinigt, wie sie in unseren Kesseln vorliegen. Die potentiometrische Titration zeigt deutliche Knickpunkte bei 8 bezw. 5,5 und bei 5, der Farbumschlag der beiden Indikatoren fällt hier fast zusammen.

Der Einfluss des Na_2SO_3 ist also stark genug, die bei Na_2HPO_4 sehr scharfen und an eine pH-Stufe verschiedenen Umschlagspunkte der beiden Indikatoren auf praktisch die gleiche pH-Stufe zu bringen.

Die Titrationskurven bei unseren ersten Kurven lassen sich jetzt leicht auch dadurch erklären, dass der Na_2SO_3 - Gehalt, der bei der Titrierung den Farben mit verschiedenen Farbgraden vernachlässigt werden kann, in verschiedener Konzentration unabhängig von Farbgrad vorlag, und den soeben festgestellten Einfluss ausüben konnte.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Bei einem Kesselwasser, das nur Soda und Na_2HPO_4 enthält, liegt der Umschlag von Methylgelb bis eine pH-Stufe höher als der Umschlag von Methylorange etwa bei pH 4,5. Durch die Anwesenheit von Na_2SO_3 im Kesselwasser wird dieser Unterschied jedoch stark verwischt, so dass in diesem Fall der Abstand zwischen beiden Indikator-Umschlä-

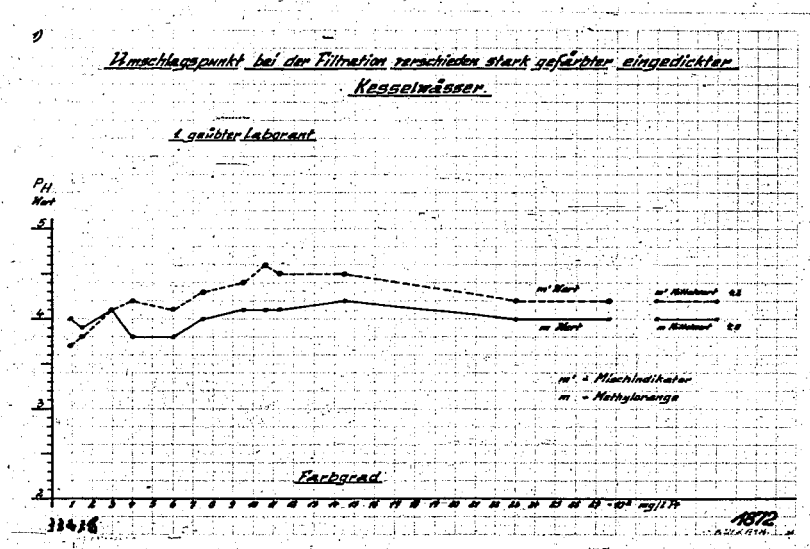
Blatt 10

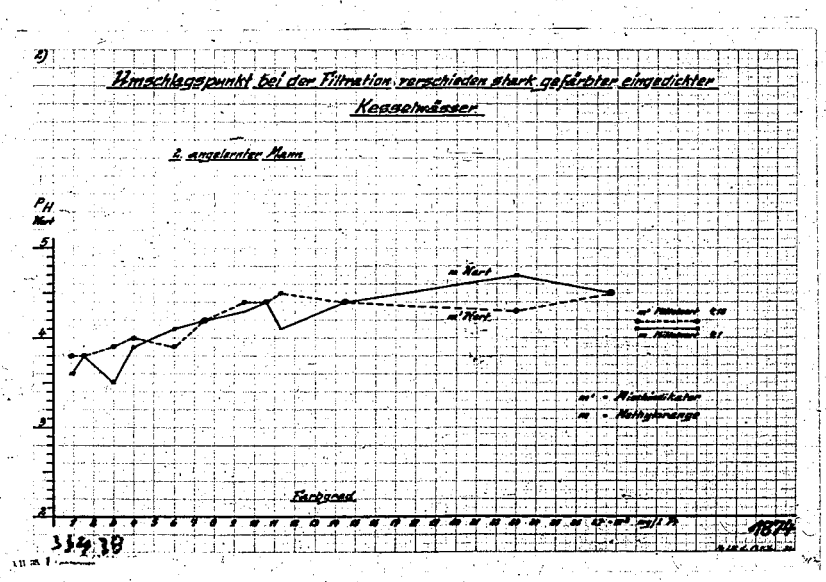
00001729

gen nur 1 bis 2 Zehntel pH beträgt. Trotzdem ist dem neuen Indikator wegen des für das Auge angenehmeren Farbumschlages der Vorzug zu geben.

00001730

[illegible] und in den Kurven ist der neue Indikator der Kürze [illegible] halber als Methylgelb bezeichnet.





00001731

Bild 3

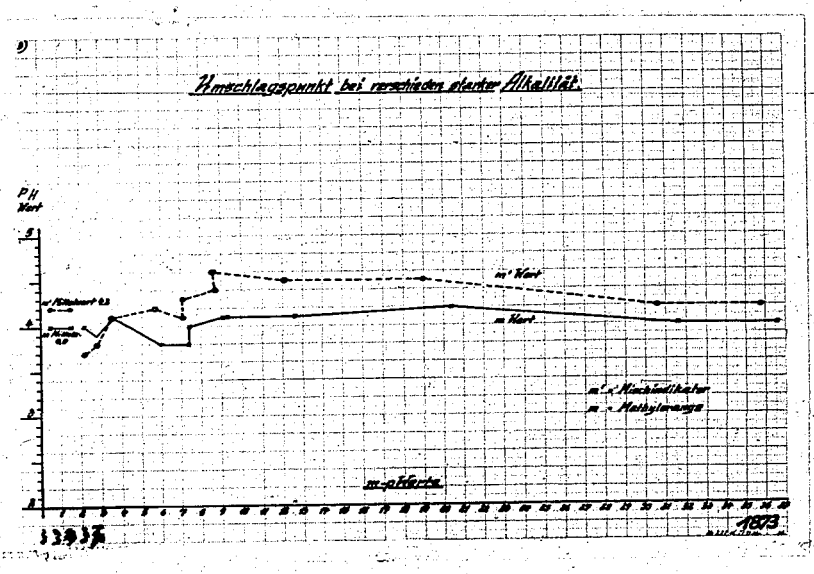


Bild 4

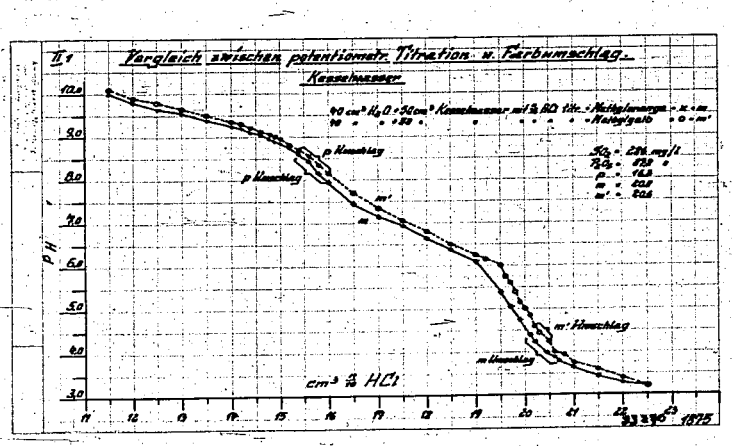
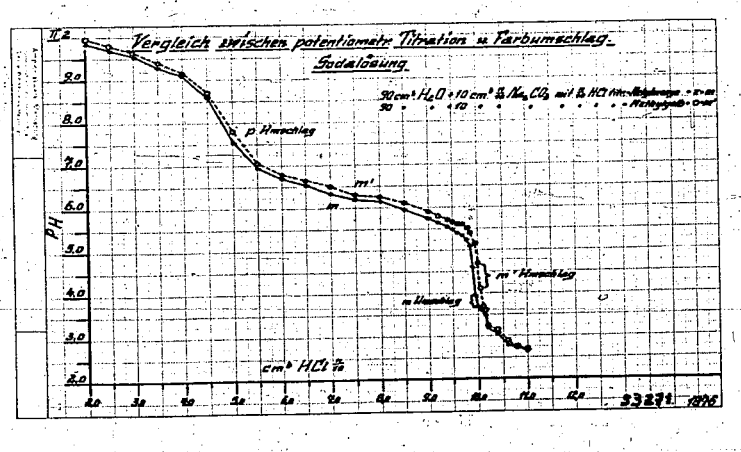
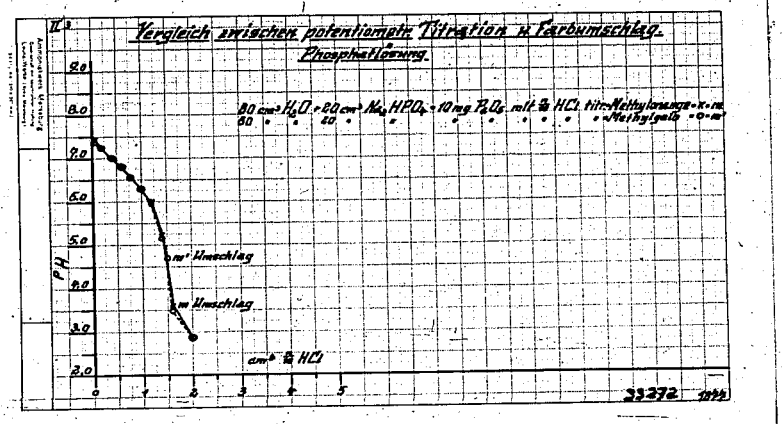
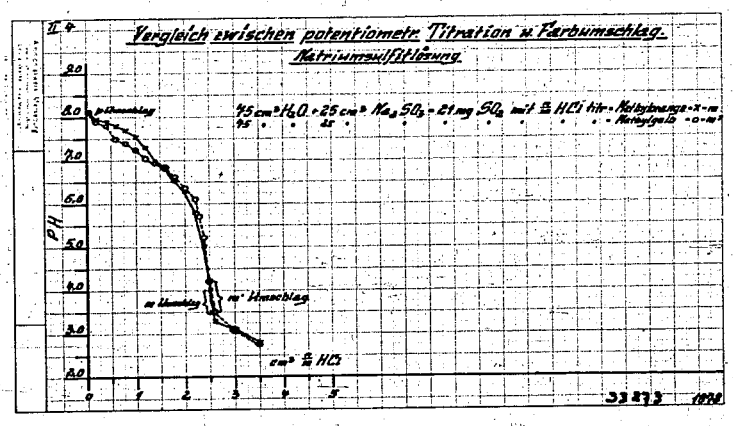


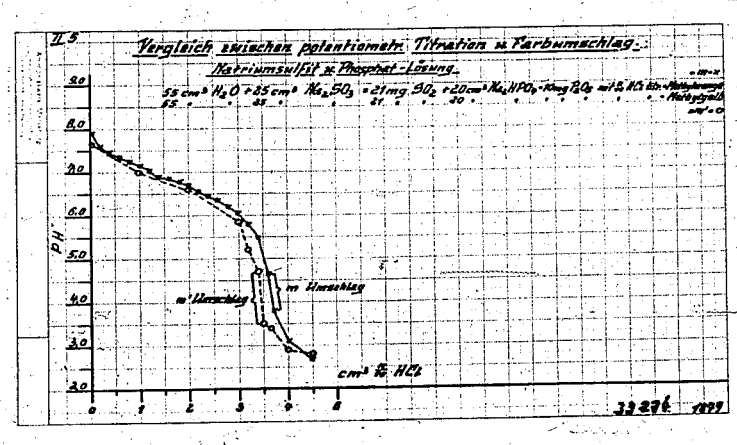
Bild 5



00001732


II 3
Vergleich zwischen potentiometr. Titration u. Farbumschlag.
Phosphatlösung.
80 cm³ H₂O + 20 cm³ Na₂HPO₄ + 10 mg P₂O₅ mit ⅒ HCl titr. Methylorange = x - m
50 " " 20 " " " " " " Methylrot = o - m'
m' Umschlag
m Umschlag
cm³ ⅒ HCl
pH
33272


II 4
Vergleich zwischen potentiometr. Titration u. Farbumschlag.
Natriumsulfitlösung.
75 cm³ H₂O + 25 cm³ Na₂SO₃ + 21 mg SO₂ mit ⅒ HCl titr. Methylorange = x - m
75 " " 25 " " " " " " Methylrot = o - m'
m' Umschlag
m Umschlag
cm³ ⅒ HCl
pH
33273


II 5
Vergleich zwischen potentiometr. Titration u. Farbumschlag.
Natriumsulfit u. Phosphat-Lösung.
55 cm³ H₂O + 25 cm³ Na₂SO₃ + 21 mg SO₂ + 20 cm³ Na₂HPO₄ + 10 mg P₂O₅ mit ⅒ HCl titr. Methylorange = x - m
55 " " 25 " " " " " " " " Methylrot = o - m'
m' Umschlag
m Umschlag
cm³ ⅒ HCl
pH
33274

2136

Klein

Die Bestimmung der Bromzahl in Benzinen und anderen olefinhaltigen Flüssigkeiten.

AMMONIALABORATORIUM OPPAU

22. Mai 1941
Dr.Kl/Sch.

00001734

Die Bestimmung der Bromzahl in Benzinen und anderen olefinhaltigen Flüssigkeiten.

Bei der Krackung von Öl auf Benzin, die von dem Unterzeichneten zusammen mit Dr. Seidler bearbeitet wird, wurde eine Olefinbestimmungsmethode benötigt, die schnell und sicher die Bromzahl für das Krackbenzin und seine Fraktionen liefert. Darüber hinaus sollte sie auch in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen, wie sie in den Umsetzungsprodukten von Olefinen mit CO ("Oxoverfahren") vorkommen, brauchbar sein. Keine der vorhandenen Methoden genügt diesen Anforderungen.

gez. G. Wiebel

Die hier beschriebene neue Tieftemperaturmethode beruht auf der Tatsache, daß bei etwa -50° bis -80° sich die Halogene fast ebenso schnell an Doppelbindungen anlagern wie bei Zimmertemperatur, während die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen, insbesondere die Substitution, sehr stark herabgesetzt wird. Für die Ausführung besonders geeignet war die Titration der Olefine mit einer Bromlösung in Chloroform bis zur schwachen Gelbfärbung.

Erforderliche Lösungen.

A) Lösung von 25,00 g Brom in Chloroform zu 250 cm^3.
Die Lösung wird täglich frisch hergestellt, da sie bei längerem Lagern Bromwasserstoff entwickelt, der polymerisierend wirken kann.
1 cm^3 dieser Lösung = 0,1 g Br.

B) Als Verdünnungsmittel: Mischung von 1 Vol. Methanol mit 2 Vol. Toluol und 3 Vol. Chloroform.

C) Lösung von 25,6 g Cyclohexen, techn.rein I.G., frisch destilliert in Normalbenzin zu 500 cm^3. 1 cm^3 davon entspricht theoretisch der gleichen Menge von A). In der Praxis kommen kleine Abweichungen vor, die meist 1% nicht übersteigen. Es gilt dann der Titer aus der Bromeinwaage.

Ausführung der Bestimmung.

In einem Dewar-Gefäß mit Kältemischung (feste Kohlensäure-Methanol) wird ein weites Reagensglas mit 8-10 cm^3 Verdünnungslösung B), in der eine bekannte Menge des zu prüfenden KW-Gemisches gelöst ist, gekühlt und unter mäßigem Schütteln mit der Bromlösung A) auf bleibende schwach gelbe Farbe titriert. Von dem Verbrauch werden 0,05 cm^3 für die Erzeugung des gelben Farbtones abgezogen.

$$\text{Bromzahl} = \frac{cm^3 \text{ Lösg.A)} \times 10}{\text{Einwage}}$$

Die Bestimmung verlief bei allen bisher geprüften Benzinen (Krack- und Polymerbenzine) glatt. Die Ausführung beansprucht einige Minuten, da die Br-Entfärbung augenblicklich erfolgt. Lediglich im Fall des Diisobutylens dauert die Titration länger, da die Entfärbung der Bromlösung gegen Ende nur langsam erfolgt. Hier konnte jedoch die Dauer dadurch wieder abgekürzt werden, daß mit Bromlösung übertitriert wurde, und zwar auf bleibendes stärkeres Gelb als das einer 0,25%igen wäßrigen Kaliumchromatlösung. Der Überschuß wurde nach 5-10 Min. mit Lsg. C) zurücktitriert. (Ähnlich scheint sich Triisobutylen zu verhalten.) In Mischungen mit anderen Olefinen macht sich das Diisobutylen selbst bei 33 % Gehalt nur noch wenig bemerkbar. Der Endpunkt der Titration ist in jedem Fall scharf.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde sowohl an isolierten Olefinen als auch an Mischungen geprüft.

Es wurde gefunden für	Bromzahl	
i-Hexylen	192	(Theorie 190)
Cyclohexen	195	(" 195)
Diisobutylen	144,5	(" 143)
Polymerbenzin Fraktion 95-98°	165	(" für C_7H_{14} 163)
" " 122-124°	137	(" " C_8H_{16} 143)

Das analytische Labor Oppau (Dr. Hennesthal und Dr. Müller) hat eine Reihe weiterer Olefine mit ähnlichem Erfolg nach dieser Methode bestimmt.

Aldehyde und Ketone sind ganz ohne Einwirkung auf die Olefinbestimmung;

00001736

0,20 cm^3 i-Hexylen verbrauchten 2,70 cm^3 Br-Lsg.
0,20 " " + 0.20 cm^3 eines gleichteiligen Gemisches von Methyläthylketon und Propionaldehyd verbrauchten ebenfalls 2,70 cm^3 Br-Lsg.

Alkohole wirken selbstverständlich nicht ungünstig. Sie können sogar als Lösungsmittel gebraucht werden.
Aromaten und Hydroaromaten verfälschen die Bromzahl ebenfalls nicht:
Ein Gemisch von 1,5 g Cyclohexen + 1,5 g i-Hexylen + 1,5 g Diisobutylen wurde mit 4,5 g einer Lösung versetzt, die zu gleichen Vol. Teilen aus Cyclohexan, Benzol, Xylol und Tetralin bestand. Die Bromzahl der Mischung war 176 (Theorie 175).

Hinweise zur Vermeidung von Fehlern.

Das Brom wird natürlich in den bereits zu mehr als 80% mit Chloroform gefüllten Maßkolben eingewogen. Im leeren Kolben würde es infolge seines hohen Dampfdruckes einen Teil der Luft verdrängen, der durch ein Mehr an Brom ausgeglichen werden müßte.
Der geringe Bromverlust durch Verdampfen von Brom während der Titration (Geruch!) ist zu vernachlässigen, wie ein besonderer Versuch bei 27° Raumtemperatur zeigte.
Dagegen muß der Volumfehler für genaue Messungen berücksichtigt werden, der dadurch entsteht, daß die Bromlösung bei 20° im Meßkolben aufgefüllt wird, dagegen im Sommer in der Bürette bei weit höheren Temperaturen zur Anwendung gelangt. Er beträgt bei 28° bereits rund 1 %. Äußerst wichtig sind Alter und Lagerung der Olefine. Ein in kleinem Fläschchen, das nur zu einem Viertel gefüllt war, aufbewahrtes, ursprünglich besonders reines Diisobutylen zeigte nach einigen Monaten eine Bromzahl von 124,4 (Kontrolle 124,8), dafür starke Peroxydreaktion gegen Jodkali. Ein in Literflasche, die zu 3/4 gefüllt war, ebensolange aufbewahrtes technisch reines Diisobutylen hatte die Bromzahl 137 und zeigte schwächere Peroxydreaktion. Nach Destillation wurde daraus ein peroxydfreies Produkt von der oben schon genannten Bromzahl von 144,5 erhalten (Theorie 143).

Von Benzinen mit hohem Dampfdruck entnimmt man Proben mittels einer Pipette, die aus einer Kapillare mit unten anhängendem erweitertem Gefäß besteht und die so weit ins Benzin eingesenkt wird, daß die Flüssigkeit in der Kapillare steht. (Nicht saugen!) Jede andere einfache Arbeitsweise führt zu Gasverlusten. Den Inhalt der Pipette kann man leicht verlustlos ins tiefgekühlte Reagensglas bringen. Dort aber geht auch bei langsamer Titration infolge der tiefen Temperatur ganz sicher nichts mehr verloren.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Krackgang und Verarbeitung von Krackolefinen wurde eine neue Methode der Bromzahlbestimmung ausgearbeitet, bei der durch Anwendung tiefer Temperaturen (-50° bis -80°) Nebenreaktionen praktisch ganz vermieden werden.
Bei dieser Methode reagieren ausschließlich die Olefine. Aromaten, Naphthene, Alkohole, Aldehyde und Ketone beeinflussen die Bestimmung nicht. Auch gegen Schwefel und seine Verbindungen ist die Methode nicht empfindlich.
Die Arbeitsweise hat den Vorteil großer Einfachheit, Schnelligkeit und völlig ausreichender Genauigkeit. Sie wird seit Mitte 1940 in der Arbeitsgruppe des Unterzeichneten laufend angewandt.

L. Klein

1816

404

Lehrer u. Luft.

Neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe ultraroter Strahlung.

4

Betreff: Neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe ultraroter Strahlung. (Vortrag auf der I.G.Physik-Austauschsitzung am 26.4.38)

Klasse 7 / 57

Abteilung T.A.

Nr. 404

Patent:

Betriebskontro

Bericht der Herren Dr.Lehrer u.Dr.Luft

vom 10. Mai 1938.

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

00001739

Zirkuliert in folgenden Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Ammoniakwerk	Uebersberg		Betriebskontrol

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1876 / Ta 1

Bag Target
3043 -30/4.02

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

zurück an Referate-Bü

I.G.LUDWIGSHAFEN/RHEIN
BETRIEBSKONTROLLE OPPAU

Den 10.Mai 1938.B.

Neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe ultraroter Strahlung

(Auf der I.G.Physikaustauschsitzung am 26.4.38 vorgetragen von Dr.Luft)

00001740

Die Eigenschaft der meisten Gase und Dämpfe, die Wärmestrahlung stark zu absorbieren, wurde bekanntlich schon häufig zur Analyse herangezogen. Bild 1 (Anlage 1) zeigt den Aufbau eines Ultrarotanalysengerätes. Ein auf Rotglut erhitzter Strahler schickt Wärmestrahlung durch ein Absorptionsrohr auf einen Strahlungsempfänger, der zumeist aus einer Thermosäule oder einem Bolometer besteht. Enthält nun das durch das Absorptionsrohr strömende Gasgemisch eine absorbierende Komponente, so wird die Strahlung entsprechend geschwächt. Ein an die Thermosäule oder an das Bolometer angeschlossenes Meßinstrument zeigt diese Abnahme an und mißt damit die Konzentration der absorbierenden Komponente. In der Regel verwendet man eine Kompensationsanordnung, indem man 2 Strahlungsempfänger gegeneinander schaltet und gegen ein Vergleichsgas mißt. Durch diese Maßnahme heben sich Änderungen der Strahlungsintensität im Nullpunkt der Anzeige auf. Als Beispiel der Anwendung einer solchen Anordnung können wir die Bestimmung von Kohlensäure in Luft nennen. Bild 2 (Anlage 1) zeigt die Absorptionsbanden von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Diese und die folgenden Absorptionskurven wurden von Herrn Dr.Lehrer mit der von ihm gebauten neuen Registriervorrichtung[1] an unserem Ultrarotspektrographen aufgenommen. Die oberste Kurve zeigt den Verlauf der Intensität des bei den Aufnahmen verwendeten Strahlers. Die im Strahlengang befindliche atmosphärische Kohlensäure verursacht die Absorption bei 2,71 und bei 4,27 μ. Bei der zweiten Kurve ist noch eine Küvette von 10 cm Schichtlänge, gefüllt mit CO_2, in den Strahlengang gebracht. An diesen Kurven können wir die Nachteile des Analysenverfahrens erkennen. Erstens sehen wir, daß die Absorptionsgebiete der Kohlensäure schmal sind im Vergleich zu dem breiten Berg der Strahlung. Da nur die Strahlung wirksam wird, die innerhalb der Absorptionsbanden liegt, verursacht der weitaus größte Teil der Strahlung nur eine schädliche Erwärmung der Empfänger und damit eine entsprechend hohe Störungsempfindlichkeit. Zweitens ist das Verfahren nicht selektiv, man kann z.B.Kohlensäure und Kohlenoxyd nicht von einander unterscheiden, nur die Stärke der Absorption ist verschieden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieses einfachen Verfahrens sind daher sehr beschränkt. Man hat oft Verbesserungen versucht. Z.B.sind in einer Reihe von Siemenspatenten solche angegeben[2]. So wird vorgeschlagen, durch Filter die Strahlungsverteilung zu begrenzen, wobei auch Gase selbst als Filter verwendet

1) E.Lehrer: Zs.f.techn.Physik 18. 393, 1937

2) D.R.P. 437623, 465899, 501514, 517112

00001741

werden können, außerdem noch eine Reihe schaltungstechnischer Maßnahmen. Für Spezialfälle läßt sich damit eine gewisse Selektivität erzielen, von einer allgemeinen Lösung des Problems kann jedoch nicht die Rede sein. Das Prinzip unseres Verfahrens ist folgendes:

Als Strahlungsempfänger verwenden wir das Gas selbst, das in einem Gasgemisch nachgewiesen werden soll. Das Gas absorbiert nur Strahlung innerhalb seiner Absorptionsbanden und erwärmt sich entsprechend der absorbierten Energie. Wenn man die Erwärmung mißt und die nicht-selektive Erwärmung der Gefäßwände ausschaltet, dann hat man einen selektiven Strahlungsempfänger. Das Prinzip der Methode zeigt Bild 3 (Anlage 2). Oben sind die beiden Strahler angebracht. Der eine schickt seine Strahlung durch die das zu untersuchende Gemisch enthaltende Analysenkammer in die sogenannte Meßkammer, der andere durch die in der Regel Luft enthaltende Vergleichskammer in die zweite Meßkammer. Beide Strahlengänge werden gleichphasig durch das von einem Synchronmotor angetriebene Blendenrad unterbrochen. In den beiden Meßkammern befindet sich das im Gemisch nachzuweisende Gas, angenommen CO. Der wirksame Teil der Strahlung erwärmt das Gas in beiden Meßkammern im Takt der Unterbrechung, während die nicht-selektive Erwärmung der Kammerwände der etwa 6 Hertz betragenden Frequenz nicht zu folgen vermag. Zwischen die beiden Kammern ist ein Membrankondensator geschaltet, der auf die Differenz der Drucke in den beiden Meßkammern anspricht. Ist die in beide Kammern einfallende Strahlung nach Amplitude und Phase dieselbe, so sind, da die Kammern gleich dimensioniert sind, auch die durch die Erwärmung erzeugten Druckschwankungen gleich, d.h. die Membrane des Membrankondensators bleibt in Ruhe. Wenn jedoch CO im Gemisch vorhanden ist, dann wird die Strahlung, die durch die Analysenkammer hindurchtritt, geschwächt, das CO in der dahinterliegenden Meßkammer erwärmt sich weniger. Infolgedessen tritt eine periodische Druckdifferenz zwischen den beiden Meßkammern auf, die auf den Membrankondensator einwirkt. Die entstehenden Kapazitätsschwankungen werden in Spannungsschwankungen umgesetzt, die mit einem zweistufigen Widerstandsverstärker verstärkt, gleichgerichtet und einem Instrument zugeführt werden. Bild 4 (Anlage 2) zeigt die Schaltung des Verstärkers, der mit Netzanschluß versehen ist. Die hochisoliert ausgeführte Gegenplatte des Membrankondensators liegt am Gitter der ersten Röhre, welches einen Ableitwiderstand von 10^8 bis $10^9\,\Omega$ besitzt. An der Membrane liegt, an einem Potentiometer abgreifbar, eine Gleichspannung. Wenn der Gitterableitwiderstand größer ist als der Wechselstromwiderstand $\frac{1}{W\,C}$ des Membrankondensators, wobei $W \approx 40$ ist, dann gilt $\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta C}{C}$. Die Gitterspannungsänderung ΔV ist also proportional der angelegten Gleichspannung V und der relativen Kapazitätsänderung $\frac{\Delta C}{C}$. Durch Änderung der Spannung V mit Hilfe des Potentiometers läßt sich daher bequem die Empfindlichkeit der Anordnung einstellen. Sonst ist zum Verstärker und zum Netzanschlußgerät nichts zu sagen. Die Kopplungsglieder müssen natürlich

00001742

der niederen Frequenz von 6 Hertz angepaßt werden. Als Gleichrichter wird ein Kupferoxydulinstrumentengleichrichter verwendet.

Die schematische Darstellung soll nun durch einige apparative Einzelheiten und Zahlen ergänzt werden an Hand von Bild 5 (Anlage 3), einer praktischen Ausführung des Geräts. Als Strahler verwenden wir kleine Wendeln (10 Windungen von 3 mm ∅) aus Chromnickeldraht von 0,35 mm ∅. Die zugeführte elektrische Leistung beträgt pro Strahler nur 9 Watt, sodaß auf Wasserkühlung ganz verzichtet werden konnte. Für die Konzentration der Wärmestrahlung sorgen kleine Parabolspiegel. Das Blendenrad, welches, wie schon erwähnt, die Strahlung etwa 6 mal in der Sekunde unterbricht, läßt sich senkrecht zur Projektionsebene verschieben. Mit Hilfe dieser Verstellung des Blendenrades läßt sich die Phase der Unterbrechung beider Strahlengänge auf Gleichheit einstellen. Mit einer kippbaren Blende werden die Intensitäten abgeglichen. Das Analysen- und das Vergleichsrohr sind 350 mm lang und haben eine lichte Weite von 34 mm. Bei dem hier gezeigten Gerät sind innen polierte V2A Rohre eingebaut; in Zukunft werden wir innen vergoldete Glasrohre verwenden. Die Strahler und die Absorptionsrohre sind mit Glimmerfenstern abgeschlossen. Die Absorption von Glimmer zeigt Bild 6 (Anlage 3). Glimmer hat demnach den Nachteil, daß er wichtige Strahlungsbereiche stark absorbiert. Glimmerfenster sind jedoch im Vergleich zu Steinsalzfenstern wesentlich leichter herzustellen und zu handhaben, sodaß sie in den Fällen verwendet werden können, wo der durch die Absorption des Glimmers bedingte Empfindlichkeitsverlust nicht wesentlich ist. Zum Abschluß der Meßkammern werden aus mechanischen Gründen Steinsalzfenster verwendet. Die Meßkammern sind aus Messing, innen poliert und haben eine Länge von 30 mm und einen Durchmesser von 35 mm. Die Platte des Membrankondensators hat einen Durchmesser von 20 mm. In einem Abstand von 0,05 mm von der Platte ist eine Aluminiumfolie von 5μ Stärke gespannt. Die Kammern sind nicht vollständig gegeneinander abgedichtet. Langsame, durch die verschiedene Erwärmung der Kammern verursachte Druckschwankungen können sich ausgleichen. Die schnelle Druckschwankung von 6 Hertz wird jedoch voll wirksam. Alle Einzelteile sind in aneindergeflanschte wasserdichte Gußkästen eingebaut. Von Interesse ist ein Überblick über die Größenordnung der auftretenden Effekte. Wird ein Strahlengang ganz abgedeckt, so wirkt auf den Membrankondensator die volle Druckschwankung der anderen Kammer. Aus dem vom Verstärker gelieferten Strom kann man die Kapazitätsschwankung ΔC und daraus wieder die der Meßkammer pro Periode zugeführte Energie bzw. die Temperatur- oder Druckschwankung berechnen. In einem durchgerechneten Fall betrug die Kapazitätsschwankung 0,2 cm bei einer Absolutkapazität des Membrankondensators von 45 cm. Die zugeführte Energie errechnete sich zu 10^{-4} Wattsekunden und die Temperaturamplitude zu $0,5 \times 10^{-3}$ °C. Diese Effekte würden, wenn sich der Verstärker so hoch aussteuern ließe, an einem Widerstand von 150 Ohm eine Spannung von 300 mV ergeben. Wenn wir jetzt auch die andere Meßkammer mit der gleichen Energie in gleicher Phase beschicken,

00001743

d.h.wenn wir den Ausschlag kompensieren, dann können wir an einem Streifenschreiber von 5 mV Meßbereich durch Schwächung des einen Strahlengangs um 1/60 der Gesamtintensität Endausschlag erzielen. Bei einer Intensitätsänderung von $1,7 \times 10^{-6}$ Wattsekunden haben wir also Endausschlag, meßbar sind daher noch etwa 3×10^{-8} Wattsekunden Änderung, entsprechend einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 1,7 \times 10^{-6}$ °C. Diese hohe Empfindlichkeit macht das Gerät für die Spurenanalyse gut geeignet. Bei Verwendung des hier gezeigten Gerätes läßt sich z.B.bei Kohlensäure mit einer Konzentration von 0,01% Endausschlag an einem 5 mV Streifenschreiber erzielen. Bei Kohlenoxyd ist die Nachweisempfindlichkeit etwa nur 1/3, bei Methan und Acetylen etwa auch in dieser Größenordnung. Durch Verringerung der Schichtlänge lassen sich auch hohe Konzentrationen erfassen. Die Anzeige ist bei schwacher Absorption praktisch linear, bei starker Absorption zeigt sich Sättigung. Der Grad der Selektivität ist durch die Lage der Absorptionsbanden gegeben. Im Falle CO und CO_2 (Bild 2, Anlage 1) überlappen sich die Banden praktisch nicht. Dies hat zur Folge, daß die CO-Anzeige durch das Vorhandensein von CO_2 nicht gestört wird. Die Größe der gegenseitigen Beeinflussung läßt sich durch die sogenannte Querempfindlichkeit ausdrücken. Die Querempfindlichkeit $CO\text{-}CO_2 = 1/1000$ bedeutet, daß Kohlensäure einen 1000 mal kleineren Ausschlag verursacht als die gleiche Konzentration Kohlenoxyd, wenn die Meßkammern mit Kohlenoxyd gefüllt sind. Für Konzentrationen bis etwa 10% CO_2 ist die Querempfindlichkeit $CO\text{-}CO_2$ kleiner als 1/1000. Die Meßkammern dürfen natürlich kein CO_2 enthalten. Die Kammern müssen genügend lange gespült und absolut dicht sein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Querempfindlichkeit von Kohlenoxyd gegen Methan und Ammoniak. Nicht so günstig ist der Sachverhalt bei den Kohlenwasserstoffen. Man erkennt das schon an der Lage der Banden (Bild 7, Anlage 4). Bei Acetylen und Äthylen sind noch Unterschiede zu erkennen. Dagegen bei Methan und Äthan (Bild 8, Anlage 4) sieht man die starke Überlappung der Banden. Die Querempfindlichkeiten sind entsprechend hoch. Im Falle Acetylen und Äthylen (Bild 9, Anlage 5) ist die Querempfindlichkeit bei kleinen Konzentrationen 1/30, im Falle Methan – Äthan 2/3, umgekehrt dagegen nur 1/10, weil Äthan sehr viel stärker absorbiert als Methan.

Durch verschiedene Maßnahmen kann man die Selektivität steigern. Durch Vorschaltung einer sogenannten Filterkammer, die das störende Gas in genügender Schichtdicke enthält, kann man in vielen Fällen die Querempfindlichkeit herabdrücken. Mit einer solchen Anordnung konnten wir Acetylen im äthylenhaltigen Gemisch nachweisen, ohne daß Schwankungen des Äthylengehaltes störten. Die Querempfindlichkeit war bei den verwendeten Rohrlängen kleiner als 1/500.
Ein anderer aussichtsreicher Weg, die Selektivität zu erhöhen, ist folgender: Die Banden haben in Wirklichkeit eine Rotationsfeinstruktur, die wir mit unserem Spektralapparat nicht auflösen können. Bild 10 (Anlage 5)[1] zeigt, wie die Bande der Kohlensäure bei 4,27 μ bei Verwendung eines hochauflösenden

1) entnommen aus Phys.Rev.53. 246, 1938

00001744

Gitterapparates aussieht. Wenn auch die Banden, unaufgelöst gesehen, aufeinanderfallen, so brauchen dies die einzelnen Rotationslinien nicht zu tun. Die Selektivität wird daher um so größer sein, je schärfer die Rotationslinien sind. Die natürliche Breite der Linien ist bei den vorhandenen Bedingungen, lange Wellen und hoher Druck, durch die Stoßdämpfung und Kopplungsverbreiterung gegeben. Dazu kommt noch die verbreiternde Wirkung der endlichen Schichtdicke. Wir haben durch Verdünnung des Gases in der Meßkammer mit einem nicht-absorbierenden Gas, mit Stickstoff, die Selektivität auf das mehrfache steigern können, ohne eine wesentliche Einbuße an Empfindlichkeit zu erleiden.

Der nächste Schritt wird sein, nicht den Partialdruck herabzusetzen, sondern den Gesamtdruck in den Kammern zu vermindern, also die Kammern nicht mit Atmosphärendruck zu füllen, sondern nur mit 0,1 Atm und auf diese Weise eine wesentliche Verringerung der Druckverbreitung zu erzielen. Es besteht die Hoffnung, daß man durch diese Maßnahmen auch Gase mit sich stark überschneidenden Banden von einander unterscheiden kann.

Die Entwicklung dieser Ultrarotanalysenmethode ist noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Außer den elementaren Gasen absorbieren alle Gase und Dämpfe im ultraroten Spektralgebiet. Diese vielfache Anwendungsmöglichkeit bringt es mit sich, daß noch zahlreiche Untersuchungen angestellt werden müssen. Betriebserfahrungen liegen noch wenig vor. Das hier aufgestellte Gerät war 8 Tage in der Wasserstoffreinigung Op 65 aufgestellt und registrierte dort den CO-Gehalt des Reingases. Bild 11 (Anlage 6) zeigt die Registrierkurve im Vergleich zu der mit der bisher üblichen Bariumkarbonat-Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Kurve. Während der Bariumkarbonatschreiber, da es sich um Einstellung eines chemischen Gleichgewichts handelt, eine große Anzeigeträgheit besitzt, zeigt der Ultrarotabsorptionsschreiber praktisch momentan an. Er kann infolgedessen auch schnellen Schwankungen des CO-Gehaltes folgen, deren Erkennung für den Betrieb wichtig ist.

Zum Schluß sollen noch einmal die Eigenschaften der neuen Methode hervorgehoben werden. Die Gasanalyse beruht auf rein physikalischen Methoden, es muß weder etwas herausabsorbiert werden, noch wird das untersuchte Gemisch sonst irgendwie verändert. Jeder Verbrauch von Chemikalien fällt also weg. Die Anzeige ist praktisch trägheitslos. Die Bedienung und Wartung kann voraussichtlich auf ein Minimum beschränkt werden. Die Methode ist zum Nachweis von Spuren sowie zur Untersuchung konzentrierter Gemische geeignet.

6 Anlagen.

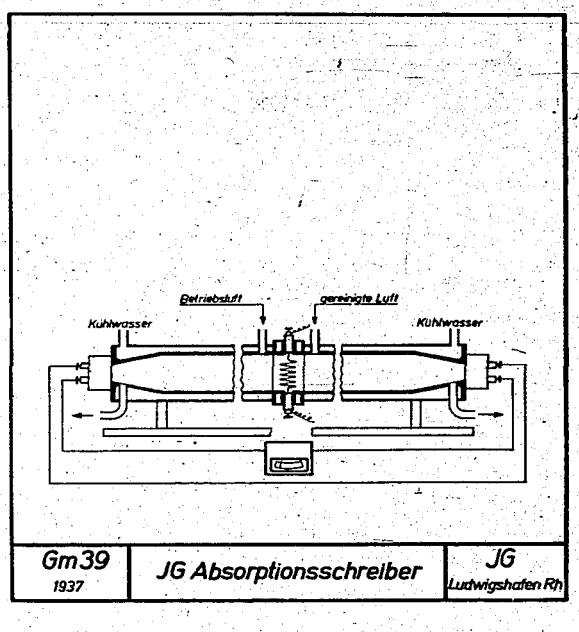


Bild 1

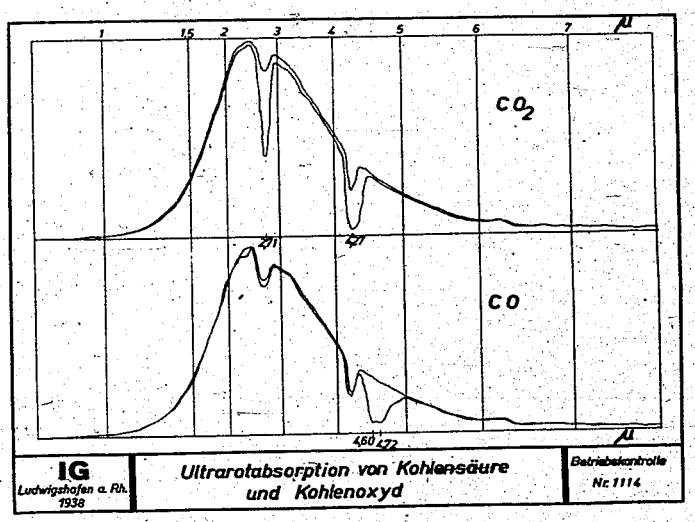


Bild 2

Anlage 1

00001746

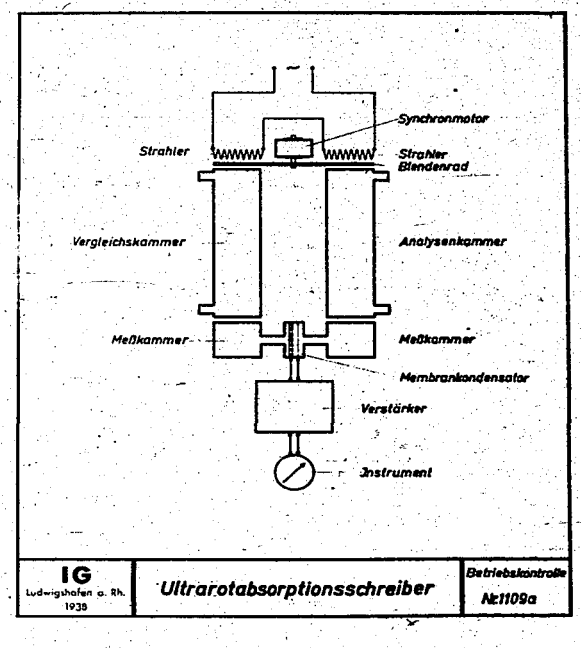


Bild 3

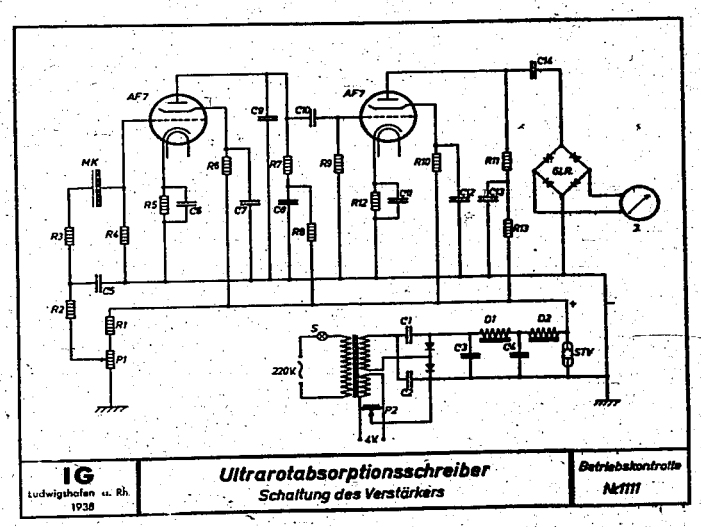


Bild 4

Anlage 2.

KODAK SAFETY F

00001747

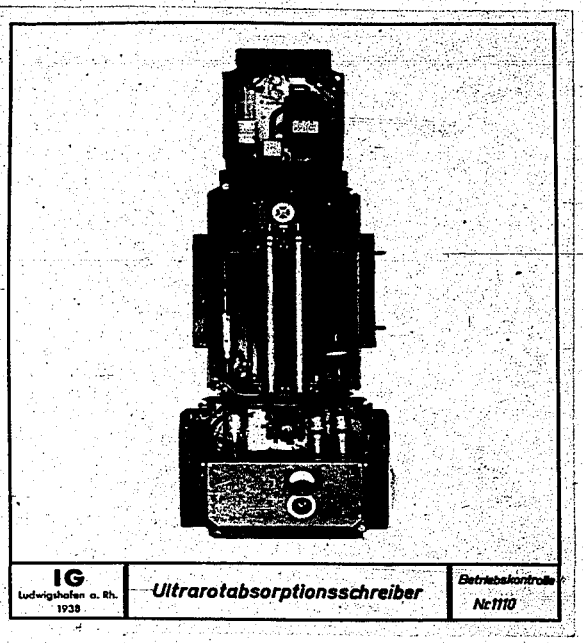


Bild 5

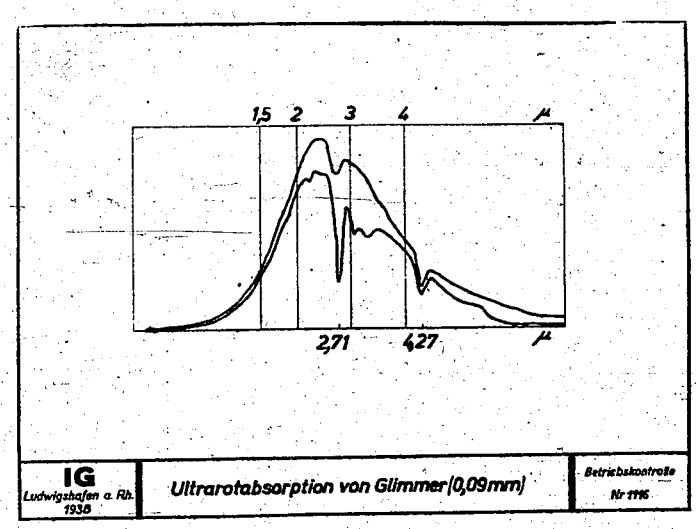


Bild 6

Anlage 3

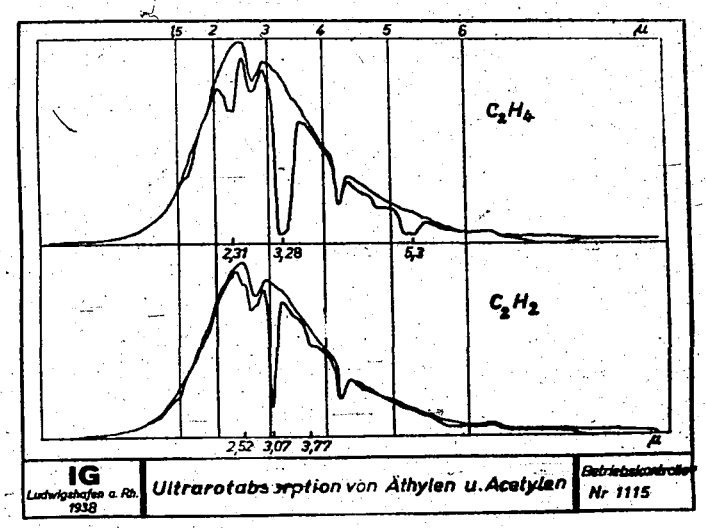


Bild 7

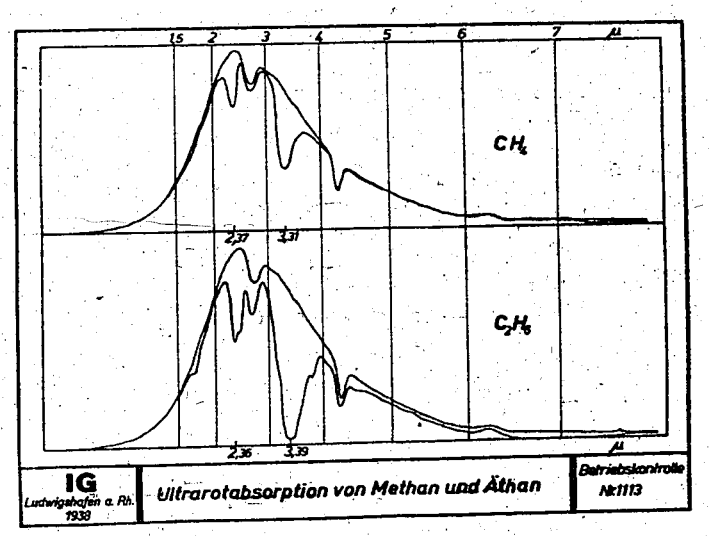


Bild 8

Anlage 4

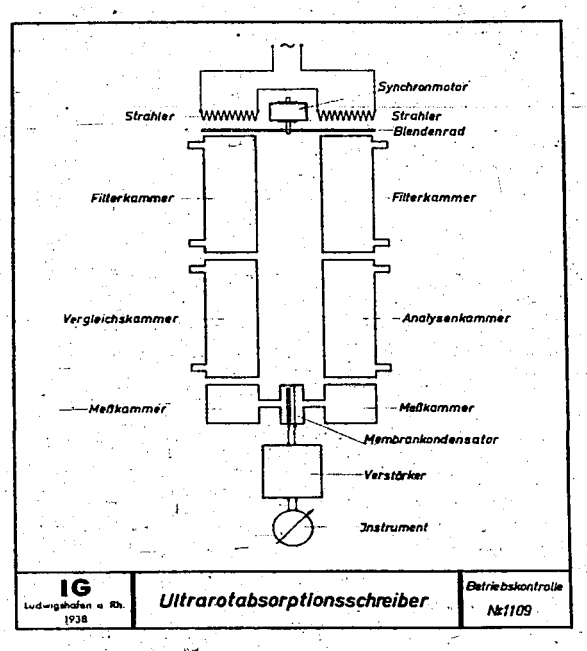


Bild 9

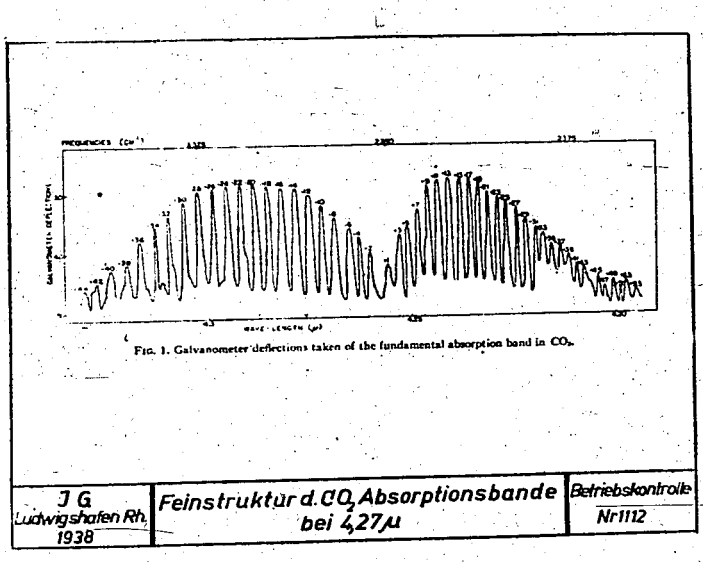
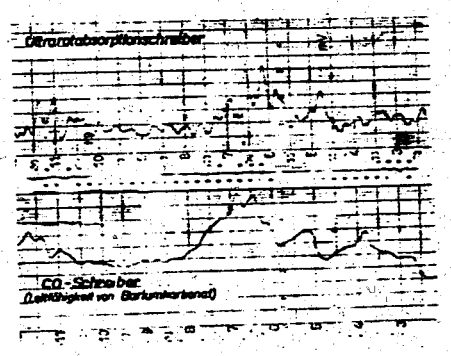


Bild 10

Anlage 5



JG Ludwigshafen Rh. 1938	CO-Anzeige (Reingas Op 65)	Betriebskontrolle Nr.1117

Bild 11

Anlage 6

1637

1461

Seitz

Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop

00001751

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laboratoriumsbericht Nr. 1461
vom 9. 6. 1936

H. G. Leverkusen (Postkarte an Abt.) z. Kenntnis

Dr. Seitz:

Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop.

Bag Target
3043 -30/4.02

~~Zurück an Ammoniaklaboratorium Op~~

KODAK SAFETY FILM

Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop.

Das Ziel dieser Arbeit sollten Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop an katalytisch wirksamen Oberflächen sein.

Es wurde zunächst geprüft, was von den bereits vorhandenen elektronenoptischen Untersuchungen allgemeiner Art dabei Verwendung finden konnte. So gibt es drei Möglichkeiten, um an den zu untersuchenden Oberflächen abbildende Elektronen auszulösen: Durch Glühen, durch Lichtbestrahlung und durch Jonenaufprall.

Die G l ü h e m m i s i o n ist die intensivste, tritt aber bei den reinen Schwermetallen erst bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt (höher als 1.400° C) ein. Jedoch läßt sich die Emissionstemperatur durch Aktivierung mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall erniedrigen. Die Aktivierung geschieht durch Auftragen einer dünnen Schicht auf das zu untersuchende Metall. Diese Schicht muß so dünn sein, daß sich die Kristallstruktur und deren Veränderungen (Umkristallisation) im Elektronenbild noch bemerkbar machen. Sie bewirkt eine Verringerung der Austrittsarbeit der Elektronen und damit eine Erniedrigung der Emissionstemperatur, die z.B. bei Nickel mit aufgedampftem Cäsium nur noch 450° C beträgt.

Durch L i c h t können bei jeder Temperatur, auch aus reiner Oberflächen, Elektronen ausgelöst werden. Allerdings ist die Zahl der ausgelösten Elektronen auch bei besten Versuchsbedingungen bedeutend geringer als bei der Glühemission.

Die Elektronenemission durch J o n e n b o m b a r d e m e n t scheidet für den vorliegenden Zweck aus, da durch den

Jonenaufprall die Oberfläche dauernd geändert oder zerstört würde.

Für die Untersuchung der Katalysatoren kommt somit vor allem die lichtelektrische Elektronenauslösung in Frage, denn bei den Temperaturen der Glühemission würden sie vermutlich zerstört werden. Auch die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch Auftragen einer Schicht scheidet aus, weil dadurch die vielleicht vorhandene spezifische Wirkung der katalytisch aktiven Stellen vernichtet oder zumindest verdeckt werden könnte.

I. Versuchsanordnung.

Elektronenbilder können mit elektrischen und magnetischen Linsen erzielt werden. Die ersten bestehen aus engen Blenden von etwa 1 mm ∅ und werden in einem Abstand von 1 mm vor die zu untersuchende Kathodenoberfläche gebracht, wodurch der Weg für eine Lichtbestrahlung versperrt würde. Da aber lichtelektrisch gearbeitet werden muß, bleibt nur die Anwendung der Magnetspulen (Busch-Linsen) übrig.

Zur Einarbeitung in das Gebiet der Elektronenoptik wurden zunächst einige Versuchsanordnungen, wie sie im A.E.G.-Forschungsinstitut Verwendung fanden, aufgebaut und ausprobiert. Nach mehreren Vorversuchen wurde dann die folgende Anordnung (Abb. 1) gewählt, die sowohl lichtelektrische als auch glühelektrische Untersuchungen zu machen erlaubte. Wegen der größeren Elektronenintensität wurden vorerst auch glühelektrische Untersuchungen durchgeführt.

00001753

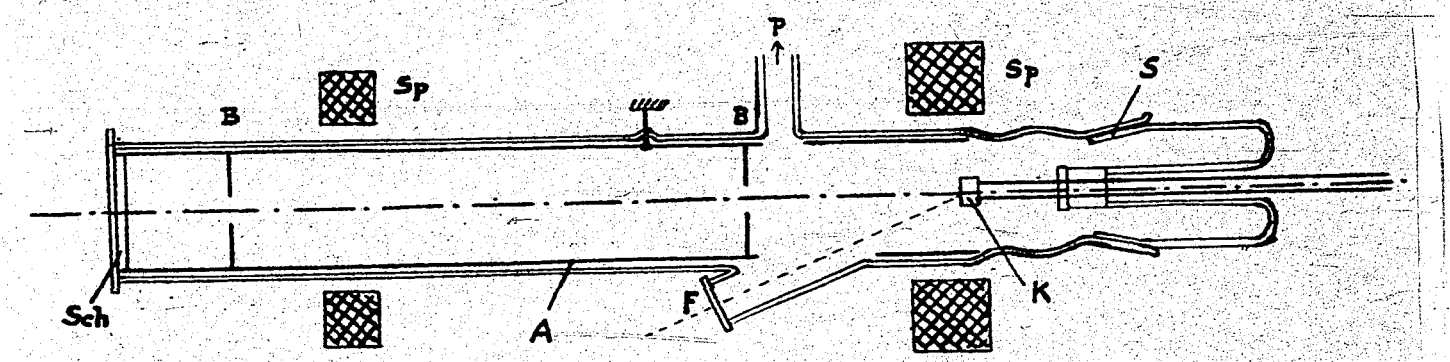


Abb. 1

Die Kathode (K) mit der Versuchssubstanz befand sich in einem Glasrohr von 80 mm ∅ und war an einem Schliff (S) gehaltert, der gut gefettet und leicht ausgewechselt werden konnte.

Als Anode (A) diente ein Kupferzylinder, der über die Kathode hinausreichte. Er war an der Pumpansatzstelle (P) und beim Lichtdurchlaß durchbrochen. Aus Sicherheitsgründen wurde die Anode geerdet.

Als Abbildungselemente wurden 2 Magnetspulen (Sp) verwendet. Die Spulen waren in weiche Eisen gehalten und hatten einen Schlitz von 10 mm Öffnung. Ihr Innendurchmesser betrug 90 mm. Die Wicklungen bestanden aus 2 mm starkem Kupferdraht von 500 bezw. 700 Windungen. Beide Spulen konnten auf der optischen Bank bewegt werden, so daß eine Änderung der Gegenstandsweite in gewissen Grenzen möglich war.

Das Licht einer Quecksilberlampe konnte durch das aufgekittete Quarzfenster (F) eingestrahlt werden.

00001754

Die ausgelösten Elektronen wurden durch die zwischen Kathode und Anode liegende Spannung von 10 - 30 kV beschleunigt und erregten den Fluoreszenzschirm (Sch), eine Glasplatte mit aufgeschwemmtem Zinksulfid - Silber, zu blauem Leuchten. Der Schirm konnte von außen beobachtet und photographiert werden.

Um zu verhindern, daß das von der Kathode und den Wänden reflektierte Licht auf den Leuchtschirm fällt, wurden in den Anodenzylinder zwei Blenden (B_1 und B_2) eingebaut. Dadurch blieb nur in der Mitte des Schirmes ein störender Lichtfleck übrig. Von den Blenden wurde aber ein Teil aufgefangen und damit die Bildhelligkeit verringert. Außerdem wirkten die Blenden in störender Weise als elektrische Linsen, so daß bei schlechter Justierung der Kathode starke Bildverzerrungen auftraten.

Bei späteren Untersuchungen wurde das störende Streulicht dadurch vom Leuchtschirm ferngehalten, daß man diesen mit einer dünnen Metallfolie überzog, welche Licht stark, Elektronen aber nur schwach absorbierte (Patent-anmeldung). Weiterhin wurde dadurch verhindert, daß der Leuchtschirm sich elektrisch auflud, durch schlechte Wärmeableitung verbrannte oder durch Fremdstoffe (Cäsium) zersetzt wurde.

Um Oberflächen lichtelektrisch bei verschiedenen Temperaturen und auch glühelektrisch untersuchen zu können, wurde das Präparat in einen Ofen, die Kathode (K), gepackt. Der Ofen (Abb. 2) war aus

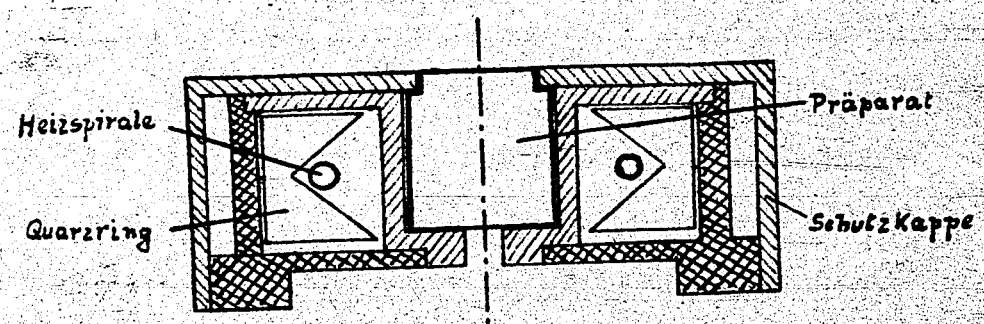


Abb. 2

00001755

Molybdän gebaut und konnte durch eine mit Quarzringen isolierte Wolframspirale geheizt werden. Der zu untersuchende Körper wurde in Zylinderform (5 mm Ø, 4 mm Höhe) eingesetzt und war oben 0,5 mm abgedreht, so daß er durch die äußere Kappe festgehalten wurde. Durch diese Kappe wurde gleichzeitig die Oberfläche der Kathode vergrößert, wodurch eine verzerrungsfreie Abbildung der Oberfläche des Versuchskörpers gewährleistet wurde.

Die Brennweite f der magnetischen Linse ließ sich mit dem Spulenstrom J gemäß der Formel

$$\frac{1}{f} = \frac{0.22}{\phi} \int J^2 dz$$

ändern, wobei ϕ die Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode bedeutet. Bei einer Brennweite der Objektivlinse von etwa 1 cm konnte eine 50 - 100fache Vergrößerung erreicht werden. Dabei wurden Punkte, die einige tausendstel Millimeter von einander entfernt waren, gut getrennt gesehen.

Da $\frac{1}{f}$ proportional $\int J^2 dz$ ist, muß zur Erzielung kleiner Brennweiten dieses Intregal einen möglichst großen Wert erhalten. Es wurde daher eine Spule gebaut, deren Polschuhe ins Vakuum reichten und einen Innendurchmesser von 5 mm hatten. Diese Spule wurde von einem Herrn des A.E.G.-Forschungsinstitutes weiter verwendet und damit bei einem Durchstrahlungsversuch eine 200-fache Vergrößerung erhalten.

Die Grenze der Auflösung war aber nicht durch die elektronenoptische Leistung der Linsen bedingt. Vielmehr machten sich bei starken Vergrößerungen andere Mängel bemerkbar, besonders dann, wenn bei den lichtelektrischen Untersuchungen infolge der geringen Elektronenemission lange Belichtungszeiten notwendig waren.

Störungen konnten verursacht werden durch Schwankungen der Hochspannung oder des Spulenstroms, Erschütterungen des Hauses, durch Gasausbrüche im Rohr usw. Eine Grenze ist schließlich durch die mit steigender Vergrößerung abnehmende Flächenhelligkeit des Leuchtschirmes gesetzt.

II. Versuchsergebnisse.

1. Aktivierung einer Nickeloberfläche.

Mit dieser Apparatur wurde (neben den nicht weiter beschriebenen Einführungsversuchen) der Vorgang der Aktivierung einer Nickeloberfläche, welche durch aufgeschwemmtes Bariumazid pastiert war, verfolgt. Die Bilder 29, 32, 38 und 45 zeigen die Änderung des elektronenoptischen Bildes der Oberfläche, nachdem dieselbe einige Zeit geglüht wurde.

Dieser Aktivierungs-Vorgang ist vermutlich wie folgt zu erklären: Durch Glühen zerfällt das Bariumazid und übrig bleibt eine Bariumschicht, die aber anfangs noch so dick ist, daß nur sie Elektronen emittiert. Nach längerem Glühen bei 1.200° C verdampft diese Schicht nach und nach, und es bleibt nur noch eine äußerst dünne Bariumschicht zurück. Die Bilder zeigen gerade diesen Übergang von der dicken zur dünnen Schicht. Ist die Schicht dünn genug, so wird die Struktur der Unterlage erkennbar. Dies beruht offenbar darauf, daß die einzelnen Kristallflächen des Nickels das Barium verschieden stark adsorbieren oder daß das Barium die Austrittsarbeit der einzelnen Kristallflächen verschieden stark herabsetzt.

Bei Bild 29 ist die Bariumschicht schon so dünn, daß Kristallstruktur zu sehen ist. Daneben sind noch helleuchtende Bariuminseln zu erkennen. Nach mehrstündigem Glühen verschwinden diese

00001756

Inseln. Wie Bild 32 zeigt, war die Bariumschicht von der wärmeren Mitte schon so stark abgedampft, daß der Elektronenaustritt nur noch in geringem Maße erleichtert wurde. Nachdem das Nickel mehrere Stunden Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde wieder hochgeheizt und Bild 38 mit der gleichmäßigen Intensitätsverteilung erhalten. Anscheinend hat sich das Barium wieder über die ganze Oberfläche gleichmäßig verteilt. Daß sich die Bariumschicht dauernd ändert oder auf der Oberfläche wandert, kann auch daraus ersehen werden, daß bei Bild 45 mehrere Kristalle hell sind, die bei Bild 38 dunkel erscheinen und umgekehrt. Es muß sich also die Bedeckung geändert haben. Vielleicht spielt auch die Kondensation von Bariumdampf aus dem Rohr eine Rolle.

Eine Aktivierung der Nickeloberfläche konnte auch durch Aufdampfung von Barium erreicht werden, was prinzipiell keinen Unterschied brachte.

2. Vergleich zwischen Glühbild und lichtelektrischem Bild.

Da die Katalysatoren lichtelektrisch untersucht werden sollten, mußte festgestellt werden, ob zwischen Glühbild und lichtelektrischem Bild der gleichen Oberfläche Unterschiede vorhanden sind.

Zu diesem Zweck wurden Glühbilder von aktivierten Oberflächen und lichtelektrische Bilder von aktivierten und reinen Oberflächen gemacht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende.

G l ü h e l e k t r i s c h konnten geometrische Strukturen (Löcher, Risse, Kristallgrenzen usw.) festgestellt werden. Das beruht auf der unterschiedlichen Belegung dieser Stellen mit

00001757

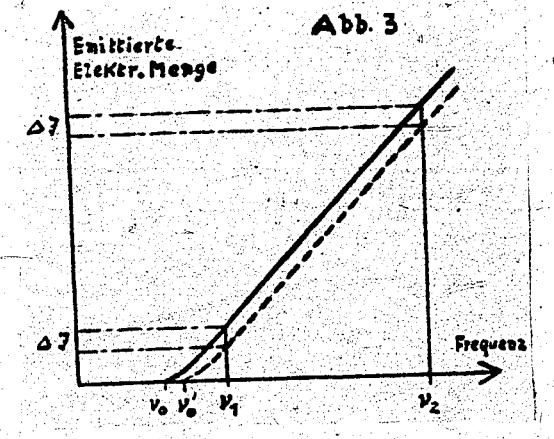
Barium gegenüber der Umgebung oder auf dem leichteren Elektronenaustritt an Spitzen und Kanten (Löcher blieben meistens dunkel, wie in den Bildern 86 und 94). Ferner wurden die verschiedenen Kristallflächen der Kristallite durch die unterschiedliche Aktivierung sichtbar (Kristallstrukturen).

Im l i c h t e l e k t r i s c h e n Bild wurden die geometrischen Strukturen reiner und aktivierter Oberflächen durch Schattenwirkung des eingestrahlten Lichtes und durch Spitzenwirkung erkennbar. Kristallflächen wurden nur bei aktivierten oder verunreinigten Oberflächen sichtbar.

Wie die Versuche an Silber ergaben, schien bei reiner Oberfläche lichtelektrisch kein Emissionsunterschied der einzelnen Kristallflächen aufzutreten, auch dann nicht, wenn lichtoptisch Kristallite zu sehen waren.

Zur Deutung dieser Erscheinung sollen folgende Überlegungen dienen.

In Abbildung 3 ist die emittierte Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Frequenz der sie auslösenden Lichtstrahlung aufgetragen.



Die ausgezogene Kurve stellt die Beziehung der für eine Kristallfläche, deren unterer Emissionsgrenze eine Frequenz V_0 entspricht. Die andere Kurve gelte für eine Kristallfläche mit größerer Austrittsarbeit und damit höherer Grenzfrequenz. Strahlt man nun Licht von der Frequenz V_1 ein, so emittieren die beiden Kristallflächen entsprechend ihrer unterschiedlichen Austrittsarbeiten verschieden stark. Bei einer

00001757

Barium gegenüber der Umgebung oder auf dem leichteren Elektronenaustritt an Spitzen und Kanten (Löcher blieben meistens dunkel, wie in den Bildern 86 und 94). Ferner wurden die verschiedenen Kristallflächen der Kristallite durch die unterschiedliche Aktivierung sichtbar (Kristallstrukturen).

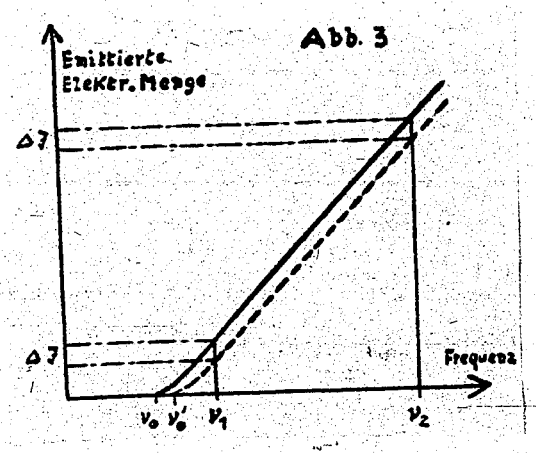
Im l i c h t e l e k t r i s c h e n Bild wurden die geometrischen Strukturen reiner und aktivierter Oberflächen durch Schattenwirkung des eingestrahlten Lichtes und durch Spitzenwirkung erkennbar. Kristallflächen wurden nur bei aktivierten oder verunreinigten Oberflächen sichtbar.

Wie die Versuche an Silber ergaben, schien bei reiner Oberfläche lichtelektrisch kein Emissionsunterschied der einzelnen Kristallflächen aufzutreten, auch dann nicht, wenn lichtoptisch Kristallite zu sehen waren.

Zur Deutung dieser Erscheinung sollen folgende Überlegungen dienen.

In Abbildung 3 ist die emittierte Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Frequenz der sie auslösenden Lichtstrahlung aufgetragen.

Abb. 3



Die ausgezogene Kurve stellt die Beziehung der für eine Kristallfläche, deren unterer Emissionsgrenze eine Frequenz ν_0 entspricht. Die andere Kurve gelte für eine Kristallfläche mit größerer Austrittsarbeit und damit höherer Grenzfrequenz. Strahlt man nun Licht von der Frequenz ν_1 ein, so emittieren die beiden Kristallflächen entsprechend ihrer unterschiedlichen Austrittsarbeiten verschieden stark. Bei einer

00001758

höheren Frequenz ν_2 bleibt wohl der Emissionsunterschied ΔJ bestehen, wird aber infolge der erhöhten Gesamtemission relativ schwächer in Erscheinung treten und von einer bestimmten Frequenz ab überhaupt nicht mehr zu bemerken sein.

Man durfte deshalb lichtelektrisch nur dann Strukturbilder erwarten, wenn die auslösende Frequenz nahe der unteren Grenzfrequenz lag, oder aber wenn die Differenz der Austrittsarbeiten durch eine Aktivierungsschicht stark vergrößert wurde.

Die auf glüh- oder lichtelektrische Weise erhaltenen Bilder zeigen nun im allgemeinen keinen Unterschied. Die lichtelektrischen Bilder sind nur weniger kontrastreich, wie die folgenden Bildreihen zeigen werden.

Aktivierte Nickeloberfläche.

Bild 86 ist das Glühbild einer aktivierten Nickeloberfläche, Bild 88 das lichtelektrische Bild derselben Kathode bei 400-500°C und Bild 90 bei Zimmertemperatur. Dieses letzte lichtelektrische Bild zeigt deutlich dieselbe Struktur wie das Glühbild 86.

Dasselbe Präparat wurde nochmals erhitzt und die lichtelektrischen Bilder 92 und 93 bei 450° bezw. 850° C aufgenommen. Bild 92 zeigt nur geometrische Strukturen (Löcher als emissionsfreie dunkle Punkte), während Bild 93 daneben noch Kristallstruktur aufweist. Das Glühbild 94 wurde bei 900° C aufgenommen und ist bis auf die geringere Vergrößerung mit Glühbild 86 identisch.

Aus diesen Versuchen ist deutlich die Übereinstimmung der glüh- und lichtelektrischen Bilder zu ersehen. Weiter zeigt sich, daß die Emissionsunterschiede der einzelnen Kristallflächen von der Temperatur abhängig sind. Das lichtelektrische Bild 90 bei Zimmertemperatur weist

00001759

die gleichen Helligkeitsunterschiede wie das Glühbild 86 auf, während das Bild 92 bei 450° C eine gleichmäßige Verteilung der Emission ohne Kristallstruktur zeigt. Bei dem lichtelektrischen Bild 93 ist interessant, daß sich bei dem langen, schmalen Kristall die Helligkeit gegenüber dem Glühbild 94 umgekehrt hat.

Diese Erscheinungen, insbesonders die großen Intensitätsunterschiede einzelner Flächen, können nicht allein durch die Annahme geklärt werden, daß die Bariumschicht die Austrittsarbeiten herabsetzt. Es wird daher vermutet, daß sich die Bedeckungen der verschiedenen Kristallflächen und damit ihre Austrittsarbeiten für die Elektronen mit der Temperatur ändern. Vielleicht kommt bei der lichtelektrischen Elektronenauslösung auch noch der verschieden hohe Widerstand der unterschiedlichen Bariumschichten hinzu (Erklärung des Helligkeitswechsels). Es würde dann Dunkelheit auf großen Widerstand, d.h. schlechte Elektronennachlieferung schließen lassen.

Unreine Oberflächen.

Ähnliche Ergebnisse wie bei den aktivierten Oberflächen sind bei den lichtelektrischen Bildern verunreinigter Oberflächen zu erwarten. Man weiß aus zahlreichen Beobachtungen, daß Fremdstoffe (z.B. adsorbiertes Gas) die lichtelektrische Ausbeute stark beeinflussen können. Da solche Stoffe von den einzelnen Kristallflächen verschieden stark adsorbiert werden, ist eine unterschiedliche Elektronenemission dieser Flächen zu erwarten. Schon das aus der Glasapparatur stammende Alkali kann dies bewirken.

So erhielt man bei unbehandeltem Nickel, das mehrere Stunden knapp unterhalb des Schmelzpunktes geglüht war, ganz ähnliche lichtelektrische Bilder wie bei einer aktivierten Oberfläche, wie

00001760

die Bilder 129 - 134 zeigen. Mit steigender Temperatur verschwand die Kristallstruktur (Bild 130), um bei 790° C wieder zu erscheinen (Bild 131). Dabei hatten ganz deutlich mehrere Flächen ihre Helligkeiten gegenüber bei Zimmertemperatur umgekehrt. Bei noch höherer Temperatur nahm die Emission im Ganzen stark ab und die Bilder wurden dunkler. Glühemmission trat in keinem Fall auf. Beim Abkühlen wurden wieder dieselben Zustände durchlaufen. Jedoch ergab die erkaltete Oberfläche nicht sofort ein kontrastreiches Strukturbild (Bild 133). Erst nach einstündigem Warten bei Zimmertemperatur trat das lichtelektrische Bild mit den ursprünglichen Kontrasten wieder auf (Bild 134). Weiter wurde beobachtet, daß nach mehrtägiger Wartezeit zunächst ein kontrastloses Bild erhalten wurde, das aber nach kurzem Erwärmen sofort wieder kontrastreicher wurde.

Die Erscheinung der Emissionsänderung, besonders hier die zeitliche Änderung des Oberflächenbildes bei gleicher Temperatur und das einer aktivierten Oberfläche ähnliche Verhalten, scheinen dafür zu sprechen, daß es sich um die lichtelektrische Emission verunreinigter Oberflächen handelt. Das wird leicht erklärlich aus den Vakuumverhältnissen im Versuchsrohr, in welchem gefettete Schliffe und Picseinkittungen verwendet wurden.

Silberuntersuchungen.

Von Silber konnte lichtelektrisch kein Bild mit Kristallstruktur erhalten werden, auch dann nicht, wenn Barium oder Cäsium aufgetragen wurde. Es war nur die geometrische Struktur zu erkennen. Auch konnte keine Glühemission festgestellt werden. Die Bilder 124 - 126 sind lichtelektrische Aufnahmen einer Silberoberfläche. Während Bild 124 kurz vor dem Schmelzen aufgenommen wurde, zeigt Bild 125 die Oberfläche beim Schmelzvorgang. Dabei schwam-

00001761

men die nichtemittierenden (schwarzen) Inseln (vermutlich Oxyde) auf der Oberfläche herum. Bild 126 ist die wieder erstarrte Oberfläche knapp unterhalb des Schmelzpunktes. Durch das rasche Erstarren wurde die Oberfläche ganz rauh und läßt dadurch an der Schattenbildung Kristallstruktur erkennen.

3. Gleichzeitige Glüh- und Photoemission.

Von einer mit Barium bedeckten Nickeloberfläche wurde bei gleicher Temperatur das Glühbild 99 und das Bild 100 bei Glühemission und gleichzeitiger lichtelektrischer Emission aufgenommen. Man sieht, daß verschiedene Flächen, welche beim Glühbild dunkel waren, durch gleichzeitige Belichtung aufgehellt wurden. Umgekehrt wurden einige Kristallflächen auch dunkler (Erklärung wie bei Bilder 93 und 94). Weiter zeigte sich, daß die Strukturgrenzen beim glüh-lichtelektrischen Bild unschärfer waren als beim Glühbild allein. Diese Unschärfe trat nur dann auf, wenn Glüh- und Photoemission in gleicher Stärke vorhanden waren. Denn glüh-lichtelektrische Bilder, bei denen der lichtelektrische Intensitätsanteil klein gegen den der Glühemission war, waren ebenso scharf wie Glühbilder allein.

Diese Unschärfe beruht vermutlich darauf, daß die Grenzen der Glüh- und Photoemission infolge Schattenwirkung des Lichtes und seitlicher Beleuchtung hervorstehender Kristallite nicht zusammenfallen.

4. Kupferuntersuchungen.

Eine angeätzte Kupferoberfläche wurde zunächst mit dem lichtoptischen Mikroskop untersucht und zeigte eine dislozierte Reflexion (Bilder 2 und 4), das heißt, je nach der Beleuchtungsrichtung änderten die Kristallflächen ihre Helligkeit gegenüber ihrer Um-

00001782

gebung. Dieselbe Oberfläche wurde dann im Elektronenmikroskop lichtelektrisch abgebildet und dabei durch Drehung des Schliffes die Beleuchtungsrichtung geändert. Die bei verschiedenen Einstrahlungsrichtungen des Lichtes aufgenommenen Bilder 121, 122 und 123 lassen nur ganz geringe Änderungen erkennen. Da die Bilder schon an und für sich sehr kontrastarm sind, kann dieser Effekt vorgetäuscht oder aber auch verdeckt sein. Eine solche Erscheinung kann hier durchaus erwartet werden, denn einer Änderung der Reflexion entspricht eine gleiche Änderung der Absorption des Lichtes und damit eine Änderung der Elektronenemission. Natürlich müßten solche Versuche unter sauberen Bedingungen in einem ausgeheizten, abgeschmolzenen Rohr wiederholt werden. Vorausgesetzt, daß obiger Effekt vorhanden ist, wäre es sehr wertvoll, wenn man so mittels Elektronenbild entsprechend dem lichtoptischen Verfahren Kristallflächen bestimmen könnte.

IV. Schlußfolgerungen.

Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse muß für eine spätere lichtelektrische Untersuchung von Katalysatoren folgendes beachtet werden. Ist der Unterschied der Austrittsarbeiten der aktiven Stellen eines Katalysators gegenüber der der Umgebung von der gleichen Größenordnung wie die Differenz der Austrittsarbeiten verschiedener Kristallflächen eines reinen Metalls (Silber), so wird auch im Falle der Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge erheblich kleiner ist als die langwellige Emissionsgrenze, der Emissionsunterschied zwischen aktiver Stelle und Umgebung vermutlich gering sein. Hingegen darf man größere Intensitätsunterschiede erwarten, wenn das Licht nur wenig kurzwelliger

Zusammenfassung des Tätigkeitsberichtes.

Es wurde ein Elektronenmikroskop gebaut mit magnetischen Linsen und einem Molybdänofen, der die zu untersuchenden Stoffe aufnimmt.

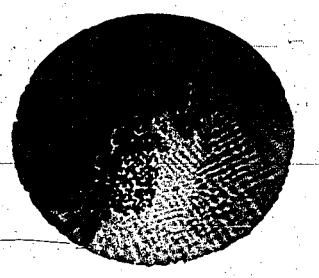
Untersucht wurden mit Barium aktivierte Oberflächen von Nickel, Silber und Kupfer.

Da die Katalysatoren keine Veränderungen erfahren dürfen, wurden bei den vorbereitenden Untersuchungen mit lichtelektrisch ausgelösten Elektronen abgebildet. Kontrastreiche Strukturbilder wird man lichtelektrisch nur bei Bestrahlung mit Licht nahe der langwelligen Emissionsgrenze erhalten oder bei Katalysatoren dadurch, daß man die Oberfläche "vergiftet", wodurch der Fremdstoff bevorzugt an den aktiven Stellen adsorbiert wird. Nachteilig ist die geringe Intensität der lichtelektrischen Emission.

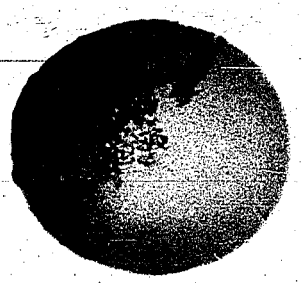
Die Arbeiten wurden in den Jahren 1934/35 im Forschungslaboratorium der A.E.G. ausgeführt. (Dr. Seitz).

i.V. Dr. Seitz
gez. Dr. H.Groß

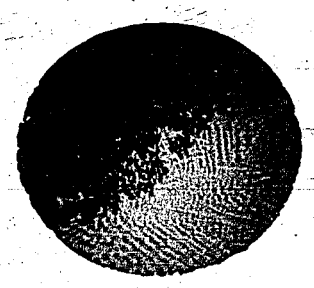
00001764



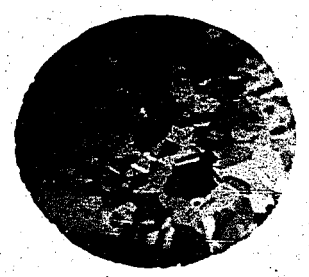
124



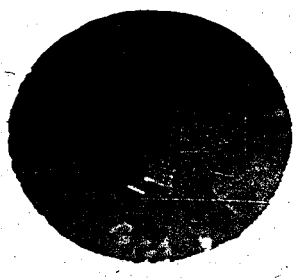
125



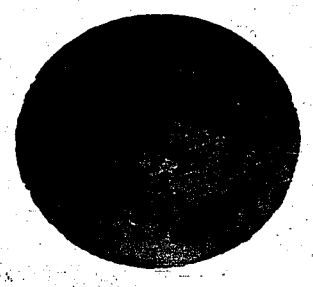
126



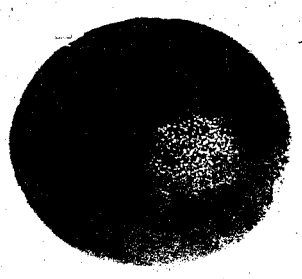
129



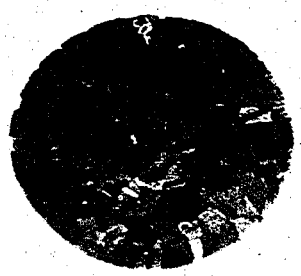
130



131



132



133



134



c

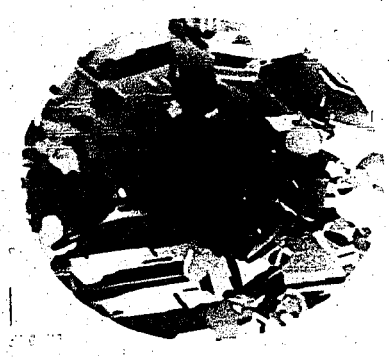
00001765



29



32



98



45

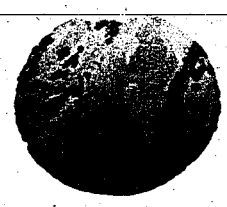
00001766



86



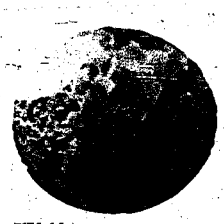
88



90



92



93



94

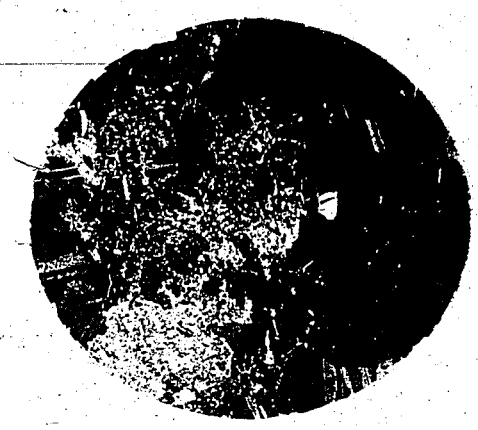


99

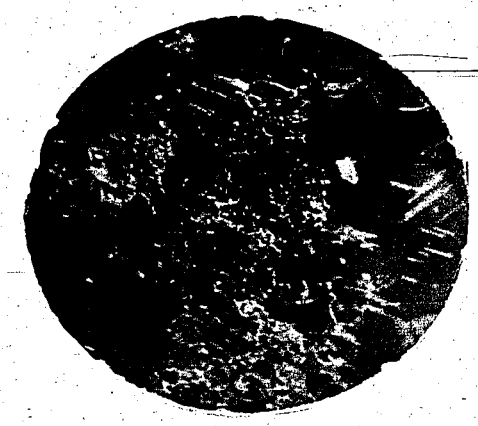


100

00001767



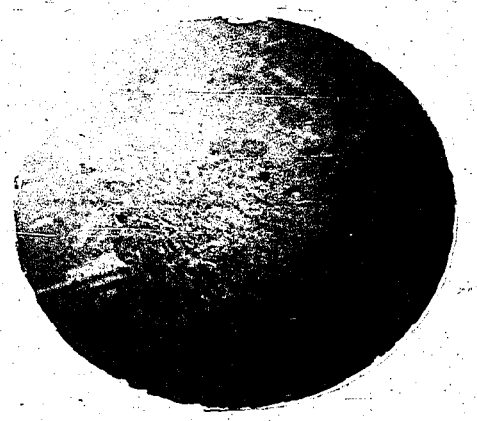
2



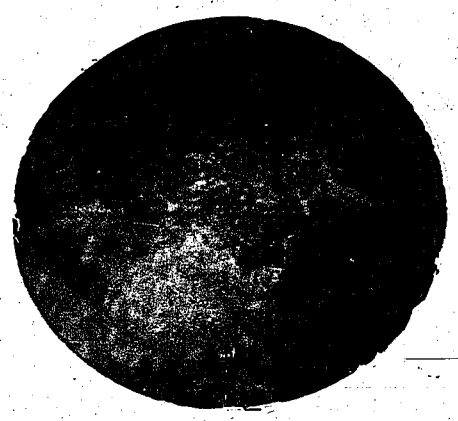
4



121



122



123

KODAK SAFETY FILM

1964

4/17

Schuch

Die piezo-elektrische Druck-
messung in Verbrennungs-
maschinen.

Betreff: Die piezo- elektrische Druckmessung in Verbrennungsmaschinen.

00001769

Klasse

Abteilung T.A.

Nr. 417

Patent:

Bericht des Herrn Dr. Schuch (Techn.Prüfstand u. Betr.Kontr.)

vom 11. Mai 19 39.

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Ammon. Werk Merseburg, Betriebskontrolle			

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1964 / I a 1

Eag Target
3043 30/4.02

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

00001770

I.G.Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen a/Rhein
Betriebskontrolle Op

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1964 / I a 1

den 11. Mai 1939. Sahu/Hf.

Die piezo-elektrische Druckmessung in Verbrennungsmaschinen.

I. Überblick über die verschiedenen Indikatoren für schnellaufende Verbrennungsmaschinen.

Zur Beobachtung von schnell verlaufenden Druckänderungen, wie sie in erster Linie bei der Verbrennung in Diesel- oder Otto-Motoren auftreten, reichen wegen ihrer geringen Eigenschwingungszahl die mechanischen Druckanzeiger - in der Motorenindustrie meist Indikatoren genannt - nicht mehr aus. Es wurden daher eine Menge Indikatoren entwickelt, die eine trägheitsfreiere Erfassung des Druckes ermöglichen. Im folgenden sei zunächst kurz auf das Prinzip der einzelnen Indikatoren eingegangen. Im wesentlichen unterscheiden wir die optischen und die elektrischen Indikatoren.

a) Optische Verfahren.

Die optischen Indikatoren beruhen darauf, daß ein Lichtstrahl über einen oder auch zwei Spiegel geleitet wird, die entsprechend dem Druck ihre Stellung in Bezug auf den einfallenden Lichtstrahl ändern. Wegen der Schwierigkeit der Justierung und der Herstellung von stehenden Diagrammen haben sie sich nicht durchgesetzt.

b) Elektrische Verfahren.

1) Kohledruck-Indikatoren.

In der Gruppe der elektrischen Indikatoren ist als einfachster der Kohledruck-Indikator zu nennen. Man läßt bei ihm die Druckschwankungen den Widerstand einer Kohlensäule ändern, die in einem Brückenzweig liegt. Die Änderungen des Widerstandes sind so groß, daß man bei Arbeiten mit einer Oszillographenschleife ohne Verstärker auskommt.

2) Elektromagnetische Indikatoren.

Bei den elektromagnetischen Druckmessern wird durch die Druckschwankung die Bewegung einer Spule in einem konstanten Magnetfeld oder aber die Stärke des Magnetfeldes bei feststehender Spule gesteuert. In beiden Fällen muß die induzierte EMK verstärkt werden.

3) Lichtelektrische Indikatoren.

Abweichend zu den obigen, rein optischen Indikatoren wird bei dem lichtelektrischen Druckmesser der auf eine Photozelle fallende Lichtstrom durch den Druck gesteuert, indem man beispielsweise ihn auf eine einseitig hochglanzpolierte Membrane wirken läßt.

-2-

00001771

4) Kapazitive Indikatoren.

Der kapazitive Indikator wird in zwei grundsätzlich verschiedenen Schaltungen angewendet. In der einen wird die Ladung eines Kondensators konstant gehalten, der den Druckschwankungen ausgesetzt wird. Dadurch ändert sich die Kapazität und damit die Spannung. Diese Spannungsschwankungen werden nach entsprechender Verstärkung zur Messung benutzt. Die andere Schaltung benutzt die Verstimmung eines Schwingkreises, dessen Kondensator den Druckänderungen ausgesetzt.

II. Das piezo-elektrische Verfahren zur Druckmessung.

In Deutschland hat sich besonders das piezo-elektrische Verfahren infolge seiner mannigfachen Vorzüge durchgesetzt. Auch im Techn.Prüfstand Oppau werden zur Zeit ausschließlich piezo-elektrische Indikatoren verwendet. Der piezo-elektrische Indikator umfaßt folgende Einzelteile: Quarzdose - Kabel - Gleichstromverstärker - Braun'sche Röhre oder Oszillografenschleife und Ablenkgerät. Über die Ausbildung und den Aufbau dieser Einzelteile, die in Gemeinschaftsarbeit zwischen Techn.Prüfstand und Betriebskontrolle entwickelt wurden, wird im folgenden berichtet.

a) Quarzdose.

Bei dem genannten Verfahren wird der piezo-elektrische Effekt des Quarzes ausgenutzt. Der Quarz kristallisiert bekanntlich in hexagonalen Prismen mit aufgesetzten hexagonalen Pyramiden. Die Verbindungen je zweier gegenüberliegender Kanten stellen die elektrischen Achsen dar. Die größte Aufladung erhält man, wenn die verwendete Quarzplatte senkrecht zu einer der elektrischen Achsen herausgeschnitten wird. Bei Druck in Richtung der elektrischen Achse erfolgt die Aufladung auf den zu dieser Richtung senkrechten Begrenzungsflächen.

Die Größe der entstehenden Ladungsmenge ist etwa $2 \cdot 10^{-11}$ Cb/kg, das bedeutet, daß bei 1 kg Druck auf eine Quarzscheibe und bei 200 pF Kapazität der Halterung und der Zuleitung zum Gleichstromverstärker eine Spannung von etwa 0,1 Volt entsteht. Dieser günstigste Wert wird im allgemeinen jedoch nicht ganz erreicht. Den schematischen Aufbau einer Quarzdose für Verbrennungsmaschinen läßt das Bild 1 erkennen. Die notwendige Vorspannung für die Quarze - wegen der einfacheren Isolation werden jeweils 2 Quarze, 1 Scheibe und 1 Ring benutzt - wird durch eine Rohrfeder erreicht; die Stärke ihrer Wandung beträgt etwa 0,3 mm. Hervorzuheben ist der gute Kraftschluß bei diesem Aufbau. Die beanspruchten Teile sind

00001772

alle möglichst stark gehalten. Bei 10 mm-Quarzen kommt man so auf kleinsten äußeren Durchmesser von 26 mm. Das ist vor allem durch die Wasserkühlung der Rohrfeder bedingt. Die Wasserkühlung erfüllt zweierlei Aufgaben: Zum ersten ändert sich infolge der Kühlung während des Betriebes die Vorspannung nicht und außerdem bleibt die Empfindlichkeit der Quarze konstant. Nach neueren Messungen beträgt die Abnahme der Empfindlichkeit 3,4 % pro 100°. Sie ist also nicht zu vernachlässigen. Bild 2 zeigt noch die vollständige Quarzdose und ihre Einzelteile. Die Quarzdose zeichnet sich durch besonders gute Erschütterungsunempfindlichkeit aus. Infolge ihrer großen Druckfläche ergibt sie eine Empfindlichkeit von etwa $0{,}5 \cdot 10^{-10}$ Cb/Kg.

b) Gleichstromverstärker.

Zur Verstärkung der von der Quarzdose gelieferten Spannung dient ein Gleichstrom-Widerstandsverstärker mit besonderer Eingangsstufe. Die Zuleitung der Spannung zum Gitter der ersten Röhre erfolgt durch ein besonders gut isoliertes, kapazitätsarmes und elektrostatisch abgeschirmtes Kabel. Bild 3 zeigt das Schaltbild. Es ist dies die Schaltung, wie sie, von kleinen Unterschieden abgesehen, beim Zusammenarbeiten mit einer Braun'schen Röhre heute allgemein üblich ist. Die erste Röhre ist eine solche von Loewe mit Raumladegitter; ihr Steuergitter ist besonders gut isoliert herausgeführt und der Gitterstrom äußerst gering gehalten. Die erforderliche Zeitkonstante von etwa 1 Sekunde läßt sich so für geringe Eingangskapazität erreichen. Der Anodenstrom liegt in der Größenordnung von einigen Mikroampere bei R_a = 1 Megohm. Die Röhre hat ausschließlich die Aufgabe, die fast rein statischen Spannungsschwankungen am Gitter in solche umzusetzen, die an einem Widerstand von einigen Megohm abgegriffen werden können. Zur eigentlichen Verstärkung dient die Röhre REN$ 1284 bzw. die Nachfolgeröhre AF 7. Man kann mit ihr leicht Verstärkungen bis zu 400 erreichen. Zur besseren geradlinigen Aussteuerung ist es erforderlich, möglichst hohe Anodenspannungen bei entsprechend hohen Außenwiderständen zu verwenden. Bei etwa 650 Volt und R_a = 0,3 Megohm kann man rund 400 Volt geradlinig aussteuern. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Konstanz des Heizstromes der Elektrometerröhre äußerst wichtig ist.

Die Wahl der Verstärkerröhre richtet sich danach, ob im Ausgangskreis mit einer Schleife oder mit einer Braun'schen Röhre gearbeitet werden soll. Außer ihrer Trägheitslosigkeit besitzt letztere die bessere Eignung für das Prüffeld. Im Techn.Prüfstand Op wird daher nur mit der Braun'schen Röhre gearbeitet.

-4-

00001773

Bild 4 zeigt den Gleichstrom-Verstärker einschließlich Braun'scher Röhre auf einem fahrbaren Wagen.

c) Aufnahmetechnik.

Es ist gleichzeitig noch die Photoeinrichtung zu sehen. Stehende Bilder auf dem Röhrenschirm (s.o.) werden mit einer Leica aufgenommen, die auf einer schwenkbaren Revolverplatte befestigt ist. Die Scharfeinstellung wird mittels einer Lupe und einer kleinen Mattscheibe erreicht. Bei blauer Fluoreszenz des Leuchtschirmes verwenden wir durchweg als Aufnahmematerial Kleinbildfilm Isopan Ultra der Agfa. Die Revolverplatte ist leicht gegen eine Vorrichtung mit einer ablaufenden Trommel auszuwechseln, die bei nicht seitlich abgelenktem Elektronenstrahl Druck-Zeit-Diagramme aufzunehmen gestattet.

d) Ablenkgeräte.

1) Kurbelwinkel-Ablenkgerät.

Um stehende Diagramme auf dem Schirm der Braun'schen Röhre zu erhalten, läßt man die von den Quarzen herrührende Spannung die Höhenablenkung steuern; das andere Plattenpaar wird zur Horizontalablenkung benutzt. Da die rein elektrisch arbeitenden Kippschwinggeräte nur schwer völlig synchron zu halten sind, so wurden besondere Ablenkgeräte entwickelt. Sie gestatten, stehende Diagramme auf dem Röhrenschirm zu erzeugen und so den Verbrennungsverlauf zu beobachten. Eine dem Kurbelwinkel, also der Zeit proportionale Ablenkung wird durch ein Gerät erzielt, dessen Prinzip das Bild 5 erkennen läßt. Einem Widerstandsring wird an zwei Stellen eine Gleichspannung zugeführt und die wechselnde Spannung für die Ablenkplatten zwischen der einen Elektrode und einem auf dem Ring schleifenden Finger abgenommen. Das Gerät besteht also grundsätzlich aus zwei Spannungsteilern, die parallel geschaltet sind. Der Winkel α läßt sich sehr klein machen, so daß man es in der Hand hat, Vorgänge, die interessieren, sehr weit auseinander zu ziehen. Als Widerstandsmaterial dient destilliertes Wasser. Der Wasserring bildet sich im Innern eines rotierenden Isolationskörpers von dem im Bild erkennbaren Querschnitt infolge der Zentrifugalkraft. Eine Ausführungsform geht aus Bild 6 hervor. Man erkennt deutlich die Spannungsklemmen für 2 Winkel α und einen Teil des die Spannung abgreifenden Fingers.

Auf das Arbeiten dieses Seitenablenkgerätes sei noch an Hand des Bildes 7 eingegangen. Es bringt zwei Spannungs-Zeitdiagramme so, wie sie das Gerät liefert. Auffällig sind zunächst die sehr scharfen Knicke, obgleich der Finger nie die Zuführungselektroden berührt. Die beiden

00001774

Diagramme stellen zwei Extremwerte in Bezug auf ihre Güte dar. Bei dem oberen Diagramm ist der innere Widerstand des Spannungsteilers sehr hoch Er liegt in der Größenordnung des inneren Widerstandes der Braun'schen Röhre. Das hat zur Folge, daß das einfache Spannungsteilergesetz nicht mehr gilt. Das wirkt sich so aus, daß wir jetzt eine gebogene Linie statt einer geraden erhalten (Nullpunktsanomalie). Durch zwei Mittel läßt sich das beheben: Am einfachsten ist es, den Widerstand des Spannungsteilers herunterzusetzen. Ein anderes Mittel ist, die beiden Ablenkplatten soweit negativ zu machen, daß sie die Elektronen abstoßen. Da das letztere Verfahren für die Anwendung zu umständlich ist, ist das erstere vorzuziehen. Wie weit man hinsichtlich der Geradlinigkeit kommen kann, ist aus dem unteren Diagramm zu ersehen. Eine solche Geradlinigkeit läßt sich nicht immer erreichen, sie hängt von der Stellung der Ablenkplatten ab..

3) Kolbenweg-Ablenkgerät.

Ein anderes Ablenkgerät gestattet, Druck-Kolbenweg-Diagramme herzustellen. Die grundsätzliche Anordnung und der Aufbau des Gerätes geht aus Bild 8 hervor. Einer Widerstandsplatte von rechteckigem Querschnitt und der im Bild ersichtlichen geometrischen Form wird längs der Bögen die Spannung zugeführt. Ein Abnehmer schleift auf dieser Platte längs des Umfanges eines Kreises. Die Spannung zwischem dem Finger und der einen Elektrode ist dann dem Kolbenweg proportional und wird auf die Horizontal-Ablenkplatten der Braun'schen Röhre gegeben. Auch hier dient als Widerstandsmaterial destilliertes Wasser. Der Abnehmer ist ein Finger, der in das Wasser eintaucht. Ebenso wie bei dem Kurbelwinkel-Ablenkgerät kommt es auch hier auf vorzügliche Isolation des Fingers an. Die Abdichtung des Wasserraumes erfolgt mit einer Buna-Simmerring-Dichtung, die sich als recht gut erwiesen hat. Um einer Erwärmung und damit einer Zerstörung des Isolationsmaterials vorzubeugen, ist es vorteilhaft, das Wasser zirkulieren zu lassen. Dazu ist es nur notwendig, den das Wasser enthaltenden Hohlraum in der Mitte und oben mit einer Öffnung zu versehen, durch die über eine Flasche mit Wasser die Zirkulation erfolgt. Infolge der Drehung der den Finger tragenden Scheibe wirkt das Gerät wie eine Zentrifugalpumpe. Bild 9 läßt uns einen Einblick in das Innere des Gerätes tun. Der Hohlraum für das Wasser und die Scheibe mit dem Finger sind gut zu erkennen. Die mit diesem Gerät erhaltene Spannungs-Zeitkurve zeigt Bild 10. Die Annäherung an die Soll-Kurve ist als recht gut zu bezeichnen.

-6-

00001775

Eine Kombination beider Ablenkgeräte bringt Bild 11. Durch eine einfache Schaltvorrichtung läßt sich wahlweise das eine oder das andere Gerät in Betrieb nehmen.

Die folgenden Bilder 12 und 13 zeigen Aufnahmen von Diagrammen, wie sie auf dem Röhrenschirm mit Hilfe der soeben beschriebenen Ablenkgeräte erhalten werden. Der Druckanstieg im Augenblick der Explosion ist derart steil, daß es mitunter schwer ist, ohne Überbelichtung der sonstigen Teile diesen Teil in der Aufnahme noch genügend stark hervortreten zu lassen. Die auftretenden Schwingungen sind Gasschwingungen. Bild 12 zeigt Druck-(Zeit)Kurbelwinkel-Diagramme für α = 90 und 180°; Bild 13 ein solches für α = 45° und ein regelrechtes Druck-Kolbenweg-Diagramm, das zur Leistungsmessung Verwendung findet.

e) Eichvorrichtungen.

1) Statische Eichvorrichtung.

Dazu ist es notwendig, den Druck zu kennen. Zur Ermittlung desselben ist eine besondere Eichung der gesamten Apparatur notwendig. Obgleich die Beanspruchung der Quarzdose während der Verbrennung rein dynamisch erfolgt, wird dennoch die statische Eichung angewandt. Das hat seinen Grund in der Einfachheit, Vorrichtungen für die statische Druckeichung zu bauen. Bild 14 zeigt eine solche Vorrichtung. Sie besteht im wesentlichen aus einer U-förmig gebogenen Hochdruck-Rohrleitung, deren eines Ende ein Gewinde zur Aufnahme der zur eichenden Quarzdose trägt, und dessen anderes Ende in einen kleinen Zylinder mit einem Druckstempel ausläuft. Dieser Druckstempel ist über ein Gestänge durch Bleigewichte belastbar. Als druckübertragendes Mittel dient Öl. Hält man die Querschnitte der Rohrleitung möglichst klein, so kommt man trotz der Kompressibilität des Öles und der Leckverluste mit einem kleinen Kolbenweg bei Belastung bis zu 50 kg aus; bei einem Stempeldurchmesser von 0,8 cm kann man so Eichungen bis zu 100 atü vornehmen. Um Schwingungen des Systems zu vermeiden, ist es notwendig, die Gewichte langsam herablassen. Auf dem Schirm der Braun'schen Röhre werden jeweils die den Belastungen entsprechenden Ausschläge abgelesen.

2) Dynamische Eichvorrichtung.

Verschiedene Versuche machten es jedoch wahrscheinlich, daß die so erhaltenen Drücke für Verbrennungsmaschinen zu groß sind, obgleich auf Grund der Eichvorrichtung eher zu kleine Druckwerte zu erwarten waren. Bei der Eichung müßten sich also größere Ausschläge auf dem Schirm der

-7-

Braun'schen Röhre ergeben. Die Ursache dieser Unstimmigkeit dürfte einzig und allein in der Quarzdose zu suchen sein. Die Beanspruchung der Quarzdose bei statischer Belastung ist ganz anderer Art als bei dynamischer, wie sie im Augenblick der Verbrennung vorliegt. Zur Nachprüfung dieser Verhältnisse wurde daher eine dynamische Eichvorrichtung entwickelt, deren grundsätzlicher Aufbau aus Bild 15 hervorgeht. Der wesentlichste Teil der Vorrichtung ist ein Drehschieber mit 2 schrägen Bohrungen. Durch diese erhält die Quarzdosen-Membran bei Drehung des Drehschiebers abwechselnd den Eichdruck und Atmosphärendruck. Der Druck wird mit Hilfe einer Gasflasche in dem Druckgefäß eingestellt, das zur Hälfte mit Öl gefüllt ist. Als druckübertragendes Mittel dient ebenfalls Öl. Die Zuleitungen von dem Druckgefäß zur Quarzdose sind möglichst weit gehalten, um möglichst schnelle Druckeinstellung zu erreichen. Das Gerät ist gerade erst in diesen Tagen fertig geworden, so daß noch keine Erfahrungen mit ihm vorliegen.

III. Anwendungen.

Zum Schluß seien noch einige Worte über die Anwendung des piezo-elektrischen Indikators gesagt.

a) Zündverzugsmessungen.

Die Hauptanwendung findet im Techn.Prüfstand der piezo-elektrische Indikator zur Bestimmung der Zündwilligkeit nach der Methode des konstanten Zündverzuges. Dabei wird in das 45°-Kurbelwinkel-Diagramm der Einspritzbeginn eingestreut (Bild 17). Für den zu untersuchenden Kraftstoff wird die Strecke von Einspritzbeginn bis zum Druckanstieg, der infolge besonderer Formgebung des Kolbenbodens besonders steil erfolgt, durch Veränderung der Kompression auf eine ganz bestimmte Größe eingestellt. An Hand einer Eichkurve wird nun die zu dem Verdichtungsverhältnis gehörende Cetanzahl bestimmt. Zugrunde gelegt werden als Eichstoffe Cetan mit der Cetanzahl 100 und α -Methylnaphthalin mit der Cetanzahl 0.

b) Bestimmung des Höchstdruckes, des indizierten Mitteldruckes und der indizierten Leistung.

Auf die Verwendung des Indikators zur Druckmessung ist bereits hingewiesen. Eine weitere Verwendung ist die Bestimmung des indizierten Mitteldruckes und der indizierten Leistung. Dabei ist es am zweckmäßigsten, das pv-Diagramm zu Grunde zu legen. Die Erzeugung solcher Diagramme erfolgt mittels des oben beschriebenen Kolbenweg-Ablenkgerätes. Die Auswertung auf mittleren indizierten Druck und damit auf die indizierte Leistung erfolgt genau so wie bei den Diagrammen, die mittels mechanischer Indikatoren erhalten werden: Durch Ausplanimetrieren.

00001777

Naturgemäß ist hier die Photoaufnahme des Diagramms unerläßlich.

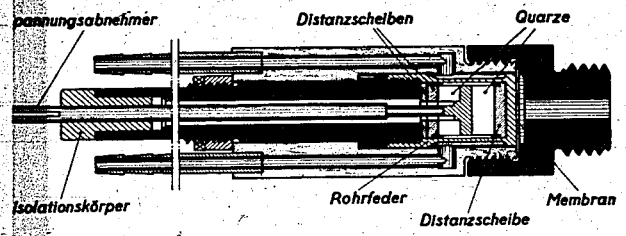
e) Sonstige Anwendungen.

Die Beobachtung des Druck-Zeitdiagramms gibt oft guten Einblick in den Ablauf der Verbrennung. Bei einiger Erfahrung läßt sich dann ohne weiteres sagen, ob beispielsweise die Zündung bzw. der Einspritzbeginn im richtigen Augenblick erfolgt, oder ob Störungen vorliegen. Auch der Klopfbeginn ist aus dem Diagramm durch das Auftreten von Schwingungen erkennbar. Ferner läßt sich in Flüssigkeits-Druckleitungen leicht der Verlauf von etwaigen Druckänderungen verfolgen. Als weitere Anwendung ist noch die Feststellung des Druckverlaufes bei Explosion von Sprengmitteln oder beim Schießen (Geschützrohr, Gewehrlauf) zu nennen.

Schmidt

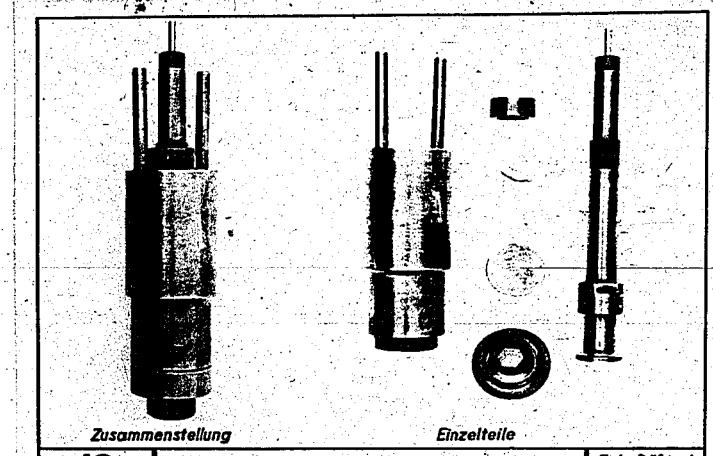
Anbei: 17 Bilder.

00001778



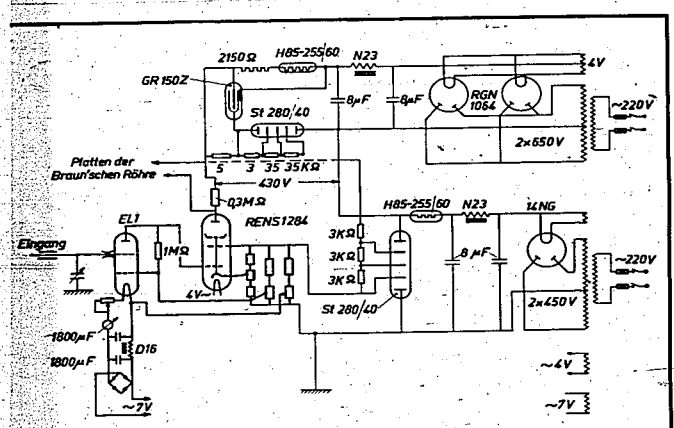
IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Aufbau der wassergekühlten Quarzdose | Techn. Prüfstand Oppau 830

Bild 1



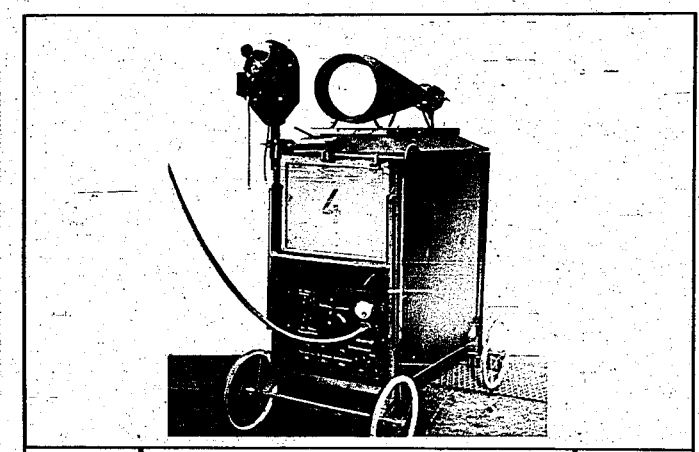
IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Wassergekühlte Quarzdose Bauart I.G. | Techn. Prüfstand Oppau 837

Bild 2



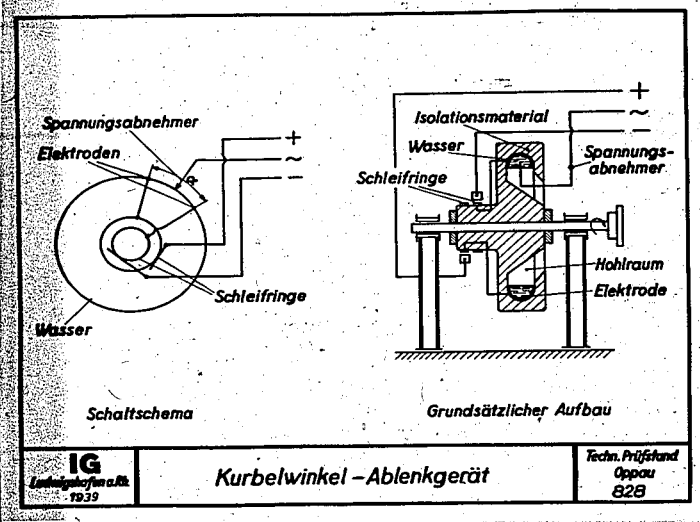
IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Schaltung des Gleichstromverstärkers für piezo elektrische Druckmessungen | Techn. Prüfstand Oppau 829

Bild 3



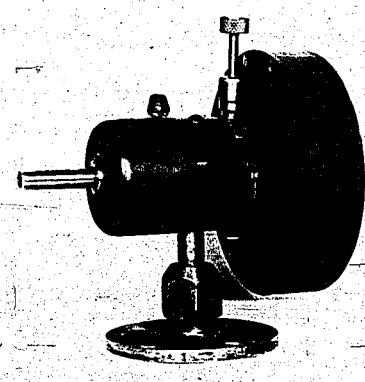
IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Piezo - Indikator Gesamtansicht | Techn. Prüfstand Oppau 831

Bild 4



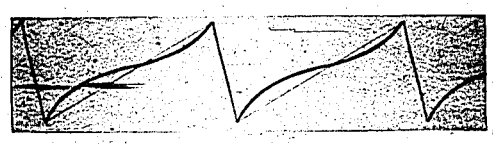
IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Kurbelwinkel – Ablenkgerät | Techn. Prüfstand Oppau 828

Bild 5

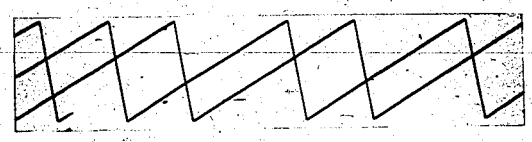


IG Ludwigshafen a.Rh. 1939 | Kurbelwinkelablenkgerät | Techn. Prüfstand Oppau 832

Bild 6



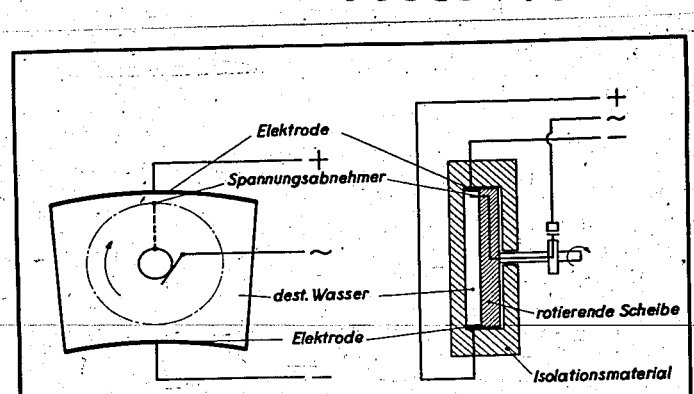
Innenwiderstand des Wasserringes sehr hoch
(R = 1,2 MΩ)



Innenwiderstand des Wasserringes sehr gering
(R = 0,1 MΩ und negative Vorspannung der Platten)

IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Spannungs-Zeit-Kurven für Kurbelwinkel-Ablenkgerät α = 45°	Techn. Prüfstand Oppau 838

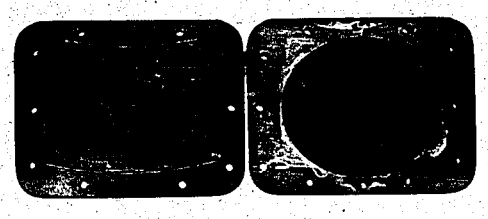
Bild 7



Schaltschema — Grundsätzlicher Aufbau

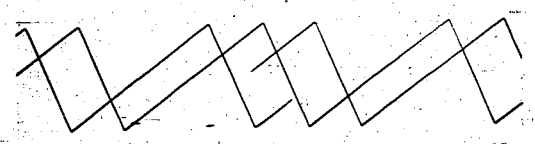
IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Kolbenweg-Ablenkgerät	Techn. Prüfstand Oppau 827

Bild 8

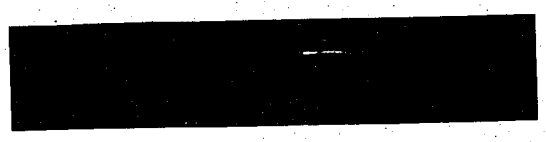


IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Kolbenweg - Ablenkgerät geöffnet	Techn. Prüfstand Oppau 834

Bild 9



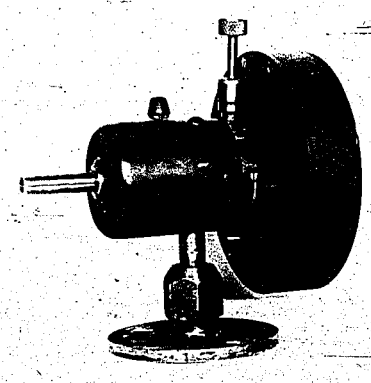
Kurbelwinkel - Ablenkgerät
α = 90°



Kolbenweg - Ablenkgerät

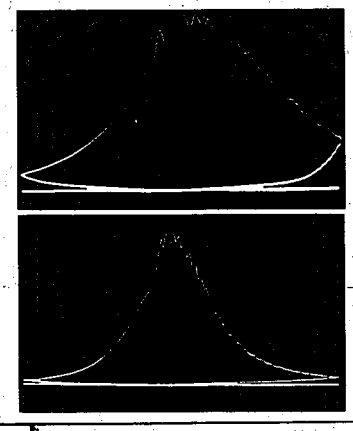
IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Spannungs-Zeit-Kurven	Techn. Prüfstand Oppau 836

Bild 10



IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Kurbelwinkelablenkgerät	Techn. Prüfstand Oppau 832

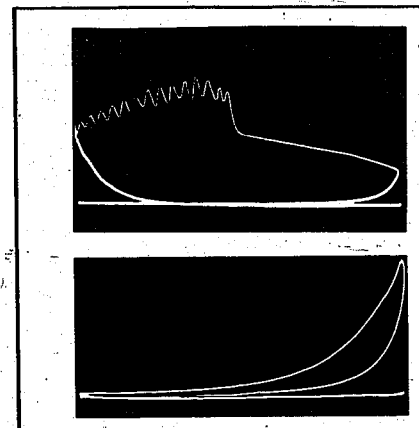
Bild 11



IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Druck-Zeit-Diagramme für 4 Takt Dieselmotor	Techn. Prüfstand Oppau 840

Bild 12

00001780

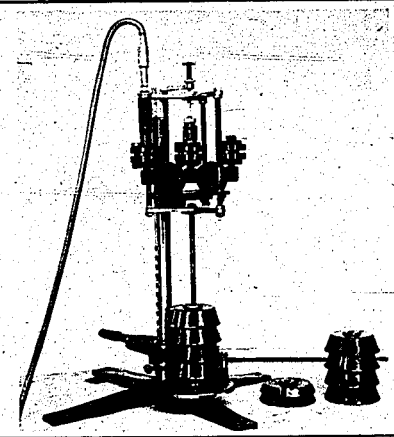


Druck-Zeit-Diagramm
$\alpha = 45°$

Druck-Kolbenweg-Diagramm

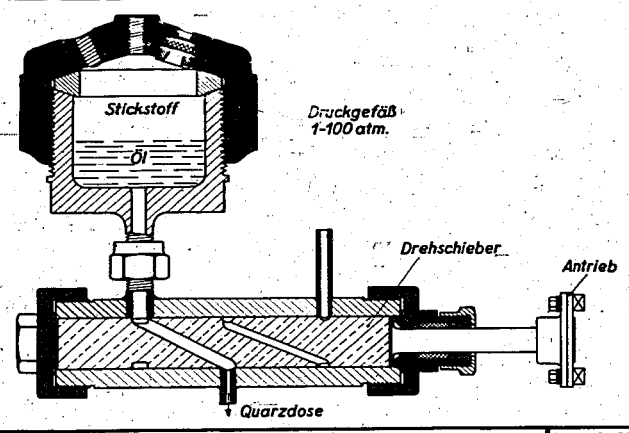
IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Druckdiagramme für Dieselmotor	Techn. Prüfstand Oppau 841

Bild 13



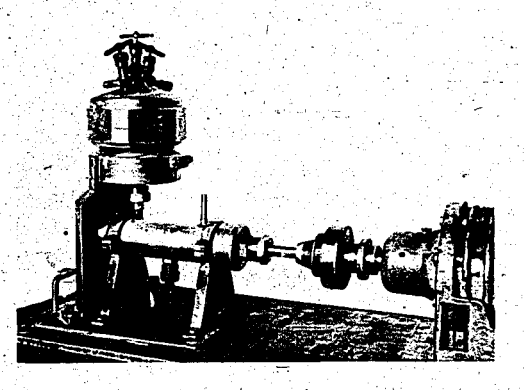
IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Vorrichtung für statische Eichung von Quarzdosen	Techn. Prüfstand Oppau 833

Bild 14



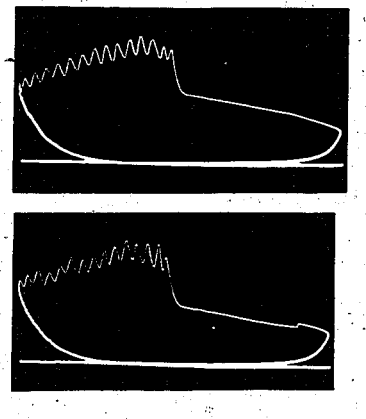
IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Dynamische Eichvorrichtung	Techn. Prüfstand Oppau 843

Bild 15



IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Dynamisches Eichgerät	Techn. Prüfstand Oppau 842

Bild 16



ohne Markierung des Einspritzbeginns

mit Markierung des Einspritzbeginns

IG Ludwigshafen a. Rh. 1939	Druck-Zeit-Diagramme $\alpha = 45°$	Techn. Prüfstand Oppau 839

Bild 17

KODAK SAFETY

1873

1545

Grassner

Über die Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen, Teeren, Ölen, Benzinen und dgl

Labor.Bericht Nr. 1545
vom 10.Okt.1938.

[redacted]

00001782

Dr.Fr.Grassner:

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen, Teeren, Oelen, Benzinen u.dergl.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1873 / Id

Eag Target
3043 30/4.02

00001783

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen, Teeren, Oelen, Benzinen u. dergl.

Bei der Bestimmung der geringen Stickstoffmengen in Kohlen und insbesondere in Teeren, Oelen, Benzinen u.dergl. wurden von den einzelnen Untersuchungsstellen je nach der benutzten Methode teilweise beträchtlich voneinander abweichende Ergebnisse erhalten. Dies gab Veranlassung, sich mit den einzelnen Methoden der Stickstoffbestimmung näher zu befassen und vergleichende Untersuchungen darüber anzustellen. In Betracht kommen in der Hauptsache drei Methoden:
Die Verbrennungsmethode nach Dumas[1] gilt als Standardmethode und lässt sich auf die Bestimmung des Stickstoffs in jeglicher Bindung (gewisse Eiweisstoffe ausgenommen) anwenden.
Die Aufschlussmethode nach Kjeldahl[2], ursprünglich für agrikulturchemische Untersuchungen ausgearbeitet und hauptsächlich für die Bestimmung des Stickstoffs in eiweisshaltigen Produkten u.ä. bestimmt, ist durch die Benutzung gewisser Katalysatoren (Kupfer, Quecksilber und insbesondere neuerdings Selen) zu einer allgemeiner brauchbaren Methode geworden; auch die Methode von ter Meulen[3], auf der Hydrierung der Stickstoffverbindungen zu Ammoniak an Nickel durch Wasserstoff beruhend, wird neuerdings in zunehmendem Masse zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen benutzt.

Bevor näher auf die einzelnen Methoden eingegangen wird, sei einiges über das zu untersuchende Probematerial mitgeteilt. Bei den Analysen handelt es sich um die Ermittlung von Stickstoffmengen in der Grössenordnung von einem Hundertstel bis mehreren Prozenten; zur Untersuchung gelangen Stein- und Braunkohlen, Dickteere, Schweröle, Heizöle, Mittelöle, Leuchtöle, Schmieröle, Extrakte und Rückstände aus der Kohlehydrierung, Benzine, Wachse, Gummi u.d.m.

1) Vergl.die Literaturangaben auf Seite 13/14.

I) Die Dumas-Methode. Es erübrigt sich, näher auf die Exaktheit dieser Methode bei der Stickstoffbestimmung in reinen Substanzen einzugehen; insbesondere in der von Pregl[4] gegebenen Ausführungsform als Mikromethode wird sie bei der organischen Elementaranalyse wegen ihrer einfachen Ausführungsweise weitestgehend benutzt. Für unsere Untersuchungen wurde die Methode einerseits als Halbmikromethode mit Einwaagen von etwa 200 mg an Probematerial benutzt (70 cm Rohr, 12 mm l.W.; bleibende Kupferoxyd-Schicht 35 cm, wechselnde Kupferoxydschicht 15 cm; Azotometer 10 ccm in 0,02 ccm geteilt), andererseits erfolgte die Bestimmung auch in der Mikroapparatur nach Pregl mit Einwaagen von ca. 20 bis 30 mg (vergl. die oben erwähnte Monographie). Die Bewegung des Vergasungsbrenners erfolgte entweder mittels Handbetrieb oder mechanisch nach Art des Reihlen-Weinbrenner-Automaten[5] bezw. durch Synchronmotoren[+]. Während bei Kohlen u.ä. festen Stoffen die Vergasung so geregelt werden kann, dass verlässliche Stickstoffwerte erhalten werden, war die Bestimmung des Stickstoffs in Oelen, Teeren u.dergl. mit Schwierigkeiten verbunden; es liess sich öfters trotz langsamster Vergasung nicht vermeiden, dass die Verbrennung zu rasch ging und auf diese Weise mit dem Stickstoff auch Methan, Kohlenoxyd usw. in das Azotometer gelangten. Die mechanische Vergasung lieferte deshalb auch meistens höhere Stickstoffzahlen als die vorsichtig mit der Hand durchgeführte Verbrennung. Bei der Bestimmung des Stickstoffs in Benzinen u.ä. niedrigsiedenden Proben musste ein völliges Versagen der Dumas-Methode festgestellt werden; die Verbrennung verlief meistens so rasch, dass viel zu hohe, dem tatsächlichen Stickstoffgehalt in keiner Weise entsprechende Ergebnisse erhalten wurden (hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von Wurzschmitt u.Zimmermann[6], die zu ähnlichen Ergebnissen gelangten).

+) Labor.Bericht Ammoniaklabor.Oppau Nr.1524 v.3.6.1938 (An Stelle des Präzisionsquetschhahns wurde neuerdings wieder der alte Pregl'sche Hebelhahn benutzt; da dabei die Verbindung zwischen Azotometer-Hahn-Verbrennungsrohr Glas an Glas erfolgt, scheiden Fehlerquellen, wie solche bei Verwendung bestimmter Gummisorten beobachtet wurden, aus.

00001785

II. Die Kjeldahl-Methode. Durch die Benutzung entsprechender Katalysatoren beim Aufschluss der Probe mit konz. Schwefelsäure sind die Verwendungsmöglichkeiten der Kjeldahlmethode wesentlich erweitert worden. Neuerdings wird insbesondere Selen in Form von elem.Selen, seleniger Säure, Kupferselenit, Selenoxychlorid, meistens zusammen mit Quecksilber- und Kupfersulfat, als Katalysator[7] benutzt; nach Milbauer[7] erzielt man beim Kjeldahlaufschluss die schnellste Verbrennung bei einem Verhältnis von Hg : Se = 4 : 1 .

Für unsere vergleichenden Untersuchungen wurde für die Kjeldahl-Methode die Katalysatormischung von Messmann (90 g Natriumsulfat, 7 g Quecksilberoxyd, 1,5 g Kupfersulfat und 5 g Selenstaub) und folgende Arbeitsweise benutzt:[6]

1 bis 2 g der Probe werden in einem 200 ccm - Kjeldahlkolben mit einer Messerspitze voll Phenol krist. und 2 g der Katalysatormischung vermischt und 25 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Man stellt den Kolben ca. 1 Stunde lang aufs Wasserbad und erhitzt dann auf freier Flamme bis zur klargelben Farbe der Schwefelsäure; der Aufschluss ist in durchschnittlich 2 Stunden beendigt. Nach weiterem zweistündigem Kochen der Schwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt; dann wird der Aufschlusskolben in die Destillationsapparatur eingefügt und das durch Lauge freigemachte Ammoniak abdestilliert. Titration mit 1/50-n.Schwefelsäure (1 ccm = 0,28 mg N; Chemikalienblindversuch; Grenze der Messbarkeit bei 2 g Einwaage an Oel ca. 0,01 % N).

III). Die Methode von ter Meulen. H.ter Meulen[8] hat gefunden, dass, wenn man eine stickstoffhaltige organische Verbindung bei ca.280 bis 300° mit Wasserstoff über bei niedriger Temperatur reduziertes Nickel leitet, der Stickstoff quantitativ in Ammoniak übergeführt und bestimmt werden kann; die Methode ist in einer Monographie[9] von ter Meulen und Heslinga ausführlich beschrieben. Der Hydrierkontakt wird

00001786

durch Kalzinieren von mit Nickelnitratlösung getränktem Asbest und Reduzieren des Nickeloxyds bei 300 bis 380° erhalten. Er kann drei- bis viermal benutzt werden und ist nach erneuter Kalzination und Reduktion wieder verwendbar. Auf gewisse Substanzen wie Steinkohle, Braunkohle, Koks, Leim u. dergl. lässt sich die Methode nicht ohne weiteres anwenden; man kann aber auch bei derartigen Stoffen den Stickstoffgehalt durch Hydrieren in der Weise bestimmen[10], dass man die Substanz im feuchten Wasserstoffstrom nach vorhergehender Mischung mit Soda glüht.

Auch für die Stickstoffbestimmung in chlor- und schwefelhaltigen Substanzen ist die Methode anwendbar; man legt vor den Nickelkontakt etwas Calciumoxyd oder Natronkalk vor[11]. Allerdings kann in diesem Fall der Nickelkontakt nur einmal benutzt werden und kann nicht durch Glühen und Reduzieren regeneriert werden, weil Schwefel und Halogene dadurch nicht vollständig verjagt werden.

Zur besseren Wirksamkeit des Katalysators wird dessen Aktivierung mit Thordioxyd empfohlen[12]; auf diese Weise lässt sich der Stickstoff in hochnitrierten Substanzen bestimmen[13]. Auch für die Stickstoffbestimmung in technischen Produkten[14] wie Fleisch, Eiweiss, Hefe, Leder[15] wird die Hydriermethode empfohlen; diese sei bei der Stickstoffbestimmung in Häuten der Kjeldahlmethode sogar vorzuziehen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs "für technische Zwecke" gibt die ter Meulen Methode nach J.Grant[16] zufriedenstellende Werte.

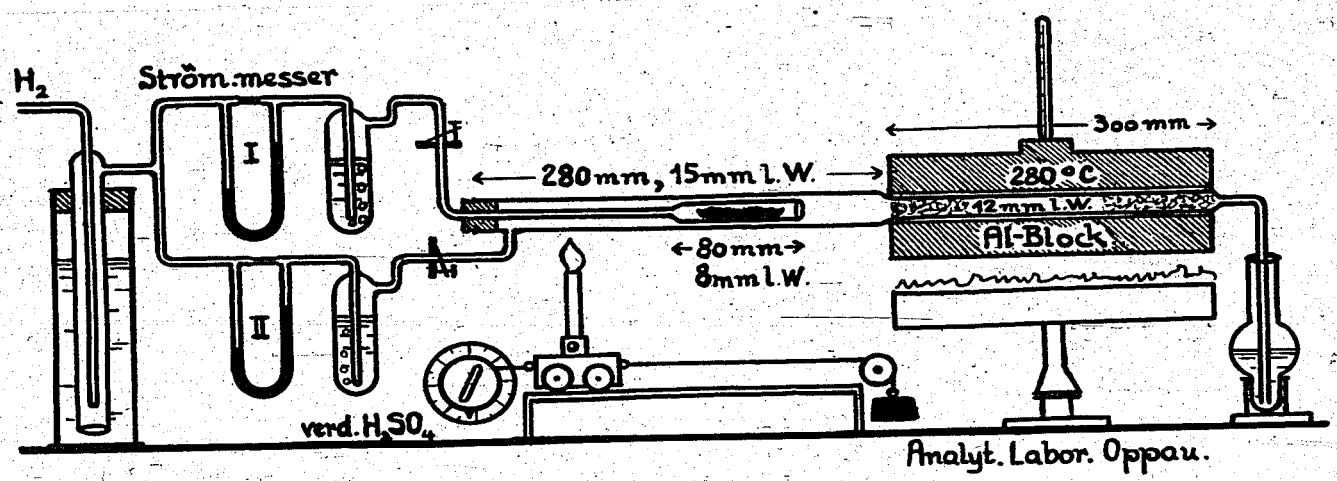
Die einfache und rasche Arbeitsweise der Methode schien uns insbesondere für die Stickstoffbestimmung in Teerölen, Benzinen u.dergl. brauchbar zu sein; allerdings musste von der ursprünglichen Methode in einigen Punkten abgewichen werden. Da die zur Untersuchung gelangenden Oele, Benzine u.dergl. oft grössere Mengen von Schwefel- (auch Halogen-) Verbindungen enthalten können und die Rohrfüllung nicht jedesmal erneuert werden kann, musste ein Nickelkontakt benutzt werden, der so giftfest war, dass er wenigstens 15 Bestimmungen mit einer Rohrfüllung aushielt. Dieser Kontakt

KODAK-SAFETY FILM

00001787

wurde in einem Nickel-Magnesium-Kontakt, dem sogenannten "Methankontakt" gefunden. Weiter hat es sich als vorteilhaft erwiesen, mit doppelter Wasserstoffzuführung zu arbeiten; in dem einen Wasserstoffstrom wird die Substanz vergast, der andere Wasserstoffstrom führt die vergaste Substanz über den Kontakt.

In Anlehnung an die Angaben von ter Meulen wurde folgende Apparatur und Arbeitsweise entwickelt:



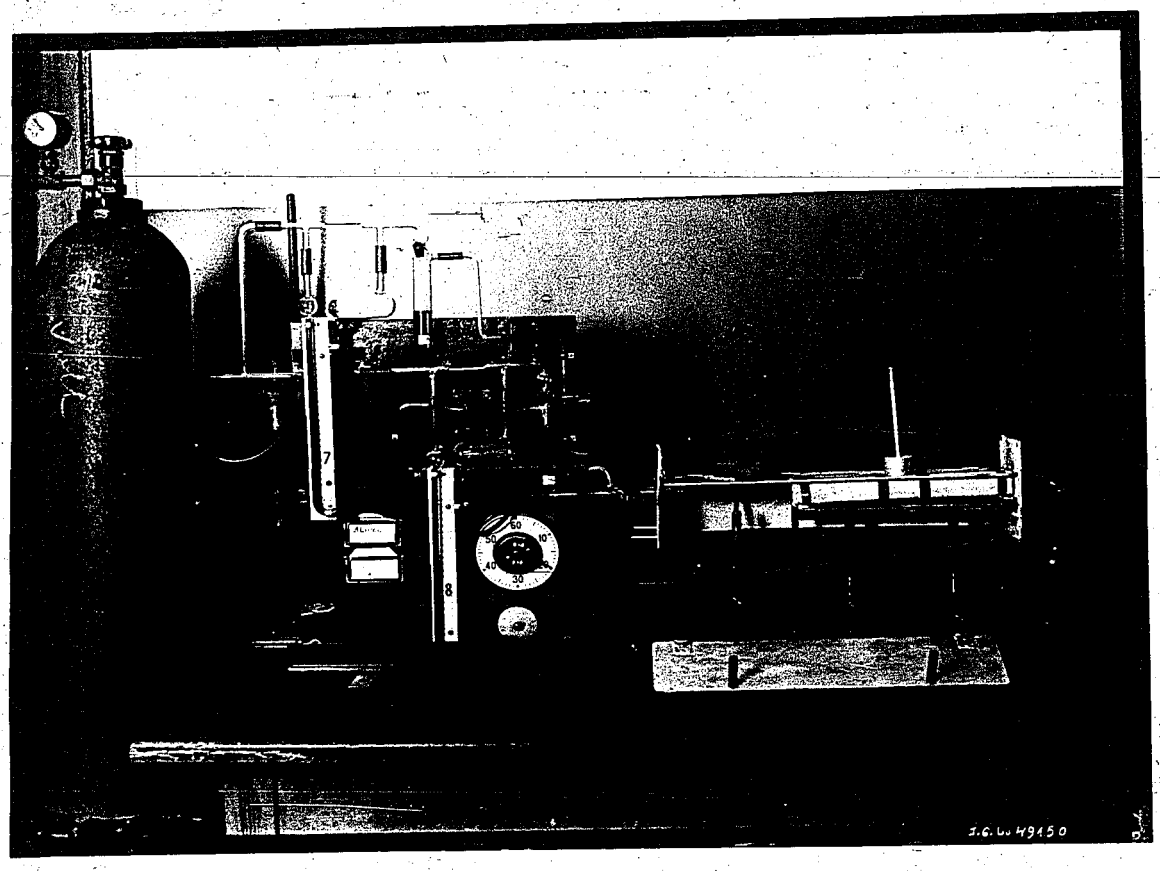
N-Bestimmung nach der Hydriermethode v. Ter Meulen.

Der Bombenwasserstoff strömt über einen Druckregler nach den Strömungsmessern I (Vergasung) und II (Kontakt) und tritt über zwei grössere Blasenzähler (verd. Schwefelsäure) in das Quarz-verbrennungsrohr ein. Masse des Rohres: Vergasungsteil 280 mm lang bei 15 mm l.W.; Kontaktteil 300 mm lang bei 12 mm l.W.; Einsatzrohr 300 mm lang, vorne ein Rohrstück von 80 mm Länge und 8 mm l.W. Der Kontaktteil des Rohres wird in einem durch einen Mikrolangbrenner geheizten Aluminiumblock auf 280° erhitzt. Die Substanz wird auf einem Porzellanschiffchen eingewogen und mit Nickelpulver (Ni aus $Ni(CO)_4$, Nickelfabrik Op.) bedeckt; bei leichtflüchtigen Substanzen (Benzin o.dergl.) erfolgt die Einwaage in Glaskapillaren, die auf einer Nickelrinne in das Einsatzrohr eingeführt werden. Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs: zur Vergasung im Einsatzrohr ca. 1,2 Liter/Stunde, als Zusatz ca. 3 Liter/Stunde, also insgesamt ca. 4,2 Liter/Stunde. Vorlage: 1/50-n. Schwefelsäure (Methylrot);

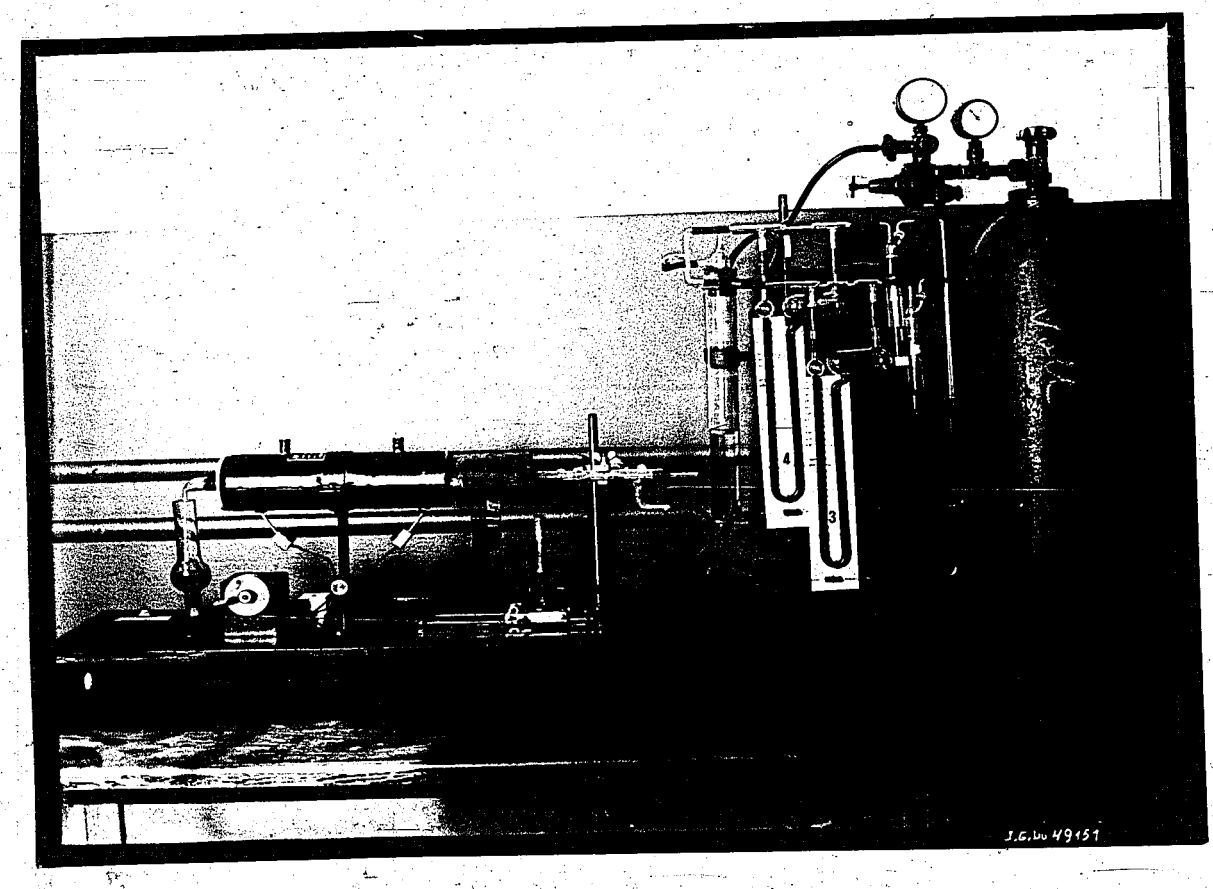
1 ccm = 0,28 mg N_2. Blindversuch ca. 0,10 bis 0,15 ccm 1/50-n.H_2SO_4. Dauer der Bestimmung: 20 Minuten Verbrennung, 30 Minuten Nachverbrennung. Die Vergasung der Substanz erfolgt automatisch in einem Reihlen-Weinbrenner-Automaten[16a)] oder durch Synchronmotor[17)] (siehe die Lichtbilder auf Seite 7).

Nach Beendigung ist das Verbrennungsrohr mit dem Kontakt stets mit Wasserstoff gefüllt zu halten. Nach 15 Bestimmungen (mit jeweils ca.100 mg Einwaage) wird der Kontakt erneuert; der gebrauchte Kontakt kann durch Ausglühen und Reduzieren im Wasserstoffstrom erneut verwendet werden.

Herstellung des Kontaktes (Ni : Mg = 2 : 1):
1,23 kg $NiSO_4$. 7 H_2O werden in 1,3 Liter Wasser und 1,06 kg $MgCl_2$. 6 H_2O in 0,45 Liter Wasser bei 40° gelöst. Zu der auf 60 bis 80° erwärmten Mischung lässt man eine über Glaswolle filtrierte heisse Lösung von 1,5 kg Soda in 3,0 Liter Wasser unter gutem Rühren zulaufen. Man lässt den Niederschlag absitzen und dekantiert mehreremale; dann wird er auf einer Nutsche abgesaugt und bis zum Verschwinden der Cl'- und SO_4'' - Reaktion gewaschen. Man streicht die Masse auf Filterpapier und lässt an der Luft, schliesslich im Vakuum bei 100° trocknen. Nach dem Zerkleinern auf etwa 7 bis 8 mm grosse Stückchen wird vom Pulver abgesiebt; die Stückchen werden dann im elektrischen Ofen bei ca. 300 bis 350° im Wasserstoffstrom reduziert (dabei tritt eine Schrumpfung um etwa 50 % ein). Nach eventuell erneutem Absieben ist der Kontakt gebrauchsfertig.



Stickstoff-bestimmung nach ter Meulen im Reihlen-Weinbrenner-Automaten.



Stickstoff-bestimmung nach ter Meulen mit Hilfe eines Syn= chronmotors.

IV. Vergleichende Untersuchungen an Substanzen bekannter Zusammensetzung.

1) Reine Substanzen.

Probe	berechnet	Dumas +)	ter Meulen ++)	Kjeldahl-Selen +++)
	% Stickstoff			
Pikrinsäure	18,35	18,49	18,02	17,15
Dimethylanilin	11,56	11,67	11,57	11,31
Anilin	14,85	14,84	14,90	14,24
Acetanilid	10,26	10,45	10,28	10,06
Dimethyl-o-anisidin	9,28	9,24	9,32	9,23
p-Nitranilin	20,30	20,52	20,03	19,83
Azoxybenzol	14,14	14,17	14,14	12,68
Chinolin	10,86	10,82	10,74	5,04
Pyridin	17,72	17,70	17,50	5,70
Carbazol (Dibenzopyrrol)	8,38	8,40	8,33	7,73
Pyramidon (Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon)	18,18	18,14	18,16	12,82
Diphenylamin	8,28	8,25	7,96	7,96
Thiocarbanilid % N	12,27	12,36	12,37	12,05
% S	14,02			
Thioharnstoff % N	36,8	36,50	36,65	36,30
% S	42,11			
Glykokoll	18,67	18,53	16,91	18,52
Trichloracetamid % N	8,63	8,56	8,57	8,21
% Cl	65,50			

+) Mikrobestimmung nach Pregl mit automatischer Vergasung; Einwaage 5 bis 10 mg.
++) Einwaage 5 bis 30 mg.
+++) ca. 100 bis 200 mg Einwaage; sonst wie Seite 3 beschrieben.

Ergebnis: Die Dumas-Methode gibt richtige Stickstoffzahlen; mittels der ter Meulen-Methode erhält man lediglich bei Aminosäuren zu niedrige Stickstoffwerte; die Kjeldahlmethode versagt bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen (besonders bei den Pyridin-, Pyrrol- und Pyrazolonderivaten u.a.)[18]

2) Technische Produkte und Mischungen bekannter Zusammen= setzung.

Probe	Dumas	terMeulen	Kjeldahl-Selen
Diazosalz (Syn-Diazoniumchlorid des 1-Amino-2-Nitro-4-chlor= anilins + $Al_2(SO_4)_3$	5,05	1,48	1,59 % N
Alkazidlösung (Na-salz der α-Aminopropionsäure)	4,30	4,02	4,28 % N
Normalbenzin mit 0,24 % N +)	0,41	0,25	0,24 % N
" " 0,12 % N + 0,10 % S ++)	nicht ausführ-bar	0,12	0,13 % N
" " 0,024 % N	desgl.	0,020	0,028 % N
Phenol mit 0,72 % N +++)	0,67	0,68	0,56 % N ++++++)
" " 0,24 % N ++++)	0,30	0,22	0,18 % N ++++++)
Vaseline mit 1,06 % N u.0,44 % S +++++)	1,19	1,00	0,88 % N

+) Stickstoff als Chinolin u.Dimethyl-o-anisidin .
++) " wie 1); S als Thiophen.
+++) 6,072 g Chinolin; 16,157 g Collidin; 10,858 g Nitrobenzol; 11,107 g Anilin; 755,0 g verflüssigte Karbolsäure D.A.B.VI.
++++) Aus 3) durch Verdünnung mit verflüssigter Karbolsäure hergestellt.
+++++) 2,989 g Carbazol; 0,8928 g Chinolin; 1,2324 g Benzidin; 2,03 g Thioindigo; 50 g weisses Vaselin.
++++++) Untersuchungslabor.Lu gefunden: 0,18 und 0,53 % N.

Ergebnis: Die Dumasmethode gibt bei den Benzinen viel zu hohe Stickstoffwerte; auch bei der Stickstoffbestimmung in den Phenol- und in der Vaselinmischung sind die Stickstoffwerte etwas höher als die berechneten. Die ter Meulen- (wie auch die Kjeldahl-Selen-Methode) versagen bei dem untersuchten Diazoniumchlorid, während sonst beide brauchbare Stickstoffwerte geben (die Kjeldahl-Selen-Methode bei der Vaselin-Carbazol-Mischung ausgenommen).

00001792

3) Benzine, Teeröle, Teere u.dergl.

	Dumas	ter Meulen	Kjeldahl-Selen
Hydrierbenzin -200°	+)	0,68	0,60 % N
" -200°	+)	0,37	0,30 % "
" 1943	+)	0,13	0,14 % "
" 1919	0,80	0,15	0,10 % "
" 3036	0,16	0,09	0,09 % "
" 3960	<0,1	0,07	0,05 % "
Normalbenzin	0,12	0,02	0,01 % "
Polymerbenzin Dr.Haubach, Op.140	-	0,04	0,01 % "
Braunkohlenteer 1843	0,66	0,33	0,26 % "
" 1887	0,70 (1,22 A++)	0,56	0,30 % "
" 1899	0,59	0,46	0,41 % "
" Generatorvers.Op.	0,64 (1,42 A)	0,14	0,19 % "
Braunkohlendünnteer 844b	0,24	0,12	0,12 % "
" 843a	0,83	0,67	0,68 % "
Steinkohlenurteer 1847	1,22	0,80	0,39 % "
" 1946	0,98	0,62	0,70 % "
" 1965	-	0,69	0,64 % "
" 1967	-	0,51	0,46 % "
Schwelteer 1966	-	0,58	0,65 % "
Getopter Urteer 1909	1,48	0,74	1,07 % "
Teer 1925	1,32 (1,89 A)	0,86	0,91 % "
" 1924	1,72 (1,80 A)	0,75	1,01 % "
" 1982	0,95	0,84	0,93 % "
" 2086	-	0,84	0,98 % "
Vakuumdest. -220° Nr.1910	0,14 (0,17 A)	0,056	0,040 % "
" über 220° " 1911	0,49 (0,39 A)	0,23	0,16 % "
Mittelöl 1904	1,05 (1,07 A)	1,07	0,92 % "
" 1906	1,13 (1,13 A)	1,05	0,98 % "
" 1918	0,73	0,26	0,30 % "
" 1922	0,50 (0,52 A)	0,40	0,40 % "
" 1923	0,91 (1,07 A)	0,61	0,44 % "
" 1926	1,45 (1,32 A)	0,96	0,90 % "
" 1927	1,24 (1,25 A)	0,89	0,85 % "
" 1931	-	1,04	0,94 % "
" 1944	-	0,38	0,36 % "
Paraff.liquid. DAB.	0,1	0,01	0,004 % "
Leuchtöl 1975	0,76	0,50	0,50 % "
Schleuderöl 1901	0,88	0,52	0,61 % "
Hydrierabschlammöl 1879	0,95	0,45	0,53 % "
Gasöl 1947	1,24	0,83	0,89 % "
Heizöl 1872	0,97	0,69	0,65 % "
" 1873	0,90	0,51	0,50 % "
Schweröl 1903	1,53 (1,72 A)	1,16	1,15 % "
" 1905	1,41 (1,70 A)	1,09	1,27 % "
" 1929	1,82 (1,85 A)	1,19	1,22 % "
" 1945	-	0,61	0,52 % "
" 1995	1,46 (1,63 A)	0,95	1,16 % "
Braunkohlendickteer 1917	0,66	0,38	0,37 % "
Vaselin weiss DAB	0,48	0,11	<0,01 % "
Extrakt aus Hydrierversuch 1848	0,62	0,43	0,24 % "
Rohölextrakt 1888	0,88 (1,51 A)	0,46	0,42 % "
Extrakt aus Hydrierversuch 1892	0,94	0,63	0,61 % "
Gasölkrackrückstände 1889	0,41	0,29	0,15 % "
Rohölkrackrückstände 1912	0,84 (1,50 A)	0,56	0,53 % "
Rückstände 200° 1930	1,55 (1,81 A)	1,20	0,91 % "
Krackrückstände 2115	-	0,28	0,39 % "
" 2116	-	0,10	0,16 % "
" 2117	-	0,15	0,19 % "
" 2118	-	0,27	0,47 % "

+) Bestimmung nicht ausführbar !
++) A = Automatische Verbrennung.

KODAK SAFETY FILM

00001793

4) Kohlen.

	Dumas	Kjeldahl-Selen
	% N	
Ruhr-Steinkohle 1423	1,72	1,51
" 1424	1,46	1,55
" 1492	1,44	1,50
" mit Stickstoff beh.	1,54	1,51
" " Wasserstoff "	1,62	1,51
" entascht	2,30	1,61
Schles.Steinkohle ($CO+H_2$)	1,43	1,30
Japan.Steinkchle 1440	0,86	0,82
Rhein.Braunkohle 1399	0,86	0,55
" " 1394	0,99	0,45
" " ($CO+H_2S$)	0,77	0,77
" " (CO)	0,77	0,74
" " trocken,gemahl.	0,94	0,64
" " (CO)	0,59	0,64
" " "	0,66	0,77
" " ($CO+H_2$)	1,00	0,83
Französ.Lignitkohle 1387	1,50	1,45
" " 1388	1,46	1,53
" " 1389	1,49	1,45
" " 1386	1,78	1,57
" " 1540	1,80	1,84
" " ($CO+H_2$)	1,81	1,76
Feste Hydr.Rückst.aus Steinkohle	0,67	0,65
desgl.	0,51	0,46
desgl.	0,70	0,79
desgl.	0,35	0,41
Extrakt.Rückstände aus Braunkohle	0,41	0,42
Nitrierte Pottkohle A +)	3,96	4,32
Dr.Schlenk, Op.94	3,64	4,00
desgl. 24609		

+) Die Kjeldahl-Werte sind höher als die Dumas-Werte, weil die Pottkohlen locker sitzende NO-Verbindungen enthalten, die beim Durchleiten der Kohlensäure vor der Dumas-bestimmung teil= weise flüchtig gehen.

00001794

4) Verschiedene Produkte.

	Dumas	ter Meulen	Kjeldahl-Selen
		% N	
Fettsäuren aus der Paraffinoxydation			
Nr.186	-	0,37	0,35
206	-	0,38	0,30
215	-	0,026	0,019
Gummi (N als Nitril)			
Nr.1	11,11	10,37	10,74
2	10,24	10,00	10,08
3	6,11	5,64	5,99
4	5,97	5,80	6,02
5	10,95	11,27	11,38
IG-Wachse			
Nr.2524	0,54 (0,50 A)	0,19	0,18
2530	0,71 (0,69 A)	0,40	0,50
2534	0,96 (0,95 A)	1,08	1,06
2537	1,10 (1,25 A)	0,69	0,68

00001795

Literaturstellen.

1) A.chim.Pays-Bas 2, 198 (1831).
2) Zt.anal.Chem.22, 366 (1883)
3) Rec.trav.chim.Pays-Bas 43, 643 (1924); C.Bl.1924, II, 1248
4) Pregl: Die organ.Mikroanalyse, Berlin 1917 ff.
5) Chem.Fabrik 7, 63, 1934.
6) Labor.Ber.Untersuchungslabor.Lu v.23.3.1936.
7) Literatur über die Kjeldahl (Selen)-Methode in zeitlicher Reihenfolge:

Lauro, Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.3, 401 (1931) in Weizenmehl u.ä.: Se (Na_2SO_4/K_2SO_4).
Beet, Fuel 11, 196, 1932; in Kohlen; Se/HgO.
Baxter u.a., Ref.Brennstoffchemie 19, 273, 1932; in Oelen u.ä.; Se.
Crossley, J.Soc.Chem.Ind.51, Trans.237, 1932.
Messmann, Cereal.Chem.9, 357 (1932); in Mehlen; Se/Na_2SO_4/$HgSO_4$, $CuSO_4$.
Sandstedt, Cereal.Chem.9, 156, 1932; Se/HgO.
Ranedo, An.Soc.espan.Fisic.Quim.31, 195, 1933; Vergleich verschiedener Katalysatoren.
Friedrich, Mikrochem.13, 91, 1933; Sammelreferat über Mikro-Kjeldahl.
Kurtz, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 5, 260, 1933; in Phosphatiden u.ä.; Se.
Hitchcock u.a., Ind.Eng.Chem., An.Ed. 6, 249, 1934; $SeOCl_2$/HgO/K_2SO_4.
Grant, Chem.Age 30, 531, 1934; keine Vorteile, nur Zeitgewinn; Se/$SeOCl_2$.
Kitto, Analyst 59, 733, 1934; Na_2SeO_4.
Osborn u.a., J.assoc.agricult.Chem.17, 339, 1934; in Nahrungsmitteln; Se/HgO.
Hartley, Ind.EngChem., Anal.Ed.6, 249, 1934, Se.
Guillemet u.ä., Bull.soc.Chim.biol.16, 1631, 1934; in Mehl; Na_2SeO_4.
Kirk, Mikrochem.16, 13, 1934; in Blut; $SeOCl_2$.
I.G.Leverkusen, Analyt.Kommission der I.G. III.Quartal 1934; in Benzol; Se/$CuSO_4$/HgO/Na_2SO_4.
I.G.Lu, Anal.Komm.der IG. IV.Quartal 1934; in Teerölen; Se/$CuSO_4$/HgO/Na_2SO_4.
Poe u.a., Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.7, 189, 1935; Se/$CuSO_4$/HgO/H_2O_2.
Osborn u.a.; J.ass.agricult.Chem.18, 604, 1935.
Hall, J.chem.met.Min.Soc.S.Africa 36, 28, 1935; in Kohlen (wie Beet).
Illarionow u.a., Zt.anal.Chem.100, 254 u.328, 1935; Se (Te)/H_2SeO_3.
Shirer, Chem.Analyst 24, 1935; bis 75 % verkürzte Aufschlussdauer; Se.
Scharrer, Zt.Pflanzendüngung u.Bodenkunde 41, 203, 1935; in Futter, Ernteprodukten, Se.
Wieninger, Wo.Brauerei 53, 251, 1936; in Gerste, Malz; Se/$CuSO_4$/Na_2SO_4.
Henwood, J.Franklin Inst.221, 531, 1936; Se/K_2SO_4.
Ashton; J.Soc.Chem.Ind.55, 514, 1936; bei der Bodenanalyse; Se/$HgSO_4$/K_2SO_4.

00001796

Beet u.a., J.Soc.Chem.Ind.55, 108, 1936; in Leder, Nahr.-u.Futtermittel; Se/HgO.
Schwoegler u.a., Chem.Abstr.30, 4429, 1936; Kupferselenit.
Täufel u.a., Zt.angew.Chem.49, 265, 1936; vergleichende Untersuchungen.
I.G.Lu, Analyt.Komm.der IG. I.Quartal 1936; Stickstoff in Teerölen. Se/$CuSO_4$/HgO/Na_2SO_4.
Palfray, Document.sci.6, 305, 1937; Se/$HgSO_4$/K_2SO_4.
Nakajima u.a.; Bull.agric.chem.Soc. Japan 13, 116, 1937; in Sojamehl; Se.
Milbauer, Zt.analyt.Chem. 111, 397, 1937; vergleichende Untersuchungen.
Ashton, J.Soc.Chem.Ind. 56, 101, 1937; bei der Bodenanalyse; Se($HgSO_4$/K_2SO_4.
Dumazert u.a.; Bull.Soc.Chim.France 4, 373, 1937, Hg-selenit/$KHSO_4$.
Murneek u.a., Che.Abstr.31, 6579, 1937; in Pflanzen usw. Se/HgO.
Ohmasa u.a., Chem.Abstr.31, 5293, 1937; Se/$CuSO_4$/P_2O_5/H_2SO_4.
Beet, Mikrochem.24, 145, 1938; in Kohlen (Mikro); Se/$HgSO_4$/K_2SO_4.
Hackländer, Brennereiztg.55, 5, 1938; in Presshefe; nach Wieninger.

8) ter Meulen, Rec.trav.chim.Pays-Bas43, 643, 1924; C.Bl.1248,1924.
9) Leipzig 1927.
10) Rec.trav.chim.Pays.Bas 44, 271, 1925 ; 49, 396, 1930.
11) Chem.Weekbl.33, 248, 1936; C.Bl.142, 1936.
12) Lacourt, Bull.soc.chim.Belg.43, 93, 1934.
13) Heertjes, Chem.Weekbl.34, 827, 1937.
14) ter Meulen u.Peeren, C.Bl.1930, 2928; 1932, 2889.
15) Opotzki, C.Bl. 1929, 2584; 1931, 3070.
16) Chem.Age, 30, 531, 1934.
16a) Chem.Fabrik 7, 63, 1934.
17) Labor.Ber.Amm.Lab.Op. Nr.1524 v.3.6.38
18) Vergl.auch Serio u.Fiandaca, Biochem.Ztschr.250, 408, 1932.

--

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes in Kohlen, Teeren, Oelen u.dergl., der bei den untersuchten Proben weniger als 0,01 % bis zu mehreren Prozenten betragen kann, wurden die Methoden von Dumas, ter Meulen und Kjeldahl-Messmann einer eingehenden verglei= chenden Untersuchung an einem Material von über hundert Proben mit im Stickstoffgehalt und der Art der Stickstoffbindung bekannter Zusammensetzung unterzogen. Die Ergebnisse waren folgende:

1) Bei den untersuchten reinen Substanzen (Nitroverbindungen, Amine, schwefel- und chlorhaltige Amide, Anilide, Aminosäuren, Diazo- und Azoverbindungen, Pyridin, Pyrrol- und Pyrazolonderivate u.a.) lieferte die Dumas-Methode, als automatische Mikromethode aus= geführt, bei allen untersuchten Substanzen, wie zu erwarten war, richtige Stickstoffzahlen.
Mittels der ter Meulen-Methode erhielt man lediglich bei der Stick= stoff-Bestimmung in Aminosäuren und Diazoverbindungen keine richti= gen Stickstoff-Werte; durch Verwendung eines Nickel-Magnesium-Hydrier= kontaktes (an Stelle von Nickelasbest) lässt sich der Stickstoff auch in stark schwefel- bezw. chlorhaltigen Substanzen (z.B.Thio= harnstoff, Trichloracetamid) exakt bestimmen.
Die Kjeldahl-Methode versagte bei der Mehrzahl der untersuchten reinen Substanzen (z.B.bei Pyridin-, Pyrrol- und Pyrazolonderivaten, aromatischen Nitro- und Azoverbindungen u.a.m.).

Ueber die zweckmässige Anwendung der einzelnen Untersu= chungsmethoden auf die erwähnten technischen Produkte lässt sich folgendes sagen:

2) Für die Stickstoff-Bestimmung in Stein- und Braun= kohlen, festen Hydrierrückständen u.ä. kann die Methode von Dumas in Form der automatischen Mikromethode empfohlen werden; sie lie= fert innerhalb einer Stunde (gegenüber fünf Stunden bei der Kjel= dahlmethode) verlässliche Stickstoffzahlen, die durchschnittlich höher als die Kjeldahl-Selen-Werte liegen. (Eine Ausnahme machen die sogenannten nitrierten Pottkohlen, bei denen man nach Kjeldahl mehr Stickstoff erhält als nach Dumas. Der Grund ist in der teil=

00001798

weisen Flüchtigkeit der den Kohlen locker anhaftenden NO-Verbin=dungen beim Durchleiten von Kohlensäure vor der Dumas-Bestimmung zu suchen).
Die Hydrierungsmethode nach ter Meulen ist für Kohlen nicht (oder nur in einer besonders modifizierten Arbeitsweise) anwendbar.

3) Bei der Stickstoff-Bestimmung in Dickteeren, salben- und pechartigen Rückständen und ähnlichen hochsiedenden Produkten gibt die Dumas-Methode infolge der oft plötzlich eintretenden Ver=gasung dieser Proben meistens zu hohe Stickstoffzahlen; man be=stimmt den Stickstoffgehalt dieser Produkte nach ter Meulen oder -infolge der oft vorhandenen Inhomogenität dieser Art von Proben- zweckmässig mit grösseren Einwaagen (1 bis 2 g) nach der Kjeldahl-Selen-Methode.

4) Für die Stickstoff-Bestimmung in Teerölen, Mittel=ölen, Benzinen, scheidet die Dumas-Methode aus den oben erwähnten Gründen aus; bei der Untersuchung dieser Proben stellt die Hydrie=rungsmethode nach ter Meulen mit Nickel-Magnesium-Kontakt eine recht brauchbare Arbeitsweise dar. Bei Einwaagen von ca. 100 mg Probe lässt sich in einer automatisch durch Uhrwerk oder Synchronmotor betriebenen und mit doppelter Wasserstoffzuführung versehenen Appa=ratur eine Stickstoffbestimmung bequem in einer Stunde durchführen (gegenüber fünf bis sechs Stunden bei der Kjeldahl-Selen-Methode). Die ter Meulen - Zahlen stimmen mit den Kjeldahl - Zahlen praktisch überein.

Sauer.

Analytisches Laboratorium Oppau, 10.Okt.1938.

Lucas.

S A F E T Y ▲ F I L M ▲▲

00001899

2259 B 553

Wurzschmitt

Die Bestimmung von Phosgen, Thionylchlorid, schwefliger Säure, Chlor und Schwefeldichlorid nebeneinander

1191 7792 – 50 000 – 4112 DIN A-7

Diss. Tübingen

00001900 Pe No. 2959

B553

Betreff: Die Bestimmung von Phosgen, Thionylchlorid, schwefliger Säure, Chlor und Schwefeldichlorid nebeneinander.

Bericht des Herrn Dr. Bernhard Wurzschmitt, Untersuchungslabor

vom 2. Mai 1943

Leg Target
3043 -30/4-02

I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rhein
Untersuchungslaboratorium (Dr. Wurzschmitt)
Dieser Bericht ist unter Verschluß zu halten.

I.G. Ludwigshafen
Untersuchungslaboratorium

2.5.1943.

Laboratoriumsbericht Dr. Bernhard Wurzschmitt vom 2.5.1943:

Die Bestimmung von Phosgen, Thionylchlorid, schwefliger Säure, Chlor und Schwefeldioxyd nebeneinander.

Bei der technischen Herstellung von Thionylchlorid fällt zunächst ein Rohprodukt an, das noch Phosgen, schweflige Säure Chlor und Schwefeldichlorid gelöst enthält. Zur Reinigung wird ausgegast. Das dabei abgehende Gasgemisch enthält dann neben den angegebenen Verunreinigungen noch Thionylchlorid, entsprechend seinem durch die angewandten Ausgasungsbedingungen gegebenen Dampfdruck. Um es wieder in den Herstellungsprozeß zurückführen zu können, muß man seine Zusammensetzung möglichst einfach und schnell, auch im Betrieb durch die Schichtbesetzungen, bestimmen können. Die anorganische Abteilung hat uns daher um die Ausarbeitung einer solchen Methode gebeten. Gerade weil die Aufgabe zunächst sehr schwierig und fast unlösbar erschien, war sie besonders reizvoll. Nach den Angaben des Betriebes sind Phosgen und schweflige Säure die Hauptbestandteile des Gasgemisches. Daneben dürfte Thionylchlorid noch in größerer Menge vorhanden sein. Der Gehalt an freiem Chlor wird ebenso wie der vom Schwefeldichlorid nur einen gewissen Bruchteil (etwa 5 % des Thionylchlorids) betragen. Auch geringe Spuren Salzsäure können vorhanden sein.

Allen genannten Verbindungen kommt die Eigenschaft zu, mit Wasser leicht Hydrolyse zu erleiden, wobei nur aus dem Phosgen Kohlensäure und Salzsäure, aus den beiden Chlor und Schwefel enthaltenden Verbindungen Salzsäure und - nach Oxydation der schwefligen Säure bzw. des Schwefels - Schwefelsäure entstehen. SO_2 gibt nur Schwefelsäure, Chlor nur Salzsäure.

1.) $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\ HCl$

2.) $SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4$

3.) $SO_2 + Cl_2 + 2\ H_2O = H_2SO_4 + 2\ HCl$

4.) $SOCl_2 + 2\ H_2O + O = H_2SO_4 + 2\ HCl$

5.) $SCl_2 + 2\ H_2O + O_2 = H_2SO_4 + 2\ HCl$

Sieht man also von den kleinen Spuren Salzsäure ab, die sich in dem Gasgemisch ja nur bilden können, wenn nicht für Ausschluß der Feuchtigkeit gesorgt worden ist, so ergibt sich folgende analytische Möglichkeit: Man bestimmt das Phosgen aus der Kohlensäure oder mit Hilfe seiner spezifischen Umsetzung mit Anilin zu symmetrischem Diphenylharnstoff nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 4\ C_6H_5NH_2 = C{=}O(-N(-H)-C_6H_5)_2 + 2\ C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Diese Bestimmung läßt sich maßanalytisch (bromometrisch) durchführen. Außerdem bestimmt man nach der Hydrolyse argentometrisch das Gesamtchlor. Zieht man von dem Gesamtchlor das dem direkt bestimmten Phosgen entsprechende Chlor ab, so verbleibt noch neben dem bei der Hydrolyse aus dem freien Chlor

durch die überschüssige schweflige Säure gebildeten Chlorion das an die möglichen Schwefelverbindungen gebundene Chlor, wobei unter den gegebenen Verhältnissen jeweils auf 1 Schwefel 2 Chlor treffen. Außerdem bestimmt man nach der in unserem Bericht über "Die Bestimmung von Sulfurylchlorid, Chlor und SO_2 in Gasen nebeneinander"+) mitgeteilten Methode den Überschuß an schwefliger Säure und die Summe der bei der Hydrolyse und Oxydation insgesamt entstehenden Säuren. Daraus läßt sich dann durch Differenzrechnung die Menge Schwefelsäure berechnen, die durch das in dem Gemisch ursprünglich vorhanden gewesene Chlor entstanden ist und daraus, da sie der gebildeten Menge Schwefelsäure äquivalent ist, auch die Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen freien Chlors. Aus den nunmehr vorliegenden Daten läßt sich dann auch auf einfache Weise noch die in dem Gasgemisch vorhandene freie schweflige Säure errechnen.

Unsere Versuche haben ergeben, daß es nach diesem Prinzip tatsächlich möglich ist, diese verschiedenen Komponenten rein maßanalytisch in kurzer Zeit nebeneinander zu bestimmen. Wir haben zu unseren Versuchen zunächst das uns vom Betrieb zur Verfügung gestellte in Kältemischung kondensierte Gasgemisch benutzt und die Einwaagen in Glaskügelchen vorgenommen. In den nachfolgenden Formeln beziehen sich daher alle Buchstabenbezeichnungen jeweils auf den Verbrauch an ccm n/1 Maßlösung pro 1 g Substanz. Es bedeuten im einzelnen:

pc = Phosgenchlor (rechnerisch bestimmt aus der direkten Phosgenbestimmung),
gs = Gesamtsäure (acidimetrisch bestimmt nach Hydrolyse in Gegenwart von Perhydrol),
gc = Gesamtchlor (argentometrisch bestimmt nach Hydrolyse),
sü = SO_2-Überschuß (direkt bestimmt),
cs = Chlor als Schwefeldichlorid (direkt bestimmt),
ct = Chlor als Thionylchlorid,
gso = durch Einwirkung des vorhandenen freien Chlors auf SO_2 bei der Hydrolyse entstandenes SO_4,
fc = freies Chlor (äquivalent gso),
fso = freies SO_2

dann ist:

1.) $gc - pc - cs - fc = ct$,
2.) $gs - gc - sü - cs = gso$,
3.) $gso = fc$, also $gso \cdot 0{,}03547 \cdot 100 = \%$ Chlor (freies),
4.) $gc - pc - gso - 2\,cs = ct$, also $ct \cdot 0{,}0595 \cdot 100 = \% SOCl_2$,
5.) $sü + gso - ct - cs = fso$, also $fso \cdot 0{,}032 \cdot 100 = \% SO_2$,
6.) $cs \cdot 0{,}0515 \cdot 100 = \% SCl_2$.

Zur Bestimmung verfahren wir im einzelnen wie folgt, wobei die in obigem Schema gegebenen Bezeichnungen nunmehr ccm n/1 Maßlösungen für 1000 ccm Gas (Normalbedingungen) bedeuten sollen.

1.) Die Bestimmung des Phosgens: Wir stellten zunächst fest, daß die Umsetzung des Phosgens mit Anilin in wässriger Lösung zu Diphenylharnstoff so rasch erfolgt, daß größere Verluste durch vorherige Verseifung des Phosgens zu Kohlensäure und Salzsäure nicht eintreten bzw. daß sie für den vorliegenden Zweck nicht stören kann. Weiter wirkt das freie Chlor störend auf das Anilin ein, wenn der SO_2-Überschuß in dem Gasgemisch nur sehr gering ist. Am meisten wird die Bestimmung aber

---

+) Laboratoriumsbericht Dr. Bernhard Hurzschmitt vom 12.3.1943.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Unterschrift des Empfängers
Vervielfältigung oder Weitergabe an nicht IG-Stellen ist nur mit unserer Zustimmung gestattet.

00001903

dadurch gestört, daß bei der Hydrolyse aller Gasbestandteile Säure frei wird, die das Anilin unter Bildung von Anilinsulfat und salzsaurem Anilin bindet und dadurch den quantitativen Verlauf der Diphenylharnstoffbildung verhindert, wenn man nicht einen sehr großen Überschuß an Anilin anwendet. Da das Phosgen aber aus der Differenz zwischen gesamtem vorgelegten und bromometrisch zurücktitrierten Anilin errechnet wird, leidet die Genauigkeit der Bestimmung, wenn die vorgelegte Anilinmenge im Verhältnis zum Anilinverbrauch zu groß wird. Nach einigen Versuchen, die freiwerdenden Säuren durch gleichzeitige Zugabe von Natronlauge zu neutralisieren bzw. durch Zugabe von Borax oder Natriumsulfit abzupuffern, fanden wir, daß dies am besten mit Natriumsulfit erfolgt. Wir empfehlen deshalb folgende Arbeitsweise:

Eine völlig trockene Gasflasche, wie wir sie in unserem Laboratoriumsbericht vom 12.3.1943 empfehlen haben (siehe beiliegende Zeichnung), hier aber nur von ca. 500 ccm, aber wie dort genau ausgemessenem Inhalt wird in üblicher Weise durch Durchleiten des Gasgemisches gefüllt, wobei nach beendeter Füllung Temperatur und Barometerstand abzulesen sind. Nach Abkühlen der Flasche in einem Wasser-Eis-Gemisch (natürlich bei geschlossenen Hähnen) wird der Scheidetrichter mit 3 g wasserfreiem Natriumsulfit und genau gemessenen 100,0 ccm eingestellten gesättigten Anilinwassers beschickt. Nach der Auflösung des Natriumsulfids läßt man die Hauptmenge des im Scheidetrichter befindlichen Reagenzgemisches durch volles Öffnen des Scheidetrichterhahnes möglichst rasch in die Gasflasche einsaugen, schließt den Hahn wieder und schüttelt kräftig bis zum Verschwinden der Nebel, wobei man darauf achtet, daß von den im Scheidetrichter zurückgebliebenen Reagenzresten nichts verloren geht. Dann wird die Flasche geöffnet und der gesamte Inhalt einschließlich dem des Scheidetrichters und der übrigen Teile des Flaschenaufsatzes quantitativ in einen Meßkolben von 250 ccm Inhalt gespült. Nach Auffüllen zur Marke wird in obiger Weise durch ein trockenes Filter abfiltriert und ein aliquoter Teil (25 ccm) des Filtrats nach Zugabe von 10 ccm Salzsäure 1 : 1 1/4 Stunde zur vollständigen Vertreibung der schwefligen Säure gekocht und wieder abgekühlt. Inzwischen hat man ca. 50 g Kaliumbromid in einem 750 ccm Erlenmeyerkolben in 200 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure 36%ig gelöst. In diese Lösung werden die 25 ccm abgekühlter Reaktionslösung langsam einfließen gelassen, nachgespült und mit n/2 Bromid-Bromatlösung bis zum Auftreten einer schwachen Gelbfärbung bzw. bis zum Auftreten einer auch nach 5 Minuten noch sichtbaren Bläuung von Jodkaliumstärkepapier titriert. Das zur Bestimmung benutzte Anilinwasser wird in der gleichen Weise eingestellt, wozu man 10 ccm verwendet.

Berechnung:

Für 100,0 ccm Anilinwasser bei der Einstellung verbrauchte ccm n/2 Bromid-Bromatlösung - bei der Analyse zum Zurücktrieren verbrauchte ccm n/2 Bromid-Bromatlösung · 10 = Verbrauch für Phosgen = a.

1.) $$\frac{a \cdot 98{,}92 \cdot 100}{\text{Flascheninhalt in ccm (umger. auf Normalbed.+)} \cdot 24}$$

= a Phosgen in 100 ccm Gas (Normalbedingungen) = b.

+) Unter Berücksichtigung der bei der Füllung der Flasche abgelesenen Temperatur und des Barometerstandes.

0p001904

2.) $\frac{2000 \cdot b}{98,92}$ = pc (ccm n/1 Maßlösung für 1000 ccm Gas).

Anmerkung: Führt man die Untersuchung nicht am Gasgemisch, sondern am kondensierten Gas durch, so lautet die Formel:

1.) $\frac{a \cdot 98,92 \cdot 100}{\text{angewandte Menge} \cdot 24}$ = % Phosgen und

2.) $\frac{20 \cdot \% \text{ Phosgen}}{98,92}$ = pc (ccm n/1 Maßlösung für 1 g Substanz).

2.) Bestimmung der Gesamtsäuren und des Gesamtchlors: In einer gesonderten Probe wird, wie unter 1.) beschrieben, eine trockene Gasflasche bekannten Inhalts wieder mit Gas gefüllt. Nach Abkühlen in Eis wird durch den Scheidetrichter ein Gemisch von genau 50,0 ccm n/1 NaOH (chlorfrei) und ca. 10 ccm Perhydrol (jeweils erst unmittelbar im Scheidetrichter zusammengeben) eingesaugt und gut durchgeschüttelt, bis alle Dämpfe und Nebel absorbiert sind. Nun wird die Flasche geöffnet und ihr Inhalt sowie die im Scheidetrichter und in den Aufsatzrohren haftenden Flüssigkeitsmenger quantitativ in einen 300 ccm - Erlenmeyerkolben gespült und das Perhydrol verkocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit einigen Tropfen Methylorange versetzt. Sie muß alkalische Reaktion aufweisen, sonst hat der Natronlaugeüberschuß für das Gasgemisch nicht ausgereicht und man muß dann den Versuch mit einer größeren Natronlaugemenge wiederholen. Man titriert nun mit n/1 Schwefelsäure die überschüssige, nicht durch die bei der Hydrolyse des Gasgemisches entstandenen Säuren verbrauchte Lauge zurück, wobei die aus dem Phosgen entstandene Kohlensäure nicht miterfaßt wird.

Berechnung:

$\frac{(\text{Vorgelegte Lauge} - \text{zurücktitrierte Schwefelsäure}) \cdot 1000}{\text{Flascheninhalt in ccm (normal)}}$ = gc

Die austitrierte Lösung wird nunmehr mit ca. 5 ccm Salpetersäure 1 : 1 angesäuert und mit n/2 $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch oder nach Volhard das Chlorion titriert.

Berechnung:

$\frac{\text{Verbrauchte ccm n/2 } AgNO_3 \cdot 2000}{\text{Flascheninhalt in ccm (normal)}}$ = gc.

3.) Bestimmung des Überschusses an freier schwefliger Säure: Die Gasflasche wird, wie unter 1.) und 2.) beschrieben, mit Gas gefüllt und in Eis gekühlt. Durch den Scheidetrichter werden langsam 25 ccm Wasser einsaugen gelassen, wobei man darauf achtet, daß der Scheidetrichter nicht vollständig leer läuft und keine Luft in die Flasche eindringt. Man schüttelt kurz um und läßt anschließend durch den Scheidetrichter ca. 20 ccm Natronlauge 10%ig nachsaugen, ebenfalls wieder ohne den Scheidetrichter ganz leer laufen zu lassen. Nun wird solange kräftig geschüttelt, bis alle Dämpfe und Nebel verschwunden sind. Dann werden 20 ccm Salzsäure ca. 10 %ig und einige Tropfen Methylorange (0,2 %ige wässrige Lösung) eingesaugt. Es muß nun eine deutliche Rotfärbung des Methylorange bestehen bleiben. (Ist diese nicht vorhanden, so enthielt das Gasgemisch mehr freies Chlor als dem freien und dem aus den anderen Schwefel-Chlor-Verbindungen durch Hydrolyse entstehenden SO_2 entspricht. Die von uns gegebenen Analysenbedingungen sind aber so gewählt, daß dabei mit einem Überschuß

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.
Untersuchungslaboratorium Archiv
Empfänger .....
Vervielfältigung oder Weitergabe an nicht IG-Stellen ist nur mit unserer Zustimmung gestattet

an SO_2 gerechnet ist. Tritt unter annormalen Betriebsbedingungen einmal der Fall auf, daß Chlor im Überschuß vorhanden ist, so muß man die Bestimmung in der Weise wiederholen, daß man der nach dem Wasser eingesaugten Natronlauge eine bekannte Menge Natriumsulfitlösung zusetzt. Diese bekannte Sulfitlösung wird mit ihrem SO_2-Gehalt bei der Bilanz des SO_2 rechnerisch berücksichtigt. Bei der Säurebilanz braucht sie nicht berücksichtigt werden, da sie weder Säure bringt noch Alkali verbraucht. Dasselbe gilt für die Chlorbilanz.) In die salzsaure Lösung wird nun unter Umschwenken solange n/2 Natriumhypochloritlösung (die Lösung muss in einer braunen Flasche im Dunkeln, vor Wärme geschütztaufbewahrt und sollte etwa alle acht Tage frisch hergestellt werden, da das sich beim Stehen bildende Natriumchlorat die Erkennung des Umschlages erschwert) eingesaugt, bis die Lösung nach gutem Durchschütteln dauernd entfärbt bleibt. Hierauf wird genau die gleiche Menge n/2 arsenige Säure einsaugen gelassen und der Inhalt der Flasche kräftig durchgeschüttelt. Nun erst darf das Vakuum aufgehoben und die Flasche geöffnet werden!)Nach Ausspülung des Scheidetrichters und der Aufsatzrohre in die Flasche wird nunmehr mit n/2 Natriumhypochloritlösung nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange zurücktitriert.

Berechnung:

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm n/2 NaOCl} \cdot 1000}{2 \cdot \text{Flascheninhalt in ccm (normal)}} = \text{si.}$$

4.) Bestimmung des Schwefeldichlorids: Füllen der Gasflasche wie schon oben beschrieben. Nach dem Abkühlen im Eis läßt man durch den Scheidetrichter genau gemessene 50,0 ccm n/1 NaOH einsaugen, ohne den Trichter ganz leer laufen zu lassen. Man schüttelt kräftig durch, wobei man aus dem Tropftrichter keine Maßlösung verlieren darf. Nach der vollständigen Absorption der Nebel wird die Flasche geöffnet und ihr Inhalt unter Ausspülung von Scheidetrichter und Aufsatzrohren zu 250 ccm aufgefüllt. Ist die Lösung völlig blank, d.h. hat sich kein Schwefel ausgeschieden, so enthält die Gasprobe kein Schwefeldichlorid. In diesem Fall kann man von der Weiterführung dieser Bestimmung absehen. Für cs ist dann bei der Berechnung der Wert 0 einzusetzen. Führt man die Bestimmung trotzdem wie folgt zu Ende, so muss sie denselben Wert ergeben wie gc. Ist die aufgefüllte Lösung aber durch die Ausscheidung von Schwefel getrübt, so wird sie in üblicher Weise durch ein trockenes Filter, einen trockenen Trichter in einen trockenen Erlenmeyerkolben abfiltriert. 200 ccm des klaren Filtrats werden in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm Perhydrol versetzt, zum Sieden erwärmt, das Wasserstoffsuperoxyd verkocht, abgekühlt und mit n/1 Schwefelsäure gegen Methylorange zurücktitriert.

Berechnung:

1.) $\frac{(50 - 1{,}25 \cdot \text{ccm n/1 Schwefelsäure}) \cdot 1000}{\text{Inhalt der Gasflasche in ccm (normal)}} = c$

2.) $gs - c = cs$

3.) $cs \cdot 0{,}0515 = g\ SCl_2$ in 1000 ccm Gas (normal)

Nunmehr sind alle Daten bekannt, um außer dem bereits nach 1.) direkt bestimmten Phosgen und dem unter 4.) errechneten Schwefeldichlorid auch noch die anderen Bestandteile des Gasgemisches zu berechnen. Das Gas enthält in 1000 ccm (normal):

KODAK SAFETY F

gso · 0,03547 g freies Chlor (Cl_2),
ct · 0,1595 g Thionylchlorid ($SOCl_2$),
fso · 0,032 g freie schweflige Säure (SO_2).

Es empfiehlt sich, mehrere numerierte Gasflaschen zu ca. 500 ccm vorrätig zu halten, die bei aufgesetztem Tropftrichteraufsatz mit Wasser ausgewogen und daher in ihrem Volumeninhalt genau bekannt sind, damit die für die einmalige Untersuchung der Gaszusammensetzung erforderlichen 3 (wenn auf die Bestimmung des Schwefeldichlorids verzichtet und dieses als Thionylchlorid miterrechnet wird) bzw. 4 Bestimmungen nebeneinander durchführen zu können. Es empfiehlt sich außerdem, besonders wenn die Bestimmungen öfters durchgeführt werden sollen, sich ein für allemal eine Tabelle oder ein Kurvenblatt anzufertigen, aus denen für die verschiedenen Gasflaschen für die bei der Gasentnahme in Frage kommenden Temperaturen und Barometerstände sofort die Normal-Gasvolumina entnommen werden können.

Im Prinzip läßt sich natürlich die gesonderte Bestimmung des Phosgens mit Anilin und dessen bromometrische Rücktitration vermeiden und mit der Bestimmung der Gesamtsäure in einen Analysengang verlegen. Da nämlich bei der Hydrolyse des Phosgens Kohlensäure und Salzsäure entstehen, enthält die nach 2.) gewonnene alkalisierte Hydrolysenlösung neben neutralem Sulfit bzw. Sulfat, Kochsalz, überschüssige Lauge und Soda. Man kann nun in üblicher Weise die Soda neben der Lauge bestimmen und aus der Soda den Phosgengehalt berechnen. Bei einigen orientierenden Versuchen konnten wir bestätigen, daß man, besonders bei größeren Phosgengehalten, nach dieser Methode noch zu brauchbaren, wenn auch etwas mehr als nach der Anilinmethode streuenden Werten gelangen kann, am besten nach folgender Arbeitsweise:

Man verfährt wie unter 2.) beschrieben. Während des Verkochens des Perhydrols wird aber ein Bunsenventil aufgesetzt, um den Zutritt von Kohlensäure aus der Luft zu vermeiden. Dann wird mit kohlensäurefreiem Wasser zu 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm der Auffüllung werden zur Bestimmung der Gesamtsäuren und des Gesamtchlors verwendet, während die restlichen 100 ccm mit ca. 10 g festem Bariumchlorid versetzt und nach Lösen desselben auf 200 ccm aufgefüllt werden. Dieses Gemisch wird durch ein trockenes Filter, einen trockenen Trichter in einen trockenen Erlenmeyerkolben filtriert und 100 ccm des Filtrats mit n/1 Salzsäure gegen Methylorange titriert. Ein Blindversuch mit derselben Lauge und derselben Perhydrolmenge ist gleichzeitig mit anzusetzen und sein Resultat bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Analysen an den Gasgemischen konnten noch nicht durchgeführt werden, da der Betrieb während der Ausarbeitung der Methode nicht regelmäßig arbeitete. An kondensierten Gasgemischen erhielten wir folgende Ergebnisse:

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
Phosgen	11,1 %	9,3 %	17,1 %	8,25%	22,0 %
Thionylchlorid	73,0 %	2,5 %	52,0 %	27,5 %	49,4 %
freie schweflige Säure	6,0 %	73,5 %	14,8 %	46,5 %	14,1 %
freies Chlor	5,4 %	16,9 %	4,3 %	19,5 %	13,5 %
Schwefeldioxyd	3,5 %	0,0 %	7,5 %	0,0 %	0,0 %

00001907

Gesamtdauer der ganzen Analyse etwa 2 - 2 1/2 Stunden, Phosgen allein etwa 45 Minuten.

Zusammenfassung.

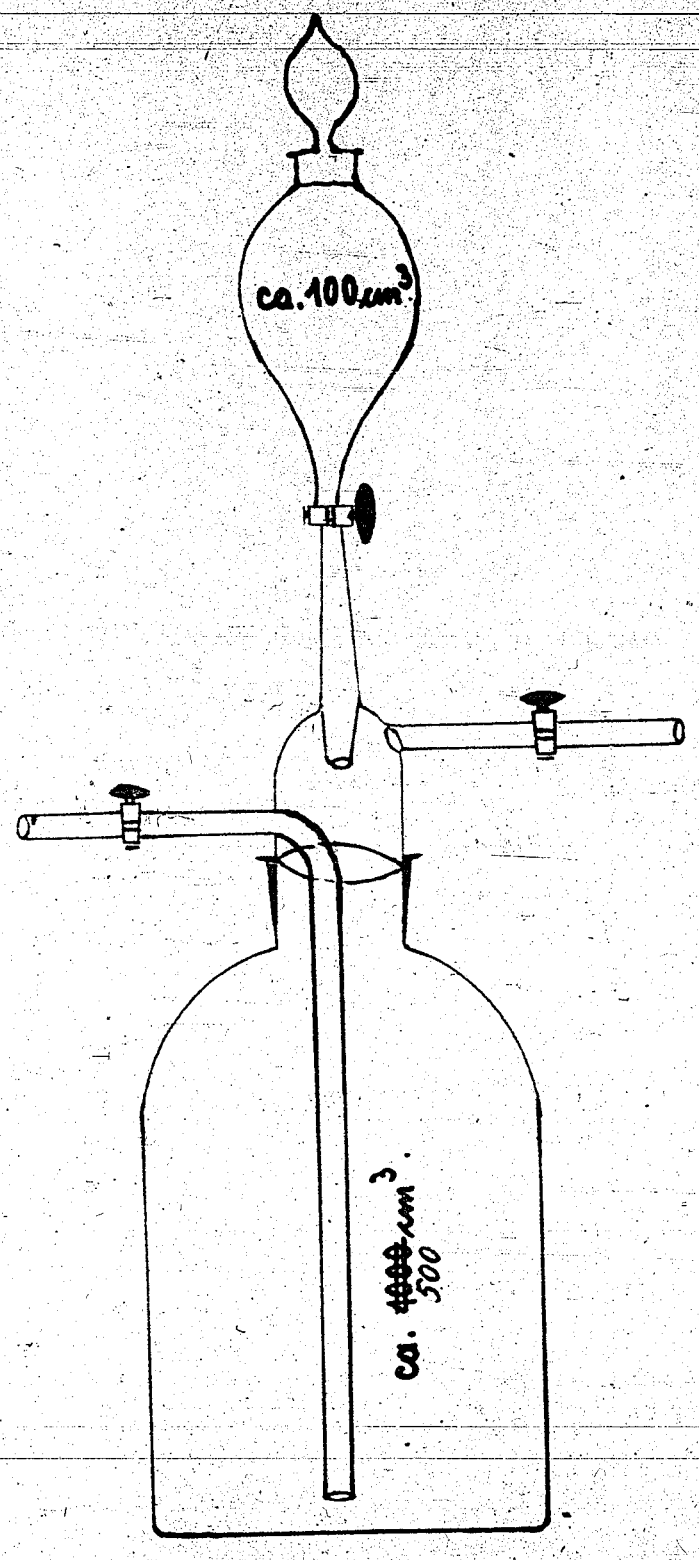
Es wurde eine einfache auf ausschließlich maßanalytischen Bestimmungen beruhende Untersuchungsmethode für Gasgemische, die gleichzeitig Phosgen, Thionylchlorid, freies Chlor, freie schweflige Säure und Schwefeldichlorid enthalten, ausgearbeitet.

+) Anmerkung: Falls das durch die Adsorption der Reagenslösungen in der Gasflasche erzeugte Vakuum nicht sehr groß sein sollte, kann bei dieser Bestimmung nach dem Zufließenlassen der Natronlauge und der Absorption der Säurenebel aber vor dem Ansäuern ein Vakuum durch Anhängen an eine Vakuumpumpe für die weiteren Operationen erzeugt werden.

I.G. Farbenindustrie A.G. Leverkusen (Rhein)
Empfänger: Hauptlabor. G. 40
Vervielfältigung oder Weitergabe an nicht Genannte ist nur mit unserer Zustimmung gestattet.

C0001908

Maßst. 1:2



I.G. Farbenindustrie Lu Untersuchungslabor.

12. 3. 43.

GGGG1999

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein,
Techn.Prüfstand Op 200.

1939 Roth u. Timm. 383

Untersuchung olefinreicher Benzine, insbesondere auf ihren Gehalt an Aromaten.

Ber.Nr. 383. 1.6.39.

N 931

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a.Rhein
Techn.Prüfstand Op 200
Bericht Nr.383

B e r i c h t:

Zur Untersuchung olefinreicher Benzine, insbesondere auf ihren Gehalt an Aromaten.

Log Target
3043 -30/4.02

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1979 / I 92

00001911

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Einleitung.	1
1.) Prüfung der Benzine auf besondere Bestandteile (Tafel 1)	1
a) Ketone und ihre Entfernung.	1
Entfernung als Hydrazone.	2
Entfernung als Oxime.	2
b) Alkohole.	2
c) Ester.	2
d) Peroxyde.	3
e) Konjugierte Di-ene.	3
2.) Bestimmung der Olefine.	4
a) Die Jodzahl.	4
b) Entfernung der Olefine durch Addition von SCl_2.	6
c) Verfahren nach Riesenfeld u.Bandte mit 85-92 %-iger Schwefelsäure.	6
3.) Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen.	6
a) nach Lunge-Berl.	6
b) nach Kattwinkel.	6
Abänderung der Methode von Riesenfeld und Bandte.	6
4.) Verknüpfung von chemischen Methoden für die Summe von Aromaten + Olefinen mit physikalischen Methoden.	7
a) Mittels des Anilinpunktes nach Garner.	7
b) Übertragung der Berechnung auf das Verfahren von Riesenfeld und Bandte.	8
c) Versuch einer verbesserten Rechnung.	9
d) Aus der Dichte vor und nach chemischer Behandlung.	9
5.) Rein physikalische Verfahren zur Bestimmung der Aromaten.	9
a) Das Lösungsvermögen.	9
b) Das Raman-Spektrum.	10
c) Auswertung der Refraktion.	10
a' nach Watermann	
b' unser Verfahren	
c' nach Thomas, Bloch und Hookstra.)	
6.) Auswertung des U.V.-Absorptionsspektrums.	12
Zusammenfassung.	15

KODAK SAFETY FILM

Techn.Prüfstand Op 200
Bericht Nr.383
=o=

Oppau, den 1.Juni 1939.Kf.

Bericht:

Zur Untersuchung olefinreicher Benzine, insbesondere auf ihren Gehalt an Aromaten.

Von Dr. R.Roth, Analyt.Labor.D, und Dr.B. Timm, Physikal.Labor.H, Oppau.

Einleitung:

Das Verfahren des Oppauer Laboratoriums, Olefine durch Polymerisation mit eiskalter Schwefelsäure zu bestimmen, versagt bei olefinreichen Benzinen. Auch die Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen stößt bei solchen auf Schwierigkeiten. Die polymerisierten Olefine werden von konzentrierter Schwefelsäure nicht völlig gelöst und auch die Nitrierung nach Heß zeigt den gleichen Fehler. Die Rückstände beider Verfahren zeigen Anilinpunkte, die einen zu hohen Gehalt an Naphtenen ergeben, der mit dem spezifischen Gewicht nicht in Einklang steht. Es sind also in den Rückständen Stoffe vorhanden, die ebenfalls den Anilinpunkt erniedrigen.

Stören kann bei der Bestimmung ferner ein Gehalt an Ketonen, Alkoholen und anderen Stoffen, auf die also vorher geprüft werden muß, namentlich wenn es sich um nach neuen Verfahren hergestellte Benzine handelt.

1.) Prüfung der Benzine auf besondere Bestandteile (Tafel 1).

a) Ketone und ihre Entfernung.

Ketone sind in olefinreichen Benzinen häufig vorhanden und auch im Benzol. Die bekannten qualitativen Reaktionen sind zum Teil zu empfindlich und wohl nicht eindeutig. Motorenbenzol z.B. gibt fast immer positive Reaktion mit m-Dinitrobenzol.

Zur qualitativen Bestimmung dient die übliche Ketonzahl-Methode mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkalischer Lösung.

Da bei der spektroskopischen Bestimmung der Aromaten die Ketone durch ihre Absorption stören, müssen sie entfernt werden. Da Bisulfitlösung höhere Ketone nicht entfernt, muß man sie als Hydrazone oder als Oxime entfernen.

Entfernung als Hydrazone.

Nach einem von Dr.Friedrichsen, Oppau, erprobten Verfahren kocht man das Benzin einige Stunden mit frisch destilliertem Phenylhydrazin am Rückfluß, destilliert dann das Benzin anfangs unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum von den Hydrazonen ab und entfernt mitübergegangenes Phenylhydrazon durch Auswaschen mit verdünnter Salusäure und wäscht anschließend mit Lauge und Wasser aus.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß bei höheren Destillationstemperaturen Nebenreaktionen auftreten und neue störende Absorptionen entstehen.

Entfernung als Oxime.

Man löst 200-500 % der aus der Ketonzahl berechneten Menge Hydroxyl aminchlorhydrat in möglichst wenig heißem Wasser, gibt das nötige feste Kaliumhydroxyd hinzu und je 50 ccm Alkohol und Benzin. Die Lösung, die nicht homogen zu sein braucht, wird einige Stunden am Rückfluß gekocht und nach Erkalten durch Zusatz von 200 ccm 10 %-iger wässriger Natronlauge das Benzin abgeschieden und mit Wasser nachgewaschen.

Die Erniedrigung des Anilinpunktes durch Ketone ist durchschnittlich 1,15°C für 1 Vol% (vgl.Tafel 5).

b) Alkohole.

Höhere, nicht wasserlösliche Alkohole, die durch die Hydroxylzahl zu bestimmen sind, konnten gelegentlich nachgewiesen werden.

c) Ester.

Dialkylsulfate sind oft nachzuweisen.

d) Peroxyde.

Peroxyde sind in olefinreichen Benzinen sehr häufig.

Viele Peroxyde machen erst unter hydrolytischem Einfluß von Säure Jod aus Jodkali frei. (Analyse nach Hock und Schrader, Brennstoff-Chemie 1937, 6). Das sind also Bedingungen, die Olefine polymerisieren. Wir versuchten vergeblich die Entfernung der Peroxyde durch Schütteln mit aktiver Kohle, Zinkstaub, $Fe(OH)_2$, oder durch Zugabe von Hydrazin oder Phenylhydrazin. Schütteln mit 10 %-iger Bisulfit-Lösung entfernt zwar die Peroxyde, bewirkt aber auchmerkliche Polymerisation der Olefins, so daß eine Wasserdampf-Destillation nötig war, um ein von Gum freies, zur motorischen Prüfung geeignetes Benzin zu erhalten.

Besser gelang uns die Zerstörung der Peroxyde durch vorsichtigen Zusatz einer alkoholischen, alkalischen Lösung von Eisenkarbonyl, bis eine abfiltrierte Probe damit nicht mehr reagierte. Das überschüssige Eisenkarbonyl zerstörten wir mit einigen Kubikzentimetern n/5-Hypobromid und filtrierten ab.

Bei dem besonders peroxydreichen Benzin 941 stieg durch Entfernung der Peroxyde die Oktanzahl um 3. Die Neigung zur Peroxyd-Bildung scheint bei den konjugierten Di-enen geringer zu sein als bei disjunktiven Di-olefinen und Mono-olefinen. Sie blieb bestehen nach Entfernung der konjugierten Di-ene mit Maleïnsäure-Anhydrid. Auch die geringe Bleiempfindlichkeit blieb bestehen. Andererseits wurde bei Benzinen mit guter Bleiempfindlichkeit durch Zusatz von 2,3 Dimethyl-butadien 1.3 oder Tetralinperoxyd zwar die Oktanzahl etwas beeinflußt, aber nicht die Bleiempfindlichkeit. Ein Zusammenhang von Diengehalt und Bleiempfindlichkeit scheint also nicht zu bestehen.

e) Konjugierte Di-ene.

Die Entfernung der Peroxyde ist bei der Bestimmung dieser Di-ene nötig, da Maleïnsäure-Anhydrid mit diesen Harze bildet. Die Bestimmung wurde von Dr.Friedrichsen, Oppau, nach der etwas abgeänderten Kaufmann'schen Methode ausgeführt.

2.) Bestimmung der Olefine.

a) Die Jodzahl.

Im letzter Zeit haben sich viele Veröffentlichungen mit der Jodzahl befasst. Wir müssen feststellen, daß es keine ~~allgemeingültende~~ allgemein gültige Methode gibt. Zieht man auch noch höhersiedende Petroleum- und Dieselöl-Fraktionen heran, so gibt bald die Methode nach Hanus (J Br in Eisessig+), bald die nach Mc.Ilhiney (Br in CCl_4 unter Abzug des substituierten Broms++) die höheren Werte und die raschere Addition (z.B. Hanus 2,2; Ilhiney 45). Nach der Kaufmann'schen Methode (Na Br_3 in CH_3OH) fanden wir zwar bei Probe 941 mit dem nach Ilhiney gefundenen höheren Wert übereinstimmende Werte, aber die Bestimmung des Säuregehaltes zeigte, daß unerwarteterweise zu 60-70 % Substitution eingetreten war und vielleicht die Reaktion nach -CH = CH- + 2 Br = -CBr - CH + HBr verlaufen war.

Im allgemeinen zeigte bei olefinreichen Benzinen die Methode von Ilhiney den höheren Wert. Daß auch unbekannte katalytische Einflüsse eine Rolle spielen, zeigte die Bestimmung der Jodzahl nach Hanus mit 2 verschiedenen Jodlösungen. Die Differenzen betrugen bei 941 fast 50 % bei gleicher Reaktionszeit. Zugabe von etwa $FeCl_3$ oder Wasser wirkte nicht beschleunigend.

Durch Vergleich der gemessenen Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d}$ mit der aus der Elementaranalyse, der Atomrefraktionen und dem Inkrement der Zahl Doppelbindungen die der Jodzahl entsprechen, berechneten Refraktion läßt sich der Aromatengehalt berechnen. Bei Benzinen, die aromatenfrei sind, oder deren Aromatengehalt durch die Ultraviolett-Absorption sich feststellen ließ, läßt sich also umgekehrt auch refraktometrisch die Jodzahl berechnen. Der geringe Überschuß des refraktometrisch festgestellten Aromatengehaltes, der mit den Jodzahlen nach Ilhiney berechnet wurde, über den spektrometrisch gefundenen zeigt, daß die höheren Ilhiney'schen Werte die richtigeren sind (Tafel 4). Der gefundene geringe scheinbare Aromatengehalt, d.h. der Überschuß der refraktometrischen Jod-

+ Einwirkung 20 Min. nach Din
++ " 30 Min.

zahl über die titrimetrische, ist sogar zu erwarten, da auch bei der Ilhiney'schen Methode eine Teil der Olefine sich durch Polymerisation der Bestimmung entziehen wird. Der Einfluß des optischen Inkrements der Di-ene dürfte in unseren Fällen zu vernachlässigen sein, da ihre Menge gering oder Null war, und bei den an der Doppelbindung substituierten Di-enen, deren Vorliegen wegen der zu geringen Beständigkeit der anderen anzunehmen ist, das Inkrement geringer ist.

Bei den Polymerbenzinen 1057 und 94% S wurde das Verhalten gegen Hanus'sche Jodlösung näher studiert. Sie zeigte sich bei gleichem Jodüberschuß nicht nur abhängig von der Einwirkungszeit, sondern auch bei gleicher Einwirkungszeit abhängig vom Überschuß.*) Im letzteren Fall lag der Endwert höher und erreichte den nach der Ilhiney'schen Methode bestimmten des addierten Br. Anscheinend konkurriert also mit der Addition eine Polymerisation. Die Abhängigkeit vom Jodüberschuß ist nach Faragher, Gruß und Garner (Ind.Engng.Chem.13, 1044) für Di-Olefine charakteristisch. Jedoch sind es keine konjugierten, da die Bestimmung nach Kaufmann, nach vorsichtiger Entfernung der Peroxyde, mit Eisenkarbonyl (vgl.Abschnitt "Peroxyde") nur geringen Gehalt daran ergab, was auch das Absorptions-Spektrum bestätigt. Dagegen zeigt der Vergleich der Jodzahlen der Einzelfraktionen mit den für Mono-Olefine zu erwartenden nochmals deutlich die Gegenwart disjunktiver Di-Olefine, namentlich in den Fraktionen mit 8 ± 1 C-Atomen.

Schließlich wurde noch nach einer von Dr.Friedrichsen, Oppau, entwickelten Abänderung der Tausz'schen Methode der Addition von Hg-Salzen der Olefingehalt bestimmt, aber hier bereits, auf Jod umgerechnet, mit 118 der Grenzwert erreicht (vgl.Diagramm 3).

Eine allgemein gültige Methode zur Bestimmung der wahren Zahl der Doppelbindungen läßt sich also nicht normen. Der Wert nach Hanus kann bei Benzinen mit vielen ungesättigten Bindungen (hoher Jodzahl) infolge besonderer Konstitution der Olefine starke Abweichungen zeigen.

-6-

*) Diagramm 2

b) Entfernung der Olefine durch Addition von SCl_2:

(Faragher, Ind.Engng.Chem.Anaylyt.Ed.2, 18 (1930)

Die Addition ist unvollsfändig. Die Destillate zeigen noch hohe Jodzahlen, während Aromaten angegriffen werden, wie besondere Versuche zeigen.

c) Verfahren nach Riesenfeld und Bandte mit 85-92 %-iger Schwefelsäure.

(Lunge-Berl 8.Aufl.II 1, 116).

Trotz mehrstündigen Schüttelns ist mit 92 %-iger Säure die Polymerisation nicht immer vollständig. Schon Jostes (Öl und Kohle 14, 1028) hat festgestellt, daß bei Spalt- und Polymerbenzinen 96 %-ige Säure nötig ist.

3.) Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen.

a) nach Lunge-Berl II, 1, 117, mit 100 %-iger Schwefelsäure.

b) nach Kattwinkel (Lunge-Berl II 1, 118) mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure.

Aus früheren Untersuchungen in Oppau ist bekannt, daß beide Methoden tertiäre Kohlenwasserstoffe (und damit die meisten Naphtene) stark angreifen. Andererseits werden viele Polymerisationsprodukte von der Säure nicht gelöst.

a) Abänderung der Methode von Riesenfeld und Bandte.

Verfahren von Town zur Trennung (Journ.Petr.Techn.17, 1931, S.134)

(Polymerisation mit 85- und 96 %-iger Schwefelsäure und nachfolgender Destillation wie bei Riesenfeld und Bandte).

Town will durch Behandlung mit 85 %-iger Säure und nachfolgender Destillation nur die Olefine entfernen, in einer zweiten Probe mit 96 %-iger Säure und Destillation Olefine + Aromaten. Jedoch ist die Polymerisation mit 85 %-iger, ja selbst 92 %-iger auch bei mehrstündigem Schütteln noch unvollständig. Wir prüften dies durch die Jodzahl der Destillate und den Anilinpunkt der spektroskopisch aromatenfreien Benzine.

00001918

Selbst 96 %-ige Säure polymerisiert nicht immer vollständig, oder es gehen bei der Destillation hochsiedender Benzine polymerisierte Olefine, teilweise nach Wiederaufspaltung, mit über.

Immerhin ist Behandlung mit 96 %-iger Schwefelsäure und nachfolgende Destillation in der Regel bei olefinreichen Benzinen die beste Methode, um die Summe von Aromaten und Olefinen zu bestimmen.

Der so erhaltene Wert stimmte auf ± 5 % überein mit den Werten

1.) nach Kattwinkel, wenn keine Naphtens vorhanden waren (Anilinpunkt !),

2.) mit denen nach Garner (vgl. im Folgenden),

3.) wenn die Destillate von der Behandlung mit 85 %-iger Säure mit 96 %-iger weiterbehandelt wurden und die Summe von Absorption (85 %), Destillationsverlust (85 %) und Absorption (96 %) des Destillates gebildet wurde. Eine weitere Destillation nach der letzten Behandlung mit konzentrierter 96 %-iger Schwefelsäure zeigte dann keinen Rückstand über den Endsiedepunkt des ursprünglichen Benzins.

4.) Verknüpfung von chemischen Methoden für die Summe von Aromaten + Olefinen mit physikalischen Methoden (vgl. Tafel 4).

a) Mittels des Anilinpunktes nach Garner.

Wir erwähnten soeben, daß man aus der Differenz der Anilinpunkte vor und nach Behandlung mit Aromaten entfernenden Methoden nach Tigard (J.Soc.Chem. Ind. 1921 (40) 20 T) die Aromaten bestimmen kann. Es dürfen dann keine Olefine vorhanden sein, die den Anilinpunkt ebenfalls erniedrigen, und auch keine Ketone, Alkohole usw. Ketone haben, wie Versuche zeigten, etwa denselben Faktor wie Aromaten. Dem Einfluß der Olefine auf den Anilinpunkt muß also irgendwie Rechnung getragen werden.

Verfahren nach Garner (Journ.J.P.T. 14 (1928), 697.

Garner verknüpft die Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen durch

00001919

Behandlung mit rauchender Salpetersäure mit einer Bestimmung aus den Anilinpunkt.

Er nitriert bei -10°, indem er das Benzin zur rauchenden Salpetersäure tropfen läßt. Aus der Absorption erhält er eine erste Gleichung, indem er setzt

I. x Gewichts-% Aromaten + y Gewichts-% Olefine = Volumenabnahme B

Er bringt also für aromatenreiche Benzine durch die Gleichsetzung von Gewichts-% mit Volumen-% eine Korrektur an im Sinne einer Verkleinerung des Aromatengehaltes.

Eine zweite Gleichung erhält er, indem er die Erniedrigung des Anilinpunktes durch Olefine gleich 2/5 der der Aromaten setzt, aus dem Diagramm von Tizard (a.a.O.).

II. $x + 2/5\ y = A.$

Ist D die Dichte der Probe, 0,886 die der Aromaten, d die der Olefine, die der Dichte der nichtaromatischen Bestandteile 100 - x gleich angenommen wird, so gilt

$$0{,}886\ x + (100 - x)d = 100\ D.$$

Daraus ergeben sich die Gewichts-% $x = 5/3\ (5\ A - 2\ B)$, $y = 5/3\ (A-B)$, Aromaten Volum-% $x' = x\ D/0{,}886$, $y' = 5/3\ (B-A)\ \frac{100 - x'}{100-x'0{,}886/D}$.

Bei einem Aromatengehalt unter 10 % kann man jedoch genügend genau setzen

y' Vol% Olefine = B - x'

Leider ist die Garner'sche Methode zu gefährlich. Die gebildeten Nitrosite und Nitrosate zersetzen sich oft beim Auswaschen.

b) Übertragung der Berechnung auf das Verfahren von Riesenfeld und Bandte.

Es wurde nun versucht, auf den Garner'schen Ansatz die Sulfierung nach Riesenfeld und Bandte mit nachfolgender Destillation zu übertragen. Die Resultate befriedigen nicht (vgl.Tafel 4), wenn man die durch Absorption ermittel-

ten Aromatenwerte vergleicht, namentlich wenn dieser Wert einwandfrei Null ist.

c) Versuch einer verbesserten Rechnung.

Es wurde nun versucht, eine korrekte Rechnung aufzustellen:

I. x' Vol% Aromaten + y' Vol% Olefine = V.Volumenabnahme

II. 0,886 x' + 2/5 y'd = A (nach Tizard)

III. 100 D = 0,880 x' + (100 - x) d.

Hier ist D die gemessene Dichte des Benzins,

0,880 die der Aromaten,

d die Dichte der Olefine, von der angenommen ist, daß sie in jeder Fraktion der der Paraffine parallel läuft.

Jedoch geben auch diese Gleichungen keine besseren Ergebnisse.+)

Bei den aromatenfreien Benzinen müsste die Beziehung bestehen

$$A = 2/5\ VD$$

Diese ist schlecht erfüllt. Vgl.Tabelle 3.

Die Verteilung der Olefine in den Fraktionen läuft also der der Paraffine nicht parallel.

d) Aus der Dichte vor und nach chemischer Behandlung.

Infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Olefine in den Fraktionen ist diese Berechnung nur auf die Einzel-Fraktionen anwendbar, nicht auf das Gesamt-Benzin.

5.) Rein physikalische Verfahren zur Bestimmung der Aromaten.

a) Das Lösungsvermögen.

Da Olefine die Aufnahme und den Ton der Farbstoffe beeinflussen, ist die Benutzung des Lösungsvermögens für Farbstoffe unmöglich.

+) Es ist dann $x' = \frac{a}{2} - \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b}$, wo

$\frac{a}{2} = 37{,}9\ D + \frac{1}{3}\ V - 0{,}947\ A - 83{,}25$

$b = 189{,}5\ A - 75{,}8\ VD.$

-10-

b) Das Raman-Spektrum.

Das Raman-Spektrum ist grundsätzlich natürlich zur Aromaten-Bestimmung geeignet, praktisch aber wohl vorläufig nur für Einzelfälle oder Fraktionen verwendbar.

c) Auswertung der Refraktion (Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Verlag Enke, Stuttgart, 1912.)
Vgl.Tafel 4.

a' nach Watermann
b' unser Verfahren
c' nach Thomas, Bloch und Hockstra.

Aus dem Brechungsindex n, der Jodzahl JZ, die die Zahl der definischen Doppelbindungen mit dem Inkrement F angibt, und der Dichte d läßt sich mit Hilfe einer oder mehrerer weiterer Größen die Zahl der aromatischen Doppelbindungen und damit der aromatischen Sechsringe z berechnen.

a' Die Methode von Watermann (Journ.Inst-Petr.Techn.18, 735 und 21, 661), benutzt die Differenz der Brechung vor und nach Hydrierung oder Sulfierung. Sie setzt durchschnittliche Gleichheit der Molgewichte der verschiedenen Klassen voraus. Die Schwierigkeiten der Sulfierung gehen aus den oben gemachten Ausführungen hervor.

Bei der Änderung der Brechung durch Hydrierung der Aromaten müsste natürlich dem Vorliegen von Mono- und Di-Olefinen Rechnung getragen werden (stufenweise Hydrierung, Bestimmung der Jodzahl usw.)

b' Da die Elementar-Analyse der Kraftstoffe uns zur Verfügung stand, lag es für uns näher, die Summe der Atomrefraktionen ($\frac{\% C}{12}$ · R usw.) und des Inkrements F der Doppelbindungen (berechnet aus der Jodzahl) zu bilden und diese mit der gemessenen Refraktion zu vergleichen. Kenntnis des mittleren Molgewichts ist hierbei nicht erforderlich.

Ist n die Brechung, d die Dichte des Benzins, z die Zahl der Benzolringe in 100 g, so gilt

$$z \times 3F = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} - \left(\Sigma \text{ Atomrefraktionen} + F \frac{\text{Jodzahl}}{254}\right) = D_{(n)}$$

Setzt man die Zahlenwerte für F = 1,733, Molgewicht 78 und Dichte des Benzols 0,880 ein, so erhält man

$$X \text{ Vol\% Benzol} = 17{,}1\ d \times D_{(n)}.$$

Fehler-Rechnung:

Da die Elementar-Analyse auf 0,3 % C 0,1 % H genau ist, so ist der dadurch entstehende Fehler, wenn man die Werte der Atomrefraktionen 2,4 und 1,1 und die Atomgewichte 12 und 1 einsetzt:

$$0{,}3 \cdot 2{,}4/12 + 0{,}1 \times \frac{1{,}1}{1} = 0{,}17.$$

Berücksichtigt man noch den Fehler im spezifischen Gewicht mit 0,1 % von $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times 100 = 0{,}1 \times 30 = 0{,}03$, so ist der Gesamtfehler

$$(0{,}17 + 0{,}03) \times 17{,}1 \cdot d = 2{,}5 \text{ Vol\% } (d = 0{,}75).$$

Dabei ist jedoch die Richtigkeit der Jodzahl vorausgesetzt und etwaige Inkremente konjugierter Doppelbindungen oder Vierer-Ringe sind vernachlässigt.

Unseren aus dem Absorptions-Spektrum gefundenen Werten gegenüber betragen die Abweichungen bis zu 6 % !

Conda fand bei sicher rein paraffinischen Dieselölen optische Inkremente von 1 %. Danach müsste man mit Fehlern von ± 3,5 % rechnen.

Unsere Methode befriedigt also nicht.

c' Thomas, Bloch und Hockstra (Ind.Engng.Chem. 1938 (10) 153) schlagen zur Bestimmung der Naphtene ebenfalls die Brechung vor. Sie müssen hierzu jedoch erst die Aromaten usw. entfernen, wozu sie 25 %-iges (!) Oleum benutzen, das auch Paraffine und Naphtene stark angreift, und außerdem müssen sie fraktionieren. Da sie daher viel Material erfordert, haben wir sie nicht nachgeprüft.

6.) Auswertung des U.V.-Absorptionsspektrums (bearbeitet v.Dr.Tiam).

Die ultraviolette Absorption der niederen Aromaten ist so charakteristisch, daß sie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Aromaten in Benzin her angezogen werden kann. Es ist jedoch erforderlich, die Proben vor der Aufnahme der Spektren von Ketonen zu befreien, da sonst die starke Absorptionsbande der C-O-Bindung bei λ 2 800 die Banden der Aromaten verdeckt.+) Jedes der an sich bekannten Verfahren zur Auswertung des ultravioletten Absorptionsspektrums ist zur Bestimmung der Aromaten geeignet. In unserem Laboratorium hat sich folgende Technik besonders bewährt:

Man benutzt als Lichtquelle eine Wasserstofflampe nach Baz und Steiner und bildet mit Hilfe eines Hufner-Rhombus zwei Strahlenbündel so auf den Spalt des Spektrographen ab, daß sie in einer scharfen Trennungslinie aneinanderstoßen. In einen der Lichtwege bringt man die Probe, während die Helligkeit des anderen durch einen rotierenden Sektor um 50-75 % vermindert wird. Nun erzeugt man bei konstanter Belichtungszeit eine Folge von Spektren bei verschiedener Schichtdicke der Probe und ermittelt durch Interpolation jene Schichtdicke, für welche die maximale Absorption in einer bestimmten Bande gerade gleich der Schwächung des zweiten Lichtweges ist. Nachdem man die Apparatur einmal mit Hilfe einer Lösung bekannten Gehaltes geeicht hat, kann man die Konsentration einer unbekannten Probe aus der interpolierten Schichtdicke nach dem Beer'schen Gesetz berechnen.

Für ein handelsübliches Benzin-Benzol-Gemisch würde diese Schichtdicke wegen der starken Lichtabsorption der Aromaten sehr klein werden; deshalb werden alle Benzine zunächst 1:400 mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie z.B. Isooktan, verdünnt und die Schwächung des zweiten Lichtweges so bemessen, daß für eine Lösung mit 20 Vol/% Aromatengehalt die Schichtdicke für gleiche Absorption in

+) Bei den Proben 3302 und 3362 wurde bei 3130 AE in Verbindung mit allgemeiner Absorption eine charakteristische Feinstruktur beobachtet. -13-

beiden Lichtwegen etwa 5 mm beträgt. Ist der Aromatengehalt der Probe kleiner als 20 %, so wird die benötigte ~~Skala~~ Schichtdicke entsprechend länger und in der größten Kuvette von 1 00 mm Länge würde daher 1 % Benzol dasselbe Spektrum ergeben wie 20 % bei 5 mm Schichtdicke. Für eine ungefähre Abschätzung des Aromatengehaltes genügt es, eine Schichtdicke einzusetzen, bei der die Helligkeit der beiden einander berührenden Spektren in der Bande angenähert gleich ist; eine exakte Bestimmung aber gestaltet sich folgendermaßen: Man fertigt mit dem Zeiss-Registrierphotometer eine Registrierkurve des eben durch Schätzung festgelegten Spektrums und auch von dem ihm auf der Platte benachbarten Spektren an, welche mit größerer bezw. kleinerer Schichtdicke aufgenommen worden sind. Im allgemeinen genügt es, 5 Spektren zu registrieren, und diese 5 Kurven kann man auf einem einzigen Blatt Registrierpapier unterbringen. Man trägt nun die Schwärzung in der Absorptionsbande gegen die Schichtdicke auf und kann durch Interpolation leicht jene Schichtdicke bestimmen, für welche die Schwärzung in der Bande mit der Schwärzung in dem angrenzenden "Sektorspektrum" übereinstimmt. Diesen Wert für die Schichtdicke verwendet man zur Berechnung.

Die vom Benzol abgeleiteten aromatischen Kohlenwasserstoffe absorbieren alle im gleichen Spektralgebiet bei etwa λ 2 700 AE; in der Feinstruktur des Absorptionsspektrums zeigen die niederen Glieder der Benzolreihe deutliche Unterschiede, und man kann daher in einem Benzin, welches als Aromaten nur Benzol + Toluol oder Toluol + Xylol enthält, den Anteil der beiden Aromaten für sich in einem Arbeitsgang bestimmen. Man muß allerdings hierbei in Rechnung stellen, daß z.B. Toluol auch an der Stelle der Benzolbanden noch merkliche Absorption hat; es bereitet keine Schwierigkeiten, diese Korrekturen an bekannten Gemischen von Benzol und Toluol zu ermitteln. Diese Aufgabe wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die langwelligste Teilbande für Benzol bei λ 2 615 AE, für Toluol bei 2 680 AE und für m-Xylol bei 2 725 AE liegt. Man kann daher immer eine

KODAK SAFETY

der aromatischen Verbindungen, deren erste Bande isoliert nach langen Wellen verschoben ist, exakt bestimmen und damit für die zweite Komponente die oben erwähnten Korrekturen anbringen. Beim System Benzol/Toluol muß man beachten, daß Benzol noch eine schwache Absorptionsbande bei λ 2 680 hat wie Toluol; man wird hier also stets prüfen müssen, ob die Absorptionsstärke in dieser Bande normal ist und zu derjenigen der übrigen Teilbanden des Benzols im richtigen Verhältnis steht, oder ob die Absorptionsstärke gegenüber dem Wert für Benzol zu hoch ist und dann durch die Anwesenheit von Toluol zu erklären ist.

Enthält ein Benzin zahlreiche Aromaten, so ist eine einfache Destillation zweckmäßig, so daß in einer Fraktion möglichst nur zwei verschiedene Aromaten vorkommen. Für die höheren Benzolhomologen als Xylol sind die Unterschiede im Aussehen des Spektrums nur noch gering; daher sehen wir in diesen Fällen davon ab, den Träger der Absorption festzustellen und geben den Gehalt an höheren Aromaten in Prozenten Xylol an; wir benutzen zur Berechnung eine Bande bei λ 2 725 AE. Kennt man den Verlauf der Siedekurve und das Molekulargewicht der untersuchtben Probe, so kann man daraus im Bedarfsfall von Xylol auf den Anteil einer ganz bestimmten Verbindung umrechnen. Diese Abschätzung ist deshalb für die Praxis genügend genau, weil der molare Extraktionskoeffizient aller Aromaten nur mit relativ kleiner Streuung um den Mittelwert log ε = 2,5 schwankt.

Das hier beschriebene Verfahren läßt sich in gleicher Weise für die bei λ 3 000 A liegenden Absorptionsbanden kondensierter Ringsysteme anwenden. Wir haben hierzu bisher nur orientierende Versuche ausgeführt.

Für die Meßgenauigkeit bei dieser Methode ist die photometrische Genauigkeit der photographischen Platte bestimmend. Der Meßfehler beträgt daher etwa 5-7 % der zu bestimmenden Menge.

Wie im Vorstehenden schon betont wurde, ist die Bestimmung der Aromaten nach anderen Methoden insbesondere dann unsicher, wenn das Benzin auch Naphtene

und Olefine enthält. Es kann der Fall eintreten, daß der Aromatengehalt zu hoch bestimmt wird (vgl.Seite 11), oder daß in aromatenfreien Treibstoffen fälschlich auf die Anwesenheit von Benzolderivaten geschlossen wird. Gerade der Ausschluß, daß überhaupt keine Aromaten vorhanden sind, läßt sich mit Hilfe der Absorption sehr empfindlich führen. Nimmt man nämlich von der unverdünnten Probe ein Spektrum mit der Schichtdicke von 100 mm auf und bekommt man noch eine allgemeine Schwärzung ohne Struktur bis etwa λ2 500 AE, so ist damit bewiesen, daß keine Aromaten in einer Konzentration über etwa 0,01 Vol% vorhanden sind.

Etwa gleichzeitig mit uns wurde die Untersuchung der Absorptionsspektren von Benzinen zur Bestimmung der Aromaten von Jostes bearbeitet (Öl und Kohle, 1938, Nr.46, S.1012). Es wurde eine von der hier skizzierten abweichende Technik zur Erzeugung und Auswertung der Spektren benutzt; in den wesentlichen Ergebnissen stimmen beide Untersuchungen überein.

<u>Zusammenfassung:</u>

Bei großem Olefingehalt empfiehlt es sich, zur Bestimmung der Jodzahl mehrere Methoden zu vergleichen (etwa Hanus und Ilhiney). Zur Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen eignet sich eine Abänderung der Methode von Riesenfeld und Bandte (Verwendung von 96 %-iger Schwefelsäure).

Für die Bestimmung des Aromatengehaltes ist die Benutzung der Brechung mit mindest ± 4 % Fehler nicht genau genug, für die der Naphtene nur qualitativ brauchbar. Die U.-V.-Absorption ist zur Bestimmung von Aromaten der Benzolreihe bis C_9H_{12} gut brauchbar.

Bei anormalen Benzinen ist grundsätzlich auf Anwesenheit von Ketonen, Alkoholen, Estern, Peroxyden und konjugierten Di-enen zu prüfen. Für die Bestimmung der letzteren ist die Abwesenheit von Peroxyd bei der Maleinsäure-Anhydrid-Methode nötig.

<u>Anlagen.</u>

Dr Pott

Bamm

Tafel 1:

Gehalt an besonderen Verbindungen.

Nr.	Herkunft:	Ketonzahl:	Hydroxylzahl:	Peroxyd mg/100 ccm	Konjugiertes Dien als C_6H_{10}
3035	Advence solvents	40	0	-	-
3266	Rheinpreußen	2	0	-	0,36
3310	"	0	0	-	0,23
943	"	5,22	4,7		0,5
944	"	10,92	6,2		0,27
3362	Nitag	0	0		
3421	"	0,7	0	0,80	
961	Polymerbenzin	0,7	0	0,88	1,3
941 H	"	8,8	0	190,4	3-4 +)
986	"	0	0	9,76	-
941 S	"	0,35	0	-	< 0,1 ++)
923	Leuna			1,20	
939	"			0,48	
968	"			0,88	

+) Infolge des hohen Peroxydgehaltes Behandlung mit $WeHSO_3$ nötig, die stark polymerisierte. Nach Tafel 2 etwa 20 % Di-Olefine.

++) Hoher Di-en-gehalt an disjunktiven Di-enen.

0000927

Tafel 2:

Jodzahlen von Benzin 941 S und seiner Fraktionen.

Siedegrenze °C	Fraktion %	Formel	Olefin-Siedepunkt	Mol. Gew.	maximal 1)	gefunden b)	interpoliert 2)	Diene Fraktion nach a)	Diene Fraktion nach b)	Gesamt a)	Gesamt b)
75–100	6,7	C_7H_{14}	97	98	259,5	295	350	15	35	1,0	2,34
100–125	44,5	C_7H_{14}	97	98	259,5	300	355	16	37	7,13	16,05
125–150	25,0	C_8H_{16}	122	112	227	332	408	46	80	12,95	20,0
150–175	15,05	C_9H_{18}	147	126	201,5	306	410	52	104	7,83	15,05
175–200	4,5	$C_{10}H_{20}$	172	140	181	285	330	57	82	2,53	3,65
Rest	1,5					interpoliert:		57	82	0,85	1,23
Verlust	2,75							15	35	0,41	0,96
Mit dem unfrakt. Benzin bestimmt:						275	320	Auf Gesamtbenzin		32,70 3)	58,28

Gefunden wurden von Dr. Friedrichsen nach der Maleinsäure-Anhydrid-Addition unter 0,1 % (als C_6H_{12} berechnet).

Das Benzin war mit alkalischer $Fe(CO)_5$-Lösung vom Peroxyd befreit worden).

Die vorhandenen Di-ene sind also nichtkonjugierte, oder es liegen Acetylene vor.

1) Berechnet, als wenn die Fraktion reines Olefin wäre.

2) Die Interpolation erfolgte nach der kürzlich mitgeteilten Kurve. Es wurden 3 Jodzahlen mit verschiedenem Jodüberschuß bestimmt und das Verhältnis Benzin: angewandte Hanus-Lösung auf 0 extrapoliert. Das Di-en wurde mit der dem Mono-Olefin gleichen Zahl C-Atome berechnet.

3) Setzt man das nächstniedere Olefin ein, obwohl das der unteren Siedegrenze entsprechende gewählt wurde, so bleiben die Gehalte an Di-olefinen immer noch 2 Zehnerpotenzen höher als die nach der Maleinsäure-Anhydrid-Methode gefundenen

T a f e l 3:

Beziehung A = 0,4 DV bei aromatenfreien Benzinen.

Benzin Nr.	berechnet:	gefunden:
941 M	19,4	17,0
966	18,3	23,5
943	10,3	13,5
944	8,0	12,5
1057	21,4	36,2

Tafel 4i

Vergleich der optischen und der chemischen Methoden nach Garner-Riesenfeld-Bandte.

Nr.	Herkunft:	d 20/4	Jod-zahl	Wert A o)	Summe Ar.+ Olef. Garner	Summe Ar.+ Olef. R+B 1)	Aromaten optisch Absorpt.	Aromaten optisch Brechg.	Aromaten n.Garner's Formel ursprl.	Aromaten n.Garner's Formel verbessert	Olefine nach Jodzahl 2)	Olefine nach Garner ursprl.
3302	Advance solvents	0,735	45,7	16,2	30	30	-	-	6	-	18	24
3266	Rheinpreußen	0,706	88,5	31,5	54	54	20	25	13,5	34,2	36	37,5
3310	"	0,711	80	35	49,8	45	20	17	20,5	22,5	25,5	30
943	"	0,666	105	13,5	- 7)	38,5	0	6	(-3)	-	37	37
944	"	0,666	91,3	12,5	- 7)	30	0	8,5	0,6	10,8	28	29,4
3362	Nitag	0,737	60,6	24,5	- 7)	42	ca.5 3)	22	12,2	20,8	28	22
3421	"	0,748	80,4	22,5		31,5	12,7 3) max.9,5 4)	14	16,5	23,5	37 6)	15
3570	Bevaulin	0,725	20,2	22,5		24	17,8 5)	25,7	11,3	26,5	9	12,7
961	Polymerbenzin	0,711	152	29,5		53,2	4,1 3) + 4) max.7	4	11	25,5	64,5 6)	42
941 M	"	0,726	254	27	- 7)	68	0-1	2	(-0,3)	13,8	116 6)	67
966	"	0,683	192,3	23,5		68,9	0	2	(+5)	7,6	74	69
941 S	"	0,721	237	34		68	3	4	5,5	20	100 6)	65
1057 M	"	0,7055	231	36,2		76,2	1 8)	16,5	7,1	21,5	92 6)	69

o) Scheinbare Aromaten nach Tizard
1) nach Rießenfeld u.Bandte mit 96%iger Schwefelsäure und nachfolgender Destillation
2) aus Jodzahl u.mittl.Molgewicht (aus mittl.Siedepunkt u.Dichten nach J.Z./254.D(Benzin)/D(Olefin)
3) Benzol vorhanden, aber trotz Entfernung der Ketone störende Absorption
4) erster Wert aus Absorption d.Einzelfraktionen,zweiter Wert % Gesamtbenzin über 180° m.unbekannten Gehalt an kondensierten Ringen
5) 4,8 % als C_6H_6, 13 % höhere Aromaten als C_8H_{10} berechnet
6) also viel Di-ene, zum Teil nichtkonjugierte, vgl.Tafel 1.
7) heftige Zersetzung
8) als Dekalin oder Naphthalin.

000019 29

KODAK SAFETY FILM

Anilinpunkte-Erniedrigung durch Ketone.

Benzin:		a Bevaulin	b Standard	c Leuna 1008	d Nitag	e Leuna sulfiert	f Shell-Flugbi	Mittel a-f	g Isookta
spez.Gew./20°C		0,728	0,7385	0,760	0,731	0,741	0,7045		0,691
Anilinpunkt, ketonfrei		45,85	46,0	48,1	49,2	55,5	68,05		81,07
Zugesetztes Keton, Art	d 20/4	Erniedrigung d.A.P.je 1 Vol% (aus Zusatz von 5 % und die eingeklammerten Werte aus Zusatz von 2,5 %)							
1) Methyl-Äthylketon (Butanon)	0,816	0,95	0,93	0,90 (1,00)	0,88	0,90 (1,00)	1,00 (1,05)	0,91	1,10
2) Diäthylketon	0,817	1,05	1,10	1,05 (1,15)	1,17	1,14 (1,18)	1,26	1,13	1,22
3) Methyl-Isopropylketon	0,803	1,07	1,07	1,10 (1,15)	1,03	1,35 (1105)	1,25 (1,30)	1,15	1,26
4)Di-n-propylketon	0,820	1,21	1,20	1,20	1,05	1,10 (1,15)	1,30 (1,35)	1,17	1,22
5)Di-i-propylketon	0,822	1,15	1,18	1,22 (1,22)	1,12	1,22 (1,22)	1,28	1,20	1,33
6) 2 Methylpenten-2-on-4 (Mesityloxyd)	0,854	1,06	1,07	1,16 (1,14)	0,99	1,16 (1,14)	1,18	1,10	1,22
Aus der Reihe fallen:									
7) Aceton (mit Wasser ausschüttelbar)	0,797	0,67	0,72	0,65 (0,65)	0,61	0,75 (0,80)	0,85	0,69	1,17 (1,07
8) Acetophenon (obwohl zugleich aromatisch,geringe Erniedrigung	1,027	0,41	0,46	0,50 (0,55)	0,58	0,60 (0,45)	0,55 (0,70)	0,47	0,47
Mittel f. Ziffer 1-8		1,08	1,09	1,15	1,02	1,13	1,21		1,22
Gesamtdurchschnitt aus 5 % Zusatz				1,13					
2,5 % "				1,18					

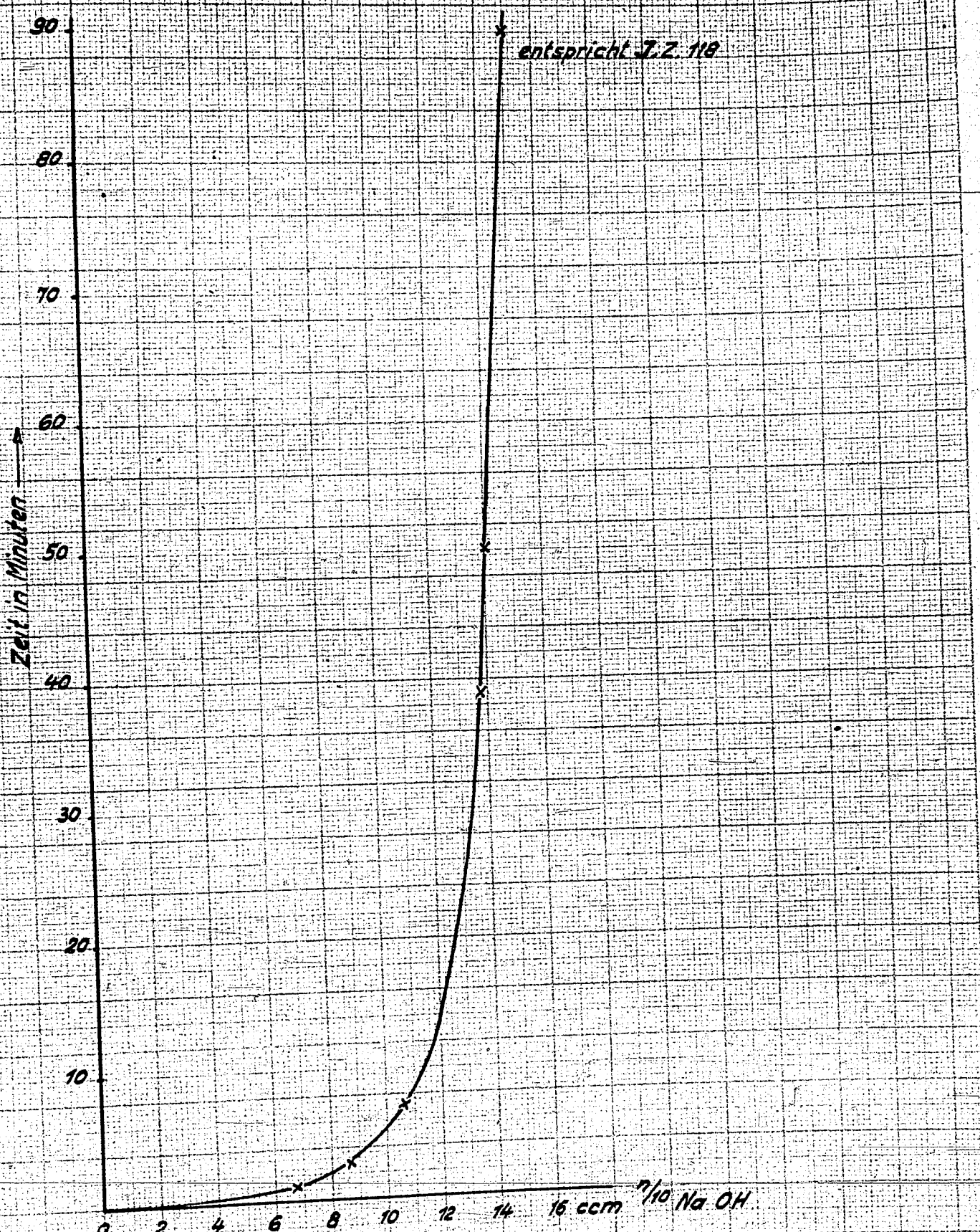
1,15° C/ 1 Vol% Keton

Techn. Prüfstand
Oppau

C0001931 Blatt 1

Bestimmung der Olefine

nach Tausz - Friedrichsen Nr. 941 S (0,32 g)



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Zum Bericht Nr. 383 vom 1. Juni 1939

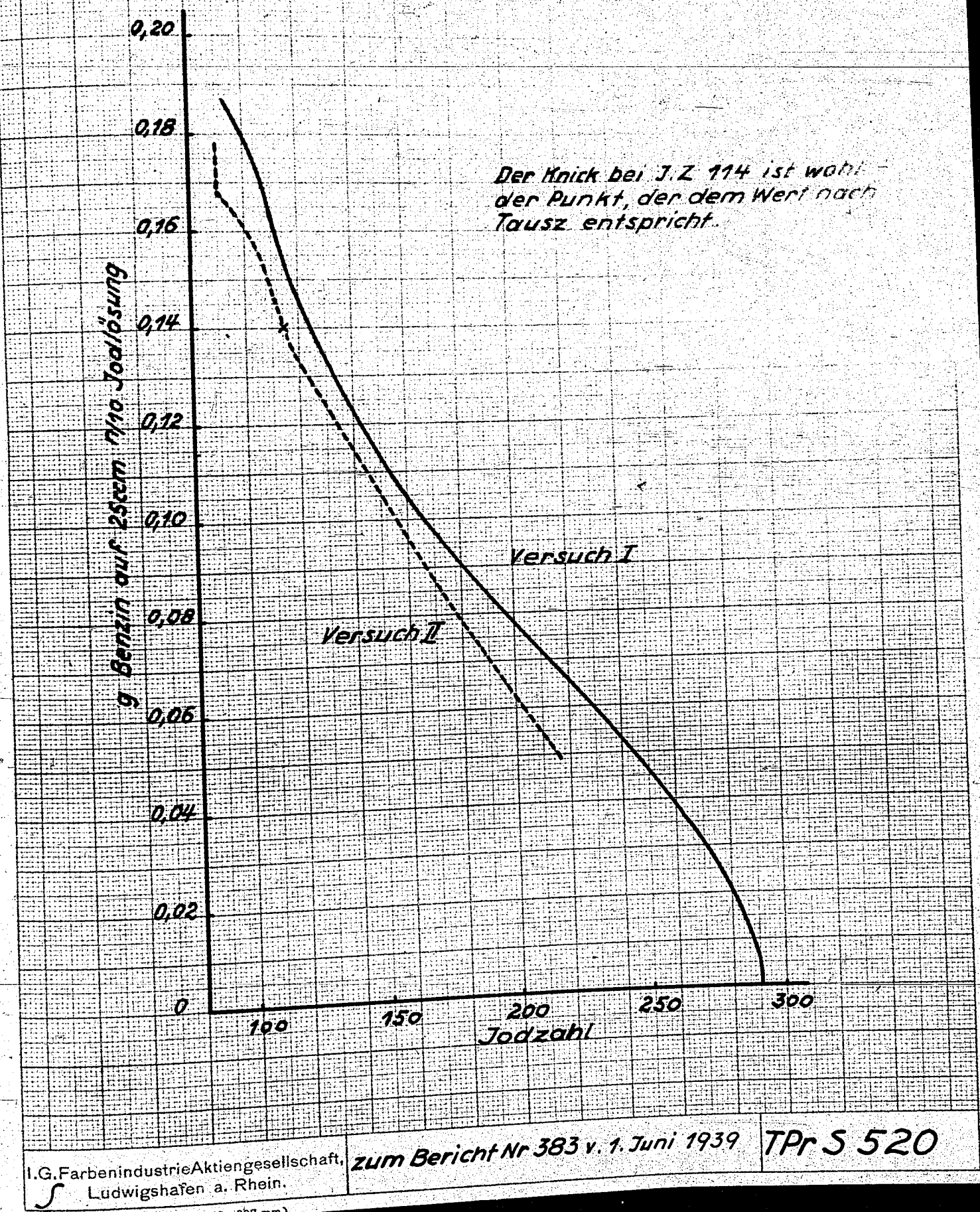
TPr. S. 519

Techn. Prüfstand
Oppau

00001932 Blatt 2

Abhängigkeit der Jodzahl nach Hanus vom Verhältnis Benzin-Jodzusatz

Polymerbenzin 941 Sch. 16. 2. 1939
(Jodzahl nach Jihiney: 237)



Der Knick bei J.Z 114 ist wahrscheinlich der Punkt, der dem Wert nach Tausz entspricht.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.	zum Bericht Nr 383 v. 1. Juni 1939	TPr S 520

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

Ammonlakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

00001933

Vertraulich!

Anal- M
30/7-32

Bericht Nr.: 700 / II

Datum: Mai 1940

Betrieb: Stickstoff-Fabrik

Überschrift: Die Bestimmung von Azetylen und Kohlenwasserstoffen im flüssigen Sauerstoff von Linde-Apparaten.

Verfasser: Dr. Wuhrer

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 369 DIN A4

00001934

Dr. Wu.

Leuna-Werke, Mai 1940.

DIE BESTIMMUNG VON AZETYLEN UND KOHLENWASSERSTOFFEN IM FLÜSSIGEN SAUERSTOFF VON LINDE - APPARATEN.

Einteilung.

I. Einleitung.

II. Quantitative Bestimmung des Azetylens im flüssigen Sauerstoff.

1. Grundsätzliches und Methode.

2. Arbeitsweise.

A. Die Bestimmung von Azetylen im Kondensator- und Abscheidersauerstoff der Hauptapparate.

B. Die Bestimmung des Azetylens in der Krypton-Anreicherungssäule.

3. Sondervorschriften.

4. Vorschriften über die Herstellung der Lösung.

5. Analysengeräte.

III. Quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im flüssigen Sauerstoff.

1. Grundsätzliches und Methode.

2. Arbeitsweise.

A. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Kondensator des Hauptapparates.

B. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in der Krypton-Anreicherungssäule.

3. Sondervorschriften.

4. Analysengeräte.

Bag Target
3043 30/4.02

00001935

DIE BESTIMMUNG VON AZETYLEN UND KOHLENWASSERSTOFFEN IM FLÜSSIGEN SAUERSTOFF DER LINDE - APPARATE.

I. Einleitung.

In Gegenden mit grossen chemischen Industrieanlagen befinden sich in der atmosphärischen Luft als Verunreinigungen geringe Mengen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff und Stickoxyde. In Verflüssigungsanlagen, die solche Luft verarbeiten, werden diese Bestandteile infolge ihres höheren Siedepunktes (CH_4 -161°, C_2H_2 -84°, H_2S -60° und NO_2 -10°C) mit verflüssigt, sie fallen sogar in fester Form aus, reichern sich in Flüssigsauerstoff unter Umständen stark an und bilden grössere Konglomerate. Darin liegen sehr erhebliche Gefahrenquellen, denn diese Konglomerate und speziell solche von Kohlenwasserstoffen können unter dafür günstigen Bedingungen mit dem flüssigen Sauerstoff explosionsartig reagieren.[1.)] Gegen derartige Explosionen schützt man sich durch eine dauernde Überwachung des Azetylen- und Kohlenwasserstoffgehaltes. Zu diesem Zweck wurden in Leuna Methoden zur quantitativen Bestimmung von Azetylen und Kohlenwasserstoffen im flüssigen Sauerstoff ausgearbeitet.

Vorliegender Bericht beschreibt die Änderungen und Verbesserungen der benutzten Methoden gegenüber dem Stand in der Zusammenstellung vom Mai 1937. Alle Angaben über Azetylen und Kohlenwasserstoffe beziehen sich auf einen Gehalt in 5 Liter flüssigem Sauerstoff.

1.) Der genaue Reaktionsmechanismus und der Einfluss der Schwefel- und Stickstoffverbindungen ist noch nicht näher bekannt.

00001936

II. Quantitative Bestimmung des Azetylens im flüssigen Sauerstoff.

1. Grundsätzliches und Methode.

Azetylen ist bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes fest und hat keinen nennenswerten Dampfdruck. Auf Grund dieser Tatsache ist vor längerer Zeit eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Azetylen im flüssigen Sauerstoff ausgearbeitet und in die Praxis eingeführt worden. Danach verdampft man eine bekannte Menge Sauerstoff bis auf einen geringen Rest ins Freie und bestimmt das zuletzt abziehende Azetylen durch einfache Fällung.

Durch Versuche konnte aber gezeigt werden, dass mit dem Sauerstoff auch stets Azetylen, und zwar in ganz verschiedenen Mengen (20 - 60 %), entweicht. Die Ursache kann darin liegen, dass das feste Azetylen an der wärmeleitenden Gefässwand mit dem Sauerstoff verdampft und ins Freie geführt wird. Aus diesem Grunde muss der gesamte verdampfende Sauerstoff auf Azetylen erfasst werden. Die ausgearbeitete Methode sei kurz angegeben. Es wird azetylenhaltiger,flüssiger Sauerstoff dem Hauptkondensator bzw. Abscheider entnommen und eine bestimmte Menge in das Analysengerät gefüllt. Der daraus verdampfende Sauerstoff strömt durch stark gekühltes Silicagel, wobei alles Azetylen, das im Sauerstoff enthalten ist, am Gel absorbiert wird. Danach wird das Azetylen aus dem Silicagel ausgeheizt und in ammoniakalische Kuprosalzlösung, dem Jlosvay'schen Reagens,[1.)] geleitet. Dabei entsteht ein kirschroter Niederschlag von Kuproazetylid nach der Gleichung:

$$Cu_2\ SO_4 + C_2H_2 = Cu_2\ C_2 + H_2\ SO_4$$

Überschüssiges Ammoniak neutralisiert die entstehende Schwefelsäure.

Das entstandene Azetylid löst sich quantitativ in Ferrisalzlösung unter Bildung von Ferrosalz:

$$Cu_2\ C_2 + Fe_2\ (SO_4)_3 + H_2\ SO_4 = 2\ Cu\ SO_4 + 2\ Fe\ SO_4 + C_2H_2$$

Die Titration des Ferrosulfates mit Kaliumpermanganat ergibt die Menge des vorhandenen Azetylens.

1.) L. Jlosvay v. Nagy Jlosva, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1899, III 2697.

00001937

2. Arbeitsweise.

A. Die Bestimmung von Azetylen im Kondensatorsauerstoff der Linde - Apparate.

Zur Bestimmung des Azetylengehaltes im Kondensatorsauerstoff der Linde-Apparate benutzt man die in Fig.1 aufgezeichnete Apparatur.

Apparatur.

Das eigentliche Gerät besteht aus der Kupferkanne A und dem Silicagelgefäss G. Letzteres wird mit Hilfe des Schliffkonus S in den Kannenhals H eingedichtet. Alle Teile bestehen aus Kupfer, da dieses Material am besten den häufigen Temperaturwechsel verträgt.

Die Kupferkanne A hat einen Inhalt von 2 1/2 Liter. Das Einleitungsrohr E, das fast bis auf den Boden der Kanne reicht, lässt sich durch den Hahn H_1 verschliessen. Der Kannenhals H dient zugleich als Schliffhülse.

Das Silicagelgefäss G besteht aus den drei Rohren R_1, R_2 und R_3. R_1 ist 400 mm lang und hat 40 mm lichte Weite. Am unteren Ende ist der Schliffkonus S mit einer Durchbohrung von 10 mm angelötet. Das Ableitungsrohr A_1 kann mit seinem unteren Bund und einer Asbestdichtung durch die Überwurfmutter M dicht auf das obere Ende des Rohres gepresst werden. Zur besseren Handhabung ist auf das Rohr noch der Sechskant K gelötet. Im Innern des Rohres liegt etwas oberhalb des Konus ein Kupfernetz N, zwischen beiden führt ein dünnes Überdruckrohr R_4 ins Freie. Zwischen R_2 und R_3 befindet sich Schlackenwolle als Wärmeisolierung.

Ausserdem sind noch angebracht: Die obere und untere Stirnfläche F_1 und F_2, das Dampfeinleitungsrohr D, das Ablassrohr A_2 mit Hahn H_2 und die Bohrung B an der oberen Stirnfläche.

Das innere Rohr ist mit 400 ccm grobkörnigem Silicagel gefüllt, das 2 Std. bei 250°C im Trockenschrank getrocknet wurde.

Probenahme.

Um für die Analyse einen richtigen Durchschnittswert des Azetylengehaltes zu erhalten, werden bei der Sauerstoffentnahme die ersten 5 Liter Flüssig-

00001938

sauerstoff nicht zur Analyse benutzt, denn sie dienen nur zum Kühlen. Erst die nächsten, in eine besonders gekennzeichnete Giesskanne abgefüllten 5 Liter verwendet man zur Bestimmung. Der gesamte Sauerstoff wird in einem Zuge aus der Analysenleitung abgelassen.

Absorption des Azetylens.

Inzwischen kühlt man die 2 1/2 Liter-Analysenkanne, im Betriebe allgemein Kupferkanne genannt, in einem Blechtopf durch Einstellen in den zuerst abgefüllten Sauerstoff. Dabei muss der Hahn H_1 zu sein, und der Kannenhals H mit einem Gummistopfen verschlossen werden. Ist die Kupferkanne austemperiert, so wird sie im Kühlbad durch einen Kupfertrichter mit dem Analysensauerstoff aus der besonders gekennzeichneten Giesskanne ganz voll gefüllt. Es ist so zu arbeiten, dass vom Beginn der Probenahme bis zum Füllen der Kupferkanne möglichst wenig Zeit vergeht, damit nicht wesentliche Mengen Analysensauerstoff verdampfen können.

Nun wird die Kupferkanne aus der Kühlung genommen und auf dem Arbeitsplatz sofort das Silicagelgefäss dicht aufgesetzt. Das Rohr R ist bereits mit einem Quecksilber-Manometer verbunden, das mindestens 60 cm hoch ist und an beiden Schenkelenden grössere Fangkugeln besitzt. 1.)

Der Sauerstoff verdampft, strömt durch das Silicagel und kühlt es gleichzeitig ab. Dieses stark gekühlte Silicagel hält bei der angegebenen Menge und Körnung und bei der Weite des Rohres (nicht zu hohe Strömungsgeschwindigkeit) alles Azetylen aus dem Sauerstoff zurück. Nach etwa einer halben Stunde ist der Sauerstoff verdampft. Es entweicht dann aus dem Ableitungsrohr A_1 kein Gas mehr.

Ausheizen des Silicagelgefässes.

Jetzt kann mit dem Ausheizen des Gelgefässes begonnen werden. Wir benutzen dazu die in Fig.2 aufgezeichnete Anordnung. Zunächst leitet man durch das Einleitungsrohr E einen mässigen Strom von azetylenfreien Stickstoff 2.) in

---

1.) Das Manometer dient zugleich als Überdruckgefäss. Wenn das Silicagelgefäss irgendwie verstopft werden sollte, strömt der verdampfende Sauerstoff durch das Quecksilber ab. Aus diesem Grunde sind am Manometer die Fangkugeln angebracht. Die Analyse ist dann zu verwerfen und die Apparatur nachzusehen.

2.) Die Apparatur für die Darstellung von azetylenfreien Stickstoff ist unter den allgemeinen Analysengeräten (5.) beschrieben.

00001939

die Apparatur. Dann wird an das Ableitungsrohr A_1 eine Reihe von Waschflaschen angeschlossen. Die ersten beiden Spiralwaschflaschen enthalten starke Kalilauge (1:3) um Schwefelwasserstoff oder Stickoxyde zu entfernen. 1.) Eine darauffolgende leere Flasche und ein Rohr mit Glaswolle halten überspritzende Lauge zurück. Erst jetzt kommt das eigentliche J-Reagens. Hierzu genügen normalerweise 5 gewöhnliche Schliffwaschflaschen, jede mit etwa 50 ccm Reagens gefüllt. Nun wird durch das Rohr D Wasserdampf eingeblasen. Das Kondenswasser kann durch das Ablassrohr A_2 abfliessen.

Auf diese Weise heizt man mindestens 15 Minuten lang mit einem starken Wasserdampfstrom das Azetylen aus dem Silicagel. Dabei ist zu beachten, dass die Lösung in der letzten Waschflasche weder eine Rotfärbung noch viel weniger einen roten Niederschlag zeigen darf. Bei der geringsten Rotfärbung müssen weitere Waschflaschen angehängt werden. Zum Schluss schaltet man eine Waschflasche mit J-Reagens vor, um festzustellen, ob alles Azetylen ausgeheizt ist. Wenn diese Flasche in 2-3 Minuten kein Azetylen anzeigt, kann das Ausheizen abgebrochen werden.

Bestimmung des Kuproazetylids.

Zur genauen Bestimmung des Kuproazetylids wird der Inhalt der Waschflaschen mit dem kirschroten Niederschlag nach Beendigung des Gasdurchganges quantitativ auf eine mit Filtrierpapier glatt bedeckte Glasfilternutsche gebracht.

1.) Wie schon früher erwähnt, können Schwefelwasserstoff und Stickoxyde in der Luft vorhanden sein. Diese Verunreinigungen werden wie Azetylen vom Silicagel absorbiert und beim Ausheizen wieder frei gemacht. Aber gerade Schwefelwasserstoff wirkt störend auf die C_2H_2-Bestimmung, da Kuprosulfid entsteht:

$$H_2S + Cu_2\,SO_4 = Cu_2S + H_2\,SO_4.$$

Dieses bildet mit Eisensalzlösung entsprechende Mengen Ferrosulfat:

$$Cu_2S + 2\,Fe_2\,(SO_4)_3 + H_2\,SO_4 = 2\,Cu\,SO_4 + 2\,Fe\,SO_4 + H_2S$$

und kann dementsprechend mit Permanganat titrimetrisch bestimmt werden. Um daher das Azetylen allein bestimmen zu können, muss der Schwefelwasserstoff beseitigt werden. Aus diesem Grunde ist die Lauge vorgeschaltet.

Durch mehrmaliges Nachwaschen, zunächst mit ammoniakalischer Lösung, die 1,25 % Hydroxylaminchlorhydrat enthält („Nachwaschlösung") und dann mit destilliertem Wasser, werden die letzten Spuren des J-Reagens aus dem Niederschlag und vom Filter entfernt. Es muss solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen werden, bis etwa 5 ccm des Waschwassers mit 1 Tropfen n/100 Kaliumpermanganatlösung rot gefärbt werden. („Permanganatprobe"). Erst dann darf der Niederschlag mit schwefelsaurer Ferrisulfatlösung („Eisensalzlösung") aufgelöst werden. Zu diesem Zweck gibt man 25 ccm Eisensalzlösung auf das Filter in der Glasfilternutsche und schüttelt mehrmals schwach um. Die Lösung wird abgesaugt und mit destilliertem Wasser öfters nachgespült. War verhältnismässig viel Niederschlag vorhanden, so wiederholt man die Behandlung mit Eisensalzlösung ein zweites Mal.

Titration.

Die Titration des entstandenen Ferrosulfates in der Lösung erfolgt derart, dass man die im Kolben befindliche Lösung mit 85 %iger Phosphorsäure versetzt bis Entfärbung eingetreten ist und titriert dann mit n/100 Kaliumpermanganat auf ganz schwache Rotfärbung.

Berechnung der Analyse.

Nach den Gleichungen:

$$Cu_2\ SO_4 + C_2H_2 = Cu_2\ C_2 + H_2\ SO_4 \quad \text{und}$$

$$Cu_2\ C_2 + Fe_2\ (SO_4)_3 + H_2\ SO_4 = 2\ Cu\ SO_4 + 2\ Fe\ SO_4 + C_2H_2$$

entspricht 1 Mol Azetylen 2 Ferro-Jonen. 1 ccm n/100 $KMnO_4$-Lösung also 0,13 mgr C_2H_2. Bei der Berechnung der Analyse muss der Titer der Eisensalzlösung, bei uns „Faktor" genannt, berücksichtigt werden. (Genaues ist unter den Sondervorschriften (3.) angegeben).

Beispiel:

Verbrauch:	4,6 ccm n/100 $KMnO_4$
„Faktor" der Eisensalzlösung:	0,8 " " "
Tatsächlicher Verbrauch:	3,8 " " "

Azetylen in 2 1/2 Liter Flüssigsauerstoff: 3,8 ∘ 0,13 = 0,494 mgr.
Da immer auf 5 Liter Flüssigsauerstoff bezogen wird, muss dieser Wert verdoppelt werden; die Analyse ergibt also 0,494 ∘ 2 = 0,988 mgr Azetylen.

Die gesamte Analyse, vom Beginn der Probenahme bis zum fertigen Resultat, kann in 60-70 Minuten durchgeführt werden.

Überwachung des Azetylengehaltes.

Normalerweise wird von jedem Apparat alle 4 Stunden eine Azetylenbestimmung durchgeführt. Der Azetylengehalt in den Hauptkondensatoren aller Linde-Apparate in Leuna darf 3 mgr/5 Ltr. flüssigen Sauerstoff nicht übersteigen. Gewöhnlich liegen die Werte bei 0,1-0,2 mgr/5 Ltr. Wird ein stärkerer Anstieg (0,5 mgr/5 Ltr.) festgestellt, so sind grössere Mengen flüssigen Sauerstoffs zu entspannen und laufend Bestimmungen an dem Apparat zu machen und solange fortzusetzen, bis wieder normale Werte erreicht sind.

B. Die Bestimmung des Azetylens im Sauerstoff der Krypton-Anreicherungssäule.

Allgemeines.

Die an den Zusatzkondensator des Hauptapparates angeschlossene Krypton-Anreicherungssäule rektifiziert den dort verdampfenden Sauerstoff. Dabei entsteht im Abscheider der Anreicherungssäule kryptonhaltiger, flüssiger Sauerstoff. Dieser enthält ebenfalls Azetylen und Kohlenwasserstoffe, die laufend bestimmt werden müssen. Um die Kryptonverluste durch notwendige Analysenproben möglichst niedrig zu halten, ist es erforderlich, mit sehr wenig Sauerstoff auszukommen. Die Methode der Azetylenbestimmung bleibt dieselbe, aber die Probenahme ist eine andere, und die Apparatur ist dementsprechend abgeändert. Die Methode besteht darin, dass durch die Abnahmeleitung am Kryptenabscheider solange gasförmiger Sauerstoff in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kondensationsgefäss kondensiert wird, bis darin 100 ccm Flüssigkeit vorhanden sind. Dann wird nach folgender Methode das Azetylen bestimmt.

Probenahme.

In einem passenden Dewargefäss, das in einem tragbaren, oben offenen Drahtnetzkorb steht, wird ein einfaches Kondensationsgefäss von etwa 200 ccm Inhalt mit eingeschmolzener Zu- und Ableitung durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Dabei müssen Zu- und Ableitung mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen sein, weil sich anderenfalls Aussenluft in dem Gefäss kondensiert. Nachdem dieses bis zum Temperaturausgleich abgekühlt ist, beginnt man mit dem Kondensieren aus dem Abscheider.

0000194 2

Der Hahn an der Abnahmeleitung wird rasch geöffnet und die Leitung selbst kurz mit dem ausströmenden Sauerstoff durchgespült, um etwa darin vorhandene Azetylenanreicherungen zu entfernen. Bei ganz schwach ausströmendem Sauerstoff verbindet man rasch die Abnahmeleitung mit dem Schlauchende am Einleitungsrohr des Kondensationsgefässes und öffnet sofort den Quetschhahn. Der kryptonhaltige Sauerstoff kondensiert sich jetzt in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäss. Man füllt bis zur 100 ccm-Marke, verschliesst Leitung und Gefäss und trennt beide.

Absorption des Azetylens.

Die Bestimmung des Azetylens im Sauerstoff des Kryptonabscheiders erfolgt mit der in Fig.3 skizzierten Anordnung. Das im Sauerstoff vorhandene Azetylen wird wieder in einem Silicagelgefäss festgehalten. Man benutzt dieselben Gefässe, wie sie bei der vorhergehenden Bestimmung beschrieben sind, nur muss hier, da die Kühlung durch den verdampfenden Sauerstoff nicht ausreicht, das Gel während des Gasdurchganges noch von aussen gekühlt werden. Deshalb ist zwischen dem inneren und mittleren Rohr R_1 u. R_2 oben keine Stirnfläche angebracht, um hier zum Kühlen flüssigen Sauerstoff einfüllen zu können. Nachdem das Kondensationsgefäss am Ableitungsrohr über einen Ätznatronturm mit dem Gelgefäss verbunden ist, öffnet man den entsprechenden Quetschhahn. Dann entfernt man das Kühlbad, stellt das Kondensationsgefäss in einen Drahtnetzkorb und bläst gegen das Gefäss von unten Stickstoff, um die Verdampfung zu beschleunigen. Zur Kontrolle ist ein Quecksilbermanometer mit Fangkugeln in die Apparatur geschaltet.

Ausheizen des Silicagelgefässes.

Ist alles verdampft, verbindet man das Ableitungsrohr am Gelgefäss über eine leere Waschflasche, eine Spiralwaschflasche mit konzentrierter Kalilauge und ein Trockenrohr mit Glaswolle mit 4 schmalen, dafür aber hohen Waschflaschen mit J-Reagens. Durch das Einleitungsrohr des Kondensationsgefässes wird azetylenfreier Stickstoff geleitet und der Quetschhahn so weit geöffnet, dass ein schwacher Gasstrom (2 Blasen/sek.) durch die Apparatur geht. Das Ausheizen des Gelgefässes und alles Weitere wird genau wie bei der früheren Bestimmung gehandhabt.

Die Probenahme beansprucht 15 Minuten, das Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes kann in 10 Minuten geschehen und das Ausheizen des Gelgefässes und Durchleiten von Stickstoff benötigt etwa 25 Minuten, so dass die ganze Analyse mit dem Titrieren nur 1 Stunde dauert.

KODAK SAF

Überwachung des Azetylengehaltes.

Normalerweise wird der Azetylengehalt im flüssigen Sauerstoff des Abscheiders (Sumpf) der Krypton-Anreicherungssäule alle 8 Stunden bestimmt. Die Azetylenwerte liegen in Leuna gewöhnlich zwischen 5 und 10 mgr/5 Ltr. flüssigen Sauerstoff. Werden Werte über 20 mgr/5 Ltr. erreicht, so ist mehr Flüssigkeit zu entspannen, steigt die Menge auf 50 mgr/5 Ltr., so ist der Apparat restlos zu entspannen. Bei ansteigenden Azetylengehalten (15-20 mgr/5 Ltr.) werden laufend Bestimmungen durchgeführt und fortgesetzt, bis wieder normale Werte erreicht sind.

3. Sondervorschriften.

Allgemeines.

Da die genaue Ermittlung des Azetylengehaltes im flüssigen Sauerstoff für die Betriebssicherheit der Linde-Anlage ausserordentlich wichtig ist, ist es unbedingt notwendig, dass das Laboratoriumspersonal die Analysen nach der angegebenen Arbeitsweise sehr exakt und sauber ausführt. Die zu benutzenden Geräte, wie Büretten, Waschflaschen, Filternutschen, Saugflaschen usw.,müssen stets in einem tadellos sauberen Zustand sein. Grösste Sauberkeit muss auch deshalb verlangt werden, weil Hydroxylaminlösung auf der Haut schlecht heilende V e r ä t z u n g e n hervorrufen kann. Beim Arbeiten mit Hydroxylamin müssen unbedingt die bereitliegenden Gummihandschuhe mit langen Armstulpen benutzt werden. Die Handschuhe sind hauptsächlich innen tadellos sauber zu halten.

Herstellung des „J-Reagens."

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, das „ J - R e a g e n s " in Ansätzen von 5 Liter nach Bedarf herzustellen. Es wird in folgender Reihenfolge angesetzt:

1 000 ccm	10 %ige Kupfersulfat-Lösung	(Lösung I)
400 ccm	20 %iges Ammoniak	(Lösung II)
2 000 ccm	15 %ige Hydroxylamin-Chlorhydrat-Lösung	(Lösung III)
1 600 ccm	destilliertes Wasser	

Der anfänglich entstehende Niederschlag löst sich nach einigem Schütteln auf, das Reagens muss dann von schwachblauer Farbe sein. Bei normalem Verbrauch von 250 ccm je Analyse reicht der Ansatz für 20 Bestimmungen.

00001944

Bei der Auswertung des Analysenergebnisses muss der „ F a k t o r " der Analysenlösungen in Rechnung gesetzt werden. Durch diesen Faktor werden alle Substanzen, die das Permanganat reduzieren und damit die Analyse beeinflussen, erfasst. Es handelt sich hauptsächlich um Ferrosalze, die in der Eisensalzlösung vorhanden sind, und um unlösliche, organische Stoffe, die sich im Jlosvay'schen Reagens befinden. Er wird durch Blindbestimmung folgendermassen erhalten: Man filtriert etwa 250 ccm J-Reagens über das Filter durch die Glasnutsche und wäscht mit destilliertem Wasser bis zur einwandfreien Permanganatprobe aus. Nun gibt man 25 ccm Eisensalzlösung auf das Filter und arbeitet wie bei einer normalen Analyse weiter. Der Verbrauch an Permanganat ist der gesuchte Faktor. Er soll nicht mehr als 1 ccm betragen, anderenfalls ist das J-Reagens bzw. die Eisensalzlösung zu erneuern. Der Faktor muss bei jeder frischen Lösung, ausserdem bei Schichtbeginn neu ermittelt werden.

Behandlung der Analysenapparatur.

Die K u p f e r g e r ä t e , Kannen und Gelgefässe, müssen sehr sorgfältig behandelt werden. Sie dürfen auf keinen Fall verbeult sein, und speziell auf die Schliffteile ist zu achten. Falls sich bei einer Analyse Undichtigkeiten zeigen, ist die Bestimmung zu verwerfen. Lötnähte und Schliffe sind wöchentlich einmal auf Dichtigkeit zu prüfen. Über diese Nachprüfung ist Buch zu führen.

Besonderer Beachtung bedarf auch das S i l i c a g e l . Durch Feuchtigkeit verliert dieses die Fähigkeit, Azetylen festzuhalten, es zerfällt und erschwert den Gasdurchgang. Aus diesem Grunde ist in die Apparatur ein Quecksilbermanometer als Überdruckgefäss eingeschaltet. Sobald sich dort ein anormaler Druck einstellt, sind die Gelgefässe neu zu füllen. Sollte das Gelrohr bereits soweit verstopft sein, dass durch das Manometer Sauerstoff entweicht, so ist die Analyse abzubrechen. Bei einwandfreier Behandlung hält die Gelfüllung mindestens 6 Wochen und normalerweise wird nach dieser Zeit das Gel erneuert. Auch darüber ist Buch zu führen.

Die zur Absorption des Schwefelwasserstoffes vorgeschalteten Spiralwaschflaschen mit Kalilauge müssen frisch gefüllt werden, sobald sich die Lauge gelb gefärbt hat.

00001945

Füllen der Kupferkannen.

Das F ü l l e n d e r „ K u p f e r k a n n e n " mit Analysensauerstoff hat sofort nach der Probenahme zu geschehen. Wenn die Kannen zuvor genügend gekühlt worden sind, lässt sich der Sauerstoff leicht, ohne überzukochen, einfüllen. Sie werden knapp bis unter den Kannenhals gefüllt. Beim Aufsetzen des Gelgefässes ist zu beachten, dass die Schliffteile unbedingt trocken sind, anderenfalls ist der Schliff undicht.

Bei jeder Beschäftigung mit flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff sind Schutzbrille und Gummihandschuhe zu tragen.

Behandlung des Niederschlages.

Beim A b f i l t r i e r e n d e s N i e d e r s c h l a g e s richtet sich die Grösse des Glasfilters nach der Menge des vorhandenen Niederschlages. Es sollen daher stets Glasfilter verschiedener Grösse (40, 65 und 90 mm ⌀) mit den entsprechenden Filtern vorhanden sein. Beim Abfiltrieren ist darauf zu achten, dass das Filter glatt auf der Filterplatte liegt. Der gesamte Niederschlag muss in die Glasnutsche gebracht werden, sollte ein Teil in die Saugflasche durchgelaufen sein, so wird das Filtrat nochmals filtriert. Der im Einleitungsrohr und an den Wandungen der Waschflaschen haftende Niederschlag wird mittels Gummiwischer und Filtrierpapier gesammelt. Kupferazetylid ist in trockenem Zustand sehr explosiv, der Niederschlag darf also nie antrocknen. Die Glasfilter werden des öfteren mit Chromschwefelsäure gereinigt und dann solange ausgewaschen, bis eine Bestimmung den alten „Faktor" ergibt.

4. Vorschriften über die Herstellung der Lösungen.

a.) Jlosvay'sches Reagens.

Das Jlosvay'sche Reagens besteht aus einer Kuprosalzlösung und wird aus Kupfersulfat-, Ammoniak- und Hydroxylaminchlorhydrat-Lösungen von bestimmten Konzentrationen hergestellt. Da das fertige Reagens nicht lange beständig ist, muss es immer wieder frisch aus folgenden drei Lösungen angesetzt werden:

Lösung I besteht aus 10 %iger Kupfersulfatlösung.
1 000 g chemisch reines Kupfersulfat (eisenfrei) werden in 10 Liter destilliertem Wasser unter Umschütteln kalt gelöst und einmal filtriert.

00001946

Lösung II besteht aus 20 %igem Ammoniakwasser.

Lösung III besteht aus 15 %iger Hydroxylaminchlorhydratlösung.
In einen mit Faltenfilter versehenen, grossen Glastrichter werden 1 500 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Durch Aufgiessen von kaltem, destilliertem Wasser wird das Salz gelöst und die erhaltene Lösung nach Auswaschen des Filters zu 10 Liter aufgefüllt.

b.) Eisensalzlösung besteht aus einer 10 %igen Ferrisulfatlösung, die noch 20 % konzentrierte Schwefelsäure enthält.
Ein Rundkolben von 5 Liter Inhalt wird bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Ferner werden in einem Glasstutzen von 2 Liter Inhalt 500 g chemisch reines Ferrisulfat + aq und 1 000 g konzentrierte, chemisch reine Schwefelsäure vermischt. Dieses Gemisch wird langsam unter Umschütteln in den 5 Liter-Kolben gegeben, auf 5 Liter aufgefüllt und die Lösung nach guter Durchmischung einmal filtriert.

c.) Nachwaschlösung besteht aus 4 %igem Ammoniakwasser, in dem noch 1,25 % Hydroxylaminchlorhydrat gelöst sind.
In einen 60 Liter-Ballon werden zu einer Lösung von 750 g Hydroxylaminchlorhydrat 12 Liter 20 %iges Ammoniakwasser gegeben und bis zur 60 Liter-Marke aufgefüllt.

5. Analysengeräte.

Allgemeines.

Wie bereits erwähnt, werden alle 4 Stunden vom Hauptkondensator des Linde-Apparates und alle 8 Stunden vom Abscheider der Krypton-Anreicherungssäule Analysen durchgeführt. Die Dichte der laufenden Betriebsanalysen richtet sich nach der Zahl der aufgestellten Linde-Apparate und Krypton-Anreicherungssäulen. Daraus ergibt sich auch die Anzahl der Analysen-Apparaturen und Geräte. Den nachfolgenden Angaben ist eine Anlage mit 4 Linde-Apparaten und 4 Krypton-Anreicherungssäulen zugrunde gelegt.

Gerät für die Azetylenbestimmung im Linde-Apparat.

Unter den obengenannten Verhältnissen wird es vorteilhaft sein:

00001947

a.) 3 Apparaturen nach Fig.2 aufzustellen und für entsprechenden Ersatz an Kannen, Gelgefässen, Waschflaschen usw. zu sorgen. Die einzelnen Teile besitzen jeweils die gleiche Form und Grösse, so dass sie ohne weiteres ausgewechselt werden können.

Ausserdem sind nötig:

b.) 4-5 Giesskannen mit 10 Liter Inhalt für die Probenahme.

c.) 2 Kupfertrichter von 15 cm Durchmesser, die beim Einfüllen des Sauerstoffs in die Kupferkannen gebraucht werden.

Gerät für die Azetylenbestimmung im Kryptonabscheider.

Für die Azetylenbestimmungen im Abscheidersauerstoff von 4 Krypton-Anreicherungssäulen werden benötigt:

a.) Eine Apparatur nach Fig.3 mit dem entsprechenden Ersatz an Kondensationsgefässen, Waschflaschen, Trockentürmen, Drahtnetzkörben usw.

b.) Eine 25 Liter-Kanne mit flüssigem Stickstoff.

c.) Drei Dewargefässe , jedes in einem tragbaren, oben offenen Drahtnetzkorb.

d.) Flüssigsauerstoff zum Kühlen des Gelgefässes. Es kann der erste 5 Liter-Abstich bei der Probenahme an den Hauptapparaten, der nicht für die Analyse gebraucht wird, dazu benutzt werden. Man füllt am besten den Flüssigsauerstoff aus Emailletiegeln von 1 Liter Inhalt in das Gelgefäss.

Allgemeine Analysengeräte.

Weiterhin sind erfahrungsgemäss für die Azetylenbestimmung erforderlich:

a.) Azetylenfreier Stickstoff, um das im Gelgefäss absorbierte Azetylen beim Ausheizen quantitativ in das J-Reagens zu bringen. Dieser wird durch Überleiten von gewöhnlichem Stickstoff über CuO-Kontakt bei 850°C erhalten. Dabei verbrennt das Azetylen vollständig zu Kohlensäure.

b.) Zwei 10 Liter-Vorratsflaschen, davon eine mit Tubus und Glashahn versehen für:
1.) die Kupferlösung (Lösung I),

2.) das Ammoniakwasser (Lösung II).
3.) die Hydroxylaminchlorhydratlösung (Lösung III).
4.) die Nachwaschlösung (20 Liter Inhalt).
5.) das fertige J-Reagens (nur 1 Flasche mit Tubus).

c.) Ein 50 Liter-Vorratsbehälter für destilliertes Wasser, am besten auch mit Tubus und Ableitung.

d.) Mehrere Glasnutschen (Körnung G 2 von 40, 65 und 90 mm Durchmesser) und hierzu passende Delta-Rundfilter 366 (Braunkreuz). Ferner verschiedene Saugflaschen von 250, 500 und 1 000 ccm Inhalt. Ausserdem einige gutwirkende Wasserstrahlpumpen mit entsprechenden Mengen Vakuumschlauch zum Absaugen des Niederschlages.

e.) Ein Titrationsgestell mit:
1.) einer 5 Liter-Flasche für n/100 Kaliumpermanganat und dazu eine Mikrobürette in 1/100 ccm geteilt,

2.) einer 10 Liter-Flasche für Eisensalzlösung, an eine automatische Überlaufpipette von 25 ccm Inhalt angeschlossen,

3.) einer 5 Liter-Flasche für konzentrierte Phosphorsäure, mit einer Abnahmeleitung versehen.

00001949

III. Quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im flüssigen Sauerstoff.

1. Grundsätzliches und Methode.

Die Überwachung der Kohlenwasserstoffmengen im flüssigen Sauerstoff wird folgendermassen durchgeführt: 100 ccm des zu untersuchenden Sauerstoffs werden in ein unversilbertes Dewargefäss gefüllt. Aus dem mit mässiger Geschwindigkeit verdampfenden Sauerstoff wird durch Kalilauge, Barytwasser und Natronkalk zunächst die vorhandene Kohlensäure vollständig entfernt und dann das so gereinigte Gas bei 850°C über einen Kupferoxydkontakt geleitet. Die anwesenden Kohlenwasserstoffe werden dabei quantitativ zu Kohlensäure verbrannt, die in einer bekannten Menge Barytwasser aufgefangen wird. Der Barytwasserverbrauch wird titrimetrisch bestimmt und ist ein direktes Mass für die Kohlenwasserstoffmenge.

2. Arbeitsweise.

A. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Kondensatorsauerstoff des Linde-Apparates.

Probenahme.

Um für die Analyse wieder einen richtigen Durchschnittswert zu erhalten, werden wie bei der Azetylenbestimmung die ersten 5 Liter Flüssigsauerstoff aus der Analysenleitung am Hauptapparat nicht benutzt, sondern erst die nächsten, in eine besonders bezeichnete Giesskanne abgefüllten, 5 Liter zur Bestimmung verwendet. Im allgemeinen laufen Azetylen- und Kohlenwasserstoffanalyse parallel, so dass für beide Untersuchungen eine Probenahme genügt.

Ausführung der Analyse.

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Kondensatorsauerstoff wird mit der in Fig.4 gezeichneten Apparatur durchgeführt. Von dem Analysensauerstoff, der möglichst wenig eingedampft sein darf, um eine Kohlenwasserstoffanreicherung zu verhindern, werden 100 ccm in ein geeichtes, unversilbertes De-

00001950

wargefäss gefüllt, das dann mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. In die eine Bohrung führt ein Glasrohr, durch das kohlenwasserstoff-freier Stickstoff eingeleitet werden kann, solange der Sauerstoff aber verdampft, abgequetscht ist. Durch die zweite Bohrung entweicht das zu analysierende Gas und strömt durch eine leere Sicherheitswaschflasche, zwei Spiralwaschflaschen mit Kalilauge (1:3), eine mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser und durch einen Natronkalkturm. Dadurch wird aus dem Sauerstoff die Kohlensäure vollständig entfernt und geht jetzt von unten durch einen senkrecht angeordneten, elektrisch beheizten Widerstandsofen. Dieser trägt in seinem Innern ein 2,5 cm weites und 100 cm langes Quarzrohr mit Kupferoxydfüllung in Stäbchenform. Der Ofen wird auf einer Temperatur von 850°C gehalten, die durch ein Chromnickel-B-Thermoelement mit dazugehörendem Multithermograph registrierend kontrolliert wird. Die nutzbare Heizlänge beträgt etwa 65 cm. Der ausströmende Sauerstoff wird mit der bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gebildeten Kohlensäure durch mindestens drei hintereinander geschaltete Zehnkugelrohre geleitet, die mit einer genau bekannten Menge eingestellter Barytlauge gleichmässig gefüllt sind. Die Kohlensäure wird unter Bildung eines Niederschlages von Baryumkarbonat festgehalten.

Zweckmässig werden immer 150 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge vorgelegt. An sich ist diese Menge durchaus nicht notwendig, da normalerweise nicht mehr als 100 mgr C in 5 Liter Sauerstoff vorhanden sind, die einem Verbrauch von etwa 3 ccm Lauge entsprechen; damit aber die Kohlensäure restlos im Barytwasser verbleibt, wird eine derartige Menge angewandt. Unbedingt notwendig ist es, beim Einfüllen des Barytwassers in die Kugelrohre die Luftkohlensäure auszuschalten. Aus diesem Grunde bläst man dabei durch das dünne Ende des Kugelrohres einen starken Strom absolut kohlensäurefreien Stickstoffs. In das letzte der Kugelrohre kommen ein paar Tropfen Phenolphtalein. Nach der Zugabe des Phenolphtaleins müssen die Rohre durch Gummistopfen, Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen werden und sind erst beim Anschliessen an die Apparatur zu öffnen. Bildet sich während der Bestimmung im letzten Kugelrohr ein stärkerer Niederschlag, so ist sofort ein weiteres Rohr mit Barytlauge anzuhängen.

Nach etwa 3 Stunden ist aller Sauerstoff aus dem Dewargefäss verdampft und nun wird die ganze Apparatur noch 15 Minuten mit einem mässigen Strom (5 Blasen/sek) von absolut reinem Stickstoff gespült.

00001951

Titration.

Man bestimmt den Verbrauch an Barytwasser durch Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure. Als Indikator dient Phenolphtalein. Um den Einfluss der bei der Titration entstehenden Kohlensäure konstant zu halten, wird bei 0°C gearbeitet. Der Titrierkolben, in den die Kugelrohre entleert und sauber nachgespült werden, steht daher vor der Titration bis zum Temperaturausgleich mindestens 5 Minuten in Eiswasser. Währenddessen und auch bei der Titration in Eiswasser wird in den Kolben kohlensäurefreier Stickstoff geleitet, um die Luftkohlensäure auszuschalten.

Berechnung der Analyse.

Die bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe entstehende Kohlensäure wird in mgr Kohlenstoff angegeben. Der Kohlenstoffwert wird wieder auf 5 Liter Flüssigsauerstoff umgerechnet. Dabei muss der durch Blindtitration (Genaues ist unter den Sondervorschriften 3. angegeben) erhaltene Titer der Barytlauge in Rechnung gesetzt werden. 1 ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$-Lösung entspricht 0,6 mgr C.

Beispiel:

Vorgelegt sind 150 ccm $Ba(OH)_2$ mit einem Titer von	149,2 ccm
zurücktitriert wurden	148,0 ccm
Verbrauch von $Ba(OH)_2$ durch CO_2	1,2 ccm.

Der Wert für Kohlenstoff, berechnet auf 5 Liter flüssigen Sauerstoff, ist also:

$$0{,}6 \circ 50 \circ 1{,}2 = 36 \text{ mgr C/5 Ltr. fl. } O_2.$$

Die gesamte Analyse, vom Beginn der Probenahme bis zum fertigen Resultat, dauert normalerweise 3 1/2 Stunden.

Überwachung des Kohlenwasserstoffgehaltes.

Der Kohlenwasserstoffgehalt im flüssigen Sauerstoff der Hauptkondensatoren aller Lufttrennungsapparate in Leuna wird jeweils alle 8 Stunden bestimmt. Er beträgt normalerweise bis zu 100 mgr C/5 Ltr. und darf höchstens auf

00001952

200 mgr C/5 Ltr. steigen. Schon bei schwach ansteigenden Werten (130-150 mgr C/5 Ltr.) müssen laufend Bestimmungen durchgeführt werden und sind solange fortzusetzen, bis wieder normale Werte erreicht sind.

B. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in der Krypton-Anreicherungssäule.

Allgemeines.

Hier gilt dasselbe, was bereits für die Bestimmung des Azetylens in der Krypton-Anreicherungssäule gesagt wurde. Es besteht also auch in diesem Falle die Notwendigkeit, bei der Analyse mit sehr wenig Flüssigsauerstoff auszukommen, um den Verlust an Krypton möglichst gering zu halten. Die Probenahme wird genau wie bei der Azetylenbestimmung vorgenommen.

Ausführung der Analyse.

Der verdampfende Sauerstoff darf nicht zu rasch durch den glühenden Kupferoxydkontakt strömen, da sonst die Temperatur von 850°C nicht gehalten werden kann und dadurch die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe unvollständig wird. Aus diesem Grunde lässt man das Kondensationsgefäss im flüssigen Stickstoff stehen und schliesst das abgequetschte Schlauchende am Ableitungsrohr an die Apparatur. Dann hebt man das Gefäss soweit aus dem flüssigen Stickstoff, dass ein schwacher Druck entsteht. Dies ist dann der Fall, wenn die verschlossenen Schlauchenden, die bei starker Kühlung durch das entstehende Vakuum zusammengezogen werden, wieder auseinandergehen. Erst jetzt wird der entsprechende Quetschhahn geöffnet. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass Lauge aus den Waschflaschen in das Kondensationsgefäss gesaugt wird. Ab und zu muss seine Höhe verstellt werden, damit ein gleichmässiger Gasstrom durch den Ofen geht. Ist alles verdampft, so entfernt man das Dewargefäss und spült die Apparatur 1/4 Stunde mit reinem Stickstoff.

Da aber im Kryptonabscheider wesentlich höhere Kohlenwasserstoffmengen (500-800 mgr C/5 Ltr.) vorhanden sind, werden in die Kugelrohre nicht nur 150, sondern 250 ccm $\frac{n}{10}$ Barytwasser vorgelegt. Auch hier muss der „Titer" mit Salzsäure zuvor bestimmt werden.

Im übrigen unterscheidet sich diese Bestimmung in nichts von der vorhergehenden Methode.

Die Probenahme beansprucht 15 Minuten, das Verdampfen kann in 3 Stunden ge-

schehen, so dass mit der Titration wie bei der vorhergehenden Bestimmung 3 1/2 Stunden benötigt werden.

Überwachung des Kohlenwasserstoffgehaltes.

Der Kohlenwasserstoffgehalt im flüssigen Sauerstoff des Abscheiders (Sumpf) der Krypton-Anreicherungssäule wird alle 6 Stunden bestimmt. Es sind normalerweise 500-800 mgr C/5 Ltr. vorhanden. Bei einem Anstieg auf 1000-2000 mgr C/5 Ltr. ist mehr Flüssigkeit aus dem Abscheider zu entspannen, ausserdem sind dann wieder laufend Bestimmungen zu machen und fortzusetzen, bis normale Werte erreicht werden.

3. Sondervorschriften.

Einfluss der Kohlensäure.

Auch bei diesen Bestimmungen ist peinlich sauberes, exaktes Arbeiten mit einwandfreien Analysengeräten unbedingt erforderlich. Dabei sei nochmals darauf hingewiesen, dass Kohlensäure und damit atmosphärische Luft niemals in Berührung mit Barytwasser kommen darf. Es muss daher stets beim Füllen der Kugelrohre oder beim Titrieren des Barytwassers die Luft durch Einleiten von kohlensäurefreiem Stickstoff verdrängt werden.

Zu diesem Zweck wird der gewöhnliche Stickstoff durch Einleiten in verdünnte Schwefelsäure, starke Natronlauge und schliesslich Barytwasser gereinigt. Die Lösungen befinden sich jeweils in Spiralwaschflaschen, an die noch eine leere Waschflasche angeschlossen ist, um überspritzende Lauge aufzufangen. Entsteht in dem Barytwasser ein Niederschlag, so sind die Reagenzien zu erneuern. Ebenso darf niemals normal destilliertes Wasser zum Nachspülen oder Verdünnen genommen werden, da dieses stets Kohlensäure enthält. Um kohlensäurefreies Wasser zu erhalten, wird normal destilliertes wasser 2 Stunden gekocht und dann mit einem Heber in die Vorratsflaschen abgefüllt. Die Standflaschen für kohlensäurefreies Wasser und für Barytwasser sind mit der Aussenluft stets über eine Spiralwaschflasche mit Barytlauge verbunden, um auch hier jeden Einfluss von Kohlensäure auszuschalten. Das Barytwasser wird erneuert, sobald ein stärkerer Niederschlag entstanden ist.

Bestimmung des „Titers."

Bei der Berechnung des C-Gehaltes muss der Titer der Barytlauge bekannt sein.

00001954

Zu seiner Bestimmung verteilt man genau 150 bzw. 250 ccm Lauge in die drei Kugelrohre, leert sie in den Titrierkolben und spült mit kohlensäurefreiem Wasser nach. Diese Arbeitsweise und die Titration werden genau wie bei einer normalen Analyse durchgeführt. Die erhaltenen Werte für den Titer müssen bei der Berechnung eingesetzt werden. Der Titer für 150 ccm gilt für die Bestimmung am Hauptkondensator und der von 250 ccm für die am Kryptonabscheider. Diese Werte sind zu ermitteln, wenn neues $\frac{n}{10}$ Barytwasser, frische $\frac{n}{10}$ Salzsäure oder anderes Wasser zur Anwendung kommt.

Behandlung der Analysenapparatur.

Beim Zusammensetzen der Apparatur dürfen nur kurze Schlauchverbindungen benutzt werden. Diese dürfen niemals brüchig werden und sind deshalb rechtzeitig zu erneuern. Um die Gummiverbindungen am Ofen vor der strahlenden Hitze zu schützen, werden die unteren, in den Quarzrohren befindlichen Gummistopfen durch Asbestscheiben abgeschirmt. Oben sind die Quarzrohre auf etwa 8 mm verengt und rechtwinklig umgebogen.

Vor jeder Inbetriebnahme des Ofens muss das Kupferoxyd im Sauerstoffstrom etwa 24 Stunden auf 850°C erhitzt werden, um vorhandene Kohlensäure oder Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Durch eine Blindbestimmung, bei der man 3 Stunden lang einen kohlenstoffreien Sauerstoffstrom durch den erhitzten Ofen und dann in die mit einer bekannten Menge Barytwasser gefüllten Kugelrohre leitet, überzeugt man sich von der vollständigen Abwesenheit von Kohlensäure. Die angegebene Temperatur von 850°C muss möglichst genau eingehalten werden. Sie darf nicht tiefer liegen, da sonst nicht alles, etwa im Sauerstoff vorhandene Methan verbrannt wird. Ausserdem darf sie nicht wesentlich höher sein, da sonst das Kupferoxyd zu sintern beginnt und unbrauchbar wird.

4. Analysengeräte.

Analysenapparatur.

Bei der langen Dauer der Analyse ist es notwendig, für die laufenden Bestimmungen an beispielsweise 4 Linde-Apparaten und 4 Krypton-Anreicherungssäulen 6 Apparaturen nach Fig.4 aufzustellen. Davon sind 3 für die Kryptonanalyse bestimmt. Es muss stets ein entsprechender Ersatz an Einzelteilen vorhanden sein. Diese sind von einheitlicher Grösse, so dass sie leicht ausgewechselt werden können.

KODAK SAFETY FILM

00001955

Der genaue Aufbau einer Apparatur ist folgender:

Der Analysensauerstoff wird in ein besonderes Gefäss eingefüllt.

a.) Für die Bestimmung am Hauptkondensator wird dazu ein unversilbertes Dewargefäss von 200-250 ccm Inhalt benutzt, mit einem Eichstrich bei 100 ccm, bis zu dem der Sauerstoff aufgefüllt wird. Das Gefäss wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Ein- und Ableitungsrohr verschlossen. Das Einleitungsrohr ist über eine Reinigungsapparatur an die Stickstoffleitung oder an eine Stickstoffbombe angeschlossen und kann mittels eines Schraubenquetschhahnes verschlossen werden. Das Ableitungsrohr führt zu den Kohlensäure-Absorptionsflaschen.

b.) Für die Bestimmung am Kryptonabscheider wird ein Kondensationsgefäss verwendet, das sich in einem Dewargefäss mit Drahtnetzkorb befindet, wie es bei der Azetylenbestimmung schon besprochen wurde. Das Einleitungsrohr wird ebenfalls an die Leitung mit kohlenwasserstoff-freien Stickstoff angeschlossen, und das Ableitungsrohr mit den Absorptionsflaschen verbunden. Zum Verstellen des Kondensationsgefässes dient ein Stativ mit Klammer.

Zur Kohlensäure-Absorption werden zugeschmolzene Spiralwaschflaschen benutzt, zwei mit Kalilauge 1:3, eine mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser gefüllt und eine leere Waschflasche, um überspritzende Lauge abzufangen. Daran ist ein mit Natronkalk gefüllter Trockenturm angeschlossen.

Vom Trockenturm führt eine Verbindung zum elektrischen Ofen, der durch entsprechende Widerstände auf 850°C gehalten wird. Bei Benutzung eines Chromnickel-B-Thermoelementes entspricht dies 23 MV. Die Temperatur wird durch einen Multithermograph registriert. Das verwendete Kupferoxyd befindet sich in einem Quarzrohr von 1 m Länge und 25 mm Durchmesser, dessen oben und unten aus dem Ofen ragende Enden mit Porzellanscherben gefüllt sind. Die Füllung erfolgt mit 580 gr = 250 ccm Kupferoxyd in Stäbchenform. Das untere Ende des Quarzrohres ist mit einem durchbohrten Gummistopfen an den Trockenturm angeschlossen. Das obere Ende ist auf 8 mm verengt und rechtwinklig umgebogen. Der Ofen kann 6 Quarzrohre aufnehmen, so dass für 6 Analysenapparaturen nur ein Ofen nötig ist.

Aus dem Ofen geht das Gas direkt in 3 Zehnkugelrohre, die je etwa 50 ccm $\frac{n}{10}$ Barytwasser enthalten.

Um beim Ausfallen eines Ofens, infolge Durchbrennens der Heizwicklung gesichert zu sein, ist ein Reserveaggregat mit 6 Apparaturen an einem Ofen aufgestellt und dauernd unter Strom gehalten.

Kohlenwasserstoff-freier Stickstoff.

Der Spülstickstoff kann aus einer Bombe, oder einer evtl. vorhandenen Stickstoffleitung entnommen werden. Er wird vor der Benutzung durch einen gleichgebauten Ofen über Kupferoxydkontakt ebenfalls bei 850°C geleitet. Die aus den verbrannten Kohlenwasserstoffen entstandene Kohlensäure wird in einem Aggregat von Waschflaschen wie vorhin ausgewaschen.

Allgemeine Analysengeräte.

Es sind erfahrungsgemäss erforderlich:

a.) Verschiedene Rundkolben von 500 ccm Inhalt, in denen das Barytwasser unter Eiskühlung titriert wird. Das Kühlbad befindet sich in einem Emaillegefäss.

b.) Zwei 10 Liter-Rundkolben auf stabilen Dreifüssen, um das destillierte Wasser auszukochen.

c.) Eine 25 Liter-Kanne für flüssigen Stickstoff.

d.) Ein Titrationsgestell mit:

1.) je einer 10 Liter-Flasche für $\frac{n}{10}$ Barytwasser und $\frac{n}{10}$ Salzsäure, dazu je eine automatische 50 ccm Bürette,

2.) einer Vorratsflasche für kohlensäure-freies, destilliertes Wasser.

Die Vorratsflaschen sind mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung reicht die Abnahmeleitung für die Bürette bis auf den Boden der Flasche. Vor die andere Bohrung ist eine Waschflasche mit Barytwasser geschaltet, um eindringende Luft kohlensäurefrei zu machen.

Verteiler:

Herr Dir.Dr.v.Staden,
" Dr.Koppe/Dr.Augsten,
" Dr.Zepf,
Herr Dr.Käding,
" D.I.Lüttge,
" Dr.v.Friedolsheim,
" Dr.Speyerer,Oppau.

DIN-Format A 4

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Sauerstoff-Fabrik 1940

Stf 1342 Hn.

Fig. 1

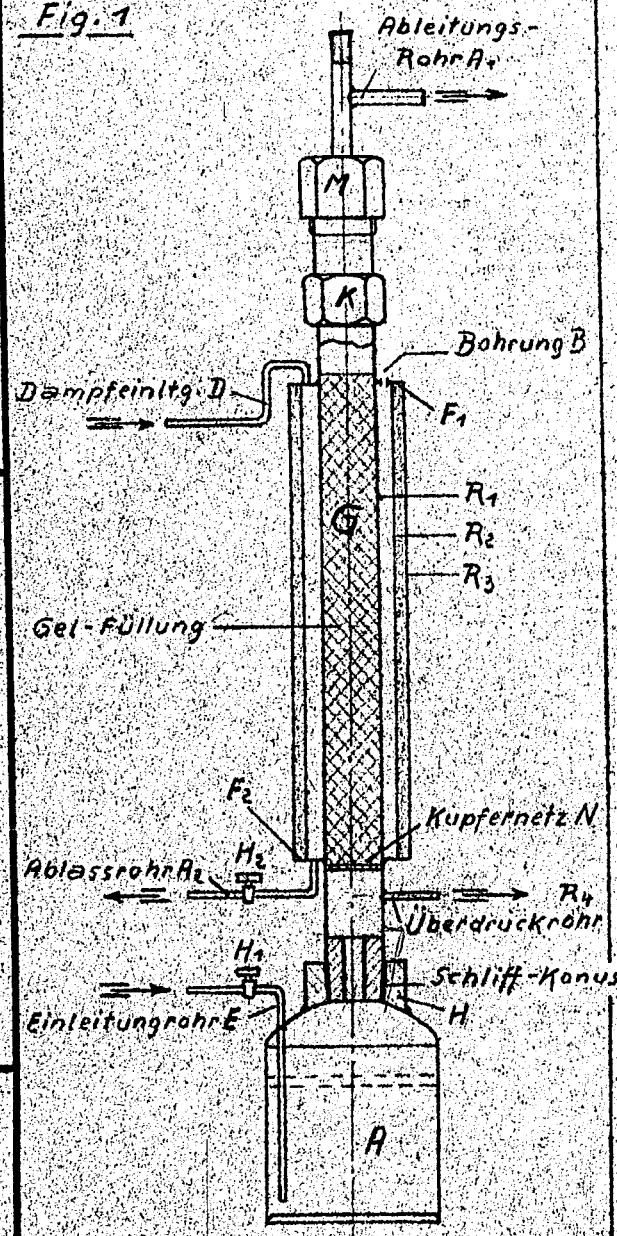
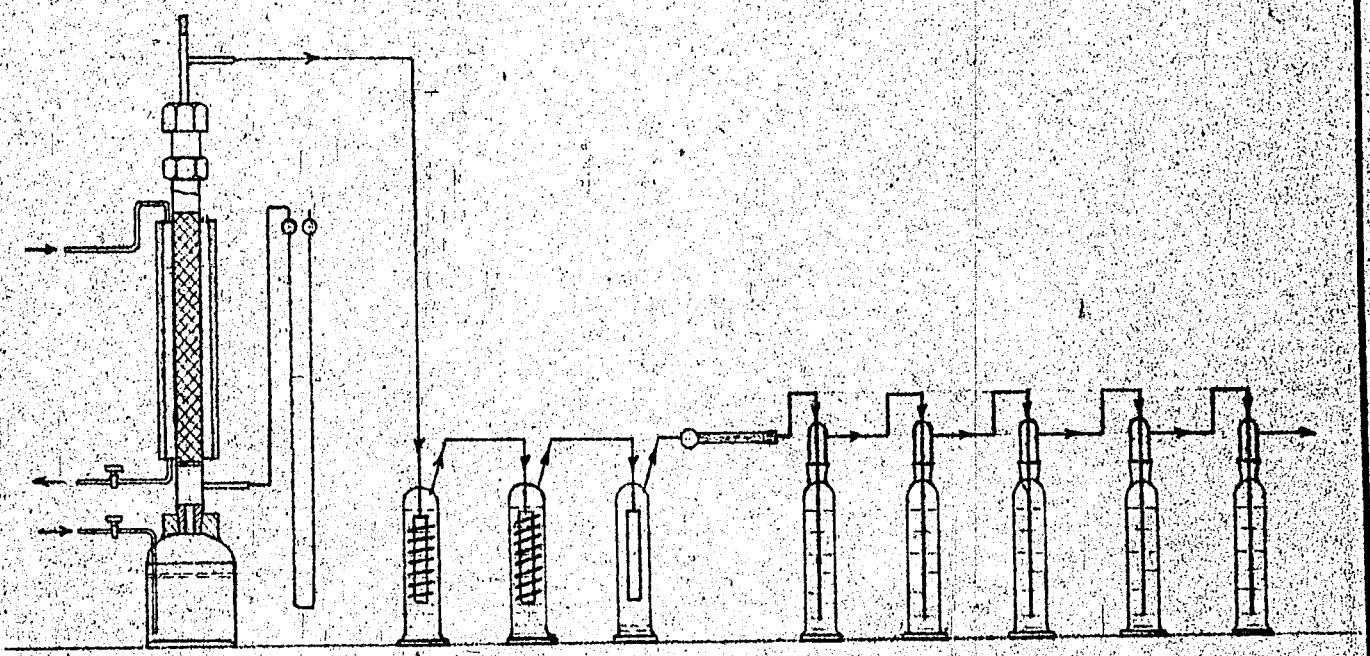


Fig. 2

Apparatur zur Bestimmung des Azetylens im flüssigen Sauerstoff der Linde-Fränkl-Apparate.



000019572

DIN-Format A 4

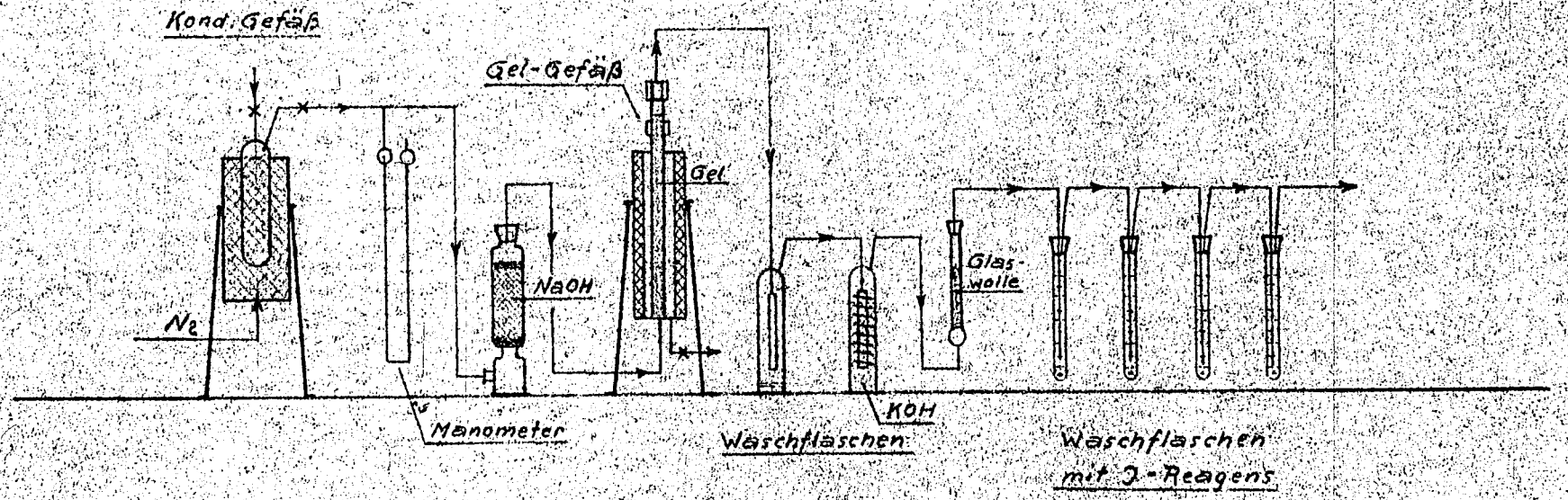
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Sauerstoff-Fabrik 1940

St/343 /M

Fig. 3

Apparatur zur Bestimmung des Azetylens im flüssigen Sauerstoff der Krypton-Anreicherungssäule.



00001958

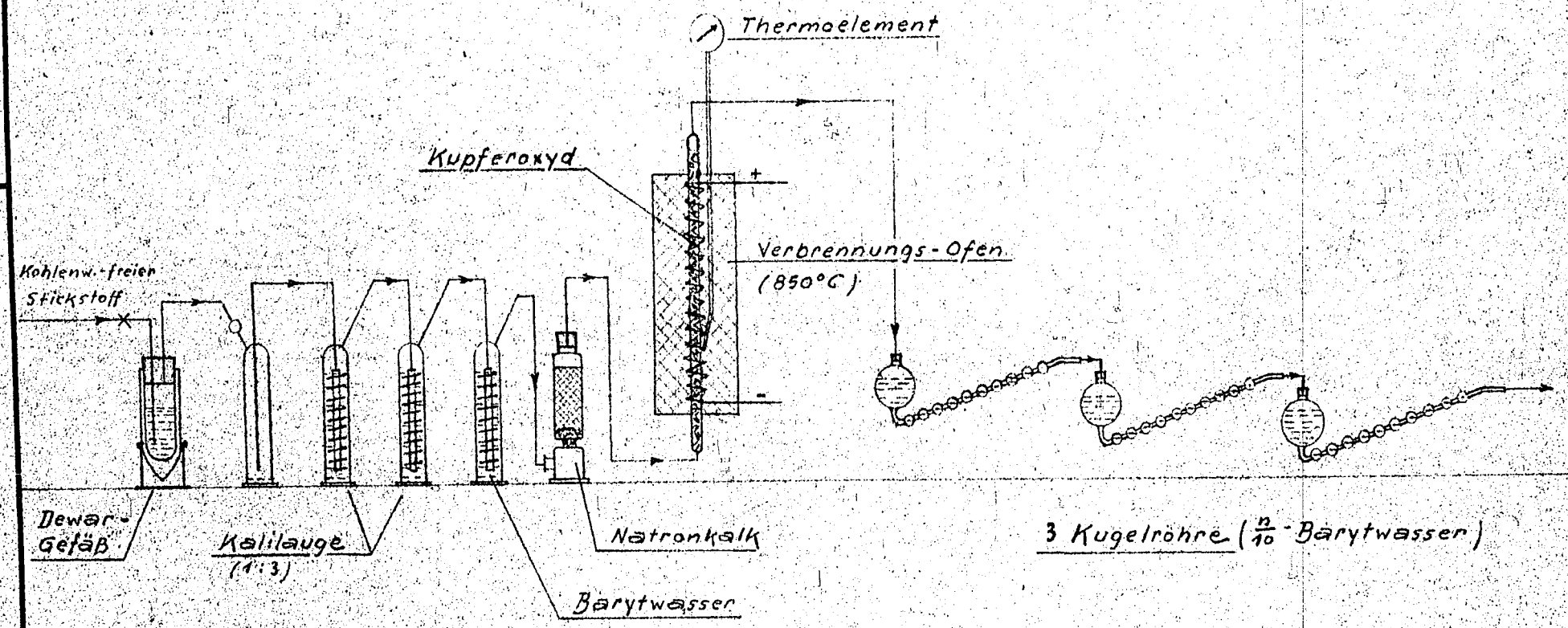
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Sauerstoff-Fabrik 1940

St 3 4 4 / MM

Fig. 4

Apparatur zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im flüssigen Sauerstoff.



0000959

2124

1649

Schlenk

Die Bestimmung von Olefinen und Aromaten in KW.-Gemischen.

Do not print this page