

C, F, O, S.

Sherbrooke - B1-132

No 3

2744-30/5.01-5

Untersuchungsmethoden zur Überwachung der Benzol - Synthese.

1. Untersuchung von Gasen.....	Seite 1
2. Gasoluntersuchungen	" 56
3. Untersuchungen von Kohle, Koks und Asche.....	" 70
4. Wasseruntersuchung.....	" 109
5. Untersuchung von Feinreinigungsmasse.....	" 126
6. Untersuchung von Luxmasse.....	" 134
7. Untersuchung der Aktivkohle.....	" 142
8. Kontaktuntersuchung.....	" 150
9. Treibstoffuntersuchungen.....	"
10. Paraffinuntersuchung.....	"
11. Verschiedenes und Allgemeines.....	"

1. Die Untersuchung von Gasen.

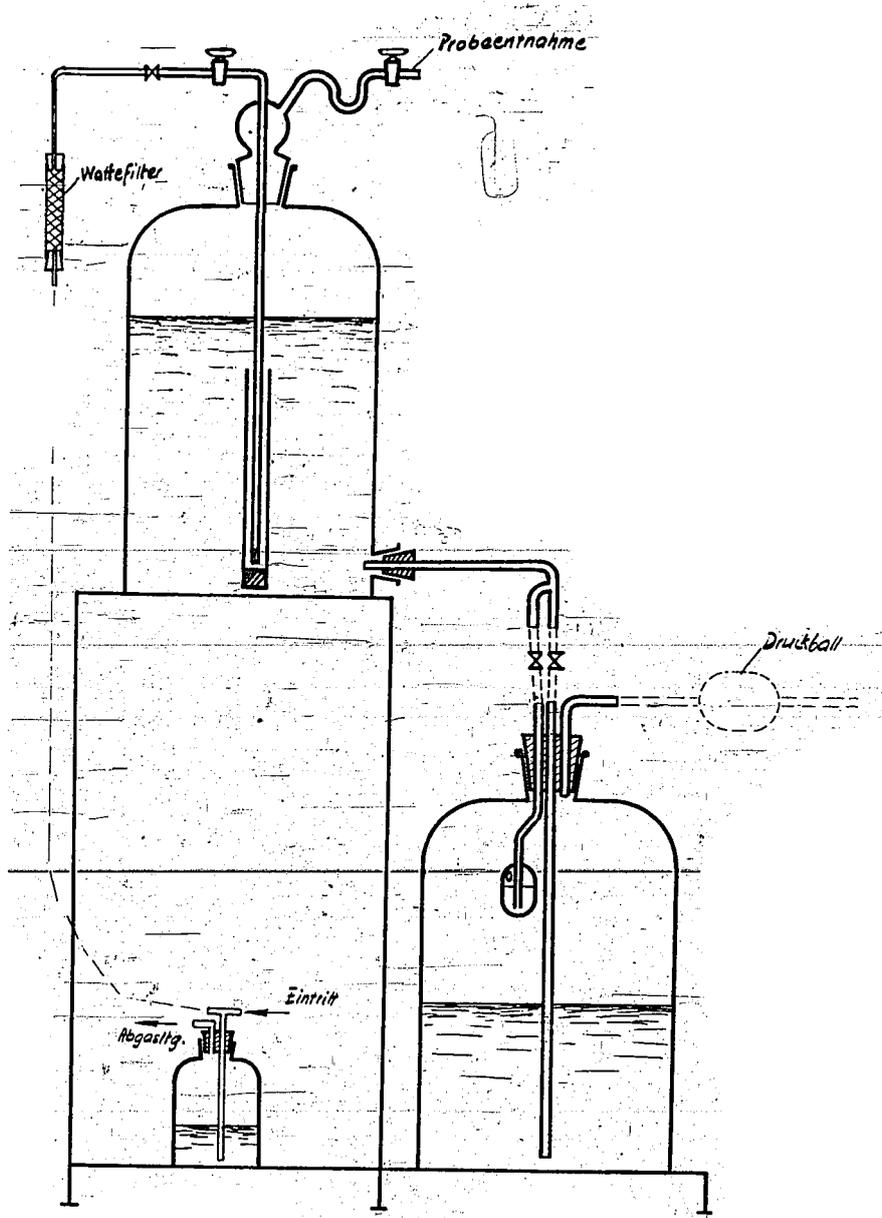
1. Probenahme
2. Technische Gasanalyse
3. Gasanalyse mit Trennung der Kohlenwasserstoffe
4. Stickstoff-Feinbestimmung
5. Sauerstoffbestimmung
6. Schwefelwasserstoffbestimmung
7. Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels
8. Bestimmung der Paraffinmethylgruppen
9. Staubbestimmung
10. Benzin- und Gasolbestimmung
11. Bestimmung des Olefingehaltes
12. Bestimmung des Wassergehaltes
13. Bestimmung des Heizwertes
14. Bestimmung der Dichte
15. Bestimmung des Stickoxydgehaltes
16. Qualitative Prüfung auf Korbkohlensäure
17. Eisenkarbonylbestimmung
18. Bestimmung des Ammoniakgehaltes
19. Acetylenbestimmung

Die Probenahme von Gasproben.

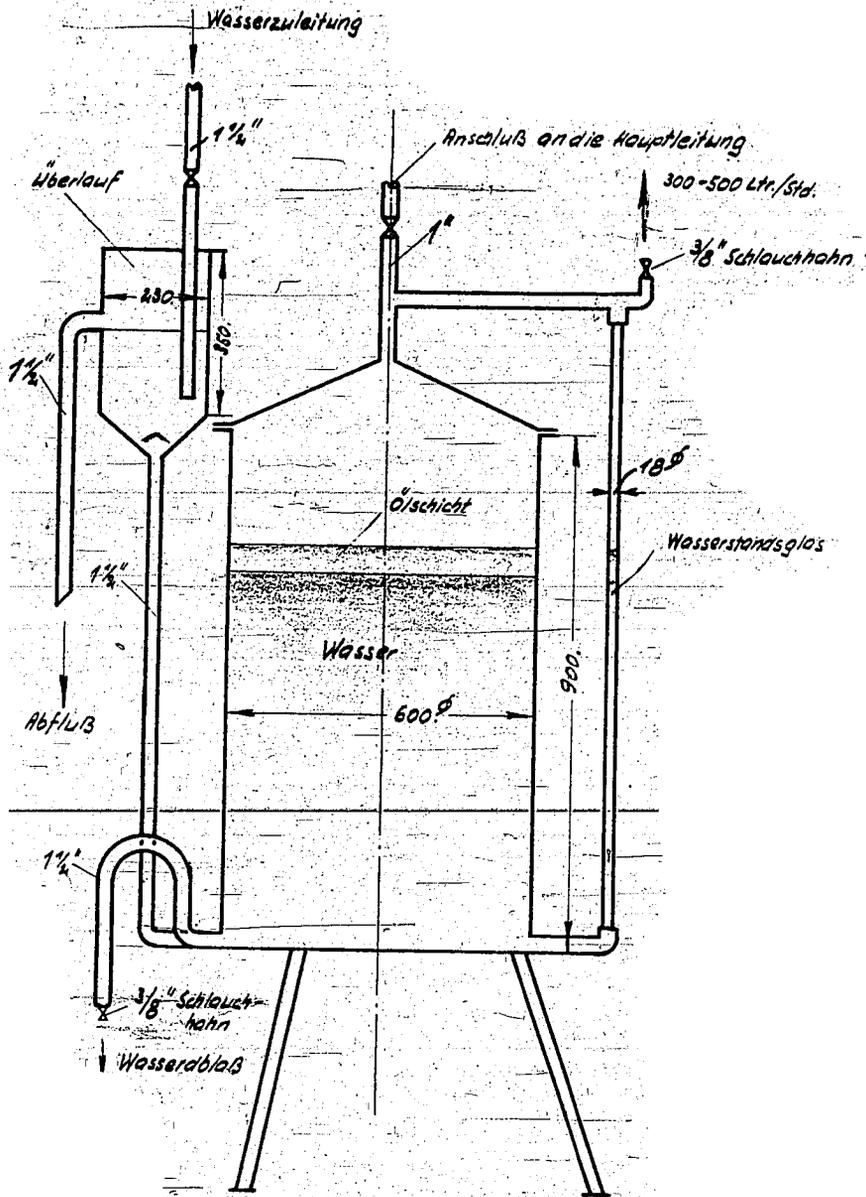
Man unterscheidet bei der Probenahme von Gasproben Stich- und Dauerproben. Stichproben, die zu einer bestimmten Zeit gezogen werden und Dauerproben, die sich über mehrere Stunden ausdehnen. Dementsprechend ist auch die Probenahme durchzuführen.

Stichproben zieht man direkt in sogenannten Gassammlern - das sind zylindrische Gefäße von 2 - 300 ccm Inhalt, die an einer Seite mit einem normalen Durchgangshahn und an der anderen Seite mit einem Kapillarahahn versehen sind indem man die mit Wasser oder besser mit Kochsalzlösung gefüllten Gassammler an die gut ausgespülte, Probestelle anschließt und die Sperrflüssigkeit ablaufen läßt.

Dauerproben dagegen werden durch kontinuierliches Abfließen von 5 oder 10 - 15 ltr. Sperrflüssigkeit fassenden Aspiratoren (Bild 134) gezogen. Um eine gute Durchschnittsprobe zu bekommen, entnimmt man dem Gasstrom einen Teilstrom von etwa 50 l/h, der durch ein Überdruckgefäß in die Abgasleitung geschickt wird, um ein eventuel. Ansaugen von Luft zu vermeiden. - diesem Teilstrom ist der Aspirator angeschlossen, der als Sperrflüssigkeit gesättigte Kochsalzlösung, gesättigte Natriumsulfatlösung oder eine Glycerin-Wasser-Mischung (1:1) enthält. Vor der Verwendung ist frisch angesetzte Sperrflüssigkeit mit dem entspr. Gas oder mit CO₂ zu sättigen, da man sonst erst nach einigen Tagen zuverlässige Werte erwarten kann. Ferner ist darauf zu achten, daß sich die äußeren Verhältnisse (Temperatur, Druck, Gasdurchsatz usw) während dem Abfließen der Dauerproben nicht verändert. Für Gasproben, die täglich gezogen werden müssen, empfiehlt es sich, größere Aspiratoren (siehe Skizze Nr. 176) anzuwenden. Wird dieser Aspirator mit kurzen Verbindungen an den zu probenden Gasstrom angeschlossen, so ist es nicht notwendig, einen dauernd fließenden Teilstrom abzuzweigen, da bei einer Abnahme von rund 200 Ltr. selbst bei 24-stündiger Probenahme immer noch eine richtige Gaszusammensetzung in der Gasprobe erhalten bleibt im Gegensatz zu Ergebnissen, die mit den oben beschriebenen 5-15 ltr.-Aspiratoren erhalten werden.



Dauerprobentnahme



Metall-Aspirator.

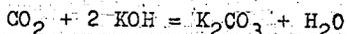
Technische Gasanalyse

Die Ausführung von Analysen technischer Gase geschieht in einem Orsatapparat (Modell Ruhrbenzin). Dieser besteht, wie aus der Skizze ersichtlich, aus 2 Messbüretten (100 ccm), 5 Absorptionspipetten nach Tramm, 1 Absorptionspipette zur Aufnahme von β -Naphthol, einem Verbrennungsofen mit einem 20 cm langen NCT_3 -Stahlrohr und 2 Niveauflaschen, die auf einem Metallgerüst montiert sind. Zur Konstanthaltung der Temperatur des zu analysierenden Gases sind die Messbüretten mit einem isolierenden Wassermantel umgeben. Der Verbrennungsofen ist so eingerichtet, daß nach erfolgtem Glühen durch einfaches Zurückklappen des Isoliersteines und des Kühlrohres in kurzer Zeit das Verbrennungsröhrchen auf Raumtemperatur gebracht werden kann. Zur Erhitzung des Verbrennungsröhrchens dient ein normaler Schnittbrenner. Die Kühlung an den Enden des Verbrennungsröhrchens muß dauernd laufen, um ein Verbrennen der Gummiverbindungen zu vermeiden.

Füllung der Absorptionsgefäße und Herstellung der Absorptionsflüssigkeit:

1. Kohlendioxyd CO_2 :

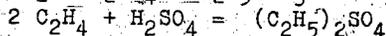
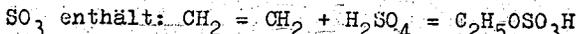
Absorptionsmittel - 30 %ige Kalilauge:



1 ccm dieser Lösung absorbiert rund 40 ccm CO_2 .

2. Schwere Kohlenwasserstoff C_nH_m :

Absorptionsmittel, rauchende Schwefelsäure, die etwa 25%



3. Sauerstoff O_2 :

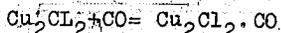
Absorptionsmittel - alkalische Pyrogallollösung, die durch Mischen von 1 Teil 40 - 50 %iger Pyrogallollösung mit 2 Teilen 30 %iger Kalilauge hergestellt wird:



1 ccm dieser Lösung absorbiert etwa 12 ccm O_2 .

4. und 5. Kohlenoxyd CO :

Absorptionsmittel ammoniakalische Kupferchlorürlösung



Zur Herstellung dieser Lösung werden 200 g Cu_2Cl_2 mit 250 g NH_4Cl und 750 ccm Wasser in verschlossener Flasche geschüttelt. Zu 3 Volumen dieser Lösung fügt man 1 Volumen konz. Ammoniak (aufbewahren über metallischem Kupfer).

1 ccm dieser Lösung absorbiert 16 ccm CO . Da die Absorption aber nicht vollständig und nur langsam verläuft, werden meist 2 Pipetten angewandt und der Rest des CO in der 6. Pipette entfernt.

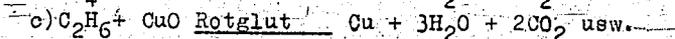
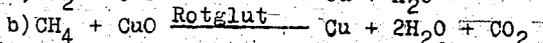
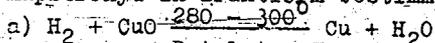
6. Kohlenoxyd CO :

Absorptionsmittel β -Naphthol.

Herstellung der Lösung:

10 g Kupferoxyd werden mit soviel Wasser angemengt, dass ein Brei entsteht. Dann wird ein Teil der 250 ccm konz. Schwefelsäure, die insgesamt angewandt werden, hierauf 20 g β -Naphthol und schliesslich der Rest der Schwefelsäure zugegeben. Falls sich die Lösung als zu dick erweisen sollte, kann mit konz. Schwefelsäure verdünnt werden. Diese Lösung besitzt nur eine beschränkte Lebensdauer, absorbiert aber sehr schnell selbst die geringsten Spuren CO .

7. Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe H_2 u. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:
Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe werden durch Verbrennung über Kupferoxyd in Drahtform bestimmt:



Das CuO befindet sich in einem hochhitzebeständigen NCT_3 -Rohr, dessen schädlicher Raum durch Glaskapillarstückchen ausgefüllt ist. Das Röhrchen wird in dem Ofen, der zur Isolation mit Diatomitsteinen verkleidet ist, zur Verbrennung des H_2 auf $280 - 300^\circ$ erhitzt. Die Verbrennung darf nicht bei höherer Temperatur erfolgen, da sonst schon höhere Kohlenwasserstoffe angegriffen werden. Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt bei Rotglut.

Die Ausführung einer Analyse:

Nachdem die Apparatur mit Stickstoff ausgespült ist, wird der mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Gassammler an seinem

weitem Hahn mit einem Wasser-Druckbehälter verbunden, der entweder mit temperierten Wasser oder Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Der Kapillarahahn des Gassammlers dagegen wird mit dem Orsat-Apparat durch ein möglichst kurzes Stückchen Schlauch verbunden. Nachdem durch Öffnen des unteren Hahnes der Gassammler unter dem Druck des Druckbehälters steht, wird durch entsprechendes Drehen des Karlsruher Hahnes die Messburette mit dem zu untersuchenden Gas ausgespült. Nach dem Einsaugen des Gases wird die Messburette durch kurzes entlüften auf 100 ccm eingestellt.

Zunächst absorbiert man CO_2 durch 4 - 5 maliges Durchleiten in die KOH. Nach Ablesung und Notierung des Sperrflüssigkeitstandes in der Messburette drückt man das Gas zur Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in die rauchende Schwefelsäure. Ist nach mehrmaligem Durchleiten Volumenkonstanz erreicht, so müssen die mitgerissenen SO_2 -Dämpfe in der Kalilauge absorbiert werden und erst hiernach der Stand abgelesen und notiert werden. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt in der alkalischen Pyrogallollösung bis zur Volumenkonstanz. Zur Absorption des CO leitet man das Gas zunächst in die Kupferchlorürlösung und nach je 4 - 5 maligem Durchleiten durch beide Pipetten zur Entfernung der letzten Reste Kohlenoxyd in die β -Naphthollösung. Hiernach erfolgt die Verbrennung des Wasserstoffes bei $280 - 300^\circ\text{C}$ über Kupferoxyd. Nach erreichter Volumenkonstanz kühlt man das Verbrennungsrohr ab und liest den endgültigen Stand ab. Zur Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erhitzt man das Verbrennungsrohr auf Rotglut und leitet solange das Gas über bis keine Expansion mehr festzustellen ist. Das Abkühlen des Verbrennungsrohrchens muss sehr vorsichtig erfolgen, d. h. der Brenner wird ausgemacht, dann der Verbrennungssofen einige Zeit mit aufgeklappten Deckel stehen lassen - zweckmässig unter Durchleiten des Gases - und erst dann mit Wasser gekühlt. (Es würde sonst durch das plötzliche Abkühlen u. a. Sauerstoff von CuO gespalten. $\text{CuO} = \text{Cu} + \text{O}$). Nun wird der Stand der Sperrflüssigkeit abgelesen, das gebildete Kohlendioxyd absorbiert und dann nochmals eine Nachverbrennung bei Rotglut unter direkter Absorption des CO_2 durchgeführt. Das erkaltete Restvolumen ist Stickstoff. Aus erhaltenem CO_2 - und Kohlenwasserstoffvolumen lässt sich die C-Zahl ermitteln und zwar ergibt

Stand nach CO-Absorpt. minus N₂-Restvolumen = cm³ Kohlenwasserstoffe
 CnH_{2n+2}

Stand vor der CO₂-Absorpt. minus N₂ Restvolumen = cm³ gebildetes

und $\frac{\text{cm}^3 \text{CO}_2}{\text{cm}^3 \text{CnH}_{2n+2}} = \text{C-Zahl (Konvektor siehe Kurve 169)}$

Die C-Zahl gibt also an, welche mittlere Kohlenstoffzahl dem Kohlenwasserstoff-Gemisch zukommt. Sind nur 2 definierte Kohlenwasserstoffe vorhanden, so kann aus der C-Zahl der %ualen Anteil errechnet werden.

Auswertungsbeispiel:

	Ablesung:	Prozentgehalt:
CO ₂	25,1	25,1 %
CnHm	27,3	2,2 %
O ₂	27,4	0,1 %
CO	47,8	20,4 %
H ₂	82,9	35,1 %
CnH _{2n+2}	91,0	8,1 %
C-Zahl (CO ₂)	77,5 $\frac{13,5}{8,1} = 1$	1,67
N ₂	100,0	9,0

Nach dieser Methode werden Wassergas, Konvertgas, Synthesegas, Endgas, Restgas, Rauchgas, usw. untersucht.

Gasanalyse mit Trennung der Kohlenwasserstoffe.

Soll der genaue Gehalt der einzelnen ungesättigten und Paraffinkohlenwasserstoffe bestimmt werden, so muß man in den normalen Orsatapparat noch 3 Tramm'sche Absorptionspipetten, 1 Jodpentoxydpipette und ein Ausgleichgefäß, wie aus der Skizze 121 ersichtlich, einbauen und zwar wird die

2. Pipette für Butylen mit 75 %iger Schwefelsäure als Absorptionsmittel gefüllt. Die Absorption ist mehr von der Temperatur abhängig. Da schon Propylen mitabsorbiert wird, muß eine Korrektur durch Interpolation angebracht werden.

3. Pipette für Propylen C_3H_6 mit 87 %iger Schwefelsäure als Absorptionsmittel gefüllt. Korrektur durch Interpolation, da ebenfalls schon Äthylen mitabsorbiert wird.

4. Pipette für Äthylen C_2H_4 mit Silberschwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Diese wird folgendermaßen hergestellt: 5 g Silbernitrat werden mit konz. Schwefelsäure überschichtet und bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe abgeraucht, sodann mit konz. Schwefelsäure auf 250 ccm aufgefüllt, Lösung absorbiert schon CO aus Gasen mit mehr als 6 % CO!

Die folgenden Pipetten sind wie bei einer normalen Analyse gefüllt. Als letzte Pipette befindet sich die Jodpentoxydschwefelsäurepipette zur Absorption von Butan C_4H_{10} :

Absorptionsmittel J_2O_5 -Schwefelsäure.

Herstellung: 10 g feingepulvertes J_2O_5 werden mit einem Teil von 125 g rauchender Schwefelsäure (Pro-100-g-Säure-46-g-Konz- und 54 g 20 %ige rauchende Schwefelsäure) in einer Reibschale gut verrieben, dann der Rest Säure zugegeben und gut geschüttelt.

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

Die Ausführung dieser Analysen geschieht genau wie eine normale Analyse, nur drückt man das Gas nach der Absorption des Kohlendioxyd in die Butylen-Pipette und nicht in die rauchende Schwefelsäure. Ist die Bestimmung des Butylens aber nicht erforderlich, so geht man direkt in die 7%ige Schwefelsäure zur Absorption des Propylens. Bei der Trennung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe muß nach jedem Einleiten (meist einheitlich 1 Minute) abgelesen und notiert und nach Erreichen einer

konstanten Volumenabnahme in die nächste Pipette geleitet werden. Man darf hierbei keineswegs immer bis zur Volumenkonstanz absorbieren.

Hat man z.B. folgende Werte gefunden:

	in 75 %iger H_2SO_4	87 %iger H_2SO_4	Silber- H_2SO_4
	Butylen C_4H_8	Propylen C_3H_6	Äthylen C_2H_4
Ausgangsstand:	25,1	32,4	40,2
Nach der 1. Ablesung	28,0	35,9	40,7
" " 2. "	29,9	37,6	40,8
" " 3. "	30,9	39,0	40,9
" " 4. "	31,4 ^{0,5}	39,6	41,0
" " 5. "	31,9 ^{0,5}	39,8 ^{0,2}	41,0
" " 6. "	32,4 ^{0,5}	40,0 ^{0,2}	"
" " 7. "		40,2 ^{0,2}	

so interpoliert man für Butylen $0,5 \times 6$ Absorp. = 3,0 cem.

Es ist also $(32,4 - 3,0) - 25,1 = 4,3\%$ Butylen im Gas.

Für Propylen ist es analog: also $0,2 \times 7$ Absorp. = 1,4 cem.

Jedoch muss hier das in der 75 %igen Schwefelsäure mitabsorbierte Propylen hinzugerechnet werden. Also ist die Differenz $(40,2 - 1,4 + 3,0) - 32,4 = 9,4\%$ Propylen im Gas.

Hat man mehr als 10 % CO im Gas, so interpoliert man auch den Äthylenwert (in diesem Beispiel nicht erforderlich).

Es ergibt sich also $(41,0 + 1,4) - 40,2 = 2,2\%$ Äthylen.

~~Das restliche Gas wird nun nach dem normalen Gang weiter analysiert~~

Soll auch der genaue Gehalt der einzelnen Paraffinkohlenwasserstoffe ermittelt werden, so muss ein 2. Probe desselben Gases bis CO normal analysiert und dann vor der Verbrennung des Wasserstoffes zur Absorption des Propans und Butans in die Jodpentoxydschwefelsäure eingeleitet werden.

Findet man hierbei z.B. dass nach 20 Absorptionen (je 2 Minuten) 35,0 cem in der Lösung absorbiert worden sind, bei einem konstanten Faktor von 0,15 (5 mal gefunden), so sind $20 \times 0,15 = 3,0$ cem Athan mitabsorbiert worden.

Im Rest des Gases wird zunächst Wasserstoff und dann die gesättigten restlichen Kohlenwasserstoffe, die nur noch aus Methan und Athan bestehen, durch Überleiten über CuO bestimmt.

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

Vor der Zusammenstellung des Analyseergebnisses muss man noch den bei der ersten Probe gefundenen Wert für die C.-Zahl korrigieren (siehe Kurvenblatt 169), da die gefundene C.-Zahl aufgrund verschieden grossen Molvolumens der einzelnen K.W. nicht mit der wahren C.-Zahl übereinstimmt. So entspricht eine gefundene C.-Zahl

1	einer wahren C.-Zahl	1,01
2	" " "	1,982
3	" " "	2,939
4	" " "	3,904

Zusammenstellung des Analyseergebnisses:

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

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

Für 32,0 ccm Butan + Propan bleiben 118,2 ccm CO_2 .

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

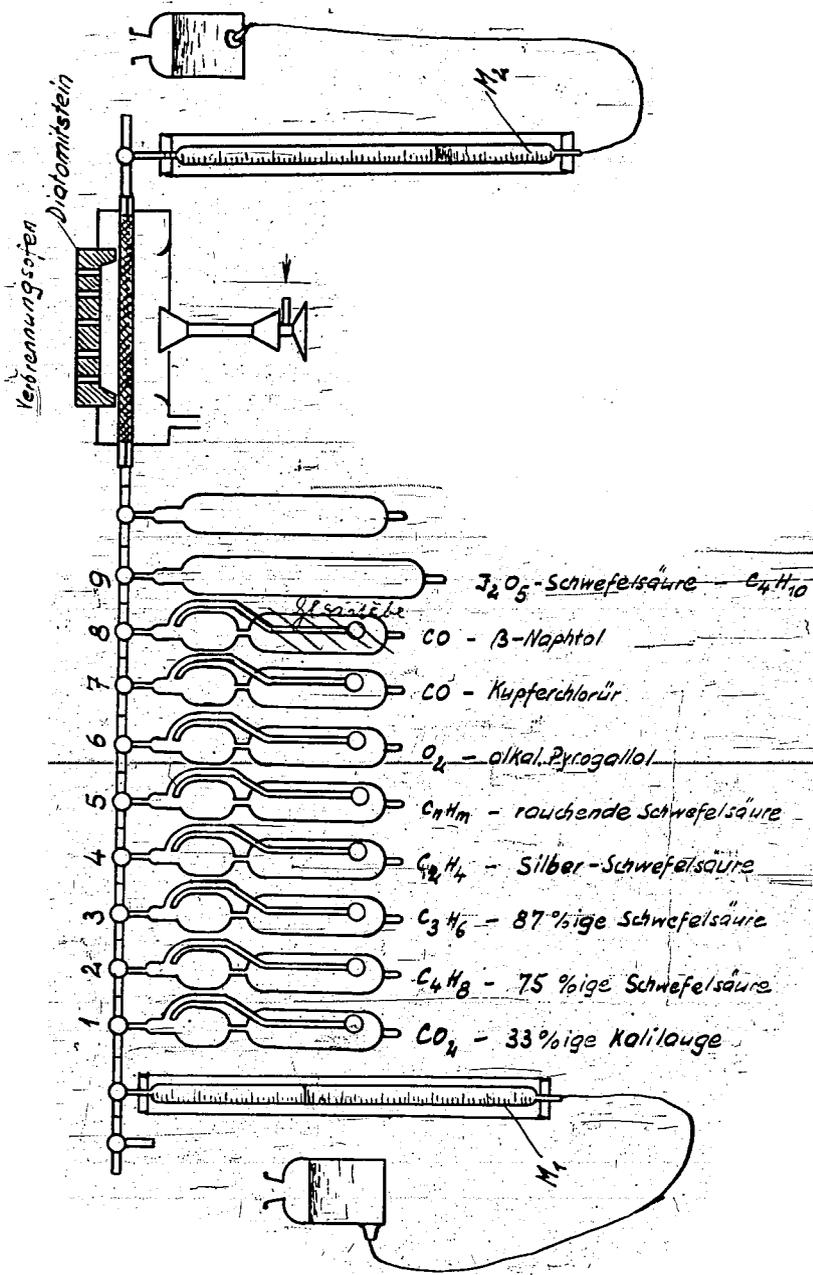
Die gesamten 65,0 % K.W. mit einer C.-Zahl von 2,755 setzen sich zusammen aus:

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

Enthält ein Gas weniger als 15,0 % Äthan und Methan, so ist es zweckmässig, das Gas bei der Absorption in Jodpentoxydschwefelsäure mit Stickstoff zu verdünnen, wobei sich der Verdünnungseffekt weniger bemerkbar macht als die Vergrösserung

der aktiven Fläche.

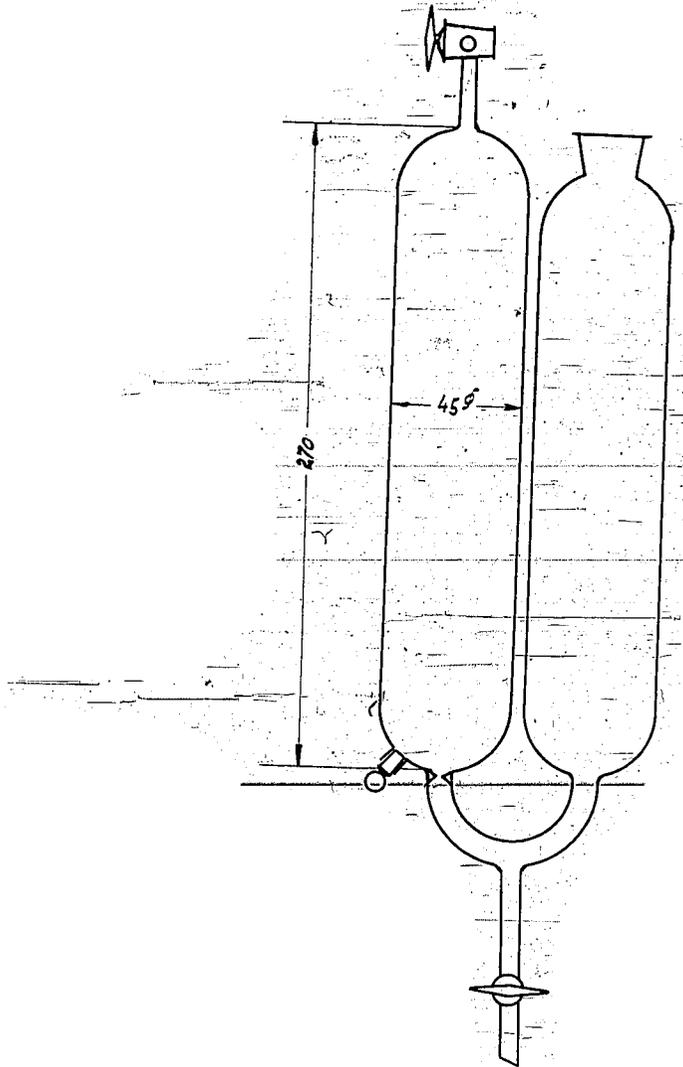
Nach dieser Methode können Gasolgame untersucht werden. Vielfach begnügt man sich jedoch mit der Ermittlung der einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Bestandteile und bestimmt die gesamten Paraffinkohlenwasserstoffe nur durch Verbrennung (mit C.-Zahl).



Verbrennungs-ofen
Diatomitstein

- 9 I_2O_5 - Schwefelsäure - C_4H_{10}
- 8 CO - β -Naphthol
- 7 CO - Kupferchlorür
- 6 O_2 - alkal. Pyrogallol
- 5 C_7H_8 - rauchende Schwefelsäure
- 4 C_2H_4 - Silber-Schwefelsäure
- 3 C_3H_6 - 87%ige Schwefelsäure
- 2 C_4H_6 - 75%ige Schwefelsäure
- 1 CO_2 - 33%ige Kalilauge

Orsat - Apparat zur Gasanalyse.



3₂O₅ - Pipette zur Absorption von Propan-Butan.

Die Stickstoff-Feinbestimmung.

Da der Stickstoffwert als Rest bei der Analyse von 100 ccm Gas bestimmt, meist zu hoch ausfällt, wird der genaue Stickstoffgehalt in einem besonderen Apparat ermittelt.

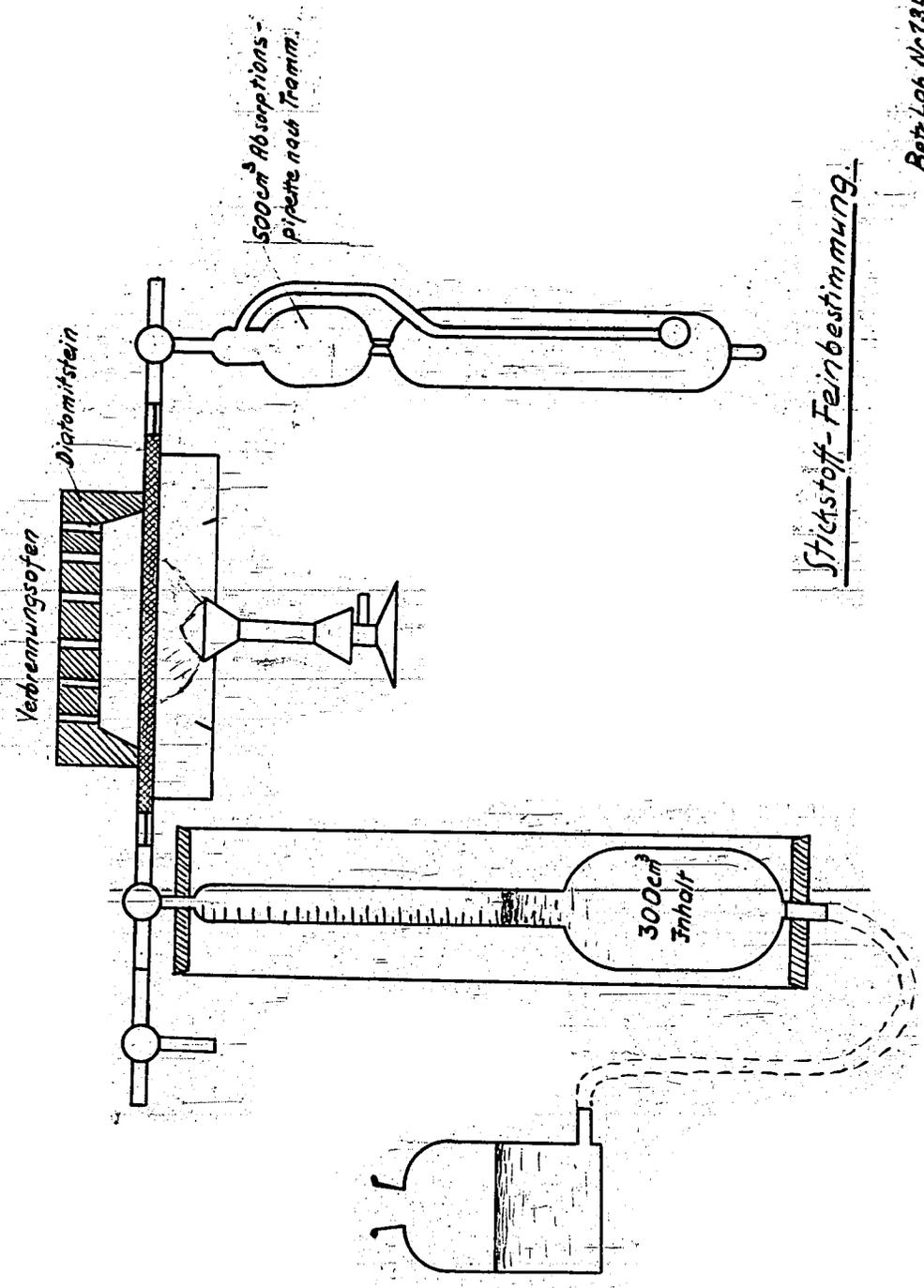
Apparatur (Bild 135): Dieser Apparat besteht aus einer 300 ccm Messbürette mit Verjüngung zur besseren Ablesung, einem normalen Verbrennungssofen mit Kupferoxydgefülltem HCl_3 -Verbrennungsröhrchen und einer 500er Absorptionspipette nach Tramm, die mit 30%iger KOH gefüllt ist. Diese Geräte sind an einem Metallgerüst montiert, das etwa halb so lang wie das eines normalen Orsatapparates ist. Die Niveauflasche der Messbürette faast 500 ccm Sperrflüssigkeit.

Die Ausführung der Bestimmung:

Ist das Kupferoxyd im Verbrennungsröhrchen oxydiert und die Apparatur mit reinem Stickstoff ausgespült, so füllt man aus einem grossen Gassammler in gekannter Weise 300 ccm Gas in die Messbürette. Nach genauer Einstellung des Sperrflüssigkeitsniveaus bringt man den Verbrennungssofen auf Rotglut und verbrennt durch dauerndes Überleiten des Gases alle Bestandteile desselben, wobei die Kalilauge gleichzeitig das gebildete CO_2 absorbiert. Da der evt. vorhandene Sauerstoff ebenfalls gebunden wird ($\text{Cu} + \text{O} = \text{CuO}$), bleibt nach dem Erkalten nur die absolute Menge Stickstoff über. Das Verbrennungsröhrchen muss nach jeder Bestimmung gut oxydiert werden.

Beispiel:

angewandt:	300,0 ccm Gas
Rest:	8,1 ccm Stickstoff
	$300 - 8,1$
dennach:	$\frac{100 - 8,1}{300} \cdot 100$ 2,7 % Stickstoffgehalt



Sauerstoff-Bestimmung.

Genauere Sauerstoff-Bestimmungen werden zweckmässig in einer 1 Ltr.-Flasche oder einer 100 ccm-Bürette (Modell Ruhrgas A.G.) (Brennstoff-Chemie 16,323; 1935) nach der Methode von Lubberger-Broche durchgeführt (zum Gaskursus, Bunte, Seite 180).

Erforderliche Lösungen:

Manganchlorürlösung: 10 g $MnCl_2$ auf 100 ccm Wasser und mit 1 Tropfen Salzsäure angesäuert. Auf 1 Ltr. Gas ca. 10 ccm dieser Lösung.

Kaliumjodidlösung: 10 g NaOH, 35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ auf 300 ccm Wasser. Zur Vermeidung der Bildung jodsaurer Salze kommt in die Vorratsflasche ein Stückchen Silberblech. Auf 1 Ltr. Gas rund 30 ccm dieser Lösung. Auf 1 Ltr. Gas etwa 10 ccm konz. HCl konz. Salzsäure.

n/10 Natriumthiosulfatlösung.

Stärke als Indikator.

Bestimmung des Flascheinhaltes:

Die rd. 1 Ltr. fassende Flasche (siehe Skizze 136) wird zunächst trocken leer gewogen, dann mit Wasser bis zu den Hähnen gefüllt und wieder gewogen. Die Differenz ergibt unter Berücksichtigung der Dichte des Wassers bei der Temp. der Wägung den Inhalt der Messflasche.

Ausführung der Bestimmung:

Man lässt durch die trockene Flasche solange Gas hindurchströmen, bis keine Luft mehr in der Flasche ist. Danach werden die Hähne geschlossen, die Probe abgenommen, und durch den abnehmbaren Schlifftrichter die entsprechende Menge Manganchlorürlösung (10 ccm 1 Ltr. Gas) durch Öffnen des Hahnes eintreten lassen (vorsichtig kurzes Lüften des anderen Hahnes). Der Trichter wird nun sorgfältig mit Wasser ausgespült und die notwendige Menge Kaliumjodidlösung in der gleichen Weise zugegeben. Nach dem Einfüllen der Lösung wird durch kurzes Öffnen des Hahnes Druckausgleich in der Flasche geschaffen. Man bringt jetzt die Flasche in eine möglichst schnelllaufende Schüttelmaschine und lässt den Inhalt etwa 1 - 1/2 Stunde kräftig durchschütteln, weil andernfalls die Reaktion zu ihrem vollständigen Ablauf sehr viel Zeit erfordert. Es ist fer-

ner darauf zu achten, dass in dem betr. Raum, in dem die Bestimmung durchgeführt wird, mindestens eine Temperatur von 20° C herrscht.

Nach dem Schütteln gibt man durch den Trichteraufsatz die entsprechende Menge HCl zu und schüttelt nochmals kurz durch.

Danach bringt man den Flascheninhalt entweder quantitativ in einen Kolben oder man lässt die Lösung in der Flasche und titriert mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod.

$$1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösg.} = 0,560 \text{ Nccm O}_2$$

Beispiel:

Inhalt der Flasche:	1071 ccm
Volumen MnCl ₂ + KJ-Lösung:	40 ccm
angewandte Gasmenge:	1031 ccm
Barometerstand:	755 mm Q.S.
Temperatur:	18° C.
Wasserdampfension:	15,5 mm Q.S.
Reduktionsfaktor:	0,9128

$$V_0 = 1031 \times 0,9128 = 941 \text{ ccm}$$

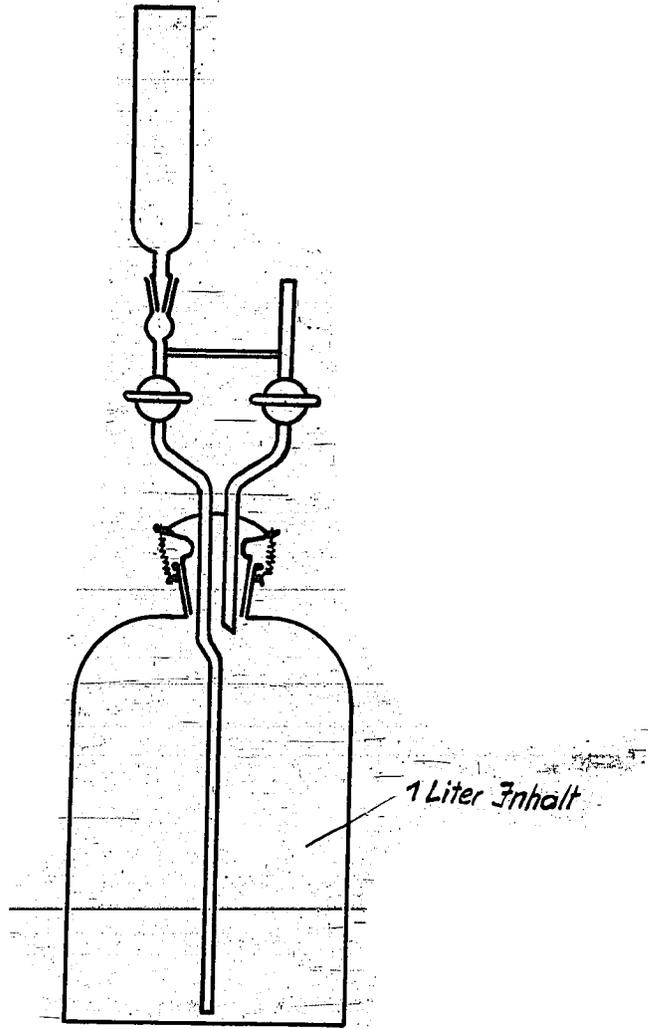
$$\text{Verbrauch } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad 24,2 \text{ ccm}$$

$$\text{dementspr. O}_2: 24,2 \times 0,560 = 13,35 \text{ ccm}$$

$$\text{Sauerstoffgehalt} = \frac{13,35 \times 100}{941} = \underline{\underline{1,42 \text{ Vol. } \%}}$$

~~Bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes schwefelwasserstoffhaltiger Gase muss der Schwefelwasserstoff vorher durch Cadmiumacetatlösung entfernt werden.~~

Luxmasse darf zur Herausnahme des Schwefelwasserstoffes nicht verwandt werden, da der Sauerstoff z.T. durch Luxmasse herausgenommen wird und so falsche Werte gefunden werden.



Sauerstoffbestimmung (Modell Ruhigas A. 6.)

Betr. Lab. Nr. 136.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in Gasen.

I. Qualitative Prüfung mit Bleiacetat:

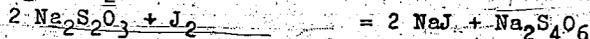
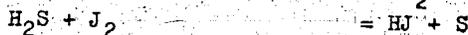
Zum Nachweis selbst der geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff verwendet man essigsäure Bleiacetatlösung (25 g auf 100 ccm Wasser). Um vergleichsfähige Werte zu erhalten, verwendet man ein Glasrohr von 8 mm Weite, das zu einer Düse ausgezogen ist von etwa 2 mm l.W., sodass in der Zeiteinheit annähernd die gleiche Menge Gas auf das Papier trifft.

Das mit Bleiacetat versetzte Filtrierpapier hält man in etwa 1 cm Abstand von der Düse.

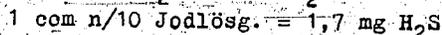
Schwärzt sich das Bleiacetatpapier in 60 sek. nicht sichtbar, so sind in dem Gas nicht weniger als 0,2 g $H_2S/100 m^3$.

II. Quantitative Bestimmung mittels Cadmiumacetat:

Diese Methode beruht auf indirekter Bestimmung des Schwefelwasserstoffes mithilfe von Cadmiumacetat und Jod:



Demnach entspricht ein Mol $J_2 = 1 \text{ Mol } H_2S$



Ausführung: Das zu untersuchende Gas wird durch ein mit essigsäurer Cadmiumacetatlösung gefülltes Zehnkugelrohr geleitet und dann mit einer Gasuhr gemessen. Die Menge und die Geschwindigkeit des Gases richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt desselben. Zweckmässig wird der Versuch abgebrochen, wenn eine gut auszuwertende Menge Cadmiumsulfid gebildet ist. Das Cadmiumsulfid wird abfiltriert, mit essigsäurem Wasser gewaschen und samt dem Filter in einen Erlenmeyerschiffkolben von 250 oder 500 ccm Inhalt gebracht. Hierzu fügt man je nach der CdS-Menge 10,0 bis 50,0 ccm n/10 Jodlösung, verdünnt mit wenig Wasser und gibt etwa 10 ccm Salzsäure hinzu. Dann schüttelt man den Kolben solange, bis sich der Niederschlag völlig gelöst hat und titriert das überschüssige Jod mit n/10

Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator zurück.

Beispiel siehe Bestimmung des org. Schwefels als H_2S .

Erforderliche Lösung:

Cadmiumacetatlösung:

40 g Cadmiumacetat werden in 900 ccm Wasser gelöst und 100 ccm Essigsäure zugesetzt.

n/10 Jodlösung.

n/10 Natriumthiosulfatlösung.

Konz. Salzsäure.

Bei Wassergas, Konvertgas und Synthesegas ist es nicht notwendig, den CdS -Niederschlag abzufiltrieren, da in diesen Gasen keine anderen jodverbrauchenden Bestandteile enthalten sind.

Die Zurückgewinnung des Cd aus Cd -acetatlösung geschieht zweckmässig nach der in der Chem. Ztg. 1938 S. 288 beschriebenen Methode.

Bestimmung des (organisch gebundenen) Schwefel.

Die Bestimmung des organischen Schwefels in Gasen geschieht hauptsächlich nach zwei Methoden.

1. Bestimmung des org. Schwefels durch Verbrennung nach Roelen und Feisst.

Das zu untersuchende Gas wird in einem Verbrennungsapparat mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 - 100 Ltr./h. verbrannt unter Ansaugung eines Luftstromes von etwa 400 Ltr./h. Der im Gas enthaltene Schwefel wird bei der Verbrennung zu SO_2 und in der Waschflüssigkeit, einer sehr verdünnten Sodalösung, weiter zu SO_4 -Ionen oxydiert.

Apparatur (Bild 116): Die Apparatur setzt sich zusammen aus einem weiten Verbrennungsröhr aus Jenaer Glas, an dem ein kleiner Schlangenkühler angeschlossen ist, zwei Schott'schen Waschflasche, einer Luftwaschflasche und einer Verbrennungsdüse aus Quarz. Hinzu kommt noch eine Gasuhr, in der das zu untersuchende Gas gemessen wird und eine Wasserstrahlpumpe, die die Verbrennungsgase durch die Waschflasche und gleichzeitig die zur Verbrennung erforderliche Luft durch die Waschflasche ansaugt.

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

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

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

Zu diesen Lösungen gibt man noch einige Tropfen Bromphenolblaulösung, die als Indikator dient und erkennen lässt, wenn bei unvorhergesehenem höheren Schwefelgehalt das vorgelegte Karbonat verbraucht ist.

Die Luftwaschflasche wird mit einer sehr verd. Sodalalkalischen

- Kaliumferriocyanidlösung oder Aktivkohle gefüllt und dient zur Reinigung der angesaugten Verbrennungsluft.

Sind diese Vorbereitungen getätigt und die Verbrennungsluft durch Anschliessen einer Wasserstrahlpumpe an Waschflasche II reguliert, so drosselt man den Gasstrom an der Düse und stellt denselben nach der Einführung in den Verbrennungsapparat auf 50 - 100 Ltr./h. ein. Nach erfolgter Verbrennung (in der Regel 100 Ltr. Gas) saugt man zur Abkühlung des Verbrennungsrohres noch einige Zeit Luft durch den Apparat, spült dann das Verbrennungsrohr mehrmals mit dest. Wasser aus, bringt die Lösungen der Waschflaschen I und II quantitativ in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit n/10 Salzsäure das überschüssige Natriumkarbonat zurück, wobei Bromphenolblau von violett in stahlblau umschlägt.

1 ccm n/10 Sodalösung = 1,6 mg Schwefel.

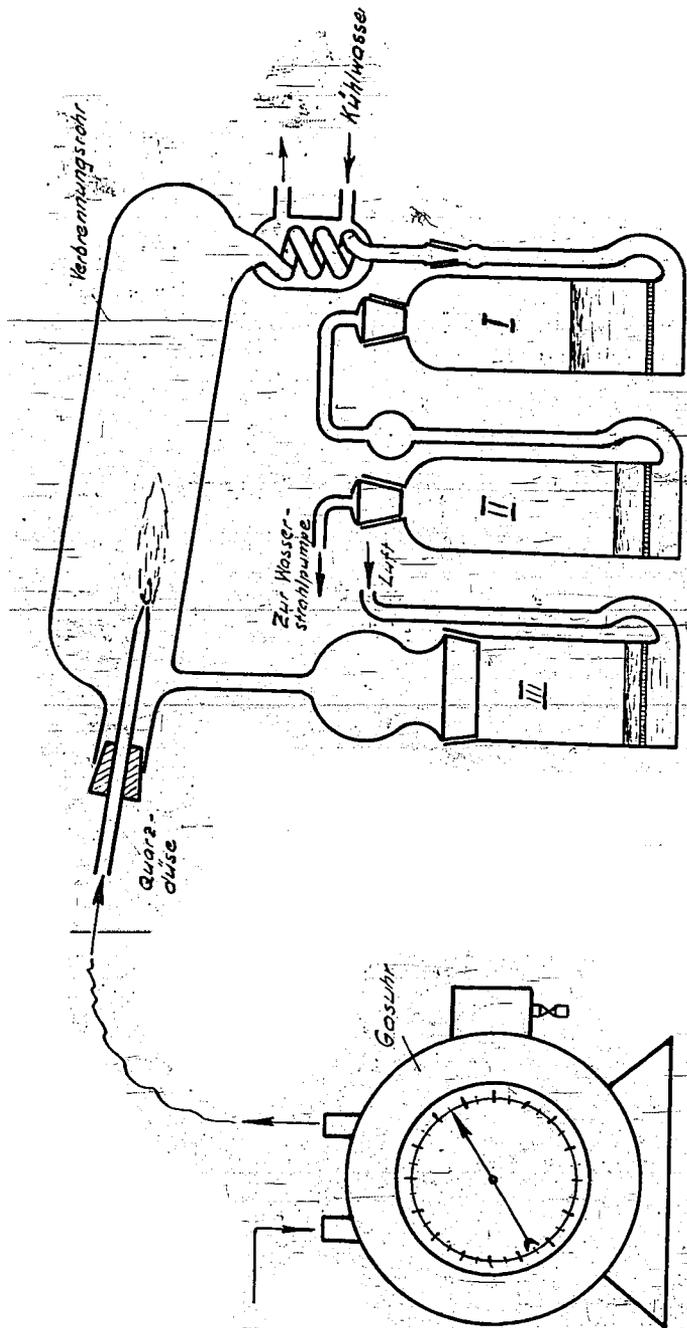
Nach der Titration, welche nur einen angenäherten Wert liefert, wird die Lösung auf ein kleines Volumen (ca. 50 ccm) eingedampft, filtriert und nach dem Ansäuern mit Salzsäure heiss mit Bariumchlorid (2n Lösung) gefällt. Nach einiger Zeit scheidet sich der Schwefel als Bariumsulfat ab, diese kann nach 4 - 5 stündigem Stehen in der Hitze filtriert und nach dem Glühen gewogen werden. Die Angabe des Schwefelgehalt erfolgt zweckmässig in $\text{g}/100\text{Nm}^3$.

Beispiel:

It. Gasuhr verbrannt:	100 Ltr. (bei 23° und 764 mm feucht)
Reduktionsfaktor:	0,901
Demnach angewandt:	90,1 Normalliter Gas

Massanalytisch:

vorgelegt:	1	15,0 ccm n/10 Sodalösung
zurücktitr.:		11,7 ccm n/10
verbraucht:		3,3 ccm n/10 "
Schwefelgehalt demnach		$3,3 \times 1,6 = 5,28 \text{ g org. S}/100 \text{ Nm}^3$
Gravimetrisch:		90,1
gefunden:	C,0385	= $38,5 \text{ mg BaSO}_4$
demnach:	$38,5 \times 0,1373$	= $5,27 \text{ mg S} / \text{Nm}^3$ oder
	90,1	$5,87 \text{ g S}/100 \text{ Nm}^3$



Bestimmung des org. S nach Feibst & Roelen.

2. Bestimmung des organisch gebundene Schwefels als S_2 .

Prinzip. Der organisch gebunden Schwefel des zu untersuchenden Gases wird bei Temperaturen oberhalb 800° in reduzierender Atmosphäre durch Überleiten über Quarzstückchen in Schwefelwasserstoff überführt und dieser dann in bekannter Weise bestimmt.

Apparat. (Bild 151) Ein mit Quarzstückchen gefülltes Rohr wird in einen elektrisch beheizten Ofen gebracht, der Platz für mehrere Rohre hat, hieran ein mit Cadmiumacetat gefülltes Zehnkugrohr geschaltet und hiernach mit einer Gasuhr die Gasmenge gemessen. Die Ausführung einer Bestimmung ist folgende:

Man heizt den Elektroofen auf etwa $900 - 1000^\circ$, lässt eine größere Menge (etwa 100 Ltr./h.) des zu untersuchenden Gases hindurchströmen und schliesst nach einiger Zeit zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in bekannter Weise ein cadmiumacetatgefülltes Zehnkugrohr an. Nach der Abscheidung einer gut zu bestimmenden Menge Os_2 liest man die angewandte Gasmenge ab und bestimmt mittels Jod- und Natriumthiosulfat die Menge Schwefel (vergl. Schwefelwasserstoffbestimmung).

1 ccm n/10 Jodlösung = 1,6 mg org. Schwefel.

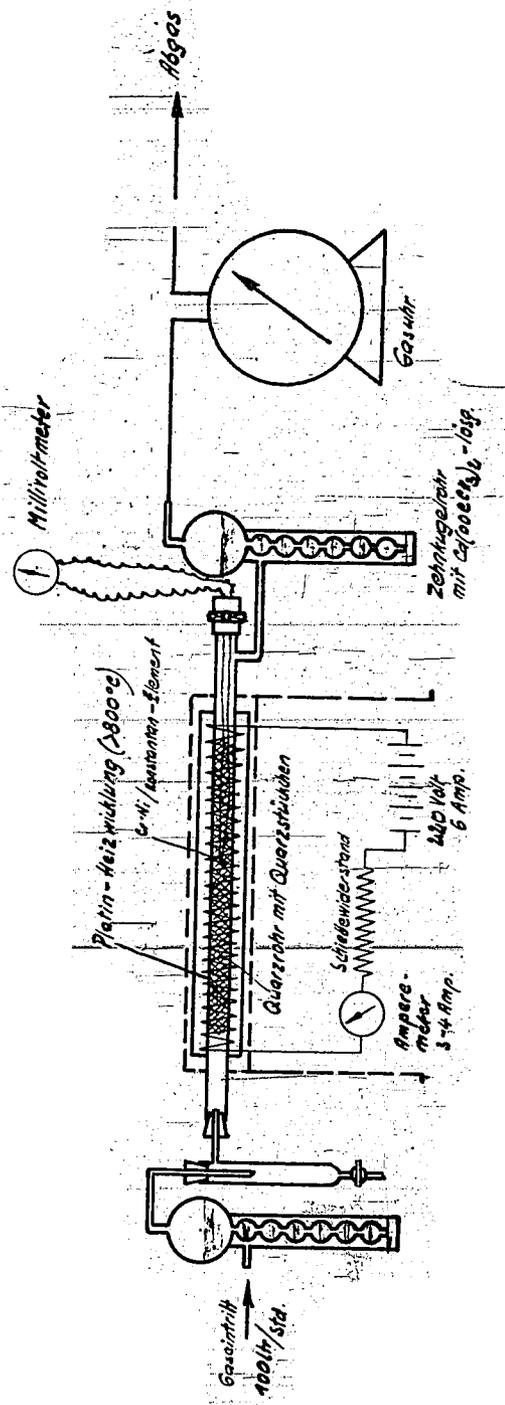
Beispiel:

red. Barometerstand	754 mm
Gastemperatur:	$23^\circ C$.
Reduktionsfaktor:	0,901
Gasmenge lt. Gasuhr	100,0 Ltr. = 90,1 Normalliter
Jodverbrauch:	3,3 ccm

Demnach ein Schwefelgehalt von:

$$\frac{3,3 \times 1,6}{90,1} = 5,86 \text{ mg } S/100 \text{ ml} = 5,86 \text{ g org. S}/100 \text{ Nm}^3$$

Ist H_2S im Gas, so wird dieser, wie aus der Skizze ersichtlich, vor dem Quarzrohr auf die übliche Weise bestimmt. Bei dieser Art der quant. Bestimmung des organisch gebundenen Gasschwefels treten nur dann Schwierigkeiten auf, wenn in den zu untersuchenden Gasen cyclische Schwefelverbindungen vorhanden sind (Kokereigas).



Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels als H₂S.

Ber. Lab. Nr. 151

Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel in Gasen.

Das Prinzip der Methode besteht in der katalytischen Reduktion von Schwefelverbindungen in Gegenwart von Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff wird in einem mit Cadmiumacetatlösung gefüllten Kugelrohr in Cadmiumsulfid übergeführt und jodometrisch bestimmt.

Apparatur. Als Kontakt dient ein 0,5 mm starker Platindraht von 1 m Länge, der zu einer Spirale von 15 mm Windungsdurchmesser aufgewickelt wird. Es ist chemisch reiner Platindraht zu verwenden, da technisches Platin stärkere Kohlenstoffabscheidungen bewirkt. Die beiden Enden des Drahtes werden an starke Elektroden angeschlossen, die mit Quarzschliffkappen beiderseits in ein Bergkristallrohr eingeführt sind. Durch diese Anordnung ist die Einrichtung bei gelegentlichen Ausbesserungen der Spirale und für die Säuberung des Rohres von abgetrenntem Kohlen leicht zugänglich.

Die Behandlung des Gases mit Wasserdampf erfolgt in einer Schottschen Frittenflasche, die in einem Wasserbad auf 80 - 90° erwärmt wird. Zur bequemen Ergänzung des verdampften Wassers versieht man die Waschflasche zweckmäßigerweise mit einem Tropftrichteraufsatz (in der Abblg. nicht gezeichnet).

Das Gas verlässt das Rohr durch einen wassergekühlten Ableitungsstutzen, das kondensierte Wasser kann aus einer Vorlage abgelassen werden. Am Ende der Apparatur wird die Gasmenge mit einer Gasuhr gemessen.

Ausführung der Bestimmung: Nach Anheizen des Wassers auf 80 - 90° in der vorgeschalteten Waschflasche wird die Luft in der Apparatur durch das zu analysierende Gas verdrängt. Erst dann wird der Strom unter Bedienung des vorgeschalteten Widerstandes eingeschaltet und gleichzeitig der Stand der Gasuhr abgelesen. Beim Einschalten des Stromes ist zu beachten, dass wegen des geringen Widerstandes des Platins im kalten Zustand im ersten Augenblick die Stromaufnahme sehr hoch werden kann und dabei Gefahr für das Durchbrennen des Drahtes besteht, falls nicht mit einem Regulierwiderstand erst nach allmählich einsetzendem Glühen volle Strombelastung eingeschaltet wird. Bei einem 0,5 mm starken Draht soll die Stromstärke ca. 14 - 15 Amp., die am Platindraht liegende Spannung 35 Volt betragen.

Der Gasstrom wird auf 50 - 80 Ltr./h. eingestellt und solange durchgeleitet, bis in der vorgelegten Cadmiumacetatlösung genügend Sulfid für die Titration ausgefallen ist. Dann kann nach Ausschalten der elektrischen Heizung der Gasstrom abgestellt werden. Eine Filtration des Sulfidniederschlags hat sich nicht als nötig erwiesen.

Genauigkeit der Methode; Beispiele.

Versuche mit Synthesegas der Fischer-Tropsch-Synthese.

Strömungs- geschw. L/Std.	Liter Gas angewandt	g L/100 m ³ durch Verbrennung nach Roelen-Feist	g L/100m ³ aus H ₂ S, im neuen Gerät ge- funden	g S/100 m ³ unzersetzt hinter dem neuen Gerät gefunden	% Verlust
66	66	0,65	0,71		
50	210	0,54	0,51	0,02	4
84	336	0,84	0,91	0,02	2
109	227	0,89	0,80	0,09	10,8
110	165	0,52	0,45		
106	318	0,52	0,48	0,04	10,0
48,5	48,5	13,30	13,00	0,0	0,0
52	52		14,50	0,58	3,8
101	101		12,70	1,2	8,6

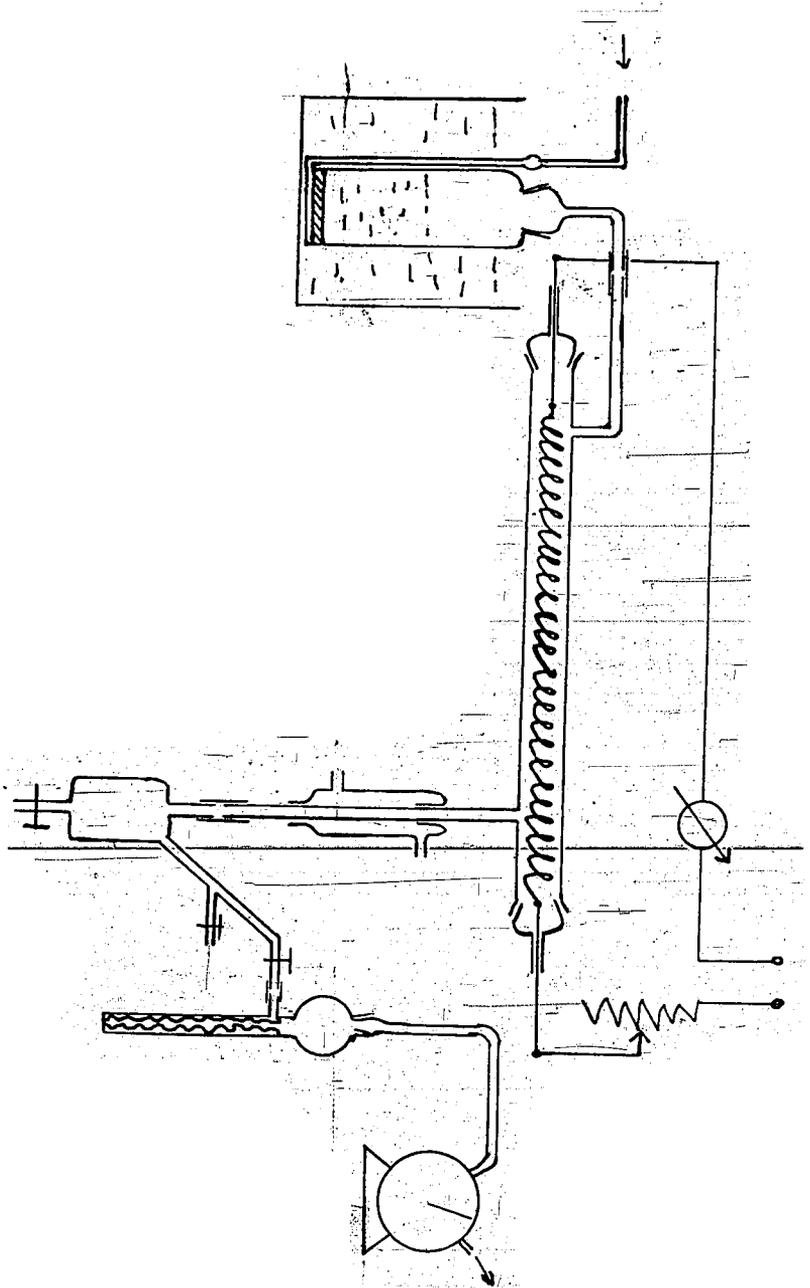
Die angeführten Zahlen lassen erkennen, dass unabhängig vom Schwefelgehalt der Verlust an unzersetztem Gasschwefel bei Durchsätzen von 100 Ltr./h ungefähr 10 % und bei 50 Ltr./h 0-3 % beträgt.

Die Wahl der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich durchaus je nach den Ansprüchen, die man an die Genauigkeit, oder an die Kürze der Bestimmungsdauer stellt.

Mit der beschriebenen Apparatur lassen sich auch schnell wechselnde Schwefelgehalte in Gasen schrittweise verfolgen, da Schwefelungseffekte des Kontaktes bei der kleinen Oberfläche des Drahtes keine Rolle spielen.

Wie besondere Versuche zeigten (Verdampfung alkoholischer Thiophenlösung im Wasserstoffstrom), wird auch der Thiophenschwefel weitgehend in Schwefelwasserstoff übergeführt. Die Fehler sind auch hier nicht grösser als bei Verwendung von Synthesegas bzw. Kokereigas.

Literatur: Dr. W. Grimme und Dr. E. Koch Chem. Zeitung 62 (1938)
dasselbst weitere Literaturangaben.

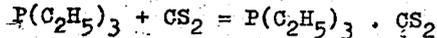


Beth Lab. Nr. 186

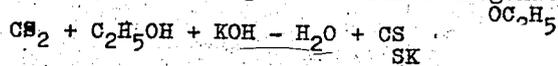
Qualitative Prüfung auf organischen Schwefel

1. Schwefelkohlenstoff CS₂:

a) Mit Triäthylphosphin: Leitet man das zu prüfende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, so entsteht bei der Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine prächtig rote kristallinische Fällung, die auch quantitativ auswertbar ist.



b) Leitet man schwefelkohlenstoffhaltiges Gas durch eine Lösung von kalter alkoholischer Kalilauge, so löst sich CS₂ mit gelber Farbe unter Bildung von Kaliumxanthogenat:



Zur quantitativen Auswertung verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, säuert mit Essigsäure an und versetzt die Lösung mit Kupfersulfat. Es entsteht eine gelbe voluminöse Fällung von Cuproxanthogenat.

Kolorimetrisch kann man diese Methode ebenfalls auswerten. Es sind folgende Lösungen erforderlich:

1. 5 g KOH werden in 5-10 ccm H₂O gelöst und mit Äthylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt.
2. Eine 2%ige Kupfersulfatlösung.
3. Eisessig.

Ausführung: Man leitet das zu prüfende Gas zur Vorreinigung durch verdünnte Kalilauge (Entfernung von H₂S und COS) und hierauf 1/2 Stunde lang mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 Ltr./h durch 5 ccm der Lösung 1. Bei Anwesenheit von CS₂ ergibt sich nach Zusatz von 1 Tropfen der Lösung 2 und Ansäuern mit Eisessig eine Gelbfärbung oder ein gelber Niederschlag, die sich durch Vergleich mit Vergleichslösungen quantitativ auswerten lassen. Z.B. vor Feinreinigung dicke gelbe Trübung 1-2 g CS₂/100 m³. Sy-Gas I liefert ganz schwache Färbung der Lösung.

Eine weitere kolorimetrische Bestimmung von CS₂ in Gasen:

Diese Methode zur Bestimmung geringer Mengen CS₂ in Gasen beruht auf der Reaktion von CS₂ mit Diäthylamin in alkoholischer Lösung unter Bildung von Diäthylthiokarbaminsäure, die mit

Kupfersalzen eine grünlichbraune Farbreaktion gibt. Verschiedene Fehlerquellen werden wie folgt vermieden:

Man ersetzt nach einer neueren Methode das leicht flüchtige Diäthylamin (K.P. 65°) durch das höher siedende Piperidin (K.P. 10°) und anstelle des verhältnismässig teuren absoluten Alkohols wird Monochlorbenzol als Lösungsmittel verwandt. Da ferner beim Abschätzen des Farbtones Fehler unvermeidbar sind, verwendet man ein photoelektrisches Kolorimeter.

Erforderliche Lösungen:

20 ccm einer 1%igen Lösung von Piperidin in Monochlorbenzol und 5 ccm einer 0,25%igen Lösung von Kupferoleat in Chlorbenzol.
Ausführung:

Man leitet eine gemessene Gasmenge mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 ltr/h durch eine mit 20 ccm Piperidinlösung gefüllte Waschflasche. Erst nach beendigten Durchleiten wird 5 ccm der Kupfersalzlösung zugegeben, da die Kupfersalzlösung ziemlich unbeständig ist und eine Entfärbung der Lösung hierdurch vermieden wird. Hierauf erfolgt die kolorimetrische Bestimmung, wobei der CS_2 -Gehalt direkt auf einer geeichten Kurve abgelesen werden kann. Die Genauigkeit der Methode liegt bei etwa $0,03 \text{ g S}/100\text{m}^3$. Das Kolorimeter besteht aus einem Gehäuse mit drei senkrecht übereinander angeordneten Fächern. Zur Erzielung eines parallelen Strahlenbündels ist am Boden im Brennpunkt eines parabolischen Spiegels eine 6 Volt-6 Watt-Lampe angeordnet. Das Licht trifft, nachdem es durch eine 10%ige Kupfersulfatlösung gefiltert ist, im oberen Teil der Apparatur auf die zu untersuchende Lösung. Das von dieser durchgelassene Licht gelangt auf eine lichtempfindliche Zelle, die mit einem Mikroampèremeter verbunden ist. Die Eichung geschieht mit einem mit einer unbestimmten Menge Schwefelkohlenstoff beladenen Stickstoffstrom.

Kohlenoxydsulfid gibt eine ähnliche Reaktion, wird aber bereits nach fünf Minuten fast vollständig zerstört. Gegen Thiophen ist die Bestimmung unempfindlich. Der Einfluss von Merkaptanen ist ebenfalls zu vernachlässigen. Schwefelwasserstoff muss vorher entfernt werden, da sonst CuS ausfällt.

2. Thiophen C_4H_4S

Thiophen lässt sich durch Isatin-Schwefelsäure nachweisen. Die Isatin-Schwefelsäure stellt man sich durch Auflösen von wenig Isatin in konz. Schwefelsäure her. Bei Anwesenheit von Thiophen in Gasen entsteht beim Durchleiten des zu prüfenden Gases eine tiefblaue Färbung durch die sogenannte Indopheninreaktion.

Die Bestimmung des Gehaltes an Paraffinnebel im Gas.

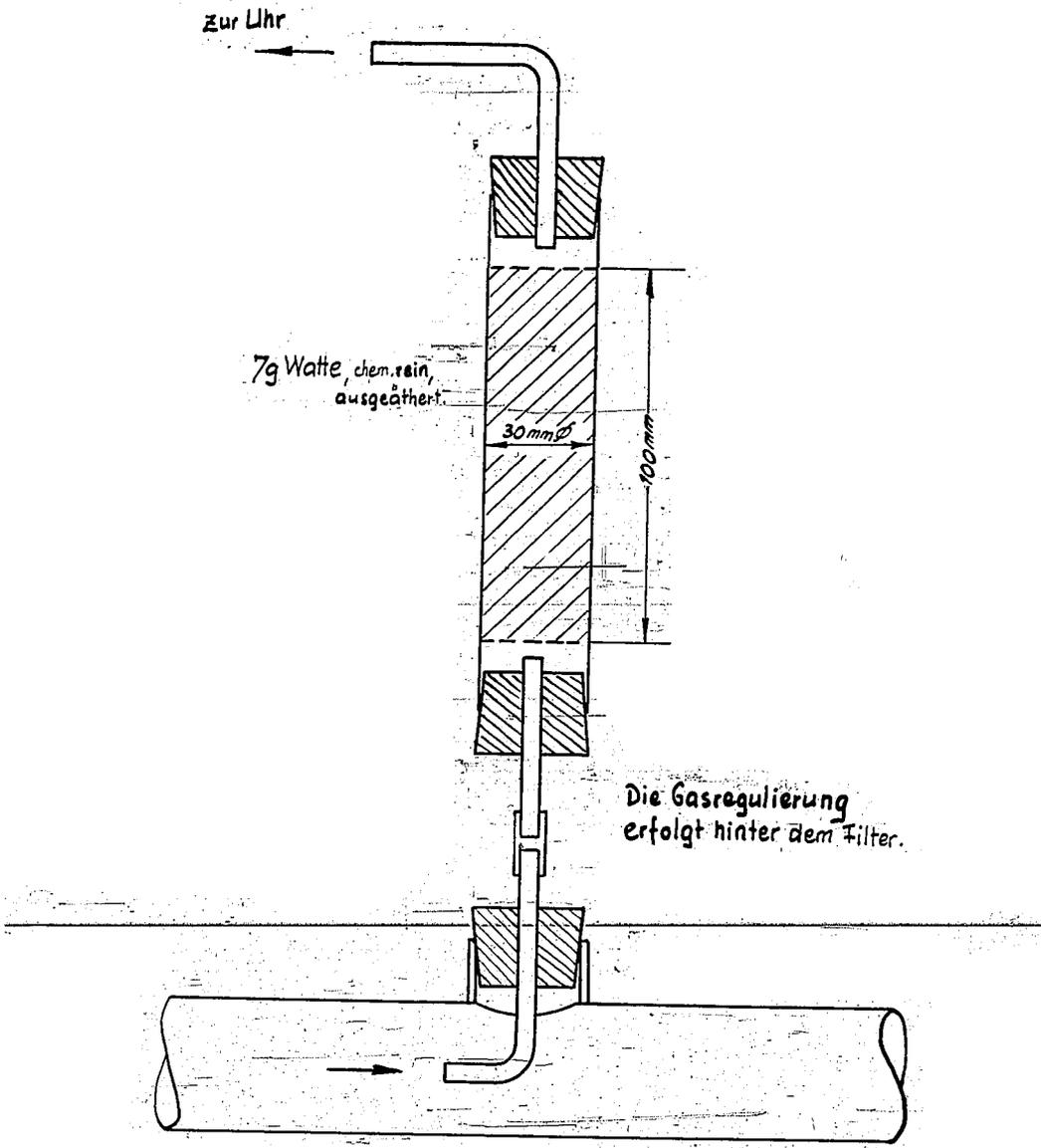
Wie aus beiliegender Skizze ersichtlich, wird das Röhrechen zur Bestimmung der Paraffinnebel im Gas mit 7 g ausgeätherter Getr. Watte gefüllt, diese auf 10 cm Schichtlänge verteilt und die Apparatur in das Entnahmeröhr der Gasleitung angeschlossen. Das Entnahmeröhr reicht zweckmässig wie bei der Staub- und Feuchtigkeitsbestimmung, in die Gasleitung hinein. Die Strömungsgeschwindigkeit wird gewöhnlich auf 350-400 Ltr./h eingestellt, sodass bei der Abnahme des Röhrechens nach ca 12 Stunden rund 5000 Ltr. Gas durch das Röhrechen gegangen sind. Die Watte wird hierauf rund drei Stunden im Soxhletapparat mit Äther extrahiert und das Extrakt in einer gewogenen Schale stehen lassen, bis der Äther verdunstet ist. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105° C 30 Minuten lang getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Zu diesem als Paraffin bezeichneten Rückstand addiert sich noch evtl. im Entnahmeröhr oder Vorlage abgeschiedenes Öl.

Die Gehaltsangabe erfolgt in g/100 Nm³.

In der II. Stufe wird vor das Röhrechen noch eine Vorlage geschaltet, die zur Abscheidung mitgerissener Öltröpfchen dient.

*bei -105° und -150° mit einem
Gewicht bestimmen*

Abscheider von Öl Tropfen einschalten



Paraffin-Nebel - Bestimmung.

Staubbestimmung 24

Ähnlich wie der Gehalt an Paraffinnebel wird der Staubgehalt in den Gasen ermittelt

Ausführung:

Ausgeätherte und bei 105° im Trockenschrank getrocknete Watte wird in einem Paraffinröhrchen (siehe Skizze 111) oder in ein mit Schliff versehenes Glasgefäß gebracht, wie aus beigefügter Skizze 137 ersichtlich, und an das Entnahmerohr des zu untersuchenden Gases angeschlossen, das zweckmässig, wie bei Feuchtigkeits- und Paraffinnebelbestimmungen, in die Gasleitung hineinreicht. Die Strömungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Geschwindigkeit des Gases in der Hauptleitung und soll dieser möglichst angeglichen werden, sie beträgt in der Regel jedoch 100 - 300 Ltr/h. Die Gasmessung muss logischerweise hinter dem Staubbestimmungsröhrchen erfolgen. Nach beendigtem Durchleiten, die Menge richtet sich nach dem Staubgehalt, wird das Röhrchen zur Entfernung des Wassers mehrere Stunden im Trockenschrank bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikator gewogen. Die Angabe des Staubgehaltes erfolgt in g/100 m³. Vielfach werden zur Staubbestimmung auch normale Weissbandrundfilter benutzt (7 oder 9 cm Ø), die nach dem Trocknen in einen entsprechenden Staubbestimmungsapparat gebracht, nach erfolgtem Durchleiten wieder getrocknet und gewogen werden.

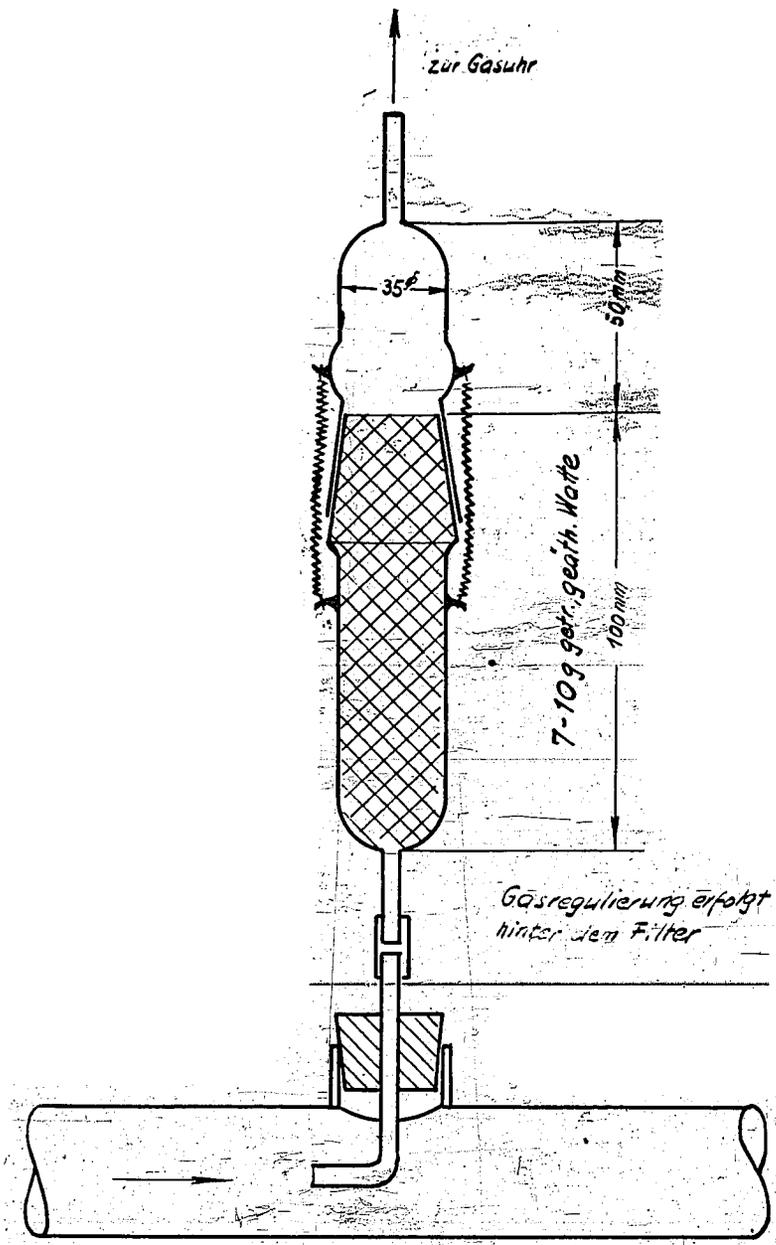
Beispiel:

Gewicht des getr. Röhrchens vor Bestimmung:	45,3478
" " " " nach "	45,3542
	0,0064
	<u>5420 N Liter</u>

Angewandte reduzierte Gasmenge:

Demnach ein Staubgehalt von:

$$\frac{0,0064 \times 100}{5420} = 0,1182 \text{ g Staub/100 Nm}^3$$



Staub-Bestimmung.

Betr. Lsg. Nr. 137.

Ren
Benzin-Bestimmung im Synthese-Endgas.

Zur Bestimmung des Benzingehaltes leitet man das zu untersuchende Gas durch ein mit aktiver Kohle gefülltes Metallrohr, misst hinter dem sogenannten AK-Rohr die Gasmenge und treibt nach beendigtem Überleiten das adsorbierte Benzin und Gasol durch Erhitzen auf 300°C unter Durchleiten eines geringen Stickstoff-Wasserstoffstromes wieder aus. Die ausgetriebenen Gase werden mit flüssiger Luft in Vorlagen eingefroren und nach beendigtem Abblasen und Auftauen des Inhalts der Vorlage die Benzinmenge ermittelt. Die AK-Rohre wurden früher mit sogen. Carbotorkohle gefüllt, da diese jedoch ausländische Produkte enthält, werden alle AK-Rohre heute mit M-Kohle der Lurgi, die die gleichen guten Eigenschaften besitzt, gefüllt. Die Aufnahmefähigkeit richtet sich nach der AK-Menge, also der Grösse der Rohre. Es sind folgende Grössen gebräuchlich:

Durchmesser	Länge	Liter	Gramm	ausreichend für	Liter Endgas
mm	mm	A.-Kohle		gleich cm^3	Benzin
20	700	0,22	80,-90	100-150 Ltr. = max.	25cm^3
40	700	0,9	350	500-700 Ltr. = max.	100cm^3

Die Beladung soll bei Benzinbestimmungen nicht höher als 20% sein. Bei Gasolbestimmungen dagegen nur 2%.

Ausführung:

Man schliesst ein gut abgeblasenes AK-Rohr an die Entnahmestelle des zu untersuchenden Gases, stellt die Strömungsgeschwindigkeit bei grossen Rohren auf höchstens 50 Ltr./h und bei kleinen Rohren auf höchstens 10 Ltr./h ein (etwa 0,7 Ltr./Min.) und lässt die oben angegebenen Mengen Gas durch. Nach beendigtem Durchleiten erfolgt das Abblasen des AK-Rohres: Das Eintrittsende des AK-Rohres verbindet man mit einer Vorlage, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, taucht die Vorlage in flüssige Luft, die sich in einem Isoliergefäss nach Heylandt befindet, öffnet die Hähne des AK-Rohres, lässt langsam Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durch das Rohr perlen und erhitzt hierauf langsam. Während bei kleinen Rohren die Abblaszeit etwa 20 - 30 Minuten beträgt, müssen die grossen Rohre mindestens 45 Minuten abgeblasen werden, wobei das Rohr in den letzten 15 Minuten eine Temperatur von 300° haben soll. Es muss streng darauf geachtet werden, dass

1. die Vorlage wie in der Skizze und nicht anders herum angeschlossen wird,
2. das Eintrittsende des Rohres beim Abblasen als Austritt geschaltet ist und
3. die flüssige Luft immer etwa 2 cm unter dem Ansatzrohr der Vorlage steht (da sonst der Rohransatz zufriert und verstopft.)

Soll gleichzeitig eine Gasolbestimmung durchgeführt werden, so darf, wie bereits oben angegeben, das Rohr nicht so hoch beladen werden und die Vorlage wird beim Auftauen zum Auffangen des Gasols mit einem grösseren Gasometer verbunden. Das so erhaltene Benzin wird gemessen und die Menge auf 1 Nm^3 umgerechnet. Der Gasolgehalt aus der erhaltenen Gasolanalyse wird nach auf der nächsten Seite beschriebenen Gesichtspunkten ermittelt.

Beispiel:

Benzinbestimmung im Endgas.

Angewandte Gasmenge:	553 Liter laut Gasuhr
Temperatur:	19° C
red. Barometerstand:	755 mm Hg
H_2O -Tension:	16,5 mm Hg
Reduktionsfaktor:	0,909
Reduzierte Gasmenge:	502 Normalliter
abgeblasen:	82,7 ccm Benzin
spez. Gew. des Benzins	0,66
daher erhalten:	54,4 g Benzin aus 502 NI Endgas

Zur Umrechnung des Benzingehtes auf 1 Nm^3 Synthesegas muss man die während der Bestimmung herrschende Kontraktion in Rechnung setzen:

Kontraktion: $64,9\%$

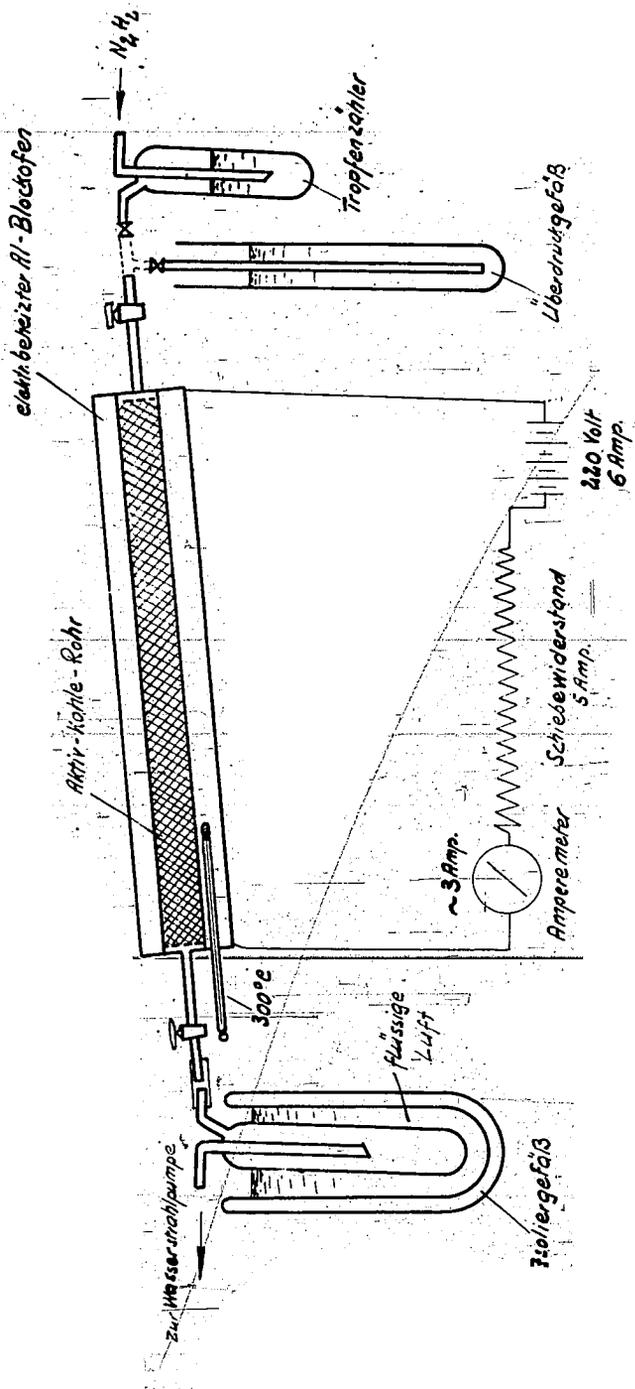
$$502 \text{ N Liter Endgas} = \frac{100}{35,1} \times 502 = 1255 \text{ N Liter Sy-Gas}$$

$$\frac{82,7 \times 100}{1255} = 65,9 \text{ cm}^3 \text{ Benzin / Nm}^3$$

$$= 43,3 \text{ g Benzin / Nm}^3 \text{ SY-Gas}$$

Meist wird jedoch g Benzin/ Nm^3 Endgas angegeben, da die anderen Betriebsverhältnisse dem Labor nicht bekannt sind.

Grössere Versuchsadsorber als die oben beschriebenen werden mit H_2O -Dampf ausgeblasen.



Benzinbestimmung im Gas. (Abblasen)

Gasolbestimmung im Endgas.

Die Bestimmung der Gasolkohlenwasserstoffe im Endgas erfolgt in der gleichen Weise wie die Benzinbestimmung. Die Beladung darf jedoch nicht so hoch werden wie die Beladung bei einer Benzinbestimmung. Es soll angestrebt werden, so hoch zu beladen, dass die C-Zahl in dem späteren Abtriebgas 2-3 beträgt. Dieses ist bei etwa 200 Ltr. der Fall. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt hierbei zwischen 100 und 150 Ltr./h. Das Abblasen des AK-Rohres erfolgt in der gleichen elektrischen beheizten Apparatur bei 300° C. Nach beendigem Abblasen wird die Vorlage an der Einleitungsseite mit einem Stopfen verschlossen und die andere Seite mit einem Gasometer verbunden, sodass die kondensierten Gasolkohlenwasserstoffe in dem Gasometer entweichen. Ist das Benzin auf 18° C erwärmt, so verschliesst man den Gasometer und stellt nach erfolgtem Temperaturausgleich das Gasvolumen fest. Das auf diese Weise erhaltene Gasolgemisch wird nun entweder nach der Verdoppelungsmethode oder nach der Carbotoxmethode auf Gasol untersucht und umgerechnet. Die einfachere Ausführung unter Bestimmung der Olefine im Restgas wird jedoch meist vorgezogen.

Beispiel: (siehe Olefinbestimmung durch Bromid-Bromat und Umrechnung nach der Carbotoxmethode.)

Auswertung der Gasolanalyse bei Gasolbestimmungen im Synthesegas nach der Carbotoxmethode.

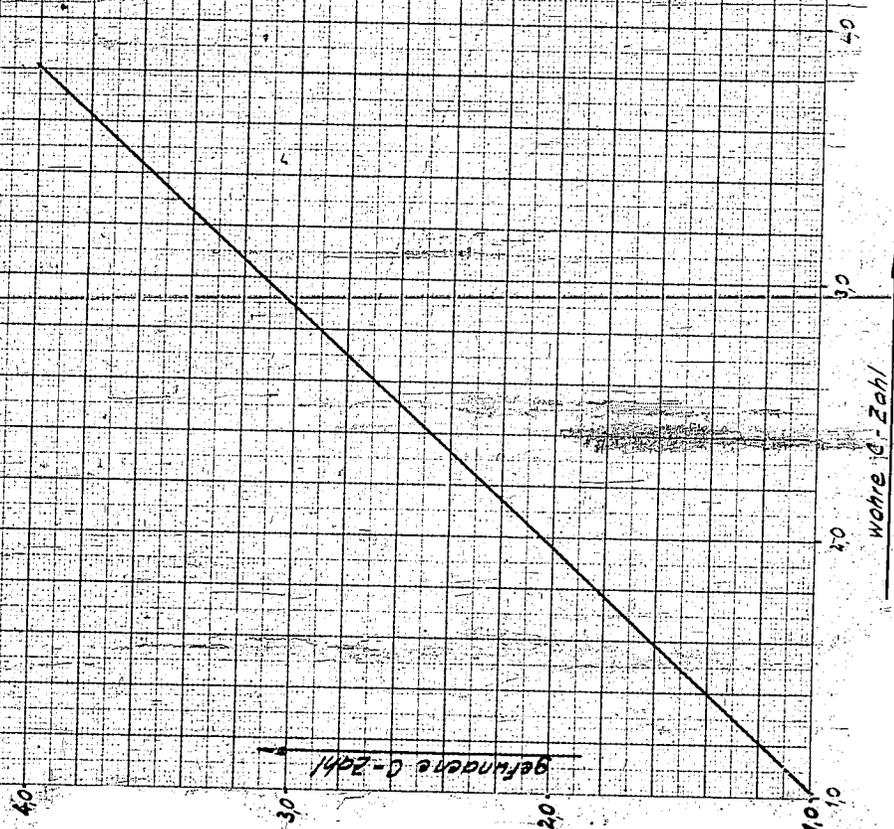
Die Bestimmung von Gasol mittels Anreicherung der Gasolkohlenwasserstoffe auf Aktivkohle erfolgt durch Auswertung der Analyse des gewonnenen Gasolgasos. Hierfür ist die bei der Analyse im Orsatapparat gefundene C-Zahl ausschlaggebend. Da Methan und Äthan nicht als Gasolkohlenwasserstoffe gelten, muss die Anreicherung durch Einstellen der Gasmenge so vorgenommen werden, dass die C-Zahl des ausgetriebenen Gasols nahe an 3 herankommt, d.h. neben C_3 -K.W. wird dann Äthan nur teilweise und Methan praktisch nicht mehr adsorbiert. Auf die Bestimmung der C-Zahl wird auch bisweilen verzichtet, wenn das Verhältnis Olefin zu Paraffin-K.W. in dem zu untersuchenden Gas bekannt ist. Aus dem $C_3H_6 + C_4H_8$ -Wert errechnet sich mit Hilfe obiger Verhältniszahlender Gasolgehalt (Verdopplungsmethode). Diese Methode ist jedoch nur beschränkt anwendbar, da das Olefin- zu Paraffin-Verhältnis sowohl von der C-Zahl des angereicherten Gasolgasos als auch von der Zusatzbeladung der Aktivkohle (bei Durchschlagbestimmung stark abhängig ist). Zur einfachen und schnellen Berechnung der Gasolmenge aus der Orsatanalyse und C-Zahl wird folgende Methode angewandt, bei der Streuungen der C-Zahl zulässig sind und keine Abhängigkeit vom Verhältnis der ungesättigten und gesättigten K.W. besteht. Das beiliegende Kurvenblatt zeigt die Litergewichte der Gasolkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Verbrennungsc-Zahl unter Berücksichtigung ihrer Abweichung von der wahren C-Zahl. Zwischen 3 und 4 ist das Litergewicht eingesetzt, unterhalb 3 ein angenommenes Litergewicht, welches nur den Gehalt an verflüssigbaren Gasolen (C_{3+}) ausdrückt. Die Auswertung einer Analyse erfolgt nun so, dass

1. bei einer C-Zahl von 3 und darüber die Summe der ungesättigten und gesättigten K.W. mit dem der Kurve entsprechenden Litergewicht eingesetzt werden.

Berechnungsbeispiel:

	<u>zu 1</u>	<u>zu 2</u>
Liter Sy-Gas	2400	780
Carbotoxgasol	80	65 Liter
mit $C_3H_6C_4H_8$	6%	4%
C_nH_{2n+2}	34%	28%
C-Zahl	3,26	2,41
NLitergewicht		
nach Kurve	2,09	0,92
Gasolgehalt:		
	$\frac{(6 + 34) \times 2,09 \times 80}{100}$	$= \frac{((4 \times 1,96) + (28 \times 0,92)) \times 65}{100}$
	$= 67 \text{ g}/2400 \text{ Liter}$	$= 21,8 \text{ g}/780 \text{ Liter}$
	$= 27,9 \text{ g Gasol}/Nm^3$	$\text{Sy-Gas} = 28,0 \text{ g Gasol}/Nm^3$

Umrechnung der gefundenen in die wahre C-Zahl



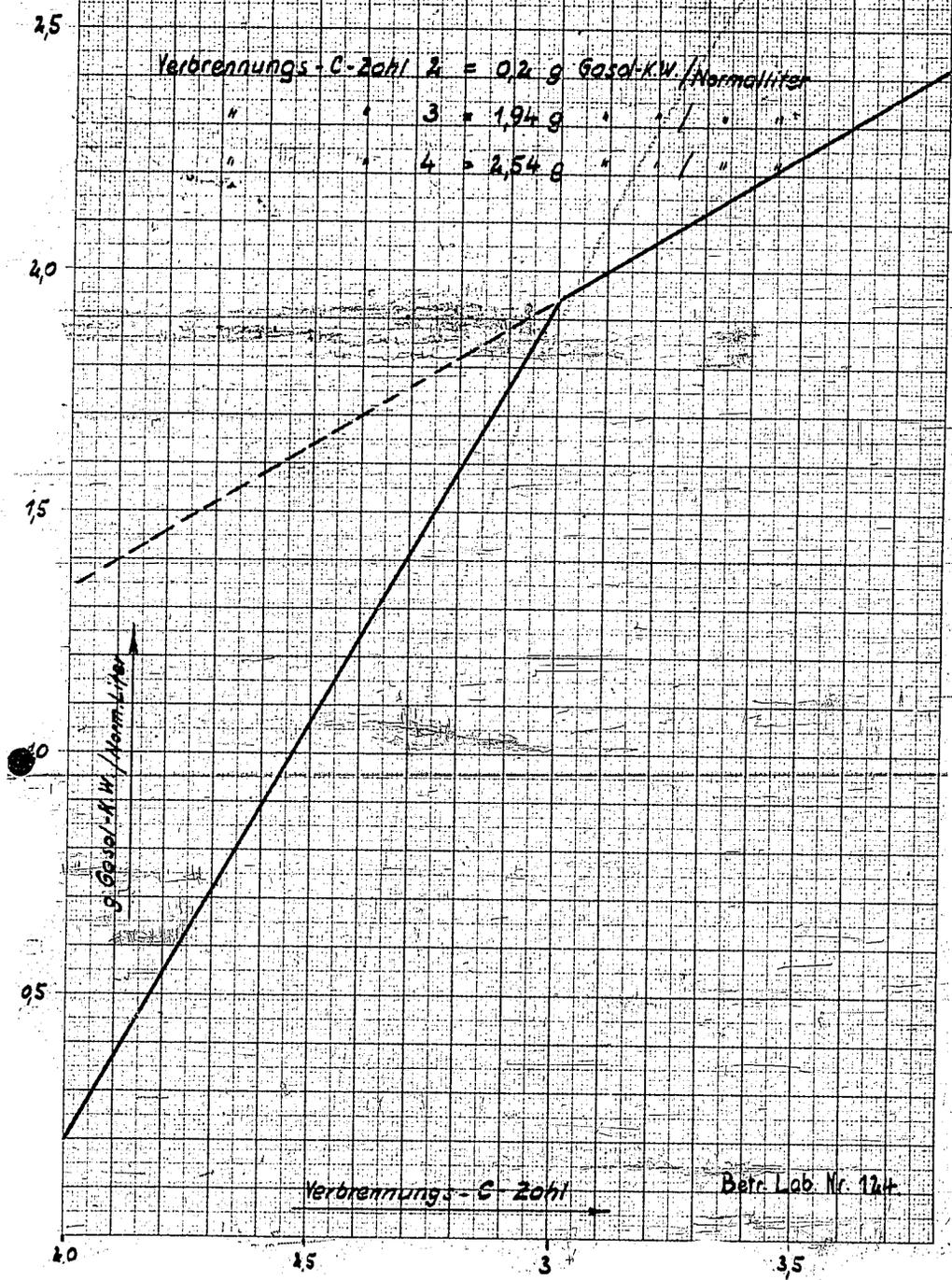
gefundene C-Zahl	wahre C-Zahl
1	1,01
2	1,99
3	2,99
4	3,94

Beitrag Nr. 159.

4-2107107 m

Kurve zur Carbotax-Methode
Gasol-K.W. - Litergewichte

Verbrennungs-C-Zahl 2 = 0,2 g Gasol-K.W./Normalliter
 " " 3 = 1,94 g " / " "
 " " 4 = 2,54 g " / " "



Bere. Lab. Nr. 124

Bestimmung des Olefin- und Gasolgehaltes in Gasen.

Die Bestimmung des Olefingehaltes nach der Bromid-Bromat-Methode geschieht in der gleichen Flasche, die zur Sauerstoffbestimmung dient (Modell Ruhrgas).

Erforderliche Lösungen:

n/10 Bromid-Bromat-Lösung: 50 g KBr und 13,9183 g KBrO_3 werden auf 5 Liter mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Rund 2n Schwefelsäure: 55 ccm konz. auf 100 ccm auffüllen.

10%ige Kaliumjodidlösung: 100 g KJ und 900 ccm Wasser.

Bestimmung des Flascheninhaltes:

Man wägt genau wie bei der Sauerstoffbestimmung die rund 1 ltr. fassende trockene Flasche zunächst leer und nach Füllung mit Wasser (bis an die Hähne abermals). Die Gewichts-differenz ergibt unter Berücksichtigung der Dichte des Wassers bei der Wägetemperatur den Inhalt der Flasche.

Ausführung der Bestimmung:

Man füllt die Flasche mit dem zu untersuchenden Gas durch Durchleiten des betreffenden Gases oder durch Abfließen von Wasser, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass kein Wasser in der Flasche bleibt. Durch den zylindrischen Trichteraufsatz lässt man nun etwa 10 ccm n/10 Bromid-Bromat-Lösung eintreten, wobei der Hahn vorsichtig kurz zu öffnen ist. Hierauf werden in gleicher Weise 20 ccm der ca. 2n Schwefelsäure zugegeben. Nach dem Einfüllen der Lösungen wird durch kurzes Öffnen des zweiten Hahnes der Druck in Flasche ausgeglichen und die Flasche bei weiterer Behandlung durch Licht geschützt. Man bringt jetzt die Flasche in eine Schüttelmaschine und lässt den Inhalt $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig durchschütteln. Während der Bestimmung muss die Lösung in der Flasche noch deutlich gelb gefärbt sein, andernfalls ist nach Zugabe von mehr, genau bestimmter Bromid-Bromat-Lösung weiter zu schütteln.

Nach beendigtem Schütteln setzt man etwa 10 ccm der 10%igen Jodkaliumlösung zu, schüttelt nochmals gut durch und titriert das ausgeschiedene Jod in der Flasche selbst mit n/10 Natriumthio-sulfat-lösung zurück.

Bei Flaschen mit Schliffstopfen ist darauf zu achten, dass kein Hahnfett in die Flasche gerät, da dieses Brom verbraucht.

1 ccm n/10 Na₂S₂O₃-Lsg. = 1,10 Nccm OlefinC_nH_{2n}
 Bei H₂S-haltigen Gasen muss Cd-Acetat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes vorgelegt werden!, da sonst der Olefingehalt zu hoch gefunden würde.

Berechnungsbeispiel:

Inhalt der Flasche:	1520 ccm
Volumen Br/BrO ₃ -Lösung:	10 ccm
Volumen der Schwefelsäure:	20 ccm
<hr/>	
Angewandte Gasmenge:	1490 ccm
Barometerstand:	755 mm Q.S.
Temperatur:	18°C
Wassertension:	15,5 mm Q.S.
Reduktionsfaktor:	0,9128
Reduziertes Gasvolumen:	1360 Nccm (1490x 0,9128)
Verbrauch an n/10 Thiosulfatlsg.:	3,5 ccm
Verbrauch an Bromlsg:n/10	6,5 ccm (10,0x3,5)
Demnach	$6,5 \times 1,10 = 7,14 \text{ Ncm}^3 \text{C}_n\text{H}_{2n}$
Olefingehalt in Gas	$= \frac{7,14 \times 100}{1360} = 0,525 \text{ Vol.}\%$

Bestimmung des Gasolgehaltes in Gas:

Da das Flüssiggasol durchschnittlich 30-50% Olefine enthält, wird diese Methode auch zur Bestimmung des Gasolgehaltes in Gas benutzt unter Zugrundelegung des erwähnten Erfahrungswertes.

Gesamtgasolgehalt in Gas:

$$\frac{0,525 \times 100}{40} = 1,31 \text{ Vol.}\%$$

Nach der oben beschriebenen Methode wird täglich der Olefingehalt in Restgas bestimmt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes werden verschiedene Methoden angewandt. Am gebräuchlichsten ist die Bestimmung des Wassers durch Herausnahme mittels CaCl_2 (seltener P_2O_5 , CuSO_4 usw.) in U.-Röhrchen. *nur MgCl_2 mit Holz, Dünnschliff Chemist*

1. Vielfach wird jedoch der Wassergehalt in gut gekühlten Vorlagen (siehe Skizze) durch Ausfrieren mit flüssiger Luft bestimmt. Man schliesst zu diesem Zweck 2 vorher gewogene, hintereinandergeschaltete CaCl_2 - (oder P_2O_5 - usw.) U.-Röhrchen, die zuvor mit dem entsprechenden Gas ausgespült wurden, oder eine in flüssige Luft getauchte gewogene Vorlage an das Entnahmerohr der Gasleitung und lässt das zu untersuchende Gas derart durch die Apparatur streichen, dass das Thermometer bei vorher heissen Gasen nicht mehr als $20-30^\circ$ anzeigt und die Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr als 200 Ltr./h beträgt. Das Durchleiten ist solange auszudehnen, bis eine gut wägbare Gewichtszunahme festzustellen ist.

2. Liegt der Wassergehalt jedoch wesentlich über der Wassertension so kann folgende Methode angewandt werden:

Vergleiche Mittlg. 62 der Wärmestelle vom 20.7.1937).

Die aus der Skizze ersichtliche Apparatur wird an das Entnahmerohr angeschlossen und in der oben angegebenen Weise Gas durchgeleitet. Aus der Apparatur tritt das Gas in die Gasuhr über. Gleichzeitig wird am Thermometer die Temperatur und am Manometer der Druck in mm W.S. beobachtet und über die ganze Dauer der Messung in kurzen Zeitabständen notiert. Der Versuch ist solange auszudehnen, bis etwa 50 - 100 ccm Wasser gewonnen wird.

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

Beispiel: zu 2)

Es werden gemessen:

nittlerer Barometerstand reduz.:	750 mm Q.S.
nittlerer Gasüberdruck:	1,5 mm Q.S.
mittlere Gastemperatur:	23°C
Gasmenge laut Gasuhr:	1500 Liter
Wasser in Messgefäß:	65 ccm = 65 g

Spannung des Wasserdampfes bei 23°: 21,1 mm Hg
 Danach ist die angewandte Menge im Normalzustand:

$$V_0 = \frac{273 \times (750 + 1,5 - 21,1) \times 1,5}{296 \times 760} = 0,885 \times 1,5 = 1,33$$

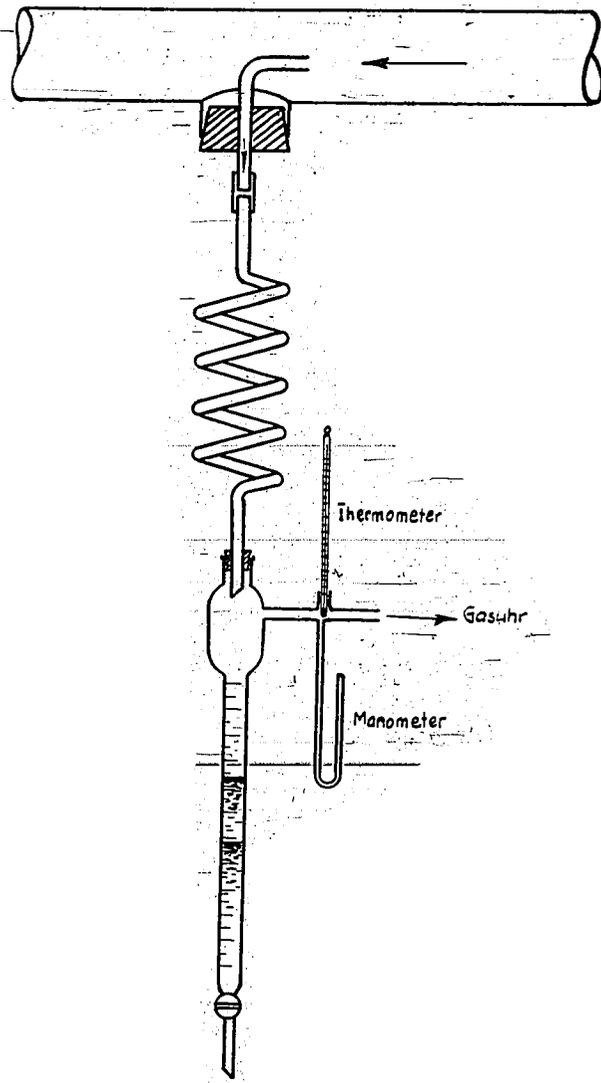
$$= 1,33 \text{ Nm}^3$$

Die Feuchtigkeit des bei 23° gesättigten Gases: 22,9 g/Nm³
 Danach ist die gesamt Feuchtigkeit des zu untersuchenden Gases:

$$\frac{65}{1,33} + 22,9 = 48,8 + 22,9 = 71,7 \text{ g Wasser/Nm}^3 \text{ tr. Gas.}$$

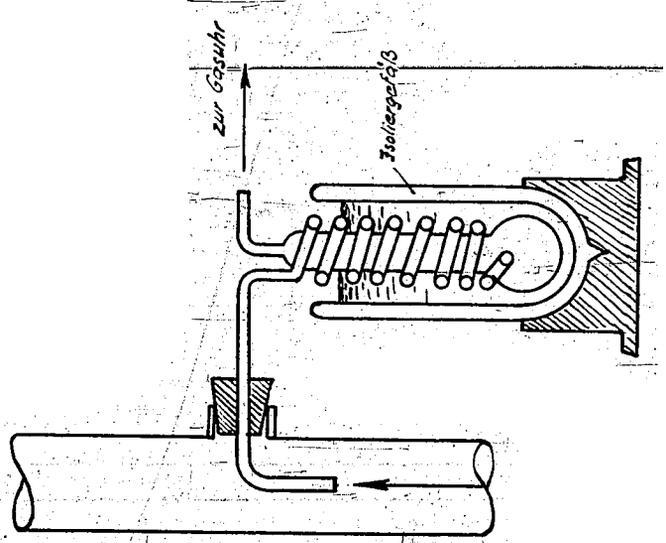
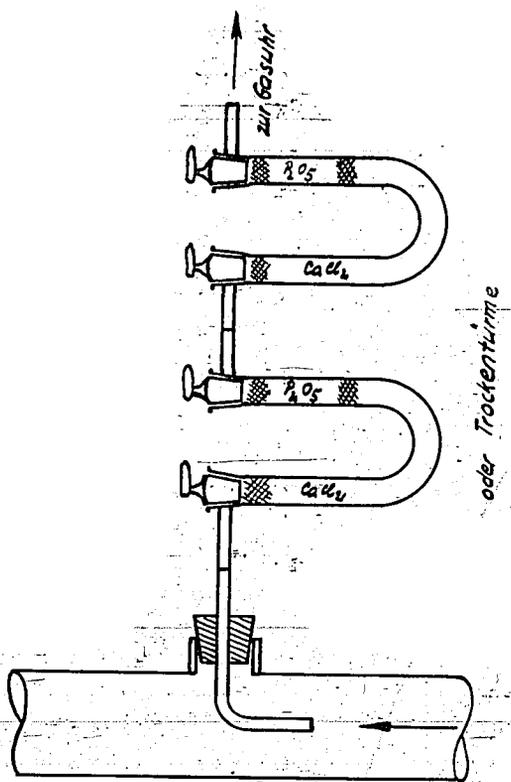
=====

Um die bei der Synthese gebildete Wasserdampfmenge zu bestimmen, sind in der angegebenen Weise die Wasserdampfgehalte im Synthesegas und im Endgas unter gleichzeitiger Bestimmung der Kontraktion mithilfe der Stickstoff-Feinbestimmung zu ermitteln.



Wasser-Bestimmung im Gas

Betr. Lab. I Nr. 110.



Wasserbestimmung im Gas.

Die Bestimmung von Heizwerten in Gasen.

Unter Heizwert eines Gases verstehen wir diejenige Wärmemenge, gemessen in Kcal, die bei der restlosen Verbrennung eines Normal-kubimeters Nm³ (0° C, 760, Q.S. und trocken) frei wird.

Wird die Verbrennung so geleitet, dass das bei der Verbrennung entstehende Wasser zu flüssigen Wasser kondensiert, so wird der obere Heizwert H_o erhalten; bleibt das Wasser dagegen dampf-förmig, so geht die Kondensationswärme (rund 600 Kcal/kg H₂O) verloren und man erhält den unteren Heizwert H_u.

Zur Ermittlung des Heizwertes gibt es verschiedene Wege:

1. Bestimmung des Heizwertes rechnerisch aus der Analyse.

Die technischen Gase bestehen aus den brennbaren Gasbestandteilen wie C_nH_m, CO, H₂, CH₄, C₂H₆ usw., die beim Verbrennen mit Luft Wärme liefern, und den nicht brennbaren, sogen. inerten Bestandteilen wie CO₂, O₂ und N₂.

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

Bei der Errechnung des unteren Heizwertes werden die Prozentgehalte der Gasbestandteile mit den unteren Heizwerten der reinen Gase in gleicher Weise multipliziert und die Produkte addiert. Der untere Heizwert ist in der Regel rd. 10% kleiner als der obere Heizwert.

Berechnungsbeispiel:

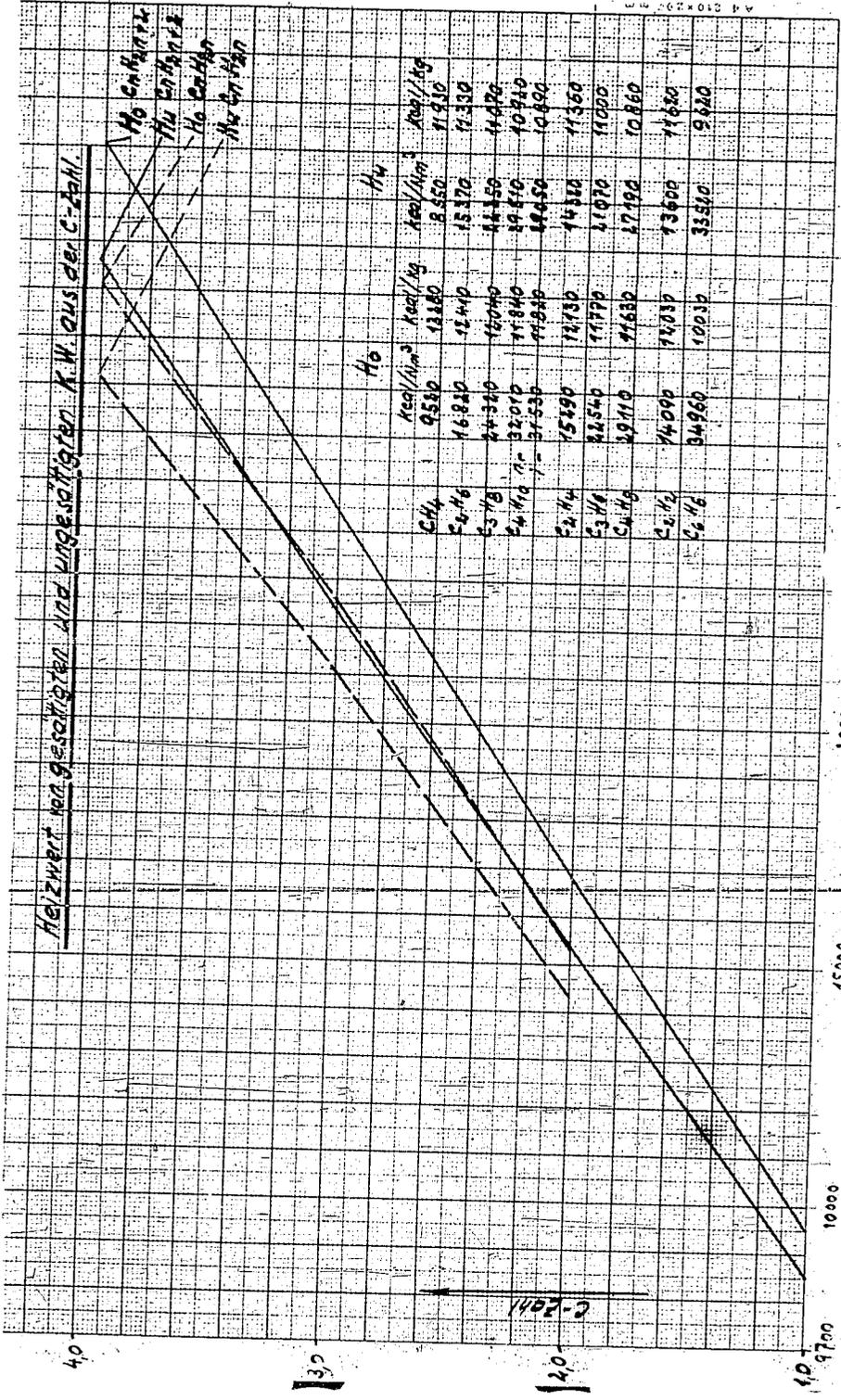
Synthesegas.

	Prozentgehalt	Verbrennungswärme H für 10 Nm des reinen Gases	oberer Heiz- wert
CO ₂	13,3 %	-	-
x) C _n H _m	0,2%	182,00 Kcal	36 Kcal
O ₂	0,0%	-	-
CO	28,9%	30,34 Kcal	877 Kcal
H ₂	53,6%	30,52 Kcal	1636 Kcal
xx) CH ₄	0,7%	97,27 Kcal	67 Kcal
N ₂	3,3%	-	-

Synthesegas 100,00 % oberer Heizwert = 26,16 Kcal/Nm³

x) xx) s. Rückseite

HEIZWERT NACH GESCHWINDIGKEIT UND WIRKSAMKEITEN K.W. AUS DER C-ZAHL.



15000 20000 25000 30000

Heizwert in kcal

Betr. Lab. Nr. 168.

2. Die Bestimmung des Heizwertes von Gasen mit dem Explosions-Kalorimeter nach Strache-Löffler.

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

Apparatur: Das transportable Gerät besteht, wie aus beigefügter Skizze ersichtlich, aus einer Explosionskugel, mehreren verschiedenen grossen Meßpipetten, die mit einer Klammer an den Eintrittsdreiweghahn angeschlossen werden können, einem Niveaugefäss mit Wasserstandsglas zur Ablesung des Standes der Sperrflüssigkeit, das durch einen Kettenzug gehoben und gesenkt werden kann, einem kleinen Induktor für die Funkenzündung, die an dem Aufleuchten einer Argonröhre kontrolliert werden kann und dem Explosionsthermometer, das mit einer Ableselupe abgelesen wird.

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

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

Zur Berechnung des Gasheizwertes wird die Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$ mit dem Eichfaktor a der verwandten Meßpipette und dem

Reduktionsfaktor F multipliziert, der mithilfe der abgelesenen Raumtemperatur T_1 bzw. des Barometerstandes P_1 entweder aus der Tabelle entnommen oder nach folgender Formel berechnet wird:

$$F = \frac{P_0 \times T_1}{P_1 \times T_0}$$

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

Die Bestimmung muss mehrfach wiederholt werden und das Mittel als Heizwert angegeben werden.

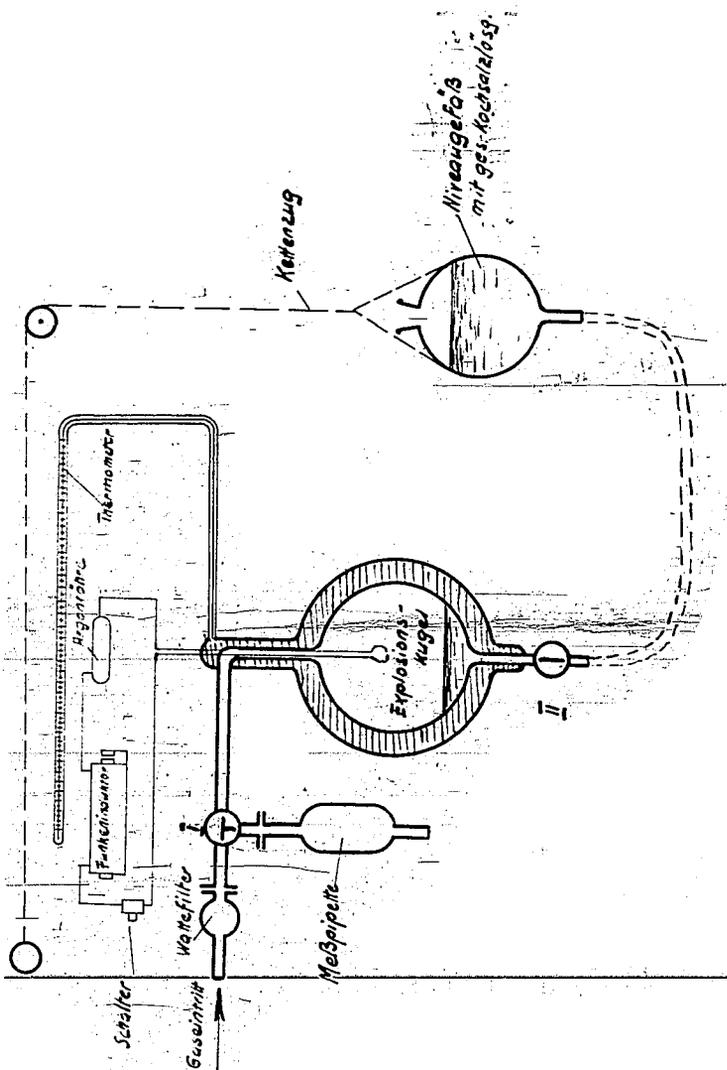
Beispiel: Bestimmung des Heizwertes von Kokereigas.

Ausgangstemperatur t_1	=	19,52°
Maximaltemperatur t_2	=	26,05°
Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$	=	6,53°
Raumtemperatur $20,5^\circ T_1$	=	293,5°
red. Barometerstand P_1	=	768 mm Q.S.
Faktor der Pipette $11 a$	=	594
Reduktionsfaktor F	=	1,089

Demnach ein oberer Heizwert von:

$$H_0 = 594 \times 6,53 \times 1,089 = 4225 \text{ Kcal/Nm}^3$$

-
- | | | |
|-----------|-----------|---|
| 1. Bestg. | 4225 Kcal | |
| 2. Bestg. | 4300 Kcal | |
| 3. Bestg. | 4270 Kcal | |
| 4. Bestg. | 4340 Kcal | Mittel hieraus $H_0 = 4280 \text{ kcal/Nm}^3$ |
| 5. Bestg. | 4275 Kcal | |



Kaloriskop nach Straube-Löffler

3. Heizwertbestimmung mit dem Kalorimeter nach Prof. Junkers.
Prinzip: Zur Heizwertbestimmung wird die Wärmemenge ermittelt, die bei der Verbrennung einer gemessenen Gasmenge entstanden und die von einer gemessenen Menge Wasser aufgenommen ist. Gemessen wird, entgegen dem Kaloriskop nach Strache-Löffler in einem strömenden System.

Apparatur: Wie aus beiliegender Skizze ersichtlich, besteht das Kalorimeter aus dem Wassermantel, dem Brenner, einer Gasuhr, einem Gasdruckregler und einem Gefäß zum Wägen des Kühlwassers. Die Gasuhr ist mit einem Wassermanometer und einem Thermometer versehen, zur Messung des Gasüberdrucks und der Temperatur.

Wirkungsweise: Wasserstrom: Das Wasser tritt beim Wassereintritt in den Apparat ein und muss so stark eingestellt werden, dass der Wasserüberlauf ziemlich stark überläuft. Das in den Kühlmantel eintretende Wasser steht nun unter dem Druck der Wassersäule des Überlaufs und wird durch das Handrad des Wasserregulierhahnes eingestellt. Das Wasser läuft durch den äusseren Kalorimetermantel, dann durch mehrere innere Kalorimeterwände und tritt durch den Wasserüberlauf aus. Die Wassertemperaturen werden mit in $1/10$ Grade geteilten Thermometern an der Ein- und Austrittsstelle gemessen. Zum Messen des Kühlwassers ist an den Überlauf ein unstellbarer Hahn angebracht. Gasstrom: Der Brenner muss genau in der Mitte unter den Kalorimeter brennen, darf nicht russen und muss etwa 50 - 100 Ltr./h verbrennen. Die heissen Verbrennungsgase werden im Gegenstrom zum Kühlwasser durch die inneren Kalorimeterwände geleitet und verlassen den Apparat an dem Austrittsstutzen. Dabei geben die Gase an das Kühlwasser ab und werden so stark gekühlt, dass der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf zu flüssigem Wasser kondensiert und durch den Kondenswasserablauf abtropft.

Die Bedienung des Geräts:

Bei der Ausführung einer Heizwertbestimmung wird zunächst das Wasser eingestellt und dann erst der mit schwach entleuchteter Flamme brennende Brenner unter dem Kalorimeter befestigt. Dann werden Gas- und Wasserstrom so eingestellt, dass zwischen ein- und austretendem Wasser $10 - 12^{\circ}$ und zwischen Gasein- und Gasaustritt sowie äusserer Lufttemperatur keine Temperaturdifferenz besteht. Vor der Messung muss so lange gewartet werden bis sich

Das Gerät im Wärmegleichgewicht befindet, d.h., bis das Kondenswasser gleichmässig tropft und die Gas- und Wassertemperaturen schon einige Zeit den vorgenannten Verhältnissen entsprechen. Nun werden in gleichmässigen Abständen von 1/2 Minute die Temperatur des Wassereintritts und Austritts abgelesen und notiert. Zur Messung des Kühlwassers lässt man durch Umstellen des Dreiweghahnes das Kühlwasser während der Verbrennung von 10,0 Liter Gas in einen tarierten Behälter fliessen und bestimmt die Menge durch Wägung. Während der Zeit wird das Kondenswasser von 60 Ltr. Gas in einem Meßzylinder gesammelt. Weiterhin wird die Temperatur und der Druck im Gasmesser und der äussere Barometerstand abgelesen.

Gang der Berechnung: Aus den je 10 Werten t_a^e und t_a^a (Wassereintritt und Austritt) wird das Mittel errechnet, bei ungleich anzeigenden Thermometern eine entsprechende Korrektur angebracht und die Temperaturdifferenz festgestellt. Die von den 10 Liter verbrannten Gase entwickelte Wärmemenge ist gleich der Kühlwassermenge K multipliziert mit der Temperaturdifferenz $(t_a^a - t_a^e)$ und der spez. Wärme des Wassers (gleich 1). Es werden also von 1 Ltr. Gas entwickelt.:

$$\frac{K \times (t_a^a - t_a^e)}{10} = \text{cal}$$

und von 1 m³ $\frac{1000}{1000}$ mal soviel =

$$\frac{K \times (t_a^a - t_a^e)}{10} \text{ kcal}$$

Da die Verbrennung so geleitet wurde, dass das bei der Verbrennung entstehende Wasser kondensierte, entspricht dieses dem rohen oberen Wert (rH_0). Um den rohen unteren Heizwert zu ermitteln, muss von diesem Wert die bei der Kondensation des Wasserdampfes freigewordene Wärme abgezogen werden.

Diese errechnet sich folgendermassen:

Bei der Kondensation von 1 kg Dampf von 100° C zu Wasser von 100° werden 532 kcal und bei der Abkühlung auf Raumtemperatur nochmals je Grad 1 kcal also 70 - 85 kcal frei. Das macht zusammen rund 600 - 620 kcal/g Wasser.

Sind bei der Verbrennung von 60 Liter Gas g Kondenswasser aufgefangen worden, so macht das für 1 Ltr. Gas

$\frac{k \times 0,620}{60}$ kcal und für 1 m^3 $\frac{k \times 620}{60}$ kcal aus.

Wird dieser Wert von dem unreduzierbaren Heizwert abgezogen so erhält man den unteren Heizwert rH_u .

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

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

Der der Tabelle entnommene Reduktionsfaktor stellt den reziproken Wert des errechneten Reduktionsfaktors dar.

Der Reduktionsfaktor wird nach der Formel

$$F = \frac{273 \times P}{760 \times (273 + t)}$$

berechnet, wobei $P = B_o + P_u - P_w$ und B_o = red. Barometerstand, P_u = Gasüberdruck im Gasmesser und P_w = Wasserdampfspannung bedeutet.

Berechnungsbeispiel: Kokereigas.

Gemessene Temperaturen:	Wasseraustritt	Wassereintritt
	24,20°	14,7°
	24,00°	14,7°
	23,95°	14,6°
	23,90°	14,6°
	23,80°	14,5°
	23,75°	14,5°
	23,70°	14,4°
	23,70°	14,4°
	23,60°	14,3°
	23,55°	14,3°
	238,15	145,0

Mittlere Austrittstemperatur $t_a = 23,82^\circ$

Mittlere Eintrittstemperatur $t_e = 14,50^\circ$

Mittlere Temperaturdifferenz $t_a - t_e = 9,320$

Kühlwassermenge K: 3989 g (aus 10 Liter Gas)
 Kondenswasser k: 36,2 g (aus 60 Liter Gas)
 Barometerstand B : 769 mm Hg (Messing)
 daher B₀ : 766,7 mm Q.S.
 Raumtemperatur : 19°
 Gas Eintrittstemperatur: 19°
 Verbrennungsgasaustrittstemp.: 19°
 Gasüberdruck P_ü : 30 mm W.S. = -2,2 mm Q.S.
 Wasserdampf-tension: P_w: 16,5 mm Q.S.

$$\text{roher } H_o = \frac{3989 \times 9,32}{10} \text{ kcal/m}^3$$

$$rH_o = 3720 \text{ kcal/m}^3$$

$$\text{roher } H_u = rH_o - \frac{(36,2 \times 620)}{60} \text{ kcal/m}^3$$

$$rH_u = 3349 \text{ kcal/m}^3$$

§

$$F = \frac{752,4 \times 273}{760 \times 292}$$

$$F = 0,926 \text{ (aus der Tabelle } F = 1,082)$$

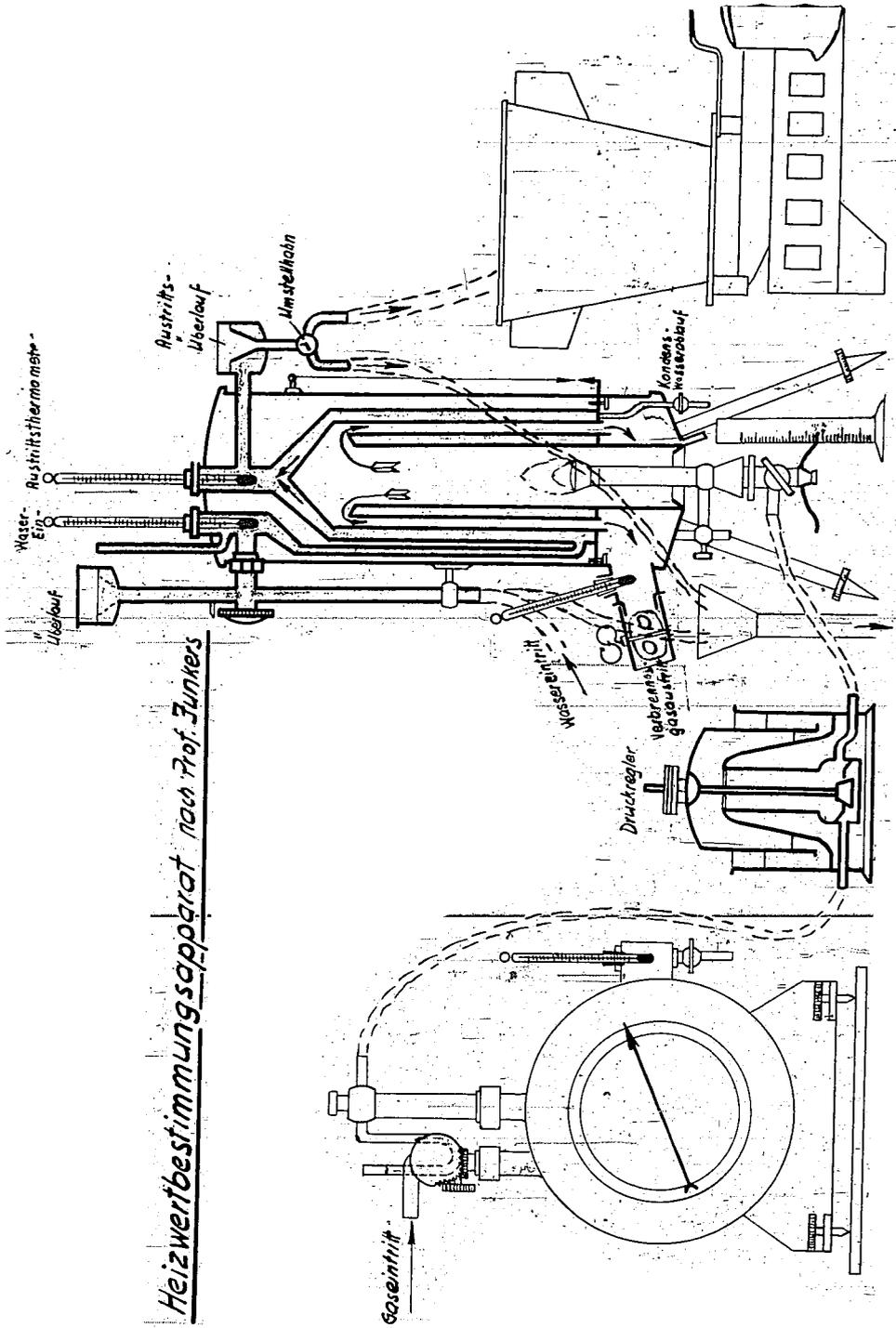
$$H_o = \frac{3720}{0,926} = 3720 \times 1,082 \text{ kcal/Nm}^3$$

$$H_o = 4010 \text{ kcal/Nm}^3$$

$$H_u = \frac{3349}{0,926} = 3349 \times 1,082 \text{ kcal/Nm}^3$$

$$H_u = 3605 \text{ kcal/Nm}^3$$

Heizwertbestimmungsapparat nach Prof. Juniers



Bestimmung der Dichte von Gasen.

Unter Dichte eines Gases verstehen wir das Gewicht einer bestimmten Volumeneinheit des Gases g/cm^3 oder g/l (Litergewicht). Die Dichte ist also eine benannte Zahl.

Das spezifische Gewicht eines Gases ist eine unbenannte Zahl, die angibt, wieviel mal schwerer ein Gas ist als das gleich grosse Normalvolumen Luft.

Der Einfachheit halber bezeichnet man jedoch vielfach das spez. Gewicht als "Gasdichte" und die Dichte einfach als Litergewicht. Die Schwierigkeit der Dichtebestimmung von Gasen liegt in der Bestimmung des absoluten Gewichts, da eine handliche Menge Gas nur ein geringes Gewicht hat.

Die 2 hauptsächlich angewandten Bestimmungsmethoden sind die nach Dumas durch Wägung und die nach Bunsen-Schilling

durch Bestimmung der Ausströmzeiten. Weniger gebräuchlich sind

die magnetischen Gaswagen nach Stock. Meist begnügt man sich bei der Ermittlung der Dichte mit der Berechnung aus der Analyse.

1. Bestimmung der Gasdichte rechnerisch aus der Analyse,

Da die Dichte eines Gasgemisches gleich der Summe der Teildichten der einzelnen Gasbestandteile ist und die Dichten der reinen Gasbestandteile bekannt sind, lässt sich die Dichte sehr einfach ähnlich wie der Heizwert eines Gases, rechnerisch aus der Analyse ermitteln.

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

Die Dichten der reinen Gase:

Gasart	"Gasdichte" ($0^\circ.760 \text{ mm}$)	Normal-Litergewicht
CO_2	1,529	1,986 g/l
C_2H_2	1,280	1,663 g/l
C_3H_6	1,451	1,884 g/l
$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}, \text{N}_2$	0,967	1,257 g/l
O_2	1,105	1,435 g/l
H_2	1,0695	0,0902 g/l
CH_4	0,5545	0,720 g/l
C_2H_6	1,037	1,346 g/l

Beispiel:Wassergas der Ruhrbenzin

	Prozentgehalt	Dichte/100	Dichte
CO ₂	6,4 %	0,01529	0,09786
CnHm	0,0 %	-	-
O ₂	0,2 %	0,01105	0,00221
CO	38,4 %	0,00967	0,37133
H ₂	50,5 %	0,000695	0,03510
CH ₄	0,7 %	0,005545	0,00388
N ₂	3,8 %	0,00967	0,03675

Gasdichte (spez. Gewicht)

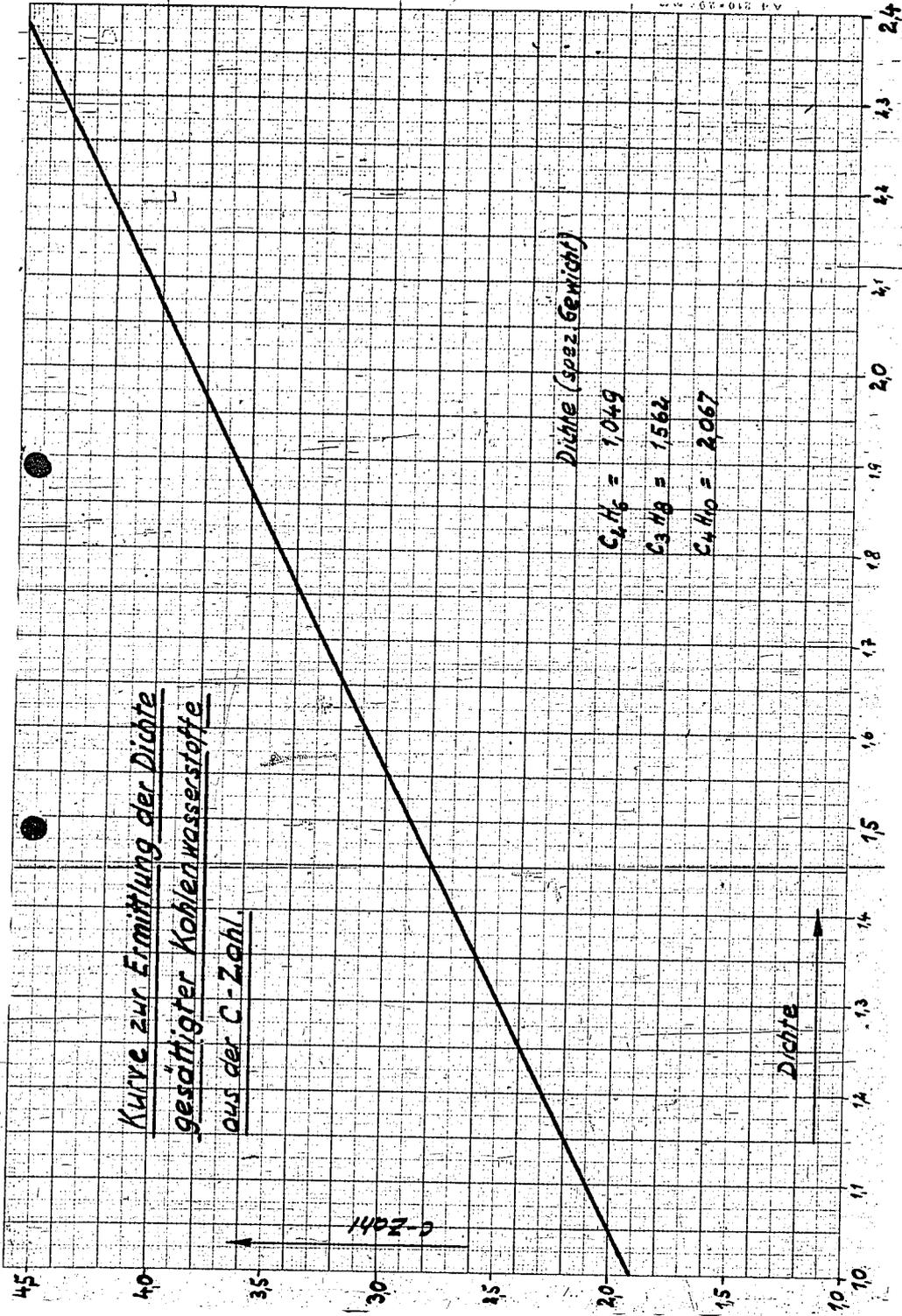
des Wassergases = 0,54713

Es ergibt sich also eine Dichte von 0.547 (bezogen auf Luft)

Dieses entspricht einem Litergewicht von:

$$0,54713 \times 1,293 = 0,711 \text{ g/Nl}$$

Kurve zur Ermittlung der Dichte
gesättigter Kohlenwasserstoffe
aus der C-Zahl.



$$\text{Litergewicht} = \frac{\text{Gasgewicht}}{\text{Luftgewicht}} \times 1,293 \quad (\text{Litergewicht d. Luft g/NLiter})$$

Probenahme von Gasolproben:

Das zu untersuchende Gas wird in einen 10-Liter-Gasometer gefüllt (2 Niveauflaschen mit Tubus), der Glycerin-Wasser-Gemisch 1:1 als Sperrflüssigkeit enthält. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich wird in der oben angegebenen Weise ohne Trocknung der Gase die Dichte ermittelt. Bei einer vorhergehenden Trocknung der Gase können grössere Fehler durch teilweise Absorption von Kohlenwasserstoffen entstehen.

Fehler-Rechnung, die durch den unberücksichtigten Feuchtigkeitsgehalt entsteht.

Das Litergewicht des Wasserdampfes beträgt:

$$\frac{18,00}{22,41} = 0,805 \text{ g/Nl}$$

Wassergehalt der Luft bei einer Raumtemperatur von rd. 26° C = 22,2 mm Hg: (und 760 mm Barometerstand)

$$\frac{0,805 \times 25,2}{760} = 0,0265 \text{ g Wasser/Liter Gas}$$

Bei einem Dumaskolben von 300 cm³ ist das Wassergewicht:

$$\frac{0,0265}{1000} \times 300 = 0,00795 \text{ g-Wasser/300 cm}^3 \text{ Gas.}$$

Nimmt man an, dass Luft und Gas den gleichen Wassergehalt haben, so muss von beiden Gewichten das Wassergewicht abgezogen werden:

$$\text{Gasol: } 0,5790 - 0,008 = 0,571$$

$$\text{Luft: } 0,3549 - 0,008 = 0,3469$$

~~Bei Berücksichtigung des Wassergehaltes ergibt also ein~~

$$\text{Litergewicht von } \frac{0,571}{0,347} \times 1,293 = 2,125 \text{ g/Nl}$$

$$\text{Bei Berücksichtigung dagegen: } 2,110 \text{ g/Nl}$$

Durch vollständige Wassersättigung des Gasols, aber unvollständiger Wassersättigung der Luft wird dieser Fehler bei Gasol stark herabgemindert.

Berechnungsbeispiel:

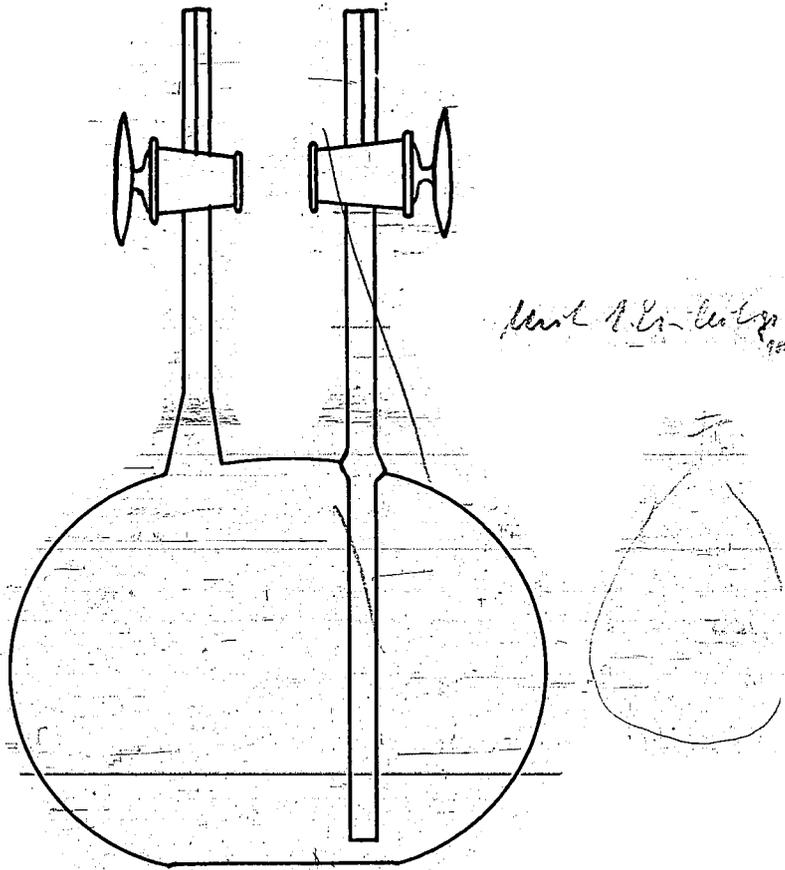
Gasol.

Kölbechen evakuiert:		37,4211 g
Kölbechen mit Luft:		87,7760 g
Kölbechen mit Gasol:		88,0001 g
Gasolgewicht:	88,0001 - 87,4211 =	0,5790 g
Luftgewicht:	87,7760 - 87,4211 =	0,3549 g

Hieraus ergibt sich:

$$\text{"Gasdichte" (spez.-Gewicht)} = \frac{0,5790}{0,3549} = 1,633$$

$$\text{Litergewicht} = 1,633 \times 1,293 = 2,11 \text{ g/Nl}$$



Gasdichtebestimmung nach Dumas.

Betr. Lab. Nr. 142.

3. Bestimmung der Gasdichte mit dem Apparat nach Bunsen-Schilling.

Die Quadrate der Ausströmzeiten der Gase verhalten sich wie deren Litorgewicht (spez. Gewicht und Molekulargewicht). Man kann also durch Bestimmung der Ausströmzeiten von Luft und des zu untersuchenden Gases die Dichte desselben ermitteln.

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

wobei t_x die Ausflusszeit für das zu untersuchende Gas, t_L die Ausflusszeit für Luft, d_L das mittlere Litorgewicht des betreffenden Gasgemisches bedeutet. Das mittlere Litorgewicht der Luft lässt sich aus der Analyse errechnen, t_x und t_L werden gemessen, sodass die einzige Unbekannte, das Litorgewicht des untersuchten Gases, berechnet werden kann:

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

Das Litorgewicht der Luft ergibt sich durch Division aus dem mittleren Molekulargewicht und dem Molvolumen (22,41):

$$d = \frac{28,98}{22,41} = 1,293 \text{ g/Normalliter}$$

Das spez. Gewicht der Gase lässt sich als Quotient aus den Quadraten der Ausströmzeiten direkt errechnen:

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

Die Ausströmzeiten der Luft und des Gases werden mit dem Bunsen-Schillingschen Apparat gemessen.

Der Apparat besteht aus einem grossen, mit Sperrflüssigkeit gefüllten, zylindrischen Glasgefäss, in das, wie aus der Skizze ersichtlich, ein zweiter Zylinder umgekehrt hineingetaucht ist. Der Kopf des inneren zylindrischen Gefässes ist mit einem Metall-T-Stück versehen, das in dem oberen Ansatz eine Düse trägt, die aus einem feindurchbohrten Platinblech besteht und eingekittet ist. Diese Düse muss nach Gebrauch des Apparates durch eine Schutzschraube vor Verschmutzung bewahrt werden. Ferner besitzt der innere Zylinder im Inneren 2 als Ausflussmarken dienende Metallspitzen.

Ausführung der Bestimmung.

Nach Drehen des Dreiweghahnes wird die Verbindung mit dem zu untersuchenden Gas hergestellt und das innere Glasgefäß so weit gehoben, dass es sich ganz mit Gas füllt. Nach Umschalten des Dreiweghahnes auf die Düse senkt man den Zylinder wieder wobei sich der Flüssigkeitsspiegel allmählich hebt. Mit einer Stoppuhr ermittelt man die Zeit, die der Meniskus der Sperrflüssigkeit zum Durchfließen der beiden Markierungen benötigte. Vor den Messungen muss die Sperrflüssigkeit Raumtemperatur haben und mit betreffendem Gas gesättigt sein. Vor dem Messen der Ausflusszeit des zu untersuchenden Gases muss der Apparat geeicht werden, d.h. die Ausströmzeit der Luft ermittelt werden. Ferner ist darauf zu achten, dass sich der Sperrflüssigkeitsstand während einer Bestimmung nicht ändert.

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

Diese sehr einfache und schnelle Methode ist für die Bestimmung der Dichte des Gasols nicht geeignet.

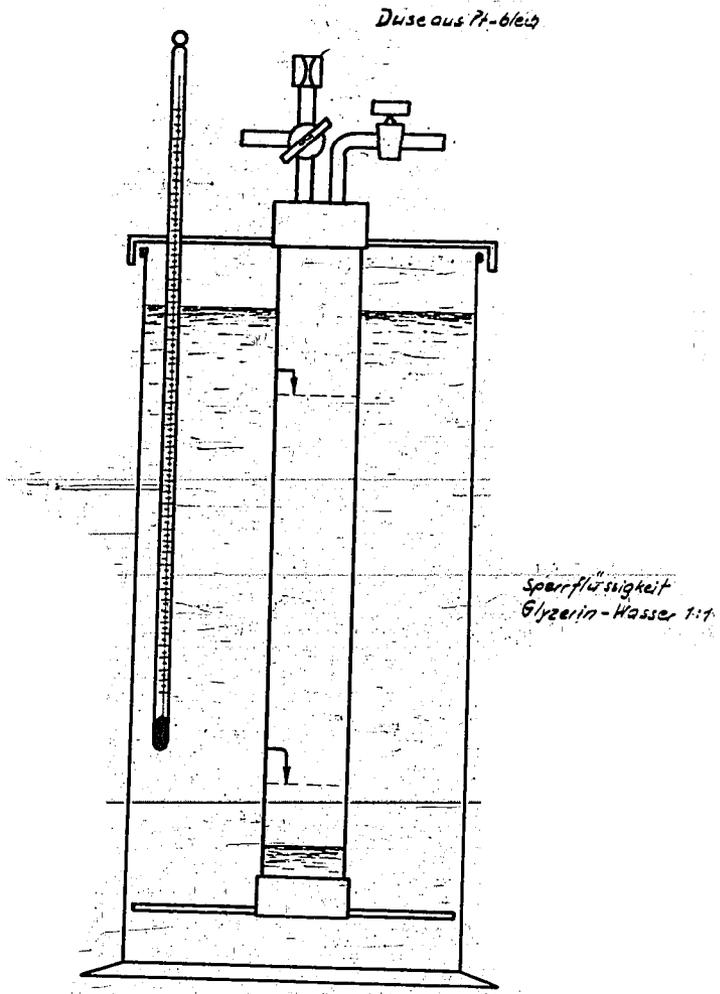
Beispiel: Kokereigas.

Mittlere Ausströmzeit für Luft: 63,4 sek und für Gas=42,1 sek

$$\text{Mittleres Molekulargewicht} = \frac{42,1^2}{63,4^2} \times 28,98 = \frac{1772}{4020} \times 28,98 = 12,78$$

$$\text{Mittlere Dichte (Litergewicht)} = \frac{1772}{4020} \times 1,293 = 0,570 \text{ g/l}$$

$$\text{Mittleres spez. Gewicht} = \frac{1772}{4020} = 0,441$$



4. Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen mit der magnetischen Gaswaage nach Stock.

(Zts. phys. Chem. 119, 337; 1926) Bei der Gasschwebewaage nach Stock wird der Auftrieb von Gasen benutzt, um die Dichte des betr. Gases zu bestimmen.

Der Waagebalken der Gaswaage, in den ein kleiner Magnet eingeschmolzen ist, trägt an einem Ende eine Quarzhohlkugel, die durch die Wirkung des umgebenden Gases einen Auftrieb erfährt und an dem anderem Ende eine 2. Quarzkugel, die als Gegengewicht dient. Die Waage befindet sich in einem gläsernen Gehäuse, das mit einer Schliffkappe versehen ist, besitzt eingeschlossene Zuführungen zur Einleitung von Gasen und taucht in ein gläsernes Wasserbad. Unterhalb des Wassergefäßes trägt die Grundplatte einen eisenlosen Elektromagneten zur magnetischen Beeinflussung der Waage. An dem Stativ befindet sich noch zur Korrektur der Waagennullstellung ein Hilfsmagnet mit Grob- und Feineinstellung. Zur besseren Beobachtung des Waagenzeigers ist eine Lupe angebracht.

Durchführung einer Bestimmung:

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

Da man sich vorher mit einem bekannten Gase, z.B. trockene Luft, eine Eichkurve aufgestellt hat, kann man unmittelbar das spezifische Gewicht eines Gases ablesen. Zur Umrechnung auf Normalverhältnisse liegen jeder Waage Nomogramme bei.

Eine solche Bestimmung dauert etwa 2 Minuten und kann selbst noch mit wenigem Gas durchgeführt werden.

Beispiel:

Gasol

Gefunden: Barometerstand: 766,6 mm Q.S. red.

Temperatur: 19,0°C

Gleichgewicht der Waage lt. Milliamp. bei 175 Milliampéro

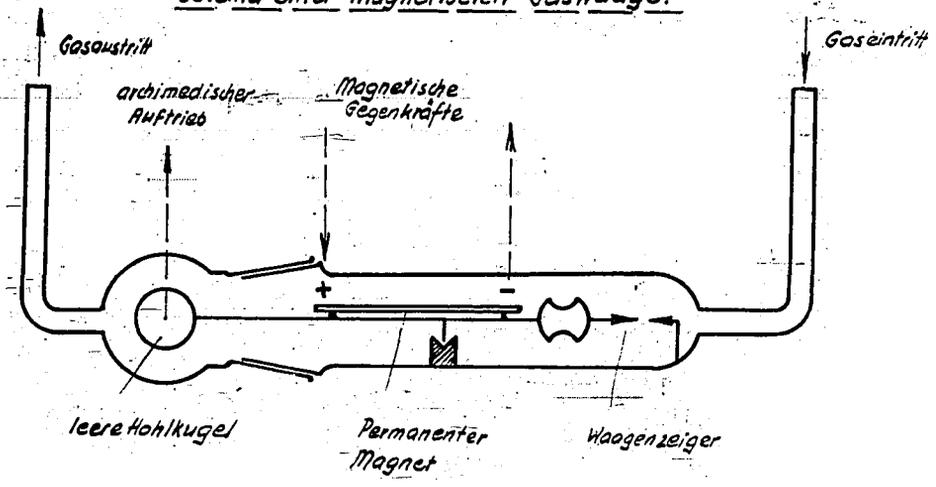
Dannach laut Tabelle ein unreduziertes spez. Gewicht

von 1,62

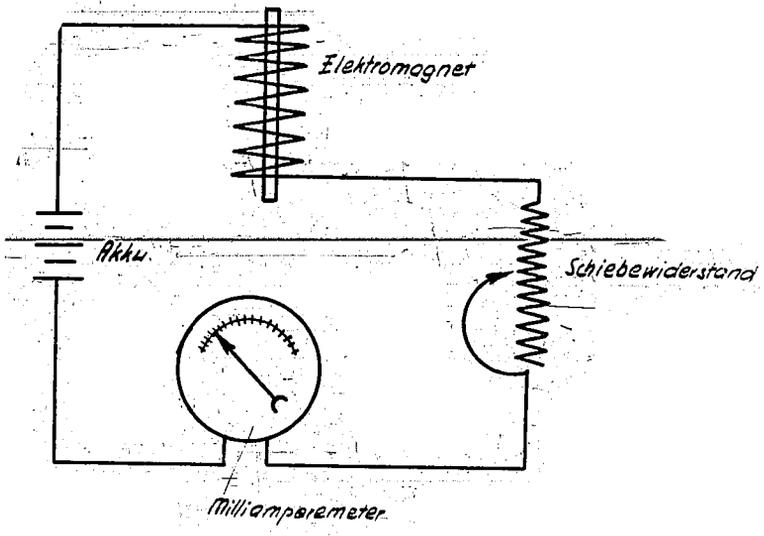
$$s_0 = \frac{760 \times s \times T}{273 \times 766,7}$$

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

Schema einer magnetischen Gaswaage.

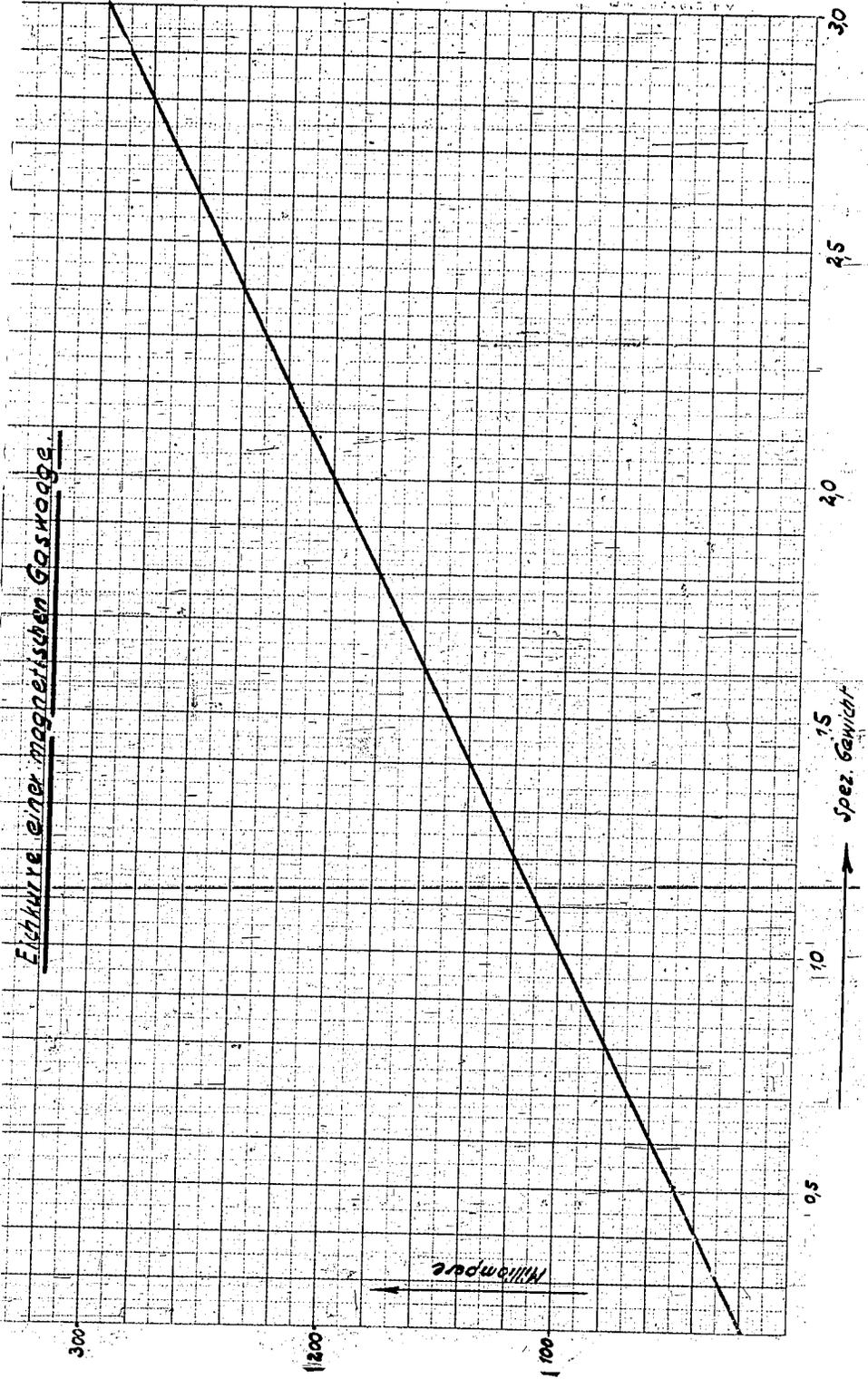


Schaltbild einer Gaswaage.



Gasdichtebestimmung mittels magnetischer Gaswaage.

Eichkurve einer magnetischen Gaswaage



Bestimmung des Stickoxydgehaltes in Koksgas.

In einer mit destilliertem Wasser gefüllten sauberen 10-Liter-Flasche werden 7 Liter des zu untersuchenden Gases aufgefangen. Die aus Kapillarrohre hergestellte Zuleitung zur Gasflasche muss möglichst kurz gewählt werden und völlig trocken sein. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff liegen die gefundenen Werte auch nach Entfernung desselben zu niedrig. Nach Einfüllen der Gasprobe werden die restlichen 3 Liter mittels Wasserstrahlpumpe möglichst rasch abgesaugt. Durch einen Tropftrichter gibt man nun 50 ccm 1 n NaOH zu und lässt bis zum Druckausgleich Sauerstoff einströmen. Nach 20-stündigen Stehen unter häufigem Schütteln spült man den Flascheninhalt in einen 250er Schüttelzylinder, füllt auf bis zur Marke, halbiert die Lösung und gibt dann wie oben unter Luftabschluss je 4 ccm Eisessig und 10 ccm des erwähnten Reagenzes hinzu.

Zu der Vergleichslösung lässt man aus einer 10-ccm-Bürette mit $\frac{1}{20}$ ccm Teilung soviel Natriumnitrit zufließen, bis der gleiche Farbton wie in der Probe erreicht ist. Die titrierte Vergleichslösung muss etwa 20 Minuten stehen bleiben, da die Umsetzung zum richtigen Farbton nur sehr langsam erfolgt.

Herstellung der Lösung:

Die Natriumnitritlösung wird durch Auflösung von 0,03 g NaNO_2 in 1 Liter dest. Wasser hergestellt. 1 Tropfen = 0,05 ccm dieser Lösung entspricht nach eintägigen Stehen etwa 0,001 mg NO_2 , bzw. 0,0005 ccm NO_2 .

Zur Herstellung der Naphtylaminlösung werden 2 g Sulfanilsäure in 400 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig unter Luftabschluss gelöst. Dazu kommt eine Lösung von 0,5 g α -Naphtylamin in 100 ccm Eisessig unter Zusatz von 400 ccm Wasser.

Die mit Phentylendiaminlösung und mit Naphtylaminlösung bestimmten NO -Gehalte stimmen untereinander überein.

Richtiger wird diese Methode, wenn man die alkalische Lösung vor Zugabe der 4 ccm Eisessig längere Zeit auf 90° erwärmt.

Kondensate

Qualitative Prüfung auf Harzbildner.

Harzbildner in Gas zeigen beim Durchleiten durch Formalin-Schwefelsäure eine deutlich sichtbare Gelbfärbung.

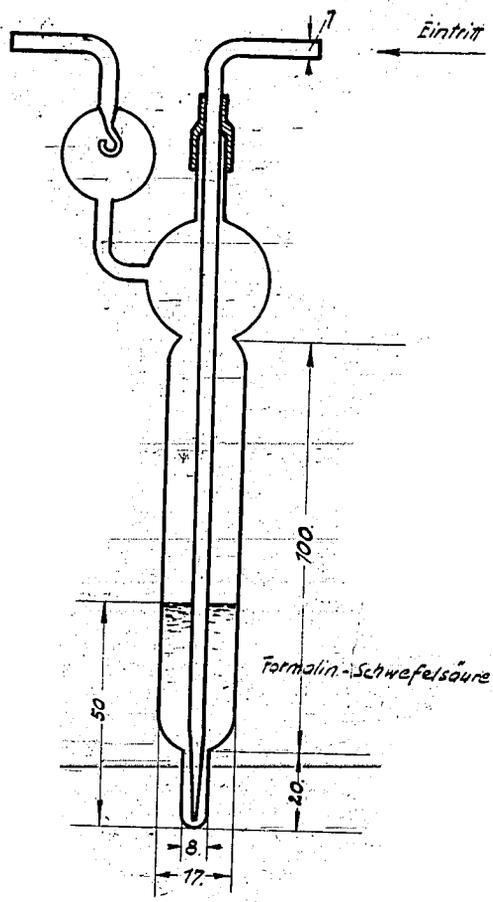
Die Formalin-Schwefelsäure bereitet man sich aus:

- 1 Volumteil Formalin (35 - 40 %iger Formaldehyd)
- 30 Volumteilen konz. Schwefelsäure

Ausführung:

Man leitet durch ein ausgezogenes Glasröhrchen eine bestimmte Zeit (meist 2 Minuten) das zu prüfende Gas in ein Glasröhrchen ein (siehe Skizze), welches die Formalin-Schwefelsäure enthält. Tritt eine Gelbfärbung ein, so sind Harzbildner vorhanden.

Accurately determined
with apparatus



Qualitative Prüfung auf Harzbildner.

Betr. Lab. Nr. 143

Bestimmung von Eisenkarbonyl in Gas

Eisenkarbonyl lässt sich auf verschiedene Art und Weise in Gas bestimmen. Allzu genau dürfte jedoch keine der erwähnten Methoden sein:

1. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine Waschflasche die Methanol, Ammoniak und Perhydrol enthält. Das im Gas enthaltene Eisenkarbonyl wird hierbei zerstört, durch Eisen und Ammoniak gefällt und in bekannter Weise gravimetrisch oder kolorimetrisch (seltener massanalytisch bestimmt).

Ausführung: Man leitet 10 - 50 cm^3 des zu untersuchenden Gases durch 3 Frittenwaschflaschen, die mit einem Gemisch von 200 ccm mehrmals destillierten Methylalkohol, 20 ccm konz. Ammoniak und 10 ccm Perhydrol gefüllt sind. Nach beendigten Durchleiten gibt man die Lösung in einen Kolben, spült die Frittenwaschflaschen mehrere Male mit verdünnter Salzsäure aus (1:4), verdünnt das Methanol mit 100 ccm Wasser, gibt 2 g NaCl zu und lässt nach 5-minütigem Kochen längere Zeit stehen. Hierauf wird der Eisenniederschlag abfiltriert und gewaschen. Durch Zugabe von etwa 10 ccm 10%iger Salzsäure löst man den Niederschlag vom Filter, wäscht gut aus und gibt hierauf Rhodanammoniumlösung zu. Die quantitative Auswertung erfolgt kolorimetrisch. Vor Zusatz von Rhodanlösung muss das Methanol vollständig entfernt sein.

2. Das eisenkarbonylhaltige Gas leitet man durch ein im Aluminiumblockofen auf etwa 200° erhitztes Glasrohr. Das Eisenkarbonyl zerfällt hierbei in Kohlenoxyd und Eisen, das sich als schöner Metallspiegel in den Wandungen des Glasrohres absetzt. Der Metallspiegel wird durch Königswasser herausgespült das Eisen gefällt und durch quantitative Bestimmung des Eisens der Karbonylgehalt ermittelt.

3. Ferner kann man Eisenkarbonyl durch Schwefelsäure auswaschen ~~jedoch ist diese Methode für hiesige Gase ungeeignet.~~

Bei der unter 1. beschriebene Bestimmungswiese wird durch die grossen anzuwendenden Gasmengen das H_2O_2 , Ammoniak und auch Methanol sehr schnell herausgetragen. Verhältnismässig gut geht die unter 2. beschriebene Methode.

Die Angabe des Karbonylgehaltes erfolgt in $\text{g/Eisen}/100 \text{ Nm}^3$.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes in Gasen.

Erforderliche Lösungen:

n/10 Schwefelsäure
 n/10 Natronlauge
 -Methylorange

Apparatur:

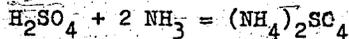
Zur Durchführung der Bestimmung leitet man das Gas durch eine Frittenwaschflasche, die mit n/10 Schwefelsäure beschickt ist und misst hiernach das Gas mit einer Gasuhr.

Ausführung:

Man leitet etwa 100 - 1500 Liter Gas durch die mit 10 ccm n/10 Schwefelsäure gefüllte Frittenwaschflasche mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 - 300 Liter/Stunde.

Nach Beendigung des Versuches wird die nichtverbrauchte Schwefelsäure mit n/10 NaOH unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Berechnung:



Das Äquivalenzgewicht des Ammoniak ist in diesem Falle 17,03

$$\frac{1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 H}_2\text{SO}_4}{17,03} = 1,703 \text{ mg NH}_3$$

Die Angabe erfolgt in g NH₃/100 Nm³.

Cyanbestimmung in Gasen.Erforderliche Lösungen:

Natronlauge: 320 g NaOH/1000 ccm Wasser
 Schwefelsäure: 392 g H₂SO₄/1000 ccm Wasser
 Magnesiumchloridlösung: 815 g MgCl₂/1000 ccm Wasser
 Ferrosulfatlösung: 2,78 g FeSO₄ · 7 H₂O/10 ccm Wasser.
 Mercurichloridlösung: 271 g HgCl₂ + 815 g MgCl₂/1000 ccm Wasser.
 Kaliumjodidlösung: 40 g KI/1000 ccm Wasser
 n/10 Silbernitratlösung:

Ausführung:

Durch ein Zehnkugelrohr, das mit 20 ccm NaOH + 10 ccm frisch hergestellter Ferrosulfatlösung + 30 ccm Wasser beschickt ist, wird das zu untersuchende Kohlensäure-freie Gas mit einer Geschwindigkeit von rund 60 Liter/Stunde geleitet. Nach dem Durchgang von mindestens 100 Liter Gas wird die durch Bildung von Schwefel-eisen mehr oder weniger schwarz gefärbte Adsorptionsflüssigkeit in ein Becherglas gespült, aufgeköcht und nach dem Absitzen filtriert. Der Rückstand wird mit dem Filter unter Zugabe von 10 ccm Natronlauge und etwas Wasser 5 Minuten gekocht, absitzen lassen und filtriert. Hiernach werden beide Filtrate vereinigt. Das Aufkochen des Rückstandes wird bei viel Cyan im Gas nochmals wiederholt. Die Adsorptionsflüssigkeit (1. Filtrat und die alkalischen Auszüge werden mit wenig Wasser in einen für die Destillation bestimmten Rundkolben (1Liter) Inhalt gespült und mit Schwefelsäure neutralisiert. Hierauf setzt man 5 ccm Natronlauge und 75 ccm Magnesiumchlorid-lösung langsam zu und lässt 15 Minuten kochen. Zu der Flüssigkeit fügt man 35 ccm Mercurichloridlösung heiss zu, da nur dann eine schnelle und vollständige Überführung des Ferrocyan-salzes in Mercuricyanid gewährleistet ist. Der Kolben wird nun mit der Destillationsvorrichtung verbunden, mit einer Tropftrichter versehen und destilliert. Bei Beginn des Siedens werden zur Entbindung der Blausäure ca. 30 ccm Schwefelsäure tropfenweise zugegeben und die mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure in 5 ccm NaOH + 20 ccm Wasser aufgefangen. Zwecks vollständiger Absorption der Blausäure wird am besten ein Zehnkugelrohr als Vorlage benutzt. Die Destillation ist im allgemeinen beendet, wenn 100 - 150 ccm Destillat übergegangen sind. Nach Beendigung der Destillation

wird das gebildete Natriumcyanid mit $n/10$ Silbernitratlösung unter Zusatz von 5 ccm Kaliumjodidlösung und ständigem Schütteln titriert. Das erste Auftreten eines bleibenden Niederschlages von der Bildung des unlöslichen Silberjodids herrührend, der beim Schütteln eine gelbliche Opaleszenz hervorruft, zeigt die Beendigung der Titration an.

Berechnung:

Nach der Gleichung $\text{NaCN} + \text{AgCN} + \text{NaNO}_3$
 entspricht 1 Mol $\text{AgNO}_3 = 1$ Mol HCN
 daher $1 \text{ cm}^3 \text{ } n/10 \text{ AgNO}_3 = 2,7 \text{ mg. HCN.}$

Die Berechnung erfolgt auf $\text{g}/100 \text{ Nm}^3$.

