

### Butanolextraktion Shopan 3au 1730

Bei der Aufstellung in Kalkopen stellt man zuerst der  
 Reinsprit Kolonne Rohbutanol an welcher man der  
 Hydrierung nach hydriert wird (Kontakt zu, und wieder  
 im Extraktionsstapel gelagert wird  
 von dort geht es über jähler und in Wasser in die  
 Kolonne 2.

Rohbutanol enthält:
 

- Butanol
- MW
- Sprit
- Wasser
- + Rückstand

Kolonne 2 Hat die Aufgabe den 0,9 Butanol Wasser  
 bestehend aus Spirit, Butanol - MW von überhitzenden  
 abzutrennen. Temp. des K.A.K.  $98^{\circ}$  des  
 Sumpfes  $97^{\circ}$ , der Übergang  $90^{\circ}$  erfolgt mit Butanol 10.

Als Rücklauf der Kolonne wieder  $n = 0$   
 2) ins Tauchlager über jähler (des kontinuierliche destillation  
 in Kolonne auf Base)

Der Sumpf der Kolonne 2 (MW, Butanol - Rückstand) geht in

Kolonne 3. Hierin erfolgt Abscheiden des Wassers von  
 Wasser durch Auskochen

Butanol fiedel mit MW ein bei  $32^{\circ}$  bzw. restendes  
 Azotrop welches aus 68% Butanol und 32% MW besteht

Sie kann Butanol abkühlen aber unterkühlt und  
 oben eine Lösung von <sup>maximale</sup> 5% MW in Butanol unter  
 eine Lösung von maximal 20% Butanol in 80% MW  
 bildet.



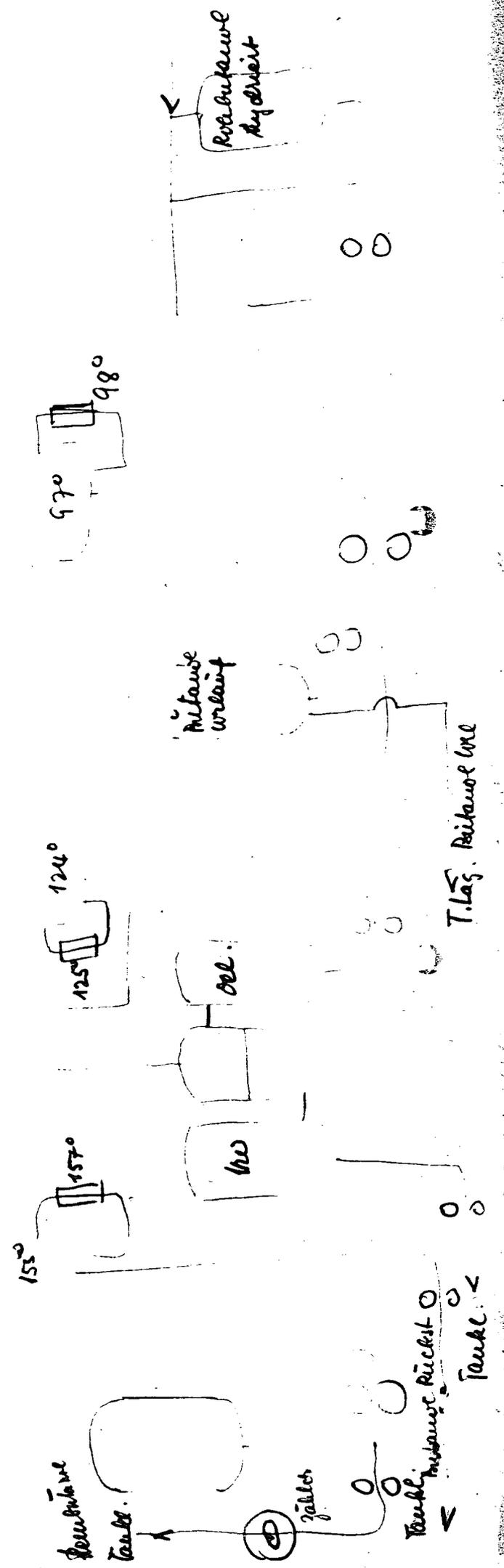
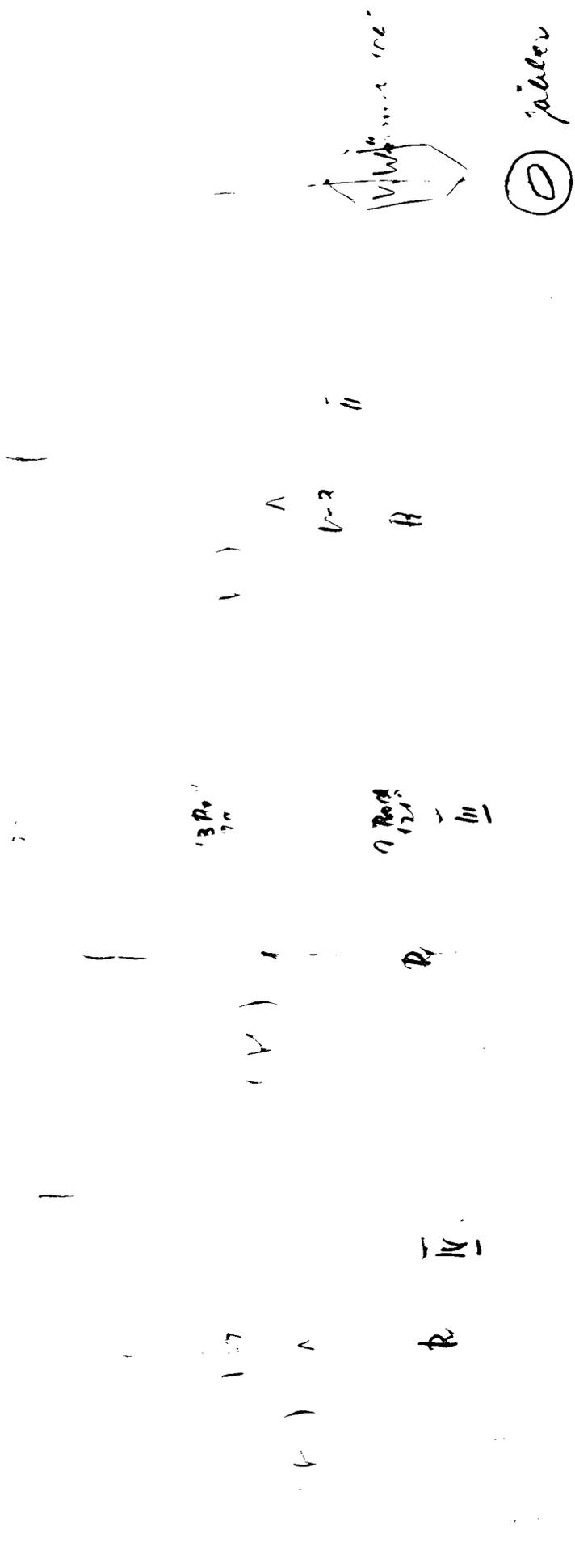
Der Sumpf der Metanole und MTOl etc enthält sich ebenfalls über einen Jäger in des Taublasser. Die sind teilweise diskontinuierlich mit dem Metanole fraktioniert.

Analysen zur Überwachung der Metanole dort.

- dauernd {
1. Farbjahle mit  $H_2SO_4$  zu Metanole
  2. " " " " zu Metanole
  3. NO Gehalt des Remontanole

- zeit  
weilig {
4. Rohmetanole: Butyralsäure  
Acetal  
Crotonalsäure
  5. Sumpf Kolonne 4. Butyralsäure  
Acetal  
Croton  
Farbjahle
  6. kein Metanole  
Butyralsäure  
Acetal  
Ester  
Croton  
Siedemaße

Das kein Metanole kann nochmals nach oben werden und ergibt nach nochmaligen Destillation eine Schkop. Sonderqualität Butanole ?



Datum.....

T a n k s t ä n d e

Tank Nr.	<u>Tanklager 244</u> I n h a l t	cbm	Tank Nr.	<u>Tanklager 319</u> I n h a l t	cbm
A 1	Reinbutol	---	4	Reinbutanol	---
A 2	Reinbutol	---	5	Reinsprit/Reinbutol	---
A 3	Sprit-Nachl./Reinbutol	---	6	Reinsprit/Reinbutol	---
A 4	Sprit-Vorl. /Rückbutol	---	<hr/>		
A 5	Butol-Rückstand	---		Reinbutol gesamt 10.	---
A 6	Rohsprit/Sprit-Vorlauf	---		Rohbutol	---
A 7	Reinbutol	---		Reinsprit	---
A 8	Reinbutol	---		Rohsprit	---
B 1	Rohbutol	---		Reinbutanol	---
B 2	Hexanol	---		Rohbutanol	---
B 3	Schwefelsäure	---		Butolrückstand	---
B 4	Acetaldehyd	---	<hr/>		
B 5	Reinsprit	---		Reinbutol-Abgabe an Hü 240	---
B 6	Reinsprit	---		Sprit-Abgabe an Hü 101	---
B 7	Kalilauge	---	<hr/>		
C 1	Reinbutanol	---	Nr.	Kesselwagen/Inhalt	cbm
C 2	Butanol-Vorlauf	---	Mz.		
C 3	Rohbutanol/Dest.I hydr.	---			---
C 4	Rohbutanol/Dest.I	---			---
C 5	Butanolwasser	---			---
C 6	Butanol-Rückstand	---			---
D 1	Rohbutol	---			---
D 2	Triol	---			---
D 3	Rückbutol	---			---
D 4		---			---
<b>Vorl Nr.</b>	<u>Zwischentanklager</u> I n h a l t	cbm			
1	Hexanol feucht	---			---
2	Sprit-Nachl./Rücksprit	---			---
3	Sprit-Vorl. /Rücksprit	---			---
4	Reinsprit	---			---
5	Acetaldehyd	---			---
6	Butanol-Vorlauf	---			---
7	Butanol feucht u. Zwischenlauf	---			---
8	Reinbutanol	---			---
9	Reinhexanol	---			---
10	Hexan	---			---

famiglia  $\xi = \underline{\underline{-}}$  zoccolle

Betriebsanalysen der Butol-Destillation A 18.

(Die Analysen sind, wenn nicht anders angegeben, täglich auszuführen).

1. Rohbutol:

acetalehyd  
(1 mal wöchentl. Gesamtanalyse)  
siehe Schema unten

2. Kolonne I:

a) Destillat:

isler  
acetalehyd  
acetale  
Croton  
Nichte  
(1 mal wöchentl. Gesamtanalyse)  
siehe Schema unten

b) Dampf

3. Kolonne II:

a) Destillat

acetalehyd pro  
acetalehyd pro  
Croton  
Nichte  
(1 mal wöchentl. Gesamtanalyse)  
siehe Schema unten

4. Kolonne IV:

a) Rohbutanol:

acetalehyd  
acetale  
(1 mal wöchentl. außerdem noch:  
Croton und Nichte)

b) Dampf:  
(aschigtura)

= lower kol.

5. Kolonne VI:  
a) Destillat:

b) Saumpf:

= lower butol kol.

6. Kolonne VII:  
a) Saumpf  
(Rückstand)

Schema für Gesamtan:

tol  
7 mal wöchentlich  
sch: Acetal

Acetaldehyd  
Acetal  
Ester  
Eton  
Ethylamin  
Wasser  
Lichte

Betriebsanalyse der Triol-destillation

1. Mührbehälter

Wasser  
PH

2. Kolonne II:  
a) Destillat:

Wasser  
Etonsaure  
Jeden 5. Tag ausser-  
em (Triol)

3. Kolonne III:

a) Destillat:

Jeden 2. Tag Gesamtanalyse  
bestehend aus:

- Acetaldehyd
- Acetal
- Aster
- Proton
- Wasser
- Protonsaure
- ...
- Dichte
- Refraktionsindex
- H-Zahl

b) Sumpf:

Triol  
Wenn Kol. IV nicht in Betr. A

4. Kolonne IV:

a) Destillat:

wie Kolonne III

b) Sumpf:

Triol

Betriebsanalysen der Butanol-Destillation A 50

1. Einlauf von Hydrierung: Farbzahl

2. Ablauf nach Destillation: Farbzahl

Betriebsanalysen der Butandiol-Destillation A 50

1. Rohbutandiol (Zulauf):

Wasser

2. Kolonne Ia:

2a. Kolonne I:

Sumpf

Wasser

3. Kolonne II:

Destillat:

xybutyraldehyd

4. Kolonne III:

Destillat:

xybutyraldehyd  
acetal  
Wasser

5. Kolonne IV:

a) Destillat:

xybutyraldehyd  
acetal  
Wasser  
Siedepunkt

b) Rückstand)

xybutylol

Qualitative Analyse der Reineprodukte der Butol-  
Destillation (mit Grenzwerten)

1. Reinebutol:

xybutyraldehyd:	0,2 %
acetal:	0,5-0,7 %
Wasser:	0,2-0,3 %
xybutylaldehyd:	0,3 %
Wasser:	0,3 %
NaOH	max. >
äußere Beschaffenheit:	klar und ohne ungewässertes
Dichte: bei 20°	0,810

Siedepunkt

38°/760 mm

2. Reinsprit:

Acetaldehyd:	0,05-0,1
Methylamin:	max.
KOH	-4
Farbzahl	0,01-0,02
Salizyltest	högl. keine braune
	Färbung
Gewicht-%	mindst. 95 %
Ester	0,02 %
Acetal	0,05 %
Croton	0,01 %
Siedepunkt	760 mm

3. Reinbutanol:

Butyrinaldehyd:	0,08-0,1
Acetal	0,5
Ester	0,05
Croton (alkohol)	0,05
Farbzahl	max.
Siedeintervall	
Wasser	0,05-0,1
Siedebeginn	270/760 mm

4. Butanol:

wie bei Reinbutanol  
zusätzl. Permanganatprobe mind. 20'

5. Reppel-Butanol:

wie bei Reinbutanol  
zusätzlich Wasser und Dichte

6. Reinbutandiol:

Oxybutyraldehyd:	0,4-0,5
Acetal:	0,5-1,0
Wasser:	0,1-0,3
Gefrierpunkt:	mind. 18-18,5°
Siedeintervall	
Siedebeginn	120/760 mm

7. Triol technisch u.ä.:

✓ Acetaldehyd: 0.1-0.2 %  
 ✓ Acetal für Triol techn.: 0.1-0.2 %  
 " für Triol E: 0.1-0.2 %  
 ✓ Ester: 0.5-0.7 %  
 ✓ Croton: als Rohmaterial für techn. 2-3 %  
 ✓ Wasser:  
 ✓ Säure: durch ...  
 ✓ Dichte: 1.08-1.09  
 ✓ Brechungsindex: 1.47-1.50  
 Siedepunkt: 140°  
 OH-Zahl:  
 ...

8. Hexalal A bzw. Hexalal E:

Acetaldehyd: 0.1-0.2 %  
 Acetal: mögl. 0.1-0.2 %  
 Ester: 0.5-0.7 %  
 Croton:  
 Wasser:  
 äußere Beschaffenheit: klar und ohne ...  
 Siedeintervall: max. 105-120°  
 Siedebeginn: 105°

9. Hexanol: (ein, hydriert)

Butyraldehyd: 0.05-0.1 %  
 Acetal: 0.1-0.2 %  
 Croton: 0.1-0.2 %  
 Farbzahl: mögl. inter  
 Siedeintervall: 120°  
 Ester: 0.05-0.1 %  
 Siedebeginn: 120°/760 mm

10. Stufenöl: (Hexanol S)

Croton: 0.1-0.2 %  
 Harz-Test: max. 10 mg/100 cc  
 Siedeintervall:  
 Siedebeginn: 120°/760 mm

Ausführungsvorschriften für die einzelnen  
Analysen und Bestimmungen.

1. Aldehyd
2. Acetal
3. Brechungsindex
4. Butandiol im Rückstand
5. Butol im Rückstand
6. Croton
  - a) Croton als Verunreinigung
  - b) Reinheitsgrad von Crotonaldehyd
7. Dichte
8. Ester
9. Farbzahl
10. Gefrierpunkt
11. Harztest
12. Methylamin
13. NaOH-Zahl
14. Öl in Elmowasser etc.
15. OH-Zahl
16. Oxybutyraldehyd
17. Permanganat-Probe
18. pH-Bestimmung
19. Salizyltest
20. Siedeanalyse
21. Triol im Rückstand
22. Wasser
  - a) nach Fischer
  - b) mit Benzol
23. KON-Probe

1. Aldehyd.

Einwaage richtet sich je nach voraussichtlichem Gehalt an Aldehyd, (z.B. für Spirit 50 g). Man gibt Bromhenc blau zu, neutralisiert mit Schwefelsäure  $n$ , und versetzt mit 90 ccm neutralisierter Hydroxylaminchlorhydratlösung  $\frac{n}{4}$ . Hierauf stellt man 15 Minuten in Eis und titriert mit Natronlauge  $n$  bis zum Umschlag zurück.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natronlauge } \frac{n}{10} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}}$$

Faktoren: Acetaldehyd: 0.0044  
Butyraldehyd: 0.0072

2. Acetal.

Einwaage richtet sich nach dem vermutlichen Gehalt (z.B. für Triol technisch 5 g). Man gibt 10 ccm neutralisierte Hydroxylaminchlorhydratlösung  $n$  zu, erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbad (ca. 50 - 60°), kühlt ab, setzt als Indikator Bromkohlblau zu und titriert bis zum Umschlag mit Natronlauge  $n$  zurück. x)

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natronlauge } \frac{n}{10} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}}$$

Faktor: 0,0118

3. Brechungsindex:

bei 20° mittels Refraktometer. Die scharf gestellte Schattengrenze muß durch das Fadenkreuz gehen.

x) Wenn schwer spaltbare Acetale vorliegen (z.B. Hexalal A) verdünnt man das eingewogene und neutralgestellte Produkt mit Alkohol (1:5) und kocht 2 Stunden auf dem Wasserbad. Berechnung wie oben. Von dem verwendeten Alkohol wird in einer getrennten Acetalbestimmung der Blindwert ermittelt, der dann vom Hauptwert abgezogen werden muß.

4. Butanol im Rückstand:

Einwaage 300 g. Man destilliert im Vakuum und macht vom Destillat laufend Gefrierpunktsbestimmungen. Destillationsende, sobald der Gefrierpunkt unter 15° sinkt. Erhaltene Gramm: 3 = %.

5. Butol im Rückstand. (Stumpf Kolonne ).

Einwaage 300 g. Im Vakuum (Ölpumpe) destilliert man bis zur Übergangstemperatur 120°. Das überdestillierte Butol wird gewogen und davon der Brechungsindex bestimmt auf Grund dessen aus dem Kurvenblatt der Gehalt an Triol in Prozenten festgestellt wird. Die erhaltene Butolmenge multipliziert man mit dieser Prozentzahl teilt durch 100 und zieht von der überdestillierten Butolmenge ab. Teilt diese Zahl durch 3 und hat dann in Prozenten den Gehalt von Butol im Rückstand.

Zahlenbeispiel:

Einwaage 300 g. Bis zu 120° im Vakuum erhält man 65 g Substanz vom Brechungsindex 1.4460. Diesem Brechungsindex entspricht ein Triolgehalt von 20%.

$$\begin{aligned}
 65 & \cdot 20 = 1300; \\
 1300 & \cdot 100 = 130 \text{ g Triol} \\
 65 \text{ g Gesamtbutol} - 130 \text{ g Triol} & = 45 \text{ g Reinbutol} \\
 45 : 3 & = 15 \text{ g Butol im Rückstand.}
 \end{aligned}$$

6. Croton.

a) Croton als Verunreinigung, z. B. in Spirit. Triol. Hexanol etc.

Einwaage je nach vermutlichem Gehalt. Dazu gibt man 10 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm reine konz. Salzsäure, stellt 3 Minuten in Eis und gibt solange Bromid-Bromat-Lösung zu bis die gelbe Farbe deutlich bestehen bleibt. Man stellt wieder in Eis, fügt 5 ccm Jodkaliumlösung (5 %ig), sowie etwas Stärkelösung zu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zurück.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natriumthiosulfatlösung} \cdot 10 \cdot 100 \cdot f}{\text{Einwaage}} = \%$$

<u>Faktoren:</u>	Crotonaldehyd:	0,0035	
	Crotylalkohol:	0,0036	
	Crotonensäure:	0,0086	10700

b) Bestimmung des Reinheitsgrades von Crotonaldehyd.

Man wiegt in ein kleines Reagensglas 0,8 - 0,9 g ein, stößelt es zu, gibt es in eine Filzwanne und sich 200 ccm destilliertes Wasser und 200 ccm Bromat-Lösung befindet und zertrümmert es mit einem Glasstab, läßt 1 Stunde stehen, gibt 20 ccm reine konz. Salzsäure zu, läßt wieder 1 Stunde stehen und titriert dann mit arseniger Säure n zurück.

Berechnung:

Verbrauch der arsenigen Säure  $I_0$  . 100 . Faktor  $\frac{1}{\text{Einwaage}}$

Faktor: 0,003

Um neben Crotonaldehyd auch den Acetaldehyd zu erfassen, muß noch eine normale Aldehydstimmung gemacht werden. Die Differenz zwischen beiden Ergebnissen stellt den Gehalt an Acetaldehyd dar.

8. Ester.

Einwaage 5 g. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser, gibt 25 cc Natronlauge n, sowie 10 Tropfen Phenolphthalein zu.

Hierauf Kocht man 1/2 Stunde unter Rückfluß (mit Siedekolben) titriert dann mit Schwefelsäure n bis zur Entfärbung zurück.

Berechnung:

Verbrauchte Schwefelsäure  $I_0$  . 100 . Faktor  $\frac{1}{\text{Einwaage}}$

Faktor: 0,0088

9. Farbnach:

Zu 5 ccm Produkt gibt man langsam unter Schräghalten des fassenden Reagensglases 5 ccm konz. Schwefelsäure und schüttelt gut um. Nach Ablauf einer Minute vergleicht man den Farbton mit der Farbskala.

10. Gefrierpunkt.

10 ccm Produkt (z.B. Butandiol) werden in einem 50 ccm fassenden Reagensglas, das sich in einer Kältemischung befindet, mit Hilfe eines Kälthermometers gut gerührt. Sobald das Produkt zu kristallisieren beginnt und die Temperatur stehenbleibt, wird abgelesen.

11. Harztest.

100 ccm Produkt werden in einer bis zum Produktspiegel vom Dampf umströmten Glasschale (Jenaer Glas) (Form der Schale am besten halbkugelförmig, Durchmesser 10 cm, Höchstgewicht 50 g) auf dem Wasserbad verdampft, wobei ein Luftstrom von solcher Stärke auf das Produkt aufgeblasen wird, daß es in längstens 20 Minuten verdampft ist. Hierauf kommt die Glasschale in einem auf 110° geheizten Trockenschrank und bleibt 1 1/2 Stunde darin. Sodann läßt man im Chlorkalklumexsikkator 45 Minuten erkalten und bringt zur Wägung. Der Harzgehalt soll 10 mg/100 ccm nicht übersteigen.

12. Methylamin.

In einen 500er Fraktionierkolben gibt man 20 ccm Schwefelsäure n<sub>10</sub>, 250 ccm Produkt (z.B. Sprit oder Kondensat) und

Biedesteine, destilliert 250 ccm ab und läßt den Rückstand erkalten. Nun tropft man langsam durch einen Tropftrichter 25 ccm Natronlauge n<sub>10</sub> zu und destilliert dann bis auf einen

Rest von ca. 50 ccm in eine Kugelvoriage, die 20 ccm Salzsäure n<sub>10</sub> und etwas Methylrot vorgelegt enthält.

Hierauf schüttet man in einen Erlenmeyerkolben um, spült gut nach und titriert mit Natronlauge n<sub>10</sub> zurück.

Berechnung:

a) 
$$\frac{\text{Vorgelegte Salzsäure } n_{10} - \text{zurücktitr. NaOH } n_{10} \cdot 100}{\text{Einwaage}} \cdot \text{Faktor}$$

Faktor 0,0031.

b) 
$$(\text{vorgelegte Salzsäure } n_{10} - \text{zurücktitr. NaOH } n_{10}) \cdot 12.42 = \text{mg/l}$$

Betriebsanalysen der Futol-Destillation A 100

(Die Analysen sind, wenn nicht anders angegeben, täglich auszuführen).

1. Rohbutol:

acetalldehyd  
1 mal wöchentl. Gesamtanalyse  
siehe Schema unten

2. Kolonne I:

a) Destillat:

Wasser  
acetalldehyd  
acetol  
acetol  
acetol  
1 mal wöchentl. Gesamtanalyse  
siehe Schema unten

b) Dampf

3. Kolonne II:

a) Destillat:

acetalldehyd pro cm<sup>3</sup>  
acetalldehyd pro ltr  
acetol  
Methylamin  
1 mal wöchentl. Gesamtanalyse  
siehe Schema unten

4. Kolonne IV:

a) Rohbutanol:

Acetaldehyd  
acetol  
1 mal wöchentl. außerdem noch:  
acetol (acetol und Richte)

b) Dampf:  
(Aschigeura)

= Lösen. Kol.

5. Kolonne VI:  
a) Destillat:

b) Rückstand:

= Brennstoff Kol

6. Kolonne VII:  
a) Dampf  
(Rückstand)

bei  
in hochtemperaturer  
den: Acetaldehyd)

Lebens für Gesamten:

Wasser  
Acetaldehyd  
Alkohol  
Amin  
Acetaldehyd  
Wasser  
Acetaldehyd

Betriebsanalysen der ...

1. Mührkühler I:

Wasser

2. Kolonne II:  
a) Destillat:

Wasser  
Essigsäure  
... 5. Tag außer-  
... (101)

10693

3. Kolonne III:

a) Destillat:

eden 2. Tag Gesamtanalyse  
estehend aus:

acetaldehyd  
acetal  
ster  
roton  
asser  
utonsäure  
H  
ichte  
rechnungsinde  
H-Zahl

b) Dampf:

riol  
wenn kol. IV nicht in Betr.)

4. Kolonne IV:

a) Destillat:

ie Kolonne III

b) Dampf:

riol

Betriebsanalysen der Butanol - Destillation A 30

1. Einlauf von Hydrierung: Farbzahl

2. Ablauf nach Destillation: Farbzahl

Betriebsanalysen der Butandiol-Destillation A 30

1. Rohbutandiol (Zulauf):

asser

2. Kolonne Ia:

2a. Kolonne I:

Sumpf

Wasser

3. Kolonne II:

Destillat:

Hybutyraldehyd

4. Kolonne III:

Destillat:

Hybutyraldehyd  
Acetal  
Wasser

5. Kolonne IV:

Destillat:

Hybutyraldehyd  
Acetal  
Wasser  
Siedepunkt

(Rückstand)

Butandiol

Ausgeführte Analysen für Reinprodukte der Butol-  
Destillation (mit Grenzwerten).

1. Reinbutol:

Acetaldehyd:	max. 0.2 %
Acetal:	0.5-0.7 %
Ester:	0.2-0.3 %
Crotonaldehyd:	0.3 %
Wasser:	0.3 %
NaOH-Zahl:	max. 3
äußere Beschaffenheit:	klar und ohne Färbung wasserlöslich
Dichte: bei 20°	0.805

Siedepunkt

38°/760 mm

2. Reinsprit:

Acetaldehyd:	0,05-0,1	%
Methylamin:	max.	
KOH		
Farbzahl		
Salizyltest		logl. keine braune Färbung
Gewicht-%		mindst. 95 %
Ester		0,02 %
Acetal	0,02-0,05	%
Croton		0,01 %
Siedepunkt		78/760 mm

3. Reinbutanol:

Butyraldehyd:	0,08-0,1	%
Acetal	0,05	%
Ester	0,05	%
Crotyl (alkohol)	0,05	%
Farbzahl	max.	
Siedeintervall		
Wasser	0,05-0,1	%
Siedebeginn		70/760 mm

4. Butanol A:

wie bei Reinbutanol  
zusätzl. Permanganatprobe mind. 20'

5. Repp-Butanol:

wie bei Reinbutanol  
zusätzlich Wasser und Dichte

6. Reinbutandiol:

Oxybutyraldehyd:	0,4-0,5	%
Acetal:	0,5-1,0	%
Wasser:	0,1-0,3	%
Gefrierpunkt:		mind. 18-18,5°
Siedeintervall		70
Siedebeginn		120/760 mm

7. Triol technisch u.H:

✓ Acetaldehyd: 1-0,2 %  
 ✓ Acetal für Triol techn.: 2 %  
 " für Triol H: 5-2 %  
 ✓ Ester: 5-0,7 %  
 ✓ Croton: als Crotonsäure für techn. 2-3 %  
 ✓ Wasser:  
 ✓ Säure: durch Titration mit NaOH  
 pH:  
 ✓ Dichte: 1,03-1,09  
 ✓ Brechungsindex: 1,4700  
 ○ Siedepunkt: 30°/760 mm  
 OH-Zahl:  
 Dichte bei 20°:

8. Hexalal A (bzw. Hexalal B):

Acetaldehyd: 1-0,2 %  
 Acetal: bzgl. 100 %  
 Ester: 5-0,7 %  
 Croton:  
 Wasser:  
 äußere Beschaffenheit: klar und ohne Trübung wasserlöslich  
 Siedeintervall: max. 10-12°  
 Siedebeginn: 20°

9. Hexanol: (rein, hydriert)

Butyraldehyd: 0,05-0,1 %  
 Acetal: 2 %  
 Croton: 1-0,2 %  
 Farbzahl: bzgl. unter 20  
 Siedeintervall: 1-20°  
 Ester: 0,05-0,1 %  
 Siedebeginn: 2°/760 mm

10. Stufenöl: (Hexanol S)

Croton: 1-0,2 %  
 Harz-Test: max. 10 mg/100 ccm  
 Siedeintervall: 30°  
 Siedebeginn: 30°/-50 mm

Ausführungsvorschriften für die einzelnen  
Analysen und Bestimmungen.

1. Aldehyd
2. Acetal
3. Brechungsindex
4. Butandiol im Rückstand
5. Butol im Rückstadd
6. Croton
  - a) Croton als Verunreinigung
  - b) Reinheitsgrad von Crotonaldehyd
7. Dichte
8. Ester
9. Farbzahl
10. Gefrierpunkt
11. Harztest
12. Methylamin
13. NaOH-Zahl
14. Öl in Elmowasser etc.
15. OH-Zahl
16. Oxybutyraldehyd
17. Permanganat-Probe
18. pH-Bestimmung
19. Salizyltest
20. Siedeanalyse
21. Triol in Rückstand
22. Wasser
  - a) nach Fischer
  - b) mit Benzol
23. KOM-Probe

1. Aldehyd.

Einwaage richtet sich je nach voraussichtlichem Gehalt an Aldehyd, (z.B. für Spirit 50 g). Man gibt Bromphenolblau zu, neutralisiert mit Schwefelsäure  $\frac{n}{3}$ , und versetzt mit 90 ccm neutralisierter Hydroxylaminchlorhydratlösung  $\frac{n}{4}$ . Hierauf stellt man 15 Minuten in Eis und titriert dann mit Natronlauge  $\frac{n}{10}$  bis zum Umschlag zurück.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natronlauge } \frac{n}{10} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}} = \%$$

Faktoren: Acetaldehyd: 0,0044  
Butyraldehyd: 0,0072

2. Acetal.

Einwaage richtet sich je nach dem vermutlichen Gehalt (z.B. für Triol technisch 5 g). Man gibt 50 ccm neutralisierte Hydroxylaminchlorhydratlösung  $\frac{n}{2}$  zu, erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbad (ca 35 - 40°), kühlt ab, setzt als Indikator Bromnatrioiblauf zu und titriert bis zum Umschlag mit Natronlauge  $\frac{n}{2}$  zurück. x)

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natronlauge } \frac{n}{2} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}} = \%$$

Faktor: 0,0118

3. Brechungsindex:

bei 20° mittels Refraktometer. Die scharf gestellte Schattengrenze muß durch das Nadenkreuz gehen.

x) Wenn schwer spaltbare Acetale vorliegen (z.B. Hexalal A) verdünnt man das eingewogene und neutralgestellte Produkt mit Alkohol (1:5) und kocht 2 Stunden auf dem Wasserbad. Berechnung wie oben. Von dem verwendeten Alkohol wird in einer getrennten Acetalbestimmung der Blindwert ermittelt, der dann vom Hauptwert abgezogen werden muß.

4. Butandiol im Rückstand:

Einwaage 300 g. Man destilliert im Vakuum und macht vom Destillat laufend Gefrierpunktsbestimmungen. Destillationsende, sobald der Gefrierpunkt unter  $-5^{\circ}$  sinkt. Erhaltene Gramm: 3 = 4.

5. Butol im Rückstand. (Sumpfr Kolonne 7).

Einwaage 300 g. Im Vakuum (Ölpumpe) destilliert man bis zur Übergangstemperatur  $-20^{\circ}$ . Das überdestillierte Butol wird gewogen und davon der Brechungsindex bestimmt, auf Grund dessen aus dem Kurvenblatt der Gehalt an Triol in Prozenten festgestellt wird. Die erhaltene Butolmenge multipliziert man mit dieser Prozentzahl teilt durch 100 und zieht von der überdestillierten Butolmenge ab, teilt diese Zahl durch 3 und hat dann in Prozenten den Gehalt von Butol im Rückstand.

Zahlenbeispiel:

Einwaage 300 g. Bis zu  $-20^{\circ}$  2 mm erhält man 85 g Substanz vom Brechungsindex 1.4460. Diesem Brechungsindex entspricht ein Triolgehalt von 20 %.

$$\begin{aligned}
 85 \cdot 20 &= 1700; \\
 1700 \cdot 100 &= 17 \text{ g Triol} \\
 85 \text{ g Gesamtbutol} - 17 \text{ g Triol} &= 68 \text{ g Reinbutol} \\
 68 : 3 &= 22.66 \text{ \% Butol im Rückstand.}
 \end{aligned}$$

6. Croton.

a) Croton als Verunreinigung, ... in Spirit, Triol, Hexanol etc.

Einwaage je nach vermutlichem Gehalt. Dazu gibt man 10 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm reine konz. Salzsäure, stellt 3 Minuten in Eis und gibt solange Bromid Bromat-Lösung zu, bis die gelbe Farbe deutlich bestehen bleibt. Man stellt wieder in Eis, fügt 5 ccm Jodkaliumlösung (5 %ig), sowie etwas Stärkelösung zu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung  $\frac{n}{n}$  bis zur Entfärbung zurück.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natriumthiosulfatlösung} \cdot 10 \cdot 100 \cdot F. = \text{g}}{\text{Einwaage}}$$

<u>Faktoren:</u>	Crotonaldehyd:	0.0035	
	Crotylalkohol:	0.0036	
	Crotonsäure:	0.0086	10700

b) Bestimmung des Reinheitsgrades von Crotonaldehyd.

Man wiegt in ein kleines Reagensglas 0,8 - 0,9 g ein, stößelt es zu, gibt es in eine Flasche. In der sich 200 ccm destilliertes Wasser und 200 ccm Bromatbromat-Lösung befinden und zertrümmert es mit einem Glasstab, läßt 1 Stunde stehen. Fügt 20 ccm reine konz. Salzsäure zu, läßt wieder 1 Stunde stehen und titriert dann mit arseniger Säure  $n$  zurück.

Berechnung:

Verbrauch der arsenigen Säure  $I_0$  . 100 . Faktor =  $\frac{4}{\text{Einwaage}}$

Faktor: 0,0035

Um neben Crotonaldehyd auch den Acetaldehyd zu erfassen, muß noch eine normale Aldehydbestimmung gemacht werden. Die Differenz zwischen beiden Ergebnissen stellt den Gehalt an Acetaldehyd dar.

8. Ester.

Einwaage 50 g. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser, gibt 25 ccm Natronlauge  $n$ , sowie 1 paar Tropfen Phenolphthalein zu.  
 $I_0$

Hierauf kocht man  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluß (mit Siedesteinen) titriert dann mit Schwefelsäure  $n$  bis zur Entfärbung zurück.  
 $\frac{5}{5}$

Berechnung:

Verbrauchte Schwefelsäure  $I_0$  . 100 . Faktor =  $\frac{4}{\text{Einwaage}}$

Faktor: 0,0082

9. Farbzahl:

Zu 5 ccm Produkt gibt man langsam unter Schräghalten des 50 ccm fassenden Reagensglases 5 ccm konz. Schwefelsäure und schüttelt gut um. Nach Ablauf einer Minute vergleicht man den Farbton mit der Farbskala.

10. Gefrierpunkt.

10 ccm Produkt (z.B. Butandiol) werden in einem 50 ccm fassenden Reagensglas, das sich in einer Kältemischung befindet, mit Hilfe eines Kältethermometers gut gerührt. Sobald das Produkt zu kristallisieren beginnt und die Temperatur stehenbleibt, wird abgelesen.

11. Harztest.

100 ccm Produkt werden in einer bis zum Produktspiegel vom Dampf umströmten Glasschale (Jenaer Glas) (Form der Schale am besten halbkugelförmig, Durchmesser 10 cm, Höchstgewicht 50 g) auf dem Wasserbad verdampft, wobei ein Luftstrom von solcher Stärke auf das Produkt aufgeblasen wird, daß es in längstens 20 Minuten verdampft ist. Hierauf kommt die Glasschale in einem auf 110° geheizten Trockenschrank und bleibt 1 1/2 Stunde darin. Sodann läßt man im Chlorkalziumexsikkator 45 Minuten erkalten und bringt zur Wägung. Der Harzgehalt soll 10 mg/100 ccm nicht übersteigen.

12. Methylamin.

In einen 500er Fraktionierkolben gibt man 20 ccm Schwefelsäure n, 250 ccm Produkt (z.B. Spirit oder Kondensat) und 10 Biedesteine, destilliert 250 ccm ab und läßt den Rückstand erkalten. Nun tropft man langsam durch einen Tropftrichter 25 ccm Natronlauge n zu und destilliert dann bis auf einen Rest von ca 5 ccm in eine Kugelvoriage, die 20 ccm Salzsäure n und etwas Methylrot vorgelegt enthält. Hierauf schüttet man in einen Erlenmeyerkolben um, spült gut nach und titriert mit Natronlauge n zurück.

Berechnung:

a) 
$$\frac{\text{Vorgelegte Salzsäure } \frac{n}{10} - \text{zurücktitr. NaOH } \frac{n}{10} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}}$$

Faktor 0,0031.

b) 
$$(\text{vorgelegte Salzsäure } \frac{n}{10} - \text{zurücktitr. NaOH } \frac{n}{10}) \cdot 12,42 = \text{mg/l}$$

### 13. NaOH-Zahl.

10 ccm NaOH (20 %ig) werden mit 10 ccm Produkt vermischt, 15 Minuten stehen gelassen. Den aufgetretenen Farbton vergleicht man mit der Farbskala.

### 14. Öl (in Elmowasser etc.)

Einwaage 1 Liter, oder bei geringen Ölmenngen, 2 Liter. Man destilliert über eine kurze Kolonne an (ca 200 - 300 ccm). Das Öl scheidet sich als obenschwimmende Schicht ab. Im aus dem überdestillierten Wasser noch alles Öl herauszutreiben, saugt man nötige Falls mit Pottasche aus.

### 15. OH-Zahl.

Zunächst wird ein Gemisch hergestellt von 5 Teilen Essigsäureanhydrid (Merck) und 2 Teilen Pyridin (mit Bariumoxyd getrocknet). In ein Einschmelzrohr werden vorsichtig 5 g Triol eingewogen. Dazu gibt man 20 ccm von obiger Mischung schmilzt das Rohr zu, schüttelt kräftig um und erhitzt eine Stunde lang im Kupferblock auf 120°. Nach dem Abkühlen spült man mit Wasser in einen 250 ccm Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln und halbstündigem Stehenlassen pipettiert man 25 ccm heraus und titriert diese mit Natronlauge gegen Thymolphthalein bis zur Blaufärbung.

Anschließend muß noch eine Blindprobe gemacht werden. Von dem eingangs erwähnten Gemisch pipettiert man 10 ccm heraus, füllt im Meßkolben auf 250 ccm auf und titriert von dieser Lösung 50 ccm wie oben.

Berechnung: a) verbrauchte Natronlauge l von Blindversuch  
b) " " " von Hauptversuch

$$\frac{a-b}{\text{Einwaage}} = \text{Mol \% Hydroxyl (OH-Zahl)}$$

16. Oxybutyraldehyd.

Einwaage 10 g. Wird gegen Bromphenolblau neutral gestellt, mit 90 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung  $n$  versetzt, 20

Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen und mit Natronlauge  $n$  zurücktitriert.  
 $I_0$

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Natronlauge } I_0 \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}} = f$$

Faktor: 0,0090

17. Permanganat-Probe.

10 ccm Produkt werden mit 0,5 ccm Permanganatlösung 0,1 %ig gut durchgeschüttelt, die Zeit bis zur Gelbfärbung wird mit der Stoppuhr bestimmt.

18. pH-Bestimmung.

erfolgt mittels Lybanspapier oder geeigneten Indikatoren.

19. Salizyltest.

In einem 50 ccm fassenden Reagensglas vermischt man 1 ccm Produkt (z.B. Spirit), 1 ccm Salizylösung (1 %ig), 9 ccm reinen Alkohol und gibt hierauf vorsichtig unter Umschütteln 20 ccm konz. Schwefelsäure zu. Man läßt 24 Stunden stehen und bestimmt die Farbe. z.B. unverändert bis leicht gelblich: sehr gut, dunkelbraun bis schwarz: schlecht.

20. Siedeanalyse.

Man füllt 100 g bzw. 100 ccm Substanz in einen 150 ccm fassenden Destillierkolben und destilliert langsam über. Dauer ca 20 Minuten von Beginn (wenn der 5. Tropfen in der Meßzylinder gefallen ist) bis 95 ccm. Die Temperatur wird beim 2., 5., 10. ccm, später alle 10 ccm abgelesen und aufgeschrieben.

### 21. Triol in Rückstand.

Einwaage 300 g. Man destilliert im Vakuum (Ölpumpe) bis 170°. Erhaltene Triolmenge :  $\frac{3}{5} = 3$ . Von dem Triol muß der Brechungsindex gemacht werden. Der mindestens 1,4700 betragen muß.

### 22. Wasser.

a) nach Fischer:

Einwaage oder Pipettierung je nach voraussichtlichem Gehalt. Man titriert mit Fischerlösung bis rötliche Farbe bestehen bleibt.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Fischerlösung} \cdot 100 \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}} = \%$$

Ist sehr viel Wasser enthalten, so wiegt man auf der Analysenwaage eine Menge unter 1 g ein.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte Fischerlösung} \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage} \cdot 10} = \%$$

Der Faktor der Fischerlösung wird jeden Tag auf folgende Weise errechnet: Man gibt zu 100 ccm Reinbutanol (aus einem Kesselwagen) 0,5 ccm Wasser, pipettiert darauf davon 5 ccm in einen Friesmeyerkolben und titriert mit Fischerlösung.

Blindprobe: 5 ccm von obigem Reinbutanol werden <sup>ebenfalls</sup> titriert.

$$\text{Faktor} = \frac{\text{verbr. Fischerlsg. v. Haupttitr.} \cdot \text{verbr. f. Lsg. v. Blind}}{5}$$

b) mit Benzol:

Einwaage mindestens 10 g. Man gibt ca 150 ccm Benzol hinzu und erhitzt unter Rückfluß (Verwendung des analytischen Wasserabscheiders). Die im Abscheider abzulesende untere wässrige Schicht gibt in Prozenten direkt den Wassergehalt an.

### 23. KOH-Probe.

Man gibt in ein Reagensglas eine 2 - 3 cm lange Aetzkalkstange, füllt Sprit darauf bis sie vollständig verdeckt ist, läßt 2 Stunde stehen und prüft den Grad der Trübung gegen Vergleichsproben.