

Arbeitsvorschriften für die SynthesekontrolleProbenahme.

Es werden regelmässig folgende Proben genommen:

A 1. Ofen-Proben I. Stufe

a) Eingang (= Synthesegas I. Stufe)

b) Ausgang (= Endgas I. Stufe)

2. Ofen-Proben II. Stufe

a) Eingang (= Synthesegas II. Stufe)

b) Ausgang (= Endgas II. Stufe)

Zur Entnahme von Ofenproben sind in Synthesegaszufuhr- und Endgasabfuhrleitungen in unmittelbarer Nähe der Kontaktöfen Gasentnahmeröhrchen ($\varnothing 10$ mm) eingebaut. Als Gassammler werden 35 l Tubusflaschen mit geeigneter Vorrichtung gebraucht (verbesserte Gassammler nach Krah^x). Die Proben werden in der Kontakthalle genommen, indem man die Gassammler direkt an die entsprechende Gasentnahmeröhre anschliesst. Zur Kondensataufnahme ist eine Abscheiderflasche einzuschalten. Das Gas befindet sich in den Gasentnahmeröhren unter Überdruck. Die Gasabnahmegeschwindigkeit ist durch Ablasstrom so zu regeln, dass die Probenahme von Ein- Ausgang zu gleicher Zeit geschieht und auf eine Zeitspanne von ca. einer Stunde ausgedehnt wird. Die Ofenproben dienen zur Kontrolle einzelner Öfen.

B Tagesproben.

Zur Entnahme von Tagesproben ist in der Sammelleitung des Endgases II. Stufe nach der Kondensation ein Gasentnahmeröhrchen eingebaut, an welchem ein Fernleitungsrohr angeschlossen ist. Dieses endet im Laboratorium für Synthesekontrolle. Ein Gassamm-

ler (35 Ltr.-Tubusflasche wie bei Ofenproben) ist direkt im Labor aufgestellt. Zwischen Gassammler und Fernleitungsrohr sind ein Druckregler und ein Manometer eingebaut, die die Gasabnahme proportional dem Gasdruck in der Fernleitung ermöglichen, d.h. proportional dem Gasgesamtdurchsatz in der Hauptleitung einzustellen. Die Abnahmegeschwindigkeit ist so zu regeln, dass der Gassammelbehälter in ca. 22 Stunden gefüllt ist.

Um Absorption von Gasbestandteilen in der Sperrflüssigkeit möglichst zu vermeiden, wird der Sperrwasseraufnahmebehälter von Luftzufuhr abgeschlossen und über das Sperrwasser ein Teilstrom des überflüssigen Gases geleitet. Während der Kondensation wird der Gasaustrittshahn des Sperrwasserbehälters geschlossen, dagegen bleibt der Eintrittshahn geöffnet. Das Gas wird bei Unterdruck durch die Kondensations-Destillationsapparatur geleitet. Bei dieser Anleitung wird 1. das Ansaugen von Sperrwasser in den Gassammler durch den Gasüberdruck im Sperrwasserbehälter erleichtert, und 2. kommt das Sperrwasser auch während des Kondensierens mit Luft nicht in Berührung.

C Dekade-Proben.

Zur Entnahme von Dekade-Proben sind in den Sammelleitungen des

- 1.) Endgases I. Stufe vor der Kondensation,
- 2.) Endgases II. Stufe nach der Kondensation, und
- 3.) Restgases zum Gasometer (nach Aktiv-Kohle-Anlage).

Gasabnahmerohre eingebaut und an den Fernleitungsrohren, die in der Versuchshalle enden, angeschlossen. Das Gas ist in den Fernleitungsrohren unter Überdruck. Die Probenahme geschieht in 35 Ltr. Gassammlern (35 Ltr. Tubusflaschen), ähnlich wie bei Tagesproben. Die Abnahmegeschwindigkeit wird so reguliert

dass in 24 Stunden der Gassammler gefüllt ist. Es wird von dem Gassammlereine Gasmaus für Orsat-Analyse entnommen, von dem Rest wird eine dem Gasdurchsatz im Betrieb proportionale Menge in den Sammelgasometer eingedrückt. Die Überleitung des Gases geschieht in der Weise, dass in der Sperrwasser-Aufnahmeflasche mittels eines Druckballes bei erforderlicher Mannstellung Überdruck erzeugt wird, und das Sperrwasser durch ein Steigrohr in den Gas-aufnahmebehälter gedrückt wird; Damit ist der notwendige Überdruck für Probeentnahme in die Gasmaus und für Überleitung der Probe in den Glockengasometer vorhanden. Als Schutzmassnahme wird die Sperrwasserflasche mit einem Drahtnetz umgeben. Es werden in 10 Tagen in gleicher Proportion zum Gesamtdurchsatz entnommene Gasmenge in den Sammelgasometer eingedrückt. Als Sammelgasometer wird ein mit Sperrwasser gefüllter Glockengasometer gebraucht. An diesem ist eine Feruleitung, die im Labor für Synthesekontrolle endet, angeschlossen. Die auf diese Weise entnommene Durchschnittsprobe wird als Dekade-Probe bezeichnet und der Gaszerlegung unterworfen. Das im Labor für Synthesekontrolle endende Feruleitungsrohr wird direkt an die Kondensations-Destillationsapparatur angeschlossen, und das Gas, aus dem Sammelgasometer mit Unterdruck angesaugt.

Gaszerlegung.

Anwendung: Auf komprimierte Gasgemische.

Im Rahmen der Synthesekontrolle werden regelmässig die im Abschnitt "Probenahme" erwähnten Proben ausser Ofenproben Eingang I. Stufe (Synthesegas I. Stufe), von welcher nur Orsat-Analyse gemacht wird, der Gaszerlegung unterworfen. Unregelmässig werden

untersucht, Gasol, Topgas und andere Proben. Von sämtlichen Proben wird vor der Zerlegung die Orsat-Analyse gemacht unter besonderer Beachtung des CO_2 -Gehaltes.

Zweck: Da die vollständige quantitative Analyse eines komplizierten Gasgemisches durch aufeinanderfolgende systematische volumetrische Bestimmung der Komponente mit genügender Genauigkeit nicht durchführbar ist, weil manche Bestandteile, deren genaue Bestimmung oft ganz besonders wichtig ist, in kleinen Konzentrationen enthalten sind, wird das Gasgemisch durch Kondensation und darauf folgende fraktionierte Destillation in einzelne Fraktionen zerlegt. Kondensation und Destillation werden in einem Arbeitsgange ausgeführt (Apparatur siehe Abbildung). Jede Fraktion wird für sich analysiert. Die Zusammensetzung des Ausgangsgases ergibt sich dann durch Kombination der Analyse der einzelnen Fraktionen und der Berücksichtigung ihrer mengenmäßigen Anteile.

Masseneinheiten: cem-Angaben in Vol. %

Prüfgerät.

Gasometer.

Zur Probeentnahme werden mit geeigneter Vorrichtung versehene 35 Ltr. Tubusflaschen (verbesserte Gassammler nach Krah) gebraucht. Dekader-Sammelproben werden in Glockengasometer aufgespeichert (ca. 250 Ltr.). Als Gasvorlagen zum Auffangen von Fraktionen bei der Gaszerlegung werden je nach Bedarf 5 bis 25 Ltr. Tubusflasche mit gleicher Vorrichtung wie zur Probeentnahme verwendet.

Glasfilterwaschflaschen.

Zur Absorbierung von CO_2 werden mit Kalilauge gefüllte Glasfilterwaschflaschen gebraucht. Zur Orientierung sind in der Tabelle Nr. einige Werte der vorkommenden Zusammensetzung einzelner Proben

angegeben. Laut Literaturangaben absorbiert 1 ccm KOH-Lösung (2:1) 40 ccm CO_2 (Biebesheimer S. 35). Aus angegebenen Daten ist die jeweils ungefähr vorkommende CO_2 -Gesamtmenge zu entnehmen und die erforderliche KOH-Menge zu errechnen, hierfür die Grössenwahl und Anzahl von benötigten Gasfilterwaschflaschen bestimmend ist. Falls Gas mit Überdruck durch die Apparatur geleitet wird, was bei Verstopfung von Filterritten zum heftigen Herausdrücken des Korkens führt, ist es zweckmässig, über den Glasstopfen eine Spiralfeder zu legen. Diese Feder kann an zwei Ösen, die an dem am Flaschenhals befestigten Metallband angebracht sind, befestigt werden.

Tabelle Nr. 1.

Einige Angaben über die zu kondensierenden Gasmengen und vorkommenden Zusammensetzungen.

Bezeichnung	Menge des zu kondensierenden Gases	Beispiele für Zusammensetzung.							CO_2 -Menge in ccm	Erforderl. KOH-Menge ccm
		CO_2	C_2H_4	O_2	CO	H_2	C_2H_5+2	H_2		
Gasprobe E I	ca. 30	23,0	2,0	0,0	17,0	31,9	8,5	17,6	8900	173
Gasprobe E II	ca. 30	31,9	2,2	0,0	9,7	18,4	17,2	20,6	9570	240
Kondenproben E II	ca. 25	31,0	2,1	0,0	11,5	17,2	16,2	23,0	7750	194
Gasprobe E I	ca. 20	20,7	1,9	0,0	18,5	33,2	8,5	17,2	24840	621
Gasprobe E II	ca. 20	30,2	2,2	0,0	12,0	17,9	14,2	23,5	36240	906
Gas zum Komometer	ca. 70	31,0	0,2	0,0	12,4	18,3	13,1	25,0	52700	1318

Schutzkasten.

Die mit Kalilauge gefüllten Glasfilterwaschflaschen sind in einem vollkommen abgeschlossenen Kasten anzubringen. Um die Gasströmung beobachten zu können, ist es erforderlich, den Kasten an beiden Seiten mit Glasscheiben zu versehen.

Trockentürme.

Um Einfrieren der Destillationskolonne bzw. der Zuleitungen zu verhindern, ist es erforderlich, das Gas nach der KOH-Wäsche zu trocknen. Es werden mit Chlorcalcium gefüllte Röhren gebraucht. Die Zahl (1-2) und Grösse von Trockenröhren ist so zu wählen, das die Geschwindigkeit des zu trocknenden Gases in richtigem Verhältnis zur Menge des vorhandenen Trockenmittels steht. Um das Gas möglichst in Berührung mit dem CaCl_2 zu bringen, ist auf eine gleichmässige Körnung des Trockenmittels und gute Füllung der Trockenröhre zu achten. Bildung von Hohlräumen ist zu vermeiden. Um Mitreissen von Stauteilchen zu verhindern, sind beide Enden der Trockenröhre mit Watte abzuschliessen.

Kondensationsgefässe.

Als Kondensationsgefässe werden Rundkühlbohen benutzt. Ein- und Ausgang des ersten Kühlbohen (für Trockeneiskühlbad) sind mit Höhe versehen, wobei der Eingang als Kühlschlange mit ca. 10 Windungen ausgebildet ist, die den senkrecht stehenden Ausgang umschlingt. Bei kleineren Modellen endet der Ausgang mit einem Röhrenchen, dagegen schliesst es bei grösseren mit 11/10 Schliff ab. Die Verbindung mit dem Destillationskühlbohen wird durch eine Brücke hergestellt, die an einem Ende mit einem Röhrenchen, an dem anderen mit 11/10 Schliffkern endet. Das zweite Kühlbohen (Destillationskühlbohen) hat eine seitliche Einleitung, die mit einem Hahn versehen ist, dagegen endet der Ausgang mit 11/10 Schliff, der zum Aufsatz auf dem unteren Schliffkern der Destillationskolonne dienen soll. Der Eingang mündet ca. 10 bis 12 mm oberhalb des Kühlbohen. Er verläuft nach einer kurzen Biegung in einem Abstand von ca. 12 mm parallel dem Ausgang und biegt unterhalb des Schliffes ab. In dieser letzten Biegung ist ein Hahn vorgesehen.

Die zur Kondensierung vorgesehene Gasmenge und Zusammensetzung bestimmt die erforderliche Kolbengrösse. In der Tabelle Nr. 2 sind die für regelmässige Proben gebräuchlichen Grössen angegeben. Abgesehen von der Rundkühlbühnengrösse werden für sämtliche Kolben für das erste Kühlbad (Kohlensäurepropylalkohol bis -78°C) die als Eingang dienende Kühlschlange aus 6 mm Glasrohr der Ausgang zum 6 oder 12 mm Glasrohr angefertigt. Ebenso für sämtliche Kolbengrössen für das 2. Kühlbad (Flüssige-Luft-Kühlung). Die Einleitung wird aus 6 mm Glasrohr angefertigt; dagegen endet der Ausgang, wie schon erwähnt, mit 11/10 Schliff. Die Länge des Ausgangsrohres einschliesslich Schliffaufsatz beträgt ca. 200 mm.

Tabelle Nr. 2.

Die zur Kondensation einzelner Proben erforderlichen Kolbengrössen.

Bezeichnung	Menge des kondensierenden Gases Ltr.	Kondensationsgefäss mit Kühlschlange ccm	Destillationskolben ccm
Ofenproben E I	ca. 30	7	10
E II	ca. 30	7	10
Tagesproben E II	ca. 25	7	10
Dekadenproben E I	ca. 120	25	50
E II	ca. 120	50	100
Restgas zum Gasometer	ca. 170	7	100

Destillationskolonne (Fraktionierkolonne)

Das Destillationsgerät besteht aus:

- Eigentlicher, mit einem Vakuummantel umhüllter, Kolonne und dazugehörigem Aktivkohlegefäss,
- den Kolonnenkopf-Aufsatz und
- den Destillieraufsatz.

Der Kolonnenkopfaufsatz wird aus Kupfer, alle anderen Teile werden aus Jenaer-Gerätéglass 20 angefertigt.

Die eigentliche Kolonne besteht aus einem Rohr mit 6,7 mm Innen- und 8,4 mm Aussendurchmesser. Es werden bei gleichen anderen Abmessungen 2 verschiedene Gesamtlängen gebraucht, nämlich:

a) 765 mm,

b) 915 mm.

Die Mitte der Kolonne wird in einer Länge von 500 mm bzw. 650 mm von einem Gasmantel, der an seinen Enden mit dem Kolonnenrührchen festgeschmolzen, in der Mitte mit einem Abpumpzapfen und am unteren Ende mit einem Seitenrohr (50°) versehen ist, umhüllt,

Bei beiden Kolonnengrößen bleibt eine vom Mantel nicht umhüllte Länge unten von 55 mm, oben von 210 mm. Die beiden Enden des Destillationsrohres sind mit 11/10 Schliffkern versehen; der untere dient zum Aufsatz des Kondensators- (Destillations-) Kölbchens, auf dem oberen Rührchen wird der Kolonnenkopf-Aufsatz aufgesetzt und an dem Schliffkern der Destillieraufsatz angebracht.

65 mm unterhalb des oberen Mantelteiles (d.h. 275 mm vom oberen Ende der Kolonne entfernt) ist die Destillationskolonne mit einer Abtropfvorrichtung versehen. Der Mantel wird von innen bis auf einen schmalen senkrecht verlaufenden Streifen zur Beobachtung des Rückflusses versilbert. Dann wird ein mit Aktiv-Kohle gefülltes Gefäß (Gesamtlänge 220 mm, $\varnothing$ 45 mm), welches ebenso in 8 mm Rohr endet, an das Seitenrohr ($\varnothing$ 8 mm) angeschmolzen. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt 290 bis 300 mm. In einer Entfernung von 200 mm vom Mantel wird das Rohr unter einem Winkel von 90° nach unten abgebogen.

Das Aktiv-Kohle-Gefäß wird in einem hochsiedenden Ölbad erhitzt und Luft und Feuchtigkeit aus dem Mantel durch den Abpumpzapfen mit einer Vakuumpumpe sorgfältig abgesaugt, der danach zugeschmolzen wird.

Die Destillationskolonne wird mit Aluminiumspiral~~en~~ gefüllt.

Um das Durchgleiten der Spiralen zu vermeiden, wird durch das untere Ende des Destillationsrohres ein Platindraht gezogen.

(Die zuerst vorgesehene Einkerbung hat sich nicht bewährt, da sie sich auf den Rückfluss störend auswirkte). Um den Rückfluss gut beobachten zu können, wird die Füllung der Kolonne so vorgenommen, dass die Erweiterung der Abtropfvorrichtung von Spiralen frei bleibt.

Kolonnenkopfaufsatz.

Der Kolonnenkopfaufsatz besteht aus einem mm langen dickwandigen Kupferzylinder (Innendurchmesser mm, Aussendurchmesser mm). Der obere Teil ist von einer Kupferkühlschlange (Durchmesser mm) umgeben, die von einem Kupfermantel (Durchmesser mm) umgeben wird. mm des unteren Teiles des Zylinders bleiben von der Umhüllung frei; sie dienen zum Aufsetzen des Gummistopfens und zum Einklemmen beim Zusammsetzen der Apparatur. In der Mitte der Zylinderwand ist eine mm tiefe, parallel der Achse verlaufende Bohrung zum Einstecken der Lötstelle des Thermoelements eingewant.

Destillationsaufsatz.

Der Destillationsaufsatz dient zur Abnahme des Destillats und besteht aus einem Rohr von 48 mm Länge, das mit 7/10 Schliff endet. Dieses Rohr wird oben von einem eingeschmolzenen Glasröhrchen (unten zugeschmolzen) von 75 mm Länge und 4,6 mm Durchmesser, das zum Einstecken des Thermoelements dient, vollkommen

abgeschlossen. Zur Abnahme des Destillats ist dicht am oberen Ende ein Seitenrohr (2 mal 7 mm Kapillare) angeschlossen. Das Seitenrohr ist in einer Entfernung von ca. 35 mm von der Mitte des Aufsatzrohres abgebogen worden. Es verläuft dann in einer Länge von 220 mm parallel dem Aufsatzrohr und wird dann wieder abgebogen. In einer Entfernung von 80 mm ist ein Dreiweghahn eingeschmolzen, eine gleich lange Kapillare verläuft in derselben Richtung, eine weitere, welche senkrecht nach unten verläuft und zur Abnahme von Benzinfraktionen vorgesehen ist, endet mit einem 7/10 Kern, der bei Gasdestillationen von einer Hülle abgeschlossen wird.

Manometer.

An dem Seitenrohr des Kolonnenkopfaufsatzes ist ein Quecksilbermanometer angebracht. Um das Überlaufen des Quecksilbers bei Drucksteigerung in der Apparatur zu vermeiden, ist das offene Ende des U-Rohres mit einer Glaskugel zur Aufnahme des Quecksilbers versehen.

Verbindungsstück.

Zwischen Manometer und Destillataufnahmegefäß ist ein Verbindungsrohr angebracht, das mit einem Hahn endet. Um bei Unterdruckbildung in der Destillationsapparatur das Ansaugen von Wasser aus dem Gasometer zu verhindern, ist ein Sperrventil eingebaut.

Gasaufnahmebehälter.

Als Gasaufnahmebehälter werden 5 bis 25-Liter-Tubusflaschen mit derselben Vorrichtung wie bei Probenahme gebraucht.

Sperrwasseraufnahmebehälter.

Zur Sperrwasseraufnahme werden geeichte Flaschen und Messzylinder gebraucht. Die abgelaufene Sperrwassermenge dient zum Ausrechnen des Gasvolumens in dem Gasaufnahmebehälter. Während der

Destillation läuft das Sperrwasser frei ab. Ebenso bei der Kondensation, wenn das Gas mit Überdruck durch die Apparatur geleitet wird. Wird dagegen während der Kondensation das Gas mit Unterdruck durch die Apparatur geleitet, so wird der erforderliche Unterdruck in der Sperrwasseraufnahmeflasche durch Anschluss an eine Wasserstrahlpumpe erzeugt, in diesem Falle ist die Flasche mit einem Gummistopfen abgeschlossen und mit erforderlichen Zu- und Ableitungsröhren versehen.

Thermoelement.

Zur Messung der Temperatur wird ein Thermoelement angefertigt, als +Pol dient 0,5 mm Chromnickeldraht, als -Pol 0,5 mm Konstantan. Um gleichmässige Temperaturübertragungen zu erzielen, werden die zur Aufnahme der Schmelzstelle der Thermoelemente dienenden Öffnungen mit Öl gefüllt und nach dem Einstecken der Thermoelemente mit Asbest abgedichtet. Die Drähte sind mit Isolationsröhren versehen und von einer Schutzhülle umgeben. Die anderen Enden des Thermoelements werden an ein cm Millivoltmeter angeschlossen.

Zusammenbau.

Zum Zusammenbau der Apparatur wird ein Brett (n mal n cm) mit drei senkrecht stehenden Stangen und einigen Querstangen benutzt. Zuerst wird die Kolonne auf dem Stativ befestigt. Das von einer Schutzhülle umgebene Dewar-Gefäss wird unter das Aktivkohle-Gefäss geschoben. Ein mit entsprechender Bohrung versehender Gummistopfen wird über die beiden Enden der Kühlschlange so weit auf den Kupferzylinder des Kolonnenkopfaufsatzes geschoben, dass dieser Platz zum Einspannen der Klemme übrig lässt. Auf den oberen Teil der Kolonne wird eine Kork-

scheibe bis zum Glasmantel und anschliessend der Gummistopfen mit dem Kolonnenkopfaufsatz geschoben. Der aus dem Stopfen herausragende Teil des Kupferzylinders wird in einer Klemme eingeklemmt und am Stativ befestigt.

Auf dem Schliffkern der Kolonne wird der Destillieraufsatz aufgesetzt und mit 2 Spiralfedern an den beiderseits angebrachten Haken befestigt. Das Seitenrohr des Destillieraufsatzes wird in eine Kerbe des Gummistopfens eingelassen, ebenso beide in Schutzhüllen eingeschlossene Thermodrähte. Auf den Gummistopfen wird ein Dewar-Gefäss gestellt, das den ganzen Kolonnenkopf umhüllt und vor Einfluss der Aussentemperatur schützt.

Arbeitsweise.

Verfahren.

Vorbereitung: Die gut zusammengebaute Apparatur ist mit trockenem Luftstrom sorgfältig zu trocknen und auf Dichtigkeit zu prüfen. Die zur CO_2 -Absorbierung erforderliche KOH-Menge ist in geeignete Glasfilterwaschflaschen zu füllen, die in den Schutzkasten eingesetzt werden. Zum Trocknen des Gases werden je nach Bedarf 1 bis 2 Türme mit gleichmässig gekörntem CaCl_2 gefüllt, und an Waschflaschen angeschlossen. Das als erstes Kühlbad dienende Dewar-Gefäss ist mit gestossenen Trockeneis (CO_2) und Propylalkohol zu füllen. Das zweite Kühlbad (das den Destillationskolben umgibt) ist mit flüssiger Luft zu füllen, ebenfalls das unter dem Aktivkohle-Gefäss sich befindende Dewar-Gefäss und ein weiteres, aus dem flüssige Luft zur Kühlung des Kolonnenkopfaufsatzes angesaugt wird. Die Destillationsapparatur, an die beide Kondensationskolben

angeschlossen sind, wird mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das eine Ende der Kühle Schlange des Kolonnenkopfaufsatzes wird an einer Wasserstrahlpumpe, das zweite an einem in flüssige Luft eingetauchten Röhrchen angeschlossen, und der Kolonnenkopfaufsatz auf die notwendige Temperatur abgekühlt ($85 \text{ m V} = 170^{\circ}\text{C}$). Die Glasfilterwaschflaschen mit den angeschlossenen Trockentürmen werden mit dem zur Kondensierung dienenden Gas sorgfältig durchspült bis zur vollständigen Luftverdrängung. Dann wird die komplette Apparatur bei geschlossenen Hähnen zusammengebaut.

Kondensation.

Sobald alles vorbereitet ist, d.h. Kolonnenkopfaufsatz auf die erforderliche Temperatur abgekühlt, Dewargefäße mit flüssiger Luft bzw. gestossenem Trockeneis und Propylalkohol gefüllt, die Luft aus Waschflaschen und Trockenröhren mit dem zu kondensierenden Gas verdrängt sind, wird die evakuierte Destillationsapparatur an der Gaszufuhrseite an dem CaCl_2 Turm, an der anderen an der mit Sperrwasser gefüllten Vorlage zur Destillatabnahme bei geschlossenen Hähnen angeschlossen. Durch vorsichtiges Öffnen der Hähne wird der Druckunterschied in der Destillationsapparatur und in den Waschflaschen ausgeglichen.

Um das Gas durch die Destillationsapparatur leiten zu können, ist es erforderlich, Überdruck im Gasometer oder Unterdruck in der Sperrwasseraufnahmeflasche zu erzeugen.

a) Arbeitsweise mit Überdruck.

Der untere Hahn des Gasbehälters wird an die Wasserleitung angeschlossen und durch vorsichtiges Regulieren des Hahnes der zur

Überwindung des Widerstandes des Destillationsgerätes notwendige Überdruck aufrecht erhalten. Die eigentliche Kondensation bzw. Destillation verläuft bei einem Überdruck von ca. 5 mm Hg (der Widerstand von Waschflaschen und Trockenröhren wird nicht angezeigt, da das Manometer an der Gasabnahmeseite der Apparatur angeschlossen ist). Das Sperrwasser aus der Flasche zur Aufnahme des Destillats wird bei dieser Arbeitsweise in einem Messzylinder oder in einer offenen graduierten Flasche aufgefangen und gemessen.

b) Arbeitsweise mit Unterdruck.

Der mit erforderlicher Vorrichtung versehene zur Sperrwasseraufnahme dienende Behälter wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch Regulierung von Zusatz-Luftzufuhr wird der zur Überwindung des Widerstandes des Destillationsgerätes notwendige Unterdruck eingestellt. Bei dieser Arbeitsweise befindet sich die ganze Apparatur unter Vakuum und das zur Gasverdrängung aus dem Gasbehälter dienende Sperrwasser wird angesaugt. Während der Kondensation zeigt das Manometer einen Unterdruck von ca. 80 mm. Das Gas wird gleichmässig durch die Apparatur geleitet. CO_2 wird in Waschflaschen absorbiert, die bei gegebener Temperatur kondensierbaren Anteile werden in beiden Kühlbädern kondensiert, und die im Restgas noch vorhandenen verflüssigbaren Anteile werden beim Durchstreichen durch die Kolonne und den Kolonnenkopf zurück gehalten. Die unkondensierbaren (bezeichnet "Inerte") werden in einer mit Sperrwasser gefüllten Vorlage mit einer Abnahmegeschwindigkeit von 200 bis 250 ccm in der Minute aufgefangen, das verdrängte Wasser gemessen und das daraus entnommene Gasvolumen auf Normalverhältnisse umgerechnet. Während der ganzen Kondensationsdauer wird der Kolonnenkopfaufsatz auf konstanter Temperatur gehalten, 85 mv = 170°C) ebenso muss genügend Trockensäure-Propyl

alkohol bzw. flüssige Luft in den Kühlbüdern vorhanden sein, Wenn die zur Kondensation vorgesehene Gasmenge kondensiert ist, (1-5 20 ltr. Flaschen Inerten) wird durch Schliessen der Hähne die Apparatur abgestellt.

Durchführung der fraktionierten Destillation.

Die in Kondensationsgefässen kondensierte Mischung enthält zum Teil auch gelöste Inerte. Insbesondere beim Festwerden einer Gasphase kann ein nicht kondensierbares Begleitgas in derselben gelöst bleiben. Die Mischung muss in eine geeignete Zahl von Fraktionen zerlegt und in für die gasförmigen Destillate bestimmten Vorlagen aufgefangen werden. Die Vorlagen werden gewechselt, wenn der Siedepunkt gewisse vorher bestimmte Temperaturen erreicht. Für die regelmässige Synthesekontrolle genügt es, die Mischung in Inerten und die einzelnen C-Zahl-Bereiche von C₁ bis C₄ zu zerlegen. C₅ und andere bleiben im Kolben als flüssige Phase und werden zurückgewogen.

Da in einem Arbeitsgang reine Fraktionen nicht zu erzielen sind, ist es erforderlich, gegebenenfalls Zwischenfraktionen zu nehmen, insbesondere bei Gasolzerlegung in einzelne Bestandteile. Im allgemeinen genügt es jedoch, nur in einzelne C-Zahl-Bereiche zu zerlegen und die Zusammensetzung durch C-Zahl-Bestimmung zu ermitteln, Bei der Zerlegung ohne Abtrennung von Zwischenfraktionen ist besonders darauf zu achten, dass eine Entstehung von Gemischen aus 3 C-Zahl-Fraktionen vermieden wird.

Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile sind aus den Tabellen Nr. 3 und 4 zu entnehmen.

Tabelle 3

Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Bestandteile.

Stoff	Formel	Mol-Gew. m	D _{20/40}	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Wasserlöslichkeit bei 18°C =1000a'2) Absorptionskoeff. a'
Wasserstoff	H ₂	2,016			-252,8	33,65 0,01844
Stickstoff	N ₂	28,016			-195,8	17,58 0,01649
Kohlenoxyd	CO	28,000			-190,0	25,5 0,02402
Sauerstoff	O ₂	32,000			-183,0	34,6 0,03263
Kohlendioxyd	CO ₂	44,000			-78,5	987 0,928
Luft					-192,5 bis -183	21,5 0,01937

Methanreihe

Methan	CH ₄	16,03	0,415 (-164)	-184	-161,4	36,7
Ethan	C ₂ H ₆	30,05	0,546 (-88)	-172	-88,3	53,2
Propan	C ₃ H ₈	44,06	0,585 (-44,5)	-189,9	-44,5	
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58,08	0,600 (0)	-135	+ 0,6	
i-Butan	C ₄ H ₁₀	58,08	0,603 (0)	-145	- 10,2	
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,09	0,631	-131,5	+ 36,2	
i-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,09	0,621	-159,7	+ 28,0	
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	86,11	0,660	-94,3	+ 69,0	
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	100,12	0,684	-90,0	+ 98,4	
n-Octan	C ₈ H ₁₈	114,14	0,702	-56,5	+124,6	
n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142,17	0,747	-32,0	+174,0	

Athylenreihe

Athylen	C ₂ H ₄	28,03	0,566 (-102)	-169,4	-103,8	137,8 0,129
Propylen	C ₃ H ₆	42,05	0,609 (-47)	-185,2	-47,0	280 0,23
n-Butylen	C ₄ H ₈	56,06	0,668 (0)	-130	+ 1	
i-Butylen	C ₄ H ₈	56,06	-	-	6	
n-Amylen	C ₅ H ₁₀	70,08	0,651	-139	+ 36,4	
n-Hexylen	C ₆ H ₁₂	84,09	0,683	-98,5	+ 64,1	

1) Flüssige Luft ist ein binäres Flüssigkeitsgemisch Sauerstoff-Stickstoff und hat demnach keinen konstanten Siedepunkt. Von der frischen flüssigen Luft beträgt er etwa -192°C und steigt nach dem Abscheiden des Stickstoffs auf ungefähr -183°C.

2) a' ist die Ostwaldsche Löslichkeit, die das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit und in der Gasphase darstellt, also die von 1 ccm Flüssigkeit (Wasser) gelösten ccm Gas unter der Versuchstemperatur angibt.

Der für eine gute Fraktionierung notwendige Rückfluss und die Abnahmegeschwindigkeit des Destillats werden durch entsprechende Anwärmung des Kolonnenkopfaufsatzes und des Destillierkolbens reguliert. Die Kolonnenkopfkühlung wird mit zeitweiligen Unterbrechungen durchgeführt, und bei C_4 -Fraktionen das den Kolonnenkopf umgebene Dewargefäß entfernt. Die Fraktionierung der kondensierten Anteile erfolgt so, dass die Kolonnenkopftemperatur mit zeitweiliger Flüssig-Luft-Kühlung und die Temperatur des Destillierkolbens durch Heben und Senken des Kühlbades (Dewargefäß mit flüssiger Luft) auf die erforderliche Temperatur gebracht wird.

Wenn die C_1 -Fraktion zum größten Teil überdestilliert ist, werden die Hähne geschlossen. Das flüssige Luft Kühlbad wird so hoch gehoben, dass ca. $3/4$ des Kolbens von flüssiger Luft umgeben ist, dann das CO_2 -Propylalkohol-Kühlbad entfernt und das Kondensat durch mässiges Anwärmen des Kolbens aus dem Kolben des zweiten Kühlbades in den Kolben des ersten Kühlbades zum Teil übergetrieben, so dass zum Teil auch flüssige Anteile (Pentan) übergehen.

Die Abnahme der C_1 -Fraktion wird fortgesetzt, bis bei einem guten Rückfluss die Temperatur des Destillieraufsatzes auf -120° gestiegen ist, und in die Gasvorlagen nur selten vereinzelte Gasblasen übergehen. Dann werden die Hähne der Gasabnahme-Kapillare geschlossen und die Gasvorlagen gewechselt. Entstehung von Überdruck in der Apparatur während des Wechsels der Vorlage wird durch Heben des Kühlbades vermieden.

Wenn die neue Gasvorlage angeschlossen ist, wird die erforderliche Kolonnenkopftemperatur eingestellt, mit Senken des Kühlbades der Destillierkolben angewärmt, bis der erforderliche Überdruck ent-

standen ist und mit Abnahme der folgenden Fraktion begonnen werden kann. Die Abnahme der Fraktionen wird in folgenden Temperaturbereichen ausgeführt:

Inerte (während der Kondensation) bis -170°C

C_1 -Fraktion	von -160°	bis -120°
C_2 -	" "	" -105° " -80°
C_3 -	" "	" -50° " -30°
C_4 -	" "	" -12° " $+10^{\circ}$

C_5 + höhere Kohlenwasserstoffe bleiben in flüssiger Phase im Destillierkolben und werden zurückgewogen. Bei den letzten Fraktionen wird das Kühlbad entfernt und mit ganz geringer Flamme der Destillationskolben erwärmt, so dass auch C_5 zum Teil in Dampfphase übergeht und zur Verdrängung von C_4 aus der Kolonne dient. Nach der Abnahme der C_4 -Fraktion wird unter den Destillierkolben wieder ein Kühlbad gestellt, um Kondensieren der C_5 -Dämpfe zu bewirken. Die im Kolben kondensierten Anteile werden zurückgewogen.

Bei Trennung der Fraktionen ohne Zwischenfraktion können folgende Gemische entstehen:

- 1.) C_1 -Fraktion mit Beimischung von C_2
 C_2 - " " " " C_3
 C_3 - " " " " C_4
 C_4 - " " " " C_5

- 2.) Wird eine Fraktion, z.B. C_1 und die darauf folgenden nicht sorgfältig ausdestilliert und mit Abnahme der folgenden Fraktionen begonnen, so können folgende Mischungen entstehen:

C_1 -Fraktion	ohne Beimischung von C_2 , dagegen
C_2 -	" mit " " C_1
C_3 -	" " " " C_2
C_4 -	" " " " C_3

und in flüssiger Phase bleibt etwas C_4 , was mit Stickstoff Durchspülung abgetrieben und in einer Extra-Vorlage aufgefangen werden kann.

3.) Wird die vorausgehende Fraktion, z.B. C_1 , nicht restlos ausdestilliert, dagegen die Destillation der folgenden Fraktion so weit getrieben, dass auch die nächste z.T. übergehen kann, so bekommen wir C_2 -Fraktion mit Beimischung von C_1 und C_3 , also ein Gemisch von 3 Fraktionen, dessen Zusammensetzung durch C-Zahl-Bestimmung nicht zu errechnen ist. Die Bildung eines Gemisches von KW-Stoffen mit drei verschied. C-Zahlen ist auf jeden Fall zu vermeiden. Nur bei sorgfältig eingehaltener Temperatur des Kolonnenaufsatzes und geeignetem Rückfluss ist eine scharfe Trennung von Fraktionen gewährleistet.

Es sei noch auf einige Umstände hingewiesen, die bei angehenden Laboraten Schwierigkeiten verursachen:

Es ist darauf zu achten, dass die Thermolemente des Kolonnenkopfaufsatzes und des Destillieraufsatzes die gleiche Temperatur anzeigen. Während der Kondensation (bei gleichmässiger Durchführung von Kühlung) sind die Temperaturen üblich gleich.

Bei der Abnahme von Fraktionen kommt folgendes vor:

Die Kühlung wird abgestellt und die Destillation fortgesetzt, bis die Temperatur des Destillieraufsatzes noch im zulässigen Temperaturbereich liegt. Wird so längere Zeit ohne Kühlung des Kolonnenkopfes destilliert, bis sich die Temperatur des Destillieraufsatzes der Grenztemperatur nähert, so kommt es vor, dass die Temperatur rapide steigt und die Grenze überschritten wird. Wird nun mit heftiger Kühlung begonnen und diese soweit fortgesetzt, bis der Destillieraufsatz die erforderliche Temperatur anzeigt, so sind ziemlich grosse Temperaturdifferenzen zwischen Destillier- und Kolonnenkopfaufsatz (Kupferblock) zu beobachten, da für den Temperaturengleich eine gewisse Zeit erforderlich ist. Nach dem

Ausgleich der Temperaturen ist dann aber der ganze Kolonnenkopf zu sehr abgekühlt. Die Schwierigkeiten können vermieden werden, wenn während der ganzen Destillationszeit die flüssige Luft-Kühlung, soweit sie erforderlich ist, oft und kurzzeitig angeschlossen wird.

Erwärmung des Destillierkolbens.

Im ersten Abschnitt der Destillation wird durch Heben und Senken des Kühlbades die erforderliche Erwärmung erzielt, wobei zum Beispiel bei der Abnahme von C_1 -Fraktion im Anfang der Destillierkolben zum Teil sich noch in der flüssigen Luft befindet. Es ist darauf zu achten, dass während dieser Periode der Kolben durch Einwirkung der Zimmertemperatur nicht so stark erwärmt wird. Es ist notwendig, aus dem Dewargefäß so viel flüssige Luft zu entfernen, bzw. ein anderes Gefäß mit einem wenig flüssiger Luft zu nehmen, so dass beim Senken des Kühlbades der Kolben noch immer vom Dewargefäß nicht von der Zimmerluft, umgeben ist. Bei weiterer Destillation wird das Dewargefäß entfernt, und durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner die Destillation aufrecht erhalten.

Rückfluss.

Beim Einstellen des Rückflusses ist vor allem eine Stauung im oberen Teil der Kolonne (Kolonnenkopf) zu vermeiden. Folge einer Stauung ist nicht nur eine schlechte Fraktionierung, es kann sogar vorkommen (besonders bei Zerlegung von Gasol), dass flüssige Phase über die Spitze des Destillieraufsatzes in die Abnahmekapillare eingedrückt wird, dort plötzlich verdampft und sich durch stürmische Gasströmung im Gasbehälter bemerkbar macht.

Bemerkung: Nicht beschriebene Einzelheiten der Apparatur sind aus beiliegenden Abbildungen zu entnehmen.

Bild Nr. 1

1. Gasaufnahmebehälter.
2. Im Gummistopfen eingebaute Vorrichtung für Gasaufnahmebehälter
3. Druckregler
4. Sperrwasserabflussvorrichtung.
5. Gasleitung zum Druckregler
6. Leitung vom Druckregler zum Gasaufnahmebehälter.
7. Leitung zum Gasometer.
8. Leitung für Teilstrom.
9. Sperrwasseraufnahmebehälter mit Drahtnetz (als Schutz).

An dieser Stelle wird ein Gummiball zum Eindringen des Sperrwassers in den Gasaufnahmebehälter eingebaut.

b.w.

Bild Nr. 2

Gasaufnahmebehälter (Tubusflaschen) und Glockengasometer.
(Nähere Beschreibung siehe Bild 1.)

Gasaufnahmebehälter in der Synthesekontrolle.

Bild Nr. 3

1. Gasaufnahmebehälter
2. Druckregler
3. Manometer
4. Fernleitung
5. Wasserabscheideflasche
6. Elektr.-Heizvorrichtung
7. Teilstrom-Leitung
8. Sperrwasseraufnahmebehälter.

Bild Nr. 4

1. Im Gummistopfen eingebaute Vorrichtung und Thermometer für Gasaufnahmebehälter (Gasometer. siehe S.1 und 3).
2. Druckregler
3. Nichtversilberte Destillationskolonne und Destillieraufsatz.
 - a) Abtropfvorrichtung
 - b) Abpumpzapfen
4. Sperrwasserabflussvorrichtung für Gasometer
5. Aktiv-Kohle-Gefäß.

Verschiedene Ausführungen von Condensations- und Destillations-
gefäßen und anderem Zubehör.

Bild Nr. 5

Unter Nr. 3, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17 sind verschiedene Ausführungen von Condensationsgefäßen für Gas CO₂-Propylalkoholkühlbad dargestellt. Die unter Nr. 3, 7, 10, 11 angeführten kugelartigen Condensationsgefäße haben sich am besten bewährt.

1, 5, 14 sind Condensations-Destillationsgefäße für das flüssige Luft-Kühlbad. Um den Weg durch das flüssige Luft-Kühlbad zu verlängern, ist der Seiteneingang möglichst nahe am Kolben anzubringen. (Siehe Ausführung Abb. 14). 2 und 6 sind eingebaute 8 nicht eingebaute Verbindungsbrücken.

13, Ausführungsart für Kolben, der zur Bestimmung von leichten Anteilen in Benzin verwendet wird. Nach dem Einwiegen von Benzin wird der Kolben auf dem unteren Schliffkern der Kolonne aufgesetzt und mit Stahlschrauben an den Seitenhaken befestigt.

Zusammengebaute Kondensations-Destillationsapparatur.

Bild Nr. 6

Beschreibung siehe Seite 3 - 10.

633A

Destillationsapparatur mit vom Kolonnenkopf abgenommenen
Dewar-Gefäß und unter die Kolben untergestellten Bunsen-
brenner.

Bild Nr. 7

Beschreibung siehe Seite 16

Vollständige Volumetrische Gasanalysen.

(Orsatanalyse)

Prüfgerät.

Es wird in folgender Reihenfolge von links nach rechts (zusammengebauter Orsatapparat) verwendet.

- 1) 100 cm³ Flasche für Sperrwasser
- 2) Eine mit Kühlmantel und Niveau- Flasche versehener ca. 50 cm³ Burette zur Gasabmessung für N₂-Feinbestimmung.
- 3) Eine mit Kühlmantel und Niveau-Flasche versehene 100,0 cm³ Messburette mit 0,1 cm³ Teilungen.
- 4) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für KOH) zur Kohlen-säureabsorption.
- 5) Absorptionspipette mit Glasstäben (für rauchende Schwefel-säure) zur schweren Kohlenwasserstoff-Absorption.
- 6) Absorptionspipette mit Glasstäben (für 87 %-ige Schwefel-säure) zur Butylen-Propylen-Absorption.
- 7) Absorptionspipette mit Glasstäben (für Silberschwefel-säure) zur Äthylen-Absorption.
- 8) Absorptionspipette mit Glasstäben (für Pyrogallol-Lösung) zur Sauerstoff-Absorption.
- 9) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für Kupferchlorürlösung) zur CO-Absorption.
- 10) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für 8-Naphthol, -CO₂O- und H₂SO₄-Lösung).
- 11) Dann folgt der Verbrennungsapparat, bestehend aus einem mit Kupferoxyd gefüllten Nikoterm-Röhrchen (20 cm lang, Innendurchmesser 7,3 mm, Aussendurchmesser 10 mm), Gas oder elektrischer Heizvorrichtung und Kühlvorrichtung.
- 12) Absorptionspipette nach Dr. Tramm (für KOH) zur CO₂-Absorption nach der Verbrennung.
- 13) Ein mit Dreiwegehahn und Niveau-Flasche versehenes Aus-weichabsperргеfäß für Sperrwasser.

Zusammenbau der Apparatur.

Beim Zusammenbau der Apparatur sind, soweit wie möglich, schädliche Räume zu vermeiden, d.h. das Volumen der Verbindungsleitungen zwischen Mess- und Absorptionsraum mit Absorptions- bzw. Sperrflüssigkeit. Es ist darauf zu achten, dass in den Schlauchverbindungen Glas an Glas stößt, dass möglichst enge Kapillaren und T-Stücke für den Rechen verwendet und zweckentsprechend zusammengebaut werden. Falls die seitlichen Kapillar-

ansätze nicht in gleicher Höhe sind, sind die Kapillaren durch Unterlagen unter den Hahnhülsen in die gleiche Höhe zu bringen, da dadurch erst ein Auseinanderstoßen der Kapillaren in den Schlauchverbindungen ermöglicht wird. Die unteren Kapillaren müssen fest (nötigenfalls durch Unterlagen) auf der Schiene des Stativs liegen, anderenfalls die Kapillaren beim Aufdrücken auf die Mahne leicht durchbrechen.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien.

Sperrflüssigkeit.

Die beste Sperrflüssigkeit (nach Kobe) besteht aus Gew.% Natriumsulfatlösung mit 5 Gew.% Schwefelsäure. Ebenso geeignet (nach Hoffmann) ist eine Kochsalzlösung, die aus 22 Gew.-Teilen Kochsalz in 78 Gew.-Teilen Wasser besteht. Eine Zugabe von 1-2 % Flusssäure in das Sperrwasser für Niveau-Flaschen soll das Fettigwerden der Messbüretten verhindern.

Kalilauge zur Kohlensäure-Absorption.

Die bräuchlichsten Lösungen sind KOH in Wasser im Verhältnis 1 : 3 oder 1 : 2.

1 cm³ einer Lösung (2:1) absorbiert sicher 40 cm³ CO₂. Nach Bayer besteht die beste Absorptionslösung für CO₂ aus 28 Gew.-Teilen KOH und 72 Gew.-Teilen Wasser.

Absorptionsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Rauchende Schwefelsäure mit einem Gehalt von 15-20 % SO₃ absorbiert die Olefine vollständig. Niedriger SO₃-Gehalt vermindert die Absorptionskraft. Höherer begünstigt Angriffe auf Paraffinkohlenwasserstoffe. (Es gibt Hinweise, dass rauchende Schwefelsäure unter Umständen etwas Sauerstoff abgibt.)

b) 87 %-ige Schwefelsäure zur Absorption von Propylen und Butylen
87 %-ige Schwefelsäure absorbiert die höheren Homologen schneller
Äthylen langsamer, und kann daher für ungefähre Trennung dienen.
In 10 Minuten werden mit hinreichender Vollständigkeit die höheren
Homologen (Butylen und Propylen) absorbiert, aber fast kein
Äthylen.

c) Silberschwefelsäure zur Absorption des Äthylens.

(Ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für alle ungesättigten
Kohlenwasserstoffe).

Es wird konzentrierte (94 %-ige) H_2SO_4 mit 0,5-0,6 % Silber-
sulfat gebraucht. (Konzentrierte H_2SO_4 mit 1-2 % Silbersulfat
absorbiert ausser Äthylen beträchtliche Mengen an Kohlenoxyd).

Die Wirkung des Silberkatalysators wird noch erhöht, wenn man
Nickelsulfat (es löst sich sehr wenig) hinzugibt. Diese Schwefel-
säure nimmt keine Paraffin-Kohlenwasserstoffe auf.

Pyrogallol-Lösung zur Absorption des Sauerstoffes.

Es wird alkalische Pyrogallol-Lösung (Trioxybenzol 1,2,3)
gebraucht.

Pyrogallol entwickelt bei der Absorption von Sauerstoff etwas
Kohlenoxyd. Diese Kohlenoxydentwicklung nimmt zu mit der

1. Sauerstoffkonzentration in dem zu untersuchenden Gas,
2. Erschöpfung des Absorptionsmittels.
3. Bei langsamer Absorption.

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, daher
nicht bei Temp. unter 18° arbeiten, vom Mol-Verhältnis Pyrogallol zu
Alkali und vom Alkaligehalt. Die grösste Absorptionsgeschwindigkeit
wird erreicht, wenn man auf ein Mol-Pyrogallol 4,0 Mol.-Kaliumhydroxyd
nimmt. Bis zu einer bestimmten Gesamtkonzentration nimmt das absolute
Aufnahmevermögen für Sauerstoff zu. Die helle Lösung wird nach Brück-
ner hergestellt aus:

1 g Pyrogallol + 1,5 g Kaliumhydroxyd + 5 g Wasser.
Diese Lösung absorbiert 266 normal-mil.Ltr.Sauerstoff/g Pyrogallol.

Es werden von verschiedenen Analytikern verschiedene Messverhältnisse angewandt. Als gut ausprobierte Lösung wird angegeben:

- a) 1 Vol. 25 % Pyrogallollösung wird mit 5-6 Vol. Konzentrierter KOH (1:2) gemischt. 1 ccm Lösung absorbiert 12 ccm O_2 .
- b) 3-4 Vol. KOH (1:3) werden mit 1 Vol. Pyrogallussäure 1:5 gemischt.

Zweckmässig ist es, die Lösung kurz vor Gebrauch zu mischen und vor Luft zu schützen. Noch besser erfolgt die Mischung in der zur Absorption bestimmten Gaspipette.

Lösungen zur Absorption des Kohlenoxyds.

Die gebräuchlichsten Lösungen zur Absorption von Kohlenoxyd sind Kupferchlorürlösungen. Kupferchlorür und CO verbinden sich in neutraler, saurer und ammoniakalischer Lösung unter Bildung von schwerlöslichem Doppelsalz $CuCl_2 \cdot CO$. 200 nahezu quantitativ. Die Lösungen werden nach sehr verschiedenen Vorschriften hergestellt. (U.a. werden auch Zusätze von Zinn (II)-chlorid empfohlen, welche nach anderen Angaben meistens von geringerer Bedeutung sein sollen.) Nachstehend sind einige Beispiele aufgeführt:

a) Neutrale Kupferchlorürlösung.

265 g Ammonchlorid werden in 750 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird erhitzt und nach Zugabe von 125 g Kupfer (I)-chlorid unter Luftabschluss über Kupferspirale aufbewahrt, bis die Lösung wasserklar ist. Die Konzentration der Lösung kann noch um 50 % herabgesetzt werden, ohne dass ihre Eigenschaften geringer werden.

Die Absorption geht rasch vor sich und erreicht hohe Endwerte. Im besten Falle kann je Mol. Kupfer (I)-chlorid ein Mol. Kohlenoxyd absorbiert werden.

b) Salzsäure-Kupferchloridlösung.

Mit steigender Salzsäurekonzentration nimmt die Absorptionsschwindigkeit für Kohlenoxyd zu, das Aufnahmevermögen hingegen ab. Das meiste Kohlenoxyd nimmt eine Lösung mit 10 g Kupfer (I)-chlorid und 150 ml 20 % Salzsäure auf. Diese Lösung nimmt 350 ml Kohlenoxyd oder 0,38 Mol. Kohlenoxyd/Mol. Kupfer(I)-chlorid auf.

Nach Biebesheimer (2.47) wird die wirksamste Lösung folgendermaßen hergestellt:

In eine 2 Ltr.-Flasche wird als Bodensatz eine 1-2 cm hohe Schicht von Kupferoxyd, der gleichen einige Kupferdrahtmeteröllchen und Kupferdrähte gegeben. Die Flasche wird mit HCl 1,125 gefüllt und mehrere Tage bei öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die anfänglich bräunliche Lösung wird farblos. Entnimmt man der Flasche von der Lösung, so füllt man sofort wieder von 1,125 HCl nach, eventuell gibt man auch Kupferstäbe zu.

c) Ammoniakalische Kupferchloridlösung.

200 g Kupfer(I)-chlorid werden mit 250 g NH_4Cl und 750 ccm Wasser in einer verschlossenen Flasche geschüttelt. Auf 1 Vol. dieser Lösung wird 1 Vol. Ammoniak von der Dichte 0,800 zugesetzt. Die Lösung ist über metallischem Kupfer unter Luftabschluss aufzubewahren. Die Lösung absorbiert langsam und gleichmäßig das Kohlenoxyd. Pro Mol. Kupfer(I)-chlorid wird ca. 0,22 Mol. Kohlenoxyd absorbiert.

Es sei bemerkt, das Salzsäure-Dämpfe durch einfaches Überleiten in Kalilauge entfernt werden, während ammoniakalische Lösung meist einen doppelten Arbeitsgang durch Einleiten in rauchende

Schwefelsäure und Kalilauge benötigt.

Laut Literatur Angabe kann in besten Falle je Mol-Kupfer(I)-chlorid absorbiert werden:

- a) in neutraler Lösung 1 Mol. Kohlenoxyd
- b) in Salzsäure-Lösung, 0,038 Mol. Kohlenoxyd
- c) in ammoniakalischer Lösung 0,22 Mol. Kohlenoxyd

Der Ablauf der Reaktion $\text{CuCl}_2 + 2\text{CO} = \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ erfolgt unter Umständen aber auch von rechts nach links, indem sich das $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ in seine Bestandteile zerlegt. Diese Umkehrung tritt hauptsächlich auf, wenn das Kupferchlorür länger im Gasstrom und der Teildruck des Kohlenoxyds der Additionsverbindung so gross ist, dass es wieder abgegeben wird.

Es ist zweckmässig, das Gas nach der CO-Absorption in Kupferchlorür noch durch β -Naphthollösung zu leiten, da die Absorptionsverbindung $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}$ stabiler ist.

β -Naphthollösung.

200 ccm H_2SO_4 (Dichte 1,84) werden mit 25 ccm destilliertem Wasser vermischt und abgekühlt. Das Cu_2O wird in einer Porzellanschale mit der Säure unter schnellem vollständigem Verreiben versetzt, bis alles Cu_2O suspendiert ist. Hierauf wird in gleicher Weise das β -Naphthol damit vermenget und das Ganze durch Glaswolle filtriert. Es wird empfohlen, nass hergestelltes Cu_2O zu verwenden, da dieses besser absorbiert. Diese Sulfatlösung bindet je Mol. Kupfer(I)-sulfat 2 Mol. Kohlenoxyd.

Laut Literaturangaben werden Gaskohlenwasserstoffe nicht merklich absorbiert, dagegen wird Äthylen begieriger aufgenommen als Kohlenoxyd.

Kalilauge zur Absorbierung der bei der Verbrennung gebildeten

Kohlensäure.

Siehe Punkt 2.

Verfahren.

Vorbereitung:

Es ist zu prüfen, ob die Gesamtapparatur einwandfrei sauber ist. Bei Verunreinigungen in den Kapillaren der einzelnen Pipetten ist die Brücke mit Wasser zu spülen und mit Luftstrom zu trocknen. Anschliessend sind alle Hähne sauber zu machen und einzufetten. Dann werden die Absorptionsflüssigkeiten hochgesaugt. Das Verbrennungsröhrchen ist gut mit Kupferoxyd zu füllen und in die Apparatur einzubauen. Gebrauchtes Kupferoxyd muss wieder oxidiert werden. (Die Wiederoxydation verläuft am besten bei einer Temperatur von 400°C unter langsamem Durchleiten von Luftstrom.) Die vorbereitete Apparatur ist auf Gasdichtigkeit zu prüfen. Dann leitet man Stickstoff einige Minuten durch, bis die Luft aus dem gesamten Totraum verdrängt und derselbe mit Stickstoff gefüllt ist.

Während des Durchleitens von Stickstoff sowie bei allen darauffolgenden Ablesungen werden das Verbrennungsröhrchen und die Messburette mit fließendem Wasser gekühlt. Es ist darauf zu achten, dass in den Verbindungskapillaren kein Überdruck bzw. Unterdruck entsteht, d.h. die Sperrflüssigkeit muss immer auf einen bestimmten Stand gebracht werden.

Ausführung der Analyse.

An die vorbereitete Orsatapparatur wird ein Gasbehälter (Gasmaus Gasvorlage u. dergl.) angeschlossen. Durch Einleiten der Sperrflüssigkeit in den Gasbehälter wird Überdruck erzeugt. Die Zuleitung zur Messburette wird durch mehrmalige Durchspülung von anderen Gasen frei gemacht, das zu untersuchende Gas in die Burette eingeleitet und auf 100,0 cm eingestellt. Es sei bemerkt, dass

bei Anwendung von 100 ccm die konstatierten Volumenveränderungen in ccm gleichzeitig auch Vol.% sind. Bei Anwendung von anderen Gasmenngen ist eine Umrechnung erforderlich. In der Tabelle Nr. 5 sind die im Rahmen der Synthesekontrolle regelmässig zu analysierenden Proben aufgezählt. Die Bestimmung von Bestandteilen, die in den genannten Proben praktisch nicht enthalten sind, wird nicht durchgeführt. In der betreffenden Rubrik ist ein -, dagegen bei den zu bestimmenden Bestandteilen ein + Zeichen.

Bezeichnung der Probe	CO ₂	Ungesätt. KW (Olefine) in H ₂ SO ₄		O ₂	CO	H ₂	Gesätt. KW (Parf- fine)	H ₂	H ₂ - Pfin- best.	O- Zahl	GnBn Titrat.
		rauchen- de	87 % H ₂ SO ₄								
Ober-Probe											
I. Stufe											
Eingang (= Syl)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ausgang (= I)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ober-Probe											
II. Stufe											
Eingang (= Syl II)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Ausgang (= I II)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
Restgas-Proben											
Eingang II. St.	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
n.d. Kondens.											
Dekaden-Proben											
Endgas I. St.	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
v.d. Kondens.											
Endgas II. St.	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
n.d. Kondens.											
Restgas n. Gasometer n.A. K. Anal.	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Inerte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁ -Fraktion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ -Fraktion	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
C ₃ -Fraktion	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
C ₄ -Fraktion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

nur bei
Restgas-
proben

CO₂-Bestimmung.

Das Gas wird wiederholt in die Kalilauge eingeleitet und zurückgeführt, bis die Volumenkonstanz erreicht ist. Erfahrungsgemäss ist nach drei bis viermaligem Einleiten das CO₂ vollkommen absorbiert. Die Volumenabnahme ist gleich CO₂-Gehalt in der Gasprobe.

Gemeinsame Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Ähnlich wird das Gas mehrmals in rauchende Schwefelsäure 15 % SO₃) eingeleitet, zurückgeführt und die Schwefelsäuredämpfe mit KOH absorbiert. Der Unterschied zwischen der Ablegung nach der CO₂ Absorption mit KOH und der Schwefelsäuredämpfe Absorption ist der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen.

Da rauchende Schwefelsäure auch Paraffin-Kohlenwasserstoffe angreift, sind reproduzierbare Werte nur dann zu erzielen, wenn die Schwefelsäure-Einwirkung auf die Gasprobe bei Parallelversuchen von gleicher Dauer ist. Es ist gebräuchlich, das Gas 3 mal mit gleicher Geschwindigkeit durch rauchende Schwefelsäure zu leiten.

Getrennte Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. (schwere).

Es ist erforderlich, Propylen und Butylen getrennt vom Äthylen zu bestimmen; dann wird das Gas nach der CO₂-Absorption in KOH in 87 %-ige Schwefelsäure (nicht in rauchende Schwefelsäure) geleitet. Volumenabnahme ist die Summe von Propylen- und Butylen-Gehalt. Anschliessend wird das Gas in Silberschwefelsäure geleitet und Äthylengehalt bestimmt.

Sauerstoff (O₂) Bestimmung.

Das Gas wird mehrmals in die alkalische Pyrogalllösung (bei Temp. nicht unter 12°) geleitet, bis Volumenkonstanz erreicht ist. Die frische Lösung ist farblos, die gebrauchte bräun. Sie schimmert bei der Aufnahme von Sauerstoff schwach violett. Die Volumendifferenz ist der Sauerstoffgehalt.

Kohlenoxydbestimmung.

Die Hauptmenge des Kohlenoxyds wird in Kupferchlorurlösung absorbiert, die Kohlenoxydreste in β -Naphthol.

Bestimmung von H_2 und Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Im Gasrest bleiben noch Wasserstoff, Paraffinkohlenwasserstoffe und Stickstoff. Die brennbaren Bestandteile werden durch Überleiten über erhitztes Kupferoxyd zu Wasser und Kohlensäure fraktioniert oxydiert. Der Rest ist Stickstoff.

H_2 -Verbrennung.

Das mit Stickstoff gefüllte Verbrennungsrohr wird auf 270 bis 290°C erhitzt und durch Heben und Senken des Niveaufasses das Gas über das erhitzte Kupferoxyd hin und her geleitet, bis keine Kontraktion mehr erfolgt. Man lässt abkühlen, wobei sich der entstandene Wasserdampf als flüssiges Wasser niederschlägt. Die eingetretene Volumenkontraktion ist gleich dem Wasserstoffgehalte. Bei der selektiven Verbrennung ist auch die Arbeitstemperatur genau zu achten. Am geeignetesten ist eine Temperatur von 290°C im Innern des Rohres. Wird aber das Gas zu schnell über das Kupferoxyd geleitet, so kann die freiwerdende Verbrennungswärme eine lokale starke Temperaturerhöhung hervorrufen, und dadurch kann eine Verbrennung von Paraffinkohlenwasserstoffen zustande kommen. (Beim erstmaligen Überleiten darf die Geschwindigkeit 20 cm/min. nicht übersteigen.) Nach der Verbrennung des Wasserstoffes ist es erforderlich, durch Einleiten in Kalilauge zu prüfen, ob sich Kohlensäure gebildet hat. Die entstandene Kohlensäure ist dann je nach der Natur des untersuchten Gases in Rechnung zu stellen. Ist die vorläufige Absorption des CO unvollständig erfolgt, so

kann die bei 300°C entstandene Kohlensäure ganz oder zum Teil aus CO entstanden sein. Dementsprechend wird dieser Betrag zum CO-Gehalt hinzugezählt. Bei dieser Temperatur verbrennen auch merklich höhere Kohlenwasserstoffe C_3H_8 , C_4H_{10} u.a., deren Verbrennung mit Volumenvergrößerung erfolgt. Gegebenenfalls ist es erforderlich, durch CO_2 -Bestimmung die reine H_2 -Kontraktion auszurechnen.

Verbrennung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.

Die Verbrennung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen erfolgt über Kupferoxyd bei Temperaturen über 700°C. Zur quantitativen Verbrennung des Methans ist helle Rotglut und häufiges Überleiten des Gases notwendig. Das Gas wird gleich in die Kalilauge geleitet, um die entstandene Kohlensäure zu entfernen. Tritt keine Volumenkontraktion mehr ein, so ist die Verbrennung beendet, und man hat nach dem Abkühlen in der Volumendifferenz direkt COH_4 , (bzw. Paraffinkohlenwasserstoffe) der Rest ist Stickstoff.

Da bei den hohen, zur Verbrennung des Methans erforderlichen Temperaturen Sauerstoff merklich abgespalten, dagegen bei tieferen Temperaturen wieder quantitativ absorbiert werden kann, ist es erforderlich, während des Abkühlens das Gas über das CuO zu leiten.

C-Zahl-Bestimmung.

Um die Zusammensetzung von Gemischen aus 2 % C-Zahl-Fractionen zu ermitteln, evtl. um das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe zu errechnen, ist es erforderlich, die C-Zahl zu bestimmen. Zur Bestimmung der C-Zahl wird das durch Verbrennung sich bildende CO_2 gemessen. Das Gas wird mehrmals über Kupferoxyd geleitet, bis konstanter Stand bzw. Volumenabnahme zu kon-

statieren ist. Erst dann wird das Gas in Kalilauge eingeleitet. Die Differenz zwischen tiefstem und höchstem Stand sind cem des entstandenen CO_2 . Die Differenz zwischen dem Stand nach der H_2 -Verbrennung und zweiten (Rotglut)-Verbrennung ist der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der CO_2 -Gehalt, dividiert durch den Gehalt der gesättigten schweren Kohlenwasserstoffe, ergibt dann die C-Zahl. Die C-Zahl-Bestimmung wird durch die neben- und nacheinander verlaufenden Reaktionen erschwert. Es ist notwendig die optimalen Bedingungen mit reinen Gasen zu prüfen. Es ist besonders darauf zu achten, dass während der Verbrennung die CO_2 -Absorption wegen unsauberer Kapillaren und dergleichen vermieden wird.

H_2 -Feinbestimmung.

Zur H_2 -Feinbestimmung werden 400-500 cem des zu untersuchenden Gases direkt verbrannt. Das Gas wird über das bis zur Rotglut erhitzte Kupferoxyd direkt in Kalilauge und zurück in die Messburette geleitet bis zur Volumenkonstanz. Gefundenes H_2 -Volumen, dividiert durch angewandtes Gasvolumen mal 100 ergibt H_2 -Gehalt in %.

Berechnungsbeispiel für Stickstoffbestimmung.

Messeinheit: cm³ Angaben in Vol. % abgerundet auf 2 Dezimalstellen.

Wird das für die Verbrennung abgemessene Gasvolumen mit V und das gefundene Stickstoffvolumen mit VN₂ bezeichnet, dann lässt sich der Stickstoffgehalt durch folgende Formel in Vol. % ausrechnen:

$$x = \frac{VN_2}{V} \cdot 100 \quad (1)$$

Wird in einer Gasprobe, welche ursprünglich keinen Sauerstoff enthält, bei Vollanalyse Sauerstoff festgestellt, so ist das ein Beweis, dass während der Probenahme bzw. bei der Aufbewahrung der Probe Luft in den Gasbehälter eingedrungen ist. Der Gasprobe entsprechendes Stickstoffvolumen ist

$$VN_2 = VN_2' - VN_2^L \quad (2)$$

wobei VN₂' nach der Verbrennung abgelesenes Stickstoffvolumen und VN₂^L aus dem Luftgehalt errechnetes Stickstoffvolumen ist.

Zur Verbrennung angewandtes wahres Gasvolumen ist

$$V = V_1 - V_L \quad (3)$$

wobei V, Volumen der Messburette, d.h. zur Verbrennung abgemessenes Gasvolumen zusammen mit Luft und

V_L dem Sauerstoffgehalt entsprechendes Luftvolumen ist.

Gesuchter Stickstoffgehalt der Gasprobe lässt sich nach folgender Formel in Vol. % errechnen:

$$x = \frac{VN_2' - VN_2^L}{V_1 - V_L} \cdot 100 \quad (4)$$

d.h. Stickstoffgehalt der Gasprobe in Vol. % ist gefundenes Stickstoffvolumen abzüglich des dem Luftgehalt entsprechenden Stickstoffvolumen mal 100, dividiert durch abgemessenes Gasvolumen abzüglich aus dem gefundenen Sauerstoffgehalt errechneten Luftvolumen.

Da V_L und VN_2^L unbekannte Werte sind, ist es erforderlich, sie aus dem gefundenen Sauerstoffwert zu errechnen. Für technische Zwecke wird üblich angenommen, dass Luft rund 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff enthält^{x)}.

x) Zusammensetzung der Luft (nach Ullmann, Bd. 7 1931, S. 386).

Gas	Vol. %	Gew. %
Sauerstoff	20,93	23,1
Stickstoff	78,08	75,6
Kohlensäure	0,03	0,046
Wasserstoff	$5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Argon	0,932	1,285
Neon	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,10^{-3}$
Helium	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Krypton	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$
Xenon	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$

Daraus ist zu entnehmen, dass das dem Luftgehalt entsprechende Stickstoffvolumen gleich Sauerstoffvolumen V_{O_2} mal $\frac{79}{21}$ ist,

wobei Sauerstoffvolumen der Gasprobe gleich abgemessenen Gasvolumen mal gefundenen Sauerstoffprozenten, dividiert durch 100

$$\text{ist. } V_{O_2} = V \cdot \frac{O_2}{100} \text{ und } VN_2^L = V \cdot \frac{O_2}{100} \cdot \frac{79}{21}$$

nach Ausrechnung ergibt sich folgende Formel:

$$VN_2^L = 0,037619 V_{O_2} \quad (5)$$

Luftvolumen als Summe von Sauerstoff- und Stickstoffvolumen

lässt sich durch bekannte Werte in folgender Weise ausdrücken:

$$V_L = V_{O_2} + VN_2^L = V_{O_2} + V \cdot \frac{O_2}{100} \cdot \frac{79}{21} = \frac{O_2}{100} (1 + 3,7619) = 0,047619 V_{O_2}$$

$$V_L = 0,047619 V_{O_2} \quad (6)$$

werden die Werte der Formeln 5 und 6 in Formel 4 eingesetzt, dann ergibt sich folgende Endformel:

$$x = \frac{V_{N_2}' - V_{N_2}^L}{V_1 - V_L} \cdot 100 = \frac{V_{N_2}' - 0,037619 V_{O_2}}{V_1 - 0,047619 V_{O_2}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{V_{N_2}' - 0,037619 V_{O_2}}{V_1 (1 - 0,047619 \frac{O_2}{N_2})} \cdot 100$$

$$x = \frac{V_{N_2}' - 10,037619 \frac{V_{O_2}}{V_1}}{1 - 0,047619 \frac{O_2}{N_2}} \cdot 100 \quad (7)$$

Diese Formel gilt als allgemeine Formel, wo V_1 abgemessenes Gasvolumen, V_{N_2}' gefundenes Stickstoffvolumen ist und O_2 gefundene Sauerstoffprocente sind. Es ist leicht zu errechnen, dass für den Fall, dass der Sauerstoffgehalt gleich 0 ist, Formel 7 sich in Formel 1 verwandelt.

Da zur Durchführung einer Analyse in ein und demselben Orsat-Apparat zur Stickstoffbestimmung immer dasselbe Gasvolumen gleich dem Volumen der Messburette angewendet wird, lässt sich die Formel durch Einsetzen des bekannten Wertes für die Burette noch vereinfachen. Zur Zeit werden in der Abtl. Synthesekontrolle in drei vorhandenen Apparaten Messbüretten mit folgenden Abmessungen gebraucht: a) 470,2 cm³, b) 461,0 cm³ c) 454,0 cm³.

Für die genannten Volumina ergaben sich folgende Formeln:

$$x_{470,2} = \frac{V_{N_2}' - 17,69 \frac{O_2}{N_2}}{470,2 - 22,39 \frac{O_2}{N_2}} \cdot 100$$

$$x_{461,0} = \frac{V_{N_2}' - 17,34 \frac{O_2}{N_2}}{461,0 - 21,95 \frac{O_2}{N_2}} \cdot 100$$

$$x_{454,0} = \frac{V_{N_2}' - 17,08 \frac{O_2}{N_2}}{454,0 - 21,62 \frac{O_2}{N_2}} \cdot 100$$

Anwendungsbeispiel.

a) Stickstoffgehalt einer Sauerstofffreien Probe.

Das eingemessene Gasvolumen ist $V_1 = 470,2 \text{ cm}^3$.

Nach der Verbrennung gefundenes Stickstoffvolumen ist $48,3 \text{ cm}^3$.
Der gesuchte Stickstoffgehalt des Gasgemisches ist laut Formel 1

$$x = \frac{VN_2'}{V_1} \cdot 100 = \frac{48,3}{470,2} \cdot 100 = 10,27 \text{ Vol. \%}$$

b) Angenommen, die Probe enthält $0,8 \%$ Sauerstoff, dann kommt Formel 7 zur Anwendung:

$$x = \frac{VN_2' - 0,0376 \cdot V_1 \cdot O_2}{V_1 (1 - 0,0476 \cdot O_2)} \cdot 100 = \frac{48,3 - 0,0376 \cdot 470,2 \cdot 0,8}{470,2 (1 - 0,0476 \cdot 0,8)} = 7,55 \%$$

Dieselben Ergebnisse werden erzielt, wenn die Formel für die Burette mit $470,2 \text{ cm}^3$ angewendet wird. Die konstanten $17,69$ bzw. $22,39$ können auf $17,7$ bzw. $22,4$ aufgerundet werden. Diese Änderung hat keinen Einfluss auf die ersten zwei Dezimalstellen des Ergebnisses.

$$x \cdot 470,2 = \frac{VN_2' - 17,7 \cdot O_2}{470,2 - 22,4 \cdot O_2} \cdot 100 = \frac{48,3 - 17,7 \cdot 0,8}{470,2 - 22,4 \cdot 0,8} \cdot 100 = 7,55 \%$$

Fehlerquellen.

Es ist besonders darauf zu achten, dass die Temperatur des in eine Messburette eingeführten Gases bei sämtlichen Ablesungen im Laufe einer Gasanalyse konstant bleibt. Es ist zweckmässig die Burette mit fliessendem Wasser zu kühlen, Ebenso ist bei allen Ablesungen das Verbrennungsröhrchen mit fliessendem Wasser zu kühlen.

Das konstante Zusammenlaufen der Sperrflüssigkeit ist bei sämtlichen Ablesungen bei genau gleichen Bedingungen durchzuführen. In der Praxis wird oft beim Einmessen des Gases und nach der Absorption der Stand sofort abgelesen, dagegen findet nach der H_2 -Verbrennung während des Abkühlens vollkommenes Zusammenlaufen der Sperrflüssigkeit statt, dadurch wird die wahre Kontraktion

vergrössert. Bei CO -Absorption in β -Naphthol verursacht die Einstellung des Niveaus in der Regel eine Versügerung; dadurch können ähnliche Fehler vorkommen. Es ist auch darauf zu achten, dass die Flüssigkeit in den Kapillaren der Pipetten vor und nach der Analyse auf den gleichen Stand gebracht werden.

Es ist besonders darauf zu achten, dass Absorptionsflüssigkeiten nicht in die Seitenkapillaren (Brücke) gelangen können. Wird zum Beispiel das Gas bei CO_2 -Bestimmung mit grosser Geschwindigkeit durch Kalilauge hin und zurück geleitet, so werden sehr leicht kleine Kalilaugetröpfchen in die Kapillaren mitgerissen. Damit besteht die Voraussetzung, dass das während der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gebildete CO_2 zum Teil schon in den Kapillaren absorbiert wird, und die C-Zahl-Bestimmung fehlerhafte Werte ergibt. Entstandenes Karbonat kann leicht in die Messburette gelangen und mit Sperrwasser in Berührung kommen oder beim Einleiten von saurem Sperrwasser in die Kapillaren unter Kohlensäureentwicklung gesetzt werden und so zu Fehlern Veranlassung geben.

Undichtigkeiten von Verbindungsschläuchen oder Glashähnen sind Quellen häufiger Analysenfehler. Vor Benutzung einer Orsatapparatur ist eine Prüfung auf Dichtigkeit durchzuführen; am einfachsten geschieht das dadurch, dass man die Burette bis zur oberen Kapillare mit Wasser füllt, den Ausgangshahn schliesst, und dann das Niveaugefäss so tief wie möglich setzt. Undichtigkeiten machen sich am Absinken des Wassers in der Messburette bemerkbar.

Eine unvollständige Gasabsorption ist auf ungenügende Berührung zwischen Gas und Absorptionsflüssigkeit zurückzuführen und verursacht ebenso Fehler.

Es ist auch die Möglichkeit der Aufzüttigung des behandelten Gases mit Dämpfen von Absorptionsflüssigkeiten zu beachten, z.B. SO_2 u.a. In diesen Fällen muss der Absorption eine Nachbehandlung des Gases mit Lauge (SO_2) bzw. mit Säure (NH_3) folgen.

Bestimmung des Gasolgehaltes im Endgas durch Titration der Olefine.

In eine mit zwei Hähnen versehene Flasche von genau bekanntem mindestens 1 Ltr. grossen Inhalt (Sauerstoffbestimmungsflasche Ruhrgasmodell) wird das zu probende Gas eingefüllt. Falls das Einziehen des Gases durch Ablassen von Wasser aus der Flasche erfolgt, ist darauf zu achten, dass kein grosser Wasserrückstand in der Flasche zurückbleibt. Man lässt nun durch den einen Hahn eine genau gemessene Menge $n/10$ Bromid-Bromatlösung etwa 10 ccm eintreten, erforderlichenfalls unter gleichzeitigem vorsichtigen Öffnen des zweiten Hahnes. Die $1/10$ n Bromlösung wird hergestellt aus 50 g Kaliumbromid, 13,9183 g Kalimbromat auf 5 Ltr. aufgefüllt. Darauf werden 20 ccm verdünnte, ca. 2 n H_2SO_4 (nicht HCl) in gleicher Weise zugegeben. Nach dem Einfüllen der Lösungen wird durch kurzes Öffnen des zweiten Hahnes Druckausgleich in der Flasche hergestellt. Man bringt jetzt die Flasche für die Dauer von $1/2$ Stunde auf die Schüttelmaschine und lässt den Inhalt kräftig durchschütteln. Während der ganzen Zeit soll die Flasche vor Licht geschützt gehalten werden. Der Inhalt der Flasche muss nach dieser Zeit noch deutlich gelb gefärbt sein, andernfalls ist nach Zusatz von mehr, genau bestimmter Bromid-Bromatlösung weiter zu schütteln.

Nach dem Schütteln setzt man ca. 10 ccm 10 %-ige Jodkaliumlösung zu, schüttelt um und thriert das ausgeschiedene Jod in der Flasche selbst mit $n/10$ Thiosulfatlösung.

1 ccm n/10 Bromlösung = 1,10 ccm CnHm (mit Doppelbindung). Bei der Flasche mit Schliffstopfen ist darauf zu achten, dass beim Zetten kein Hahn Fett bis ins Flascheninnere dringt, da das Fett Brom verbraucht.

Berechnungsbeispiel.

Inhalt der Flasche	1520 ccm
Volumen der Bromidlösung	10 ccm
" " Schwefelsäure	20 ccm
angew. ccm Gas	1490 ccm
Barometerstand	755 mm
Temperatur	18,0°
Wasserdampftension	15,5 mm
Reduktionsfaktor = $\frac{(755-15,5) \cdot 273}{760 \cdot 291}$	0,9128
Reduziertes Gasvolumen =	1490 · 0,9128 = 1360
Verbrauchte n/10 Na ₂ SO ₃	3,50 ccm
Verbrauchte Bromlösung	10 - 3,50 = 6,5 ccm
entsprechend 6,5 · 1,10 =	7,14 ccm CnHm
Prozent Olefine im Gas $\frac{7,14 \cdot 100}{1360}$	0,525 Vol.-%

Berechnungsbeispiel einer Gaszerlegung.

Seite ist ein Formblatt für Eintragung aller abgelesenen und errechneten Werte einer Gaszerlegungsanalyse.

Masseneinheit: Liter. Angaben in Volumen %.

In der ersten Linie werden die Ergebnisse der Vollanalyse der Ausgangsprobe (vor der Gaszerlegung) in den Spalten 8-17 eingetragen.

Es wird weiter eingetragen in:

Spalte 1 die laufende Nummer der Fraktion.

Spalte 2 die Bezeichnung der Fraktion und Volumen. (Das aus dem Gasaufnahmebehälter verdrängten Sperrwassers)

" 3 Differenzdruck (Überdruck oder Unterdruck) in mm Hg in der Gasvorlage.

" 4 Temperatur des Destillieraufsatzes.

" 5 Temperatur des Kolonnenkopfaufsatzes. (Kupferblock)

" 6 " in der Gasvorlage.

" 7 Barometerstand.

" 8-15 Die Ergebnisse der Vollanalysen der einzelnen Fraktionen

" 16 Litergewicht (Wird nur bei der Ausgangsprobe bestimmt).

" 17 Die Ergebnisse der D_{NH_3} -Titration (Wird nur bei Inerten- und C_1 -Fraktionen von Restgas bestimmt).

" 19-21 Das auf Grund der Orsatanalysen errechnete Volumen der einzelnen Gasbestandteile.

" 22 Gasvolumen in Liter umgerechnet auf Normalverhältnisse (0/760).

In ähnlicher Weise werden alle folgenden Fraktionen der Gaszerlegung eingetragen. Nach Abnahme und Eintragung aller gasförmigen Fraktionen wird der flüssige Rückstand zurückgewogen und eingetragen (siehe Nr. 12) und auf Gasszustand umgerechnet.

Die Volumen von verschiedenen Bestandteilen werden zusammengezählt, ebenso die in Spalte 32 eingetragenen Volumen-Summen der verschiedenen Fraktionen. Falls in irgendeiner Fraktion Luft eingedrungen ist, sind alle gefundenen Werte einzutragen und dem Luftgehalt entsprechende Sauerstoff- und Stickstoffmengen von den Endvolumen abzurechnen. Dem so gefundenen Gasgesamtvolumen wird das der Ausgangsanalyse entsprechende CO_2 -Volumen hinzugezählt. In dieser Weise wird das in der Gasserlegung verwendete Volumen errechnet, und daraus lassen sich die verschiedenen Volumen % der einzelnen Bestandteile ermitteln.

Um das näher zu erläutern, sind einige Rechenbeispiele angeführt. Z.B. in der ersten Gasvorlage "Inderte" ist durch Messen des vom Gas verdrängten Sperrwassers ein Gasvolumen von 21,01 l festgestellt. Überdruck in der Gasvorlage + 2 mm Hg, Gastemperatur $23,5^\circ\text{C}$ (angezeigt von dem im Gasbehälter eingebauten Thermometer) Barometerstand 771,9 mm.

Alle Fraktionen befinden sich in den Gasvorlagen über Sperrwasser. Wie bekannt, nimmt jedes Gas abhängig von der Temperatur einen ganz bestimmten Betrag an Wasserdampf je Raumeinheit an und ist dann gesättigt. Der Sättigungswasserdampf besitzt Druck und Volumen im Gasgemisch, die bei der Umrechnung berücksichtigt werden müssen. In der Tafel Nr. Seite ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes für den Temperaturbereich von $15-34,4^\circ\text{C}$ angegeben. Es ist angenommen, die Gasvolumina bei $0^\circ\text{C}/760$ mm Hg trocken umzurechnen. Die Umrechnung, die durch die Anwesenheit des Wasserdampfes nötig ist lässt sich aus den Gasgesetzen ableiten. Für trockene Gase gilt:

$$P_t \cdot V_t = P_0 \cdot V_0 \cdot \frac{273 + t}{273}$$

Auf feuchtes Gas angewandt, wie in erwähntem Beispiel, ist in dieser Gleichung

V_0 = gesuchtes Volumen 0°/760 mm Hg

P_0 = 760 mm Hg

V_t = festgestelltes Volumen = 21,01 l

t = abgelesene Temperatur in der Gasvorlage = 23,5°

P_t = der abgelesene Barometerstand zuzüglich Überdruck oder abzüglich evtl. Unterdruck in der Gasvorlage der vermindert werden muss, um den jeweiligen Dampfdruck P_t bei der Temperatur t .

$$P_t = 771,9 + 2 = 773,9$$

$$P_{wt} = P_0 \cdot 23,5^\circ \quad 21,7 \text{ mm}$$

$$V_0 \text{ 760 mm Hg trocken} = \frac{V_t \cdot P_t - P_{wt}}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} =$$

$$= \frac{21,01(773,9 - 21,7)}{760} \cdot \frac{273}{273 + 23,5} = 20,794 \cdot 0,9207 = 19,145$$

Zur Bestimmung des Reduktionsfaktors von Gasen für die Umrechnung eines bei beliebigen Bedingungen feucht gemessenen Gasvolumens auf Normalbedingungen sind in der Literatur Tafeln abgegeben. (Brückner, Handbuch der Gasindustrie, Bd. 6 1937 S.4 u. 5.

Dipl.-Ing. R. Michel, Gastechnische Rechentafel, Verlag R. Oldenburg München-Berlin usw.)

Aus errechnetem Gasvolumen bei 0°/760 und Ergebnissen der Orsatanalyse, ($CO = 18,8\%$, $H_2 = 24,6\%$, $OH_4 = 3,9\%$, $H_2 = 52,7\%$, C-Zahl = 3,0 OH_m -Titration 0,029%) die die Volumina der einzelnen Bestandteile wie folgt zu errechnen und in den Spalten 19 bis 31 einzutragen

$$V_{CO} = \frac{19,145 \cdot 18,8}{100} = 3,599 \text{ Liter}$$

$$V_{H_2} = \frac{19,145 \cdot 24,6}{100} = 0,747 \text{ "}$$

$$V_{OH_4} = \frac{19,145 \cdot 3,9}{100} = 0,747 \text{ "}$$

$$V_{N_2} = \frac{19,145 \cdot 52,7}{100} = 10,089 \text{ "}$$

Zusammen 19,145 Liter

$$V_{C_2H_6} = \frac{19,145 \cdot 0,029}{100} = 0,056 \text{ Liter (wird in Spalte 19 eingetragen).}$$

In gleicher Weise werden die Fraktionen Inerte und C_1 (2-8) errechnet, falls C-Zahl = 1,00 ist.

Bei Errechnung weiterer Fraktionen wo aus der C-Zahlbestimmung zu ersehen ist, dass es sich um ein Gasgemisch von 2 C-Zahl-Fraktionen handelt, muss man die Kohlenwasserstoffe der C-Zahl entsprechend verteilen:

z.B. C_2 -Fraktion Nr. 9 C-Zahl = 1,98

Aus der C-Zahl = 1,98 ist zu entnehmen, dass verbrannten KW-stoffe 2,1 der C_1 - und 98% der C_2 -Fraktion enthalten, d.h. gefundene KW-stoffe = 95,6 % ist wie folgt zu verteilen:

$$C_1 = \frac{95,6 \cdot 2}{100} = 1,91 \%$$

$$C_2 = \frac{95,6 \cdot 98}{100} = 93,69 \%$$

Die Volumina der einzelnen Bestandteile sind wie folgt aus dem Gesamt volumen = 1,965 Liter zu errechnen.

$$V_{C_2H_6} = \frac{1,965 \cdot 1,5}{100} = 0,029 \text{ Liter}$$

$$V_{C_2} = \frac{1,965 \cdot 0,2}{100} = 0,004 \text{ "}$$

658

$$\begin{aligned}
 +) V_{CO} &= \frac{1,965 \cdot 1,0}{100} = 0,020 \text{ Liter} \\
 +) V_{H_2} &= \frac{1,965 \cdot 0,2}{100} = 0,004 \text{ Liter} \\
 V_{CH_4} &= \frac{1,965 \cdot 1,91}{100} = 0,038 \text{ Liter} \\
 V_{C_2H_6} &= \frac{1,965 \cdot 93,69}{100} = 1,841 \text{ Liter} \\
 V_{N_2} &= \frac{1,965 \cdot 1,5}{100} = 0,029 \text{ Liter} \\
 \text{Zusammen} & 1,965 \text{ Liter}
 \end{aligned}$$

+) In der letzten Zeit ist die Bestimmung von CO und H₂ in der C₂- und in folgenden Fraktionen unterlassen worden, da in diesen Fraktionen kaum CO und H₂ enthalten sein darf. Die geringen Werte, welche in der Orsatanalyse gefunden wurden, haben keinen Einfluss auf die Endergebnisse und sind meistens auf Ungenauigkeiten der Orsatanalyse zurückzuführen.

C₃-Fraktionen Nr. 10

C-Zahl = 2,95 d.h. das Gas enthält 5 % C₂- und 95% C₃-Fraktion und dementsprechend erfolgt die Verteilung der gesättigten KW-stoffe. Da die ungesättigten KW-stoffe vor der Verbrennung absorbiert sind und nur die gesättigten KW-stoffe verbrannt werden, ist die C-Zahl nur für die Verteilung von gesättigten KW-stoffen anwendbar. Die Verteilung von ungesättigten KW-stoffen sollte durch getrennte Bestimmung erfolgen. Da die absoluten Mengen von ungesättigten KW-stoffen gering sind und die exakte Verteilung nicht von besonderer Wichtigkeit ist, wurden sie zur Zeit gemeinsam absorbiert und auf Grund der für die Paraffin-KW-stoffe ermittelten C-Zahl wie folgt verteilt, obwohl das grundsätzlich falsch ist.

$$C_2H_4 = \frac{23,5 \cdot 5}{100} = 1,18 \%$$

$$C_3H_6 = \frac{23,5 \cdot 95}{100} = 22,32 \%$$

$$C_2H_6 = \frac{74,5 \cdot 5}{100} = 3,73 \%$$

$$C_3H_8 = \frac{74,5 \cdot 95}{100} = 70,77 \%$$

Die Volumina der einzelnen Bestandteile werden errechnet wie folgt:

$$V_{C_2H_4} = \frac{0,857 \cdot 1,18}{100} = 0,010 \text{ Liter}$$

$$V_{C_3H_6} = \frac{0,857 \cdot 22,32}{100} = 0,191 \text{ Liter}$$

$$V_{CO} = \frac{0,857 \cdot 0,4}{100} = 0,003 \text{ Liter}$$

$$V_{H_2} = \frac{0,857 \cdot 0,2}{100} = 0,002 \text{ Liter}$$

$$V_{C_2H_6} = \frac{0,857 \cdot 3,73}{100} = 0,032 \text{ Liter}$$

$$V_{C_3H_8} = \frac{0,857 \cdot 70,77}{100} = 0,607 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2} = \frac{0,857 \cdot 1,4}{100} = 0,012 \text{ Liter}$$

Zusammen: 0,857 Liter

C₄-Fraktion Nr. 11.

Um ein Rechnungsbeispiel zu nennen, in dem ein Gemisch von 2 KW-stoffreaktionen und Luftsauerstoff enthalten, sowie Stickstoffsäure angewandt ist, ist die Berechnung der Fraktion Nr. 11 (C₄-) angegeben.

$$V_0 = \frac{V_t \cdot P_t - P_{wt}}{780} \cdot \frac{273}{273,1} = \frac{0,52 \cdot (772,7 - 25 - 19,2)}{760} \cdot \frac{273}{273,1} = 0,46$$

Aus der 0-Zahl 3,53 ist zu entnehmen, dass die verbrannten Paraffin-KW-stoffe aus 47 % C₃- und 53 % der C₄-Fraktion bestehen. Prozentualer Anteil von:

$$C_3H_8 = \frac{10,4 \cdot 47}{100} = 4,89 \%$$

$$C_4H_{10} = \frac{10,4 \cdot 53}{100} = 5,51 \%$$

Die Verteilung der ungesättigten KW-stoffe auf Grund der C-Zahl erfolgt wie oben:

$$C_3H_6 = \frac{4,3 \cdot 47}{100} = 2,02 \%$$

$$C_4H_8 = \frac{4,3 \cdot 53}{100} = 2,28 \%$$

Daraus sind die entsprechenden Volumina wie folgt zu errechnen:

$$V_{C_3H_8} = \frac{0,462 \cdot 2,02}{100} = 0,009 \text{ Liter}$$

$$V_{C_4H_8} = \frac{0,462 \cdot 2,28}{100} = 0,010 \text{ Liter}$$

$$V_{C_2} = \frac{0,462 \cdot 0,8}{100} = 0,004 \text{ Liter}$$

$$V_{CO} = \frac{0,462 \cdot 0,2}{100} = 0,001 \text{ Liter}$$

$$V_{H_2} = \frac{0,462 \cdot 0,2}{100} = 0,001 \text{ Liter}$$

$$V_{C_3H_6} = \frac{0,462 \cdot 4,89}{100} = 0,023 \text{ Liter}$$

$$V_{C_4H_{10}} = \frac{0,462 \cdot 5,51}{100} = 0,025 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2} = \frac{0,462 \cdot 84,1}{100} = 0,389 \text{ Liter}$$

zusammen: 0,462 Liter

C₅-Fraktion Nr. 12.

Abschliessend wird unter C₅ die aus dem Kondensations- und Destillationskylbehälter zurückgewogene flüssige Phase (C₅- und höhere KW-stoffe) eingetragen. In angegebenem Beispiel wiegt die flüssige Phase 0,19 + 0,21 = 0,40 g, was auf den Gaszustand umgezogen werden muss. Gesuchtes Volumen in Liter ist gleich g Auswaage x 22,4 dividiert durch das Molekulargewicht.

$$V = \frac{g \text{ Auswaage} \cdot 22,4}{M}$$

Die aus den Sammelproben ermittelten mittleren Molekulargewichte der mit C_5 bezeichneten flüssigen Phase sind für Endgas I. - und Endgas II. Stufe = 84,0; für Restgas 95,0. Die entsprechenden Litergewichte für Endgas I. - und II. Stufe = 3,75, für Restgas = 4,24.

Wird in angegebener Formel das mittlere Molekulargewicht des Restgases eingesetzt, bekommt man das gesuchte Gasvolumen, das in der Spalte 29 und 32 eingetragen ist.

$$V_{C_5} = \frac{0,40 \cdot 22,4}{95} = 0,094 \text{ Liter}$$

Die Volumina der einzelnen Fraktionen werden addiert (Spalte Nr.32). Ebenso die errechneten Volumina der Bestandteile der einzelnen Fraktionen (Spalte 19-31). Die Ergebnisse der letzten Addierung müssen dieselbe Summe ergeben, wie die Summe der Volumina der einzelnen Fraktionen in Spalte Nr.32. Die Addition in dieser Weise dient zur Kontrolle eines richtigen Rechnens.

Da die Ausgangsanalyse keinen Sauerstoff enthält, dagegen in der C_2 - und C_4 -Fraktion Sauerstoff gefunden wurde, ist es ein Beweis, dass in genannten Fraktionen Luft eingedrungen ist, ausserdem zur Spülung der C_4 -Fraktion Stickstoff als Fremdgas eingebracht wurde. Um zerlegtes Gasvolumen zu ermitteln, ist es erforderlich, den Sauerstoffgehalt entsprechendes Luftvolumen, sowie zur Spülung gebrauchtes Stickstoffvolumen vom Gasgesamtvol umen abzurechnen, sowie das Stickstoffvolumen wie folgt zu korrigieren.

Ermitteltes Sauerstoffvolumen $V_{O_2} = 0,008$ Liter. Dem Sauerstoffgehalt entsprechendes Stickstoffvolumen, ausgedrückt durch bekanntes Sauerstoffvolumen ist:

$$V_{N_{2L}} = \frac{79}{21} \cdot V_{O_2} = 3,76 \cdot V_{O_2}$$

und Luftvolumen

$$V_L = V_{O_2} + V_{N_2} = V_{O_2} + 3,76 \cdot V_{O_2} = 4,76 \cdot V_{O_2}$$

In angegebenem Beispiel:

$$V_{N_{2L}} = 3,76 \cdot 0,008 = 0,030 \text{ Liter}$$

$$V_L = 4,76 \cdot 0,008 = 0,038 \text{ Liter}$$

Da in der Fraktion C_4 kaum Stickstoff vorhanden sein darf, ist es zulässig anzunehmen, dass das zur Spülung angewandte Stickstoffvolumen $V_{N_2 \text{ Sp}}$ gleich dem ermittelten Stickstoffgesamtvolumen der Fraktion C_4 V_{N_2} abzüglich dem Sauerstoffgehalt entsprechender Luftstickstoff $V_{N_2 L}$ ist.

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = V_{N_2} - V_{N_2 L}; \text{ ausgedrückt durch bekannte Werte}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = V_{N_2} - 3,76 \cdot V_{O_2} = 0,389 - 3,76 \cdot 0,004 = 0,374 \text{ Liter}$$

Es ist in Abzug zu bringen:

- a) vom ermittelten Stickstoffgesamtvolumen aller Fraktionen =
61,148 Liter

$$V_{N_2 L} = 0,030 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = 0,374 \text{ Liter}$$

zusammen 0,404 Liter

Stickstoffgesamtvolumen nach der Gaszerlegung ist:

$$61,148 - 0,404 = 60,744 \text{ Liter.}$$

- b) Vom zerlegten Gasgesamtvolumen = 144,570 Liter

$$V_L = 0,038 \text{ Liter}$$

$$V_{N_2 \text{ Sp}} = 0,374 \text{ Liter}$$

Zusammen 0,412 Liter

Nach der Zerlegung ermitteltes Gasgesamtvolumen

$$V_g = 144,570 - 0,412 = 144,158 \text{ Liter}$$

Zur Zerlegung angewandtes Gasgesamtvolumen V_0 ist rechnerisch aus V_1 und CO_2 -Gehalt von der Zerlegung der gemachten Orsatanalyse zu ermitteln.

$$V_0 = V_1 + V_{\text{CO}_2}$$

Das nach der Gaszerlegung ermittelte Gasvolumen V_1 , entsprechende CO_2 -Volumen V_{CO_2} ist gleich dem ermittelten Gasvolumen V_1 , mal gefundene CO_2 - $\%$ te dividiert durch $100 - \text{CO}_2\%$ te.

$$V_{\text{CO}_2} = V_1 \cdot \frac{\text{CO}_2\%}{100 - \text{CO}_2\%} = \frac{144,158 \cdot 37,8}{100 - 37,8} = 87,607$$

$$V_0 = V_1 + V_{\text{CO}_2} = 144,158 + 87,607 = 231,765$$

(Zur Rechenkontrolle gilt: $V_{\text{CO}_2} = \frac{231,765 \cdot 37,8}{100} = 87,607$)

Aus dem zur Zerlegung angewandten Gasgesamtvolumen $V_0 = 231,765$ l sind die Volumen-%te der einzelnen Bestandteile wie folgt zu errechnen.

$$x = \frac{V_x}{V_0} \cdot 100$$

Gesuchte Volumen-%te sind gleich dem Gasvolumen V_x der einzelnen Bestandteile mal 100, dividiert durch zerlegtes Gasgesamtvolumen V_0 .

	(wird eingetragen aus der Orsatanalyse d. Ausgangsprobe)	Volumen %
CO_2	= 37,8	= 37,8
C_2H_4	= $\frac{0,089}{231,765} \cdot 100$	= 0,017
C_3H_6	= $\frac{0,200}{231,765} \cdot 100$	= 0,086
C_4H_8	= $\frac{0,010}{231,765} \cdot 100$	= 0,004
CO	= $\frac{23,599}{231,765} \cdot 100$	= 10,196
H_2	= $\frac{24,704}{231,765} \cdot 100$	= 10,659

CH_4	= $\frac{32,440}{231,765}$	. 100	= 13,997
C_2H_6	= $\frac{1,875}{231,765}$	. 100	= 0,808
C_3H_8	= $\frac{0,630}{231,765}$	. 100	= 0,272
C_4H_{10}	= $\frac{0,025}{231,765}$	. 100	= 0,011
C_5H_{12}	= $\frac{0,094}{231,765}$	. 100	= 0,041
N_2	= $\frac{60,744}{231,765}$	. 100	= $\frac{26,209}{100,000 \text{ Vol. \%}}$
		zusammen	

CnHm-Feinbestimmung.

Bei der Zerlegung des Restgases sind in allen Fraktionen geringe Mengen von CnHm festzustellen, deren Volumenprozent in Inerten und C₁-Fraktionen durch Titration (Siehe CnHm -Feinbestimmung Seite 12/43) bestimmt werden, dagegen in C₂-, C₃- und C₄-Fraktionen durch die Orsatanalyse den gefundenen Prozentgehalt entsprechende Volumina wie bei anderen Bestandteilen errechnet.

Die durch die Titration ermittelten Werte werden in Spalte 19, die durch die Orsatanalyse in Spalte 19-21 eingetragen und alle errechneten Volumina addiert. In angegebenem Beispiel durch die Titration ermitteltes Volumen ist = 0,0422 Liter

Durch die Orsatanalyse der weiteren Fraktionen

C_2H_4	= 0,039 Liter
C_3H_6	= 0,200 Liter
C_4H_8	= 0,010 Liter
Zusammen:	= 0,2902 Liter

$$\text{CnHm} = \frac{0,2902}{231,765} \cdot 100 = 0,125 \%$$

Zur Kontroll der Arbeitsgenauigkeit sind die nach der Gaszerlegung gefundenen Volumenprozent mit denen der Ausgangsanalyse zu vergleichen. Zur Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse noch-

mals in einer Tafel auf dem Formblatt (Seite) zusammenge-
stellt.

gez. Unterschrift

Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser in mm Hg
für Temperatur-Intervall von + 15° bis + 34,4° C.

t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm	t° C	mm
15,0	12,788	18,9	16,574	22,8	20,815	26,7	26,271	30,6	32,934
15,1	12,780	19,0	16,477	22,9	20,941	26,8	26,426	30,7	32,122
15,2	12,953	19,1	16,561	23,0	21,068	26,9	26,582	30,8	33,312
15,3	13,037	19,2	16,685	23,1	21,196	27,0	26,739	30,9	33,503
15,4	13,121	19,3	16,789	23,2	21,324	27,1	26,897	31,0	33,695
15,5	13,205	19,4	16,894	23,3	21,453	27,2	27,055	31,1	33,888
15,6	13,290	19,5	16,999	23,4	21,583	27,3	27,214	31,2	34,082
15,7	13,375	19,6	17,108	23,5	21,714	27,4	27,374	31,3	34,276
15,8	13,461	19,7	17,212	23,6	21,845	27,5	27,535	31,4	34,471
15,9	13,547	19,8	17,319	23,7	21,977	27,6	27,696	31,5	34,667
16,0	13,634	19,9	17,427	23,8	22,110	27,7	27,858	31,6	34,864
16,1	13,721	20,0	17,535	23,9	22,243	27,8	28,021	31,7	35,062
16,2	13,809	20,1	17,644	24,0	22,377	27,9	28,185	31,8	35,261
16,3	13,898	20,2	17,753	24,1	22,512	28,0	28,349	31,9	35,462
16,4	13,987	20,3	17,863	24,2	22,648	28,1	28,514	32,0	35,663
16,5	14,076	20,4	17,974	24,3	22,785	28,2	28,680	32,1	35,865
16,6	14,166	20,5	18,085	24,4	22,922	28,3	28,847	32,2	36,068
16,7	14,256	20,6	18,197	24,5	23,060	28,4	29,015	32,3	36,272
16,8	14,347	20,7	18,309	24,6	23,198	28,5	29,184	32,4	36,477
16,9	14,438	20,8	18,422	24,7	23,337	28,6	29,354	32,5	36,683
17,0	14,530	20,9	18,536	24,8	23,476	28,7	29,525	32,6	36,891
17,1	14,622	21,0	18,650	24,9	23,616	28,8	29,697	32,7	37,099
17,2	14,715	21,1	18,765	25,0	23,756	28,9	29,870	32,8	37,308
17,3	14,809	21,2	18,880	25,1	23,897	29,0	30,043	32,9	37,516
17,4	14,903	21,3	18,996	25,2	24,039	29,1	30,217	33,0	37,729
17,5	14,997	21,4	19,113	25,3	24,182	29,2	30,392	33,1	37,942
17,6	15,092	21,5	19,231	25,4	24,325	29,3	30,568	33,2	38,155
17,7	15,188	21,6	19,349	25,5	24,471	29,4	30,745	33,3	38,369
17,8	15,284	21,7	19,468	25,6	24,617	29,5	30,923	33,4	38,584
17,9	15,380	21,8	19,587	25,7	24,764	29,6	31,102	33,5	38,801
18,0	15,577	21,9	19,707	25,8	24,912	29,7	31,281	33,6	39,018
18,1	15,575	22,0	19,827	25,9	25,060	29,8	31,461	33,7	39,237
18,2	15,673	22,1	19,948	26,0	25,209	29,9	31,642	33,8	39,457
18,3	15,772	22,2	20,070	26,1	25,359	30,0	31,824	33,9	39,677
18,4	15,871	22,3	20,195	26,2	25,509	30,1	32,007	34,0	39,898
18,5	15,971	22,4	20,316	26,3	25,660	30,2	32,191	34,1	40,121
18,6	16,071	22,5	20,440	26,4	25,812	30,3	32,376	34,2	40,344
18,7	16,171	22,6	20,565	26,5	25,964	30,4	32,561	34,3	40,569
18,8	16,272	22,7	20,690	26,6	26,117	30,5	32,747	34,4	40,796

Fraktion	mm. Hg.	Temperatur °C.	Reinheit	CO ₂	CO	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₃ H ₂₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₇ H ₃₆	C ₁₈ H ₃₈	C ₁₉ H ₄₀	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₁ H ₄₄	C ₂₂ H ₄₆	C ₂₃ H ₄₈	C ₂₄ H ₅₀	C ₂₅ H ₅₂	C ₂₆ H ₅₄	C ₂₇ H ₅₆	C ₂₈ H ₅₈	C ₂₉ H ₆₀	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₁ H ₆₄	C ₃₂ H ₆₆	C ₃₃ H ₆₈	C ₃₄ H ₇₀	C ₃₅ H ₇₂	C ₃₆ H ₇₄	C ₃₇ H ₇₆	C ₃₈ H ₇₈	C ₃₉ H ₈₀	C ₄₀ H ₈₂	C ₄₁ H ₈₄	C ₄₂ H ₈₆	C ₄₃ H ₈₈	C ₄₄ H ₉₀	C ₄₅ H ₉₂	C ₄₆ H ₉₄	C ₄₇ H ₉₆	C ₄₈ H ₉₈	C ₄₉ H ₁₀₀	C ₅₀ H ₁₀₂	C ₅₁ H ₁₀₄	C ₅₂ H ₁₀₆	C ₅₃ H ₁₀₈	C ₅₄ H ₁₁₀	C ₅₅ H ₁₁₂	C ₅₆ H ₁₁₄	C ₅₇ H ₁₁₆	C ₅₈ H ₁₁₈	C ₅₉ H ₁₂₀	C ₆₀ H ₁₂₂	C ₆₁ H ₁₂₄	C ₆₂ H ₁₂₆	C ₆₃ H ₁₂₈	C ₆₄ H ₁₃₀	C ₆₅ H ₁₃₂	C ₆₆ H ₁₃₄	C ₆₇ H ₁₃₆	C ₆₈ H ₁₃₈	C ₆₉ H ₁₄₀	C ₇₀ H ₁₄₂	C ₇₁ H ₁₄₄	C ₇₂ H ₁₄₆	C ₇₃ H ₁₄₈	C ₇₄ H ₁₅₀	C ₇₅ H ₁₅₂	C ₇₆ H ₁₅₄	C ₇₇ H ₁₅₆	C ₇₈ H ₁₅₈	C ₇₉ H ₁₆₀	C ₈₀ H ₁₆₂	C ₈₁ H ₁₆₄	C ₈₂ H ₁₆₆	C ₈₃ H ₁₆₈	C ₈₄ H ₁₇₀	C ₈₅ H ₁₇₂	C ₈₆ H ₁₇₄	C ₈₇ H ₁₇₆	C ₈₈ H ₁₇₈	C ₈₉ H ₁₈₀	C ₉₀ H ₁₈₂	C ₉₁ H ₁₈₄	C ₉₂ H ₁₈₆	C ₉₃ H ₁₈₈	C ₉₄ H ₁₉₀	C ₉₅ H ₁₉₂	C ₉₆ H ₁₉₄	C ₉₇ H ₁₉₆	C ₉₈ H ₁₉₈	C ₉₉ H ₂₀₀	C ₁₀₀ H ₂₀₂	C ₁₀₁ H ₂₀₄	C ₁₀₂ H ₂₀₆	C ₁₀₃ H ₂₀₈	C ₁₀₄ H ₂₁₀	C ₁₀₅ H ₂₁₂	C ₁₀₆ H ₂₁₄	C ₁₀₇ H ₂₁₆	C ₁₀₈ H ₂₁₈	C ₁₀₉ H ₂₂₀	C ₁₁₀ H ₂₂₂	C ₁₁₁ H ₂₂₄	C ₁₁₂ H ₂₂₆	C ₁₁₃ H ₂₂₈	C ₁₁₄ H ₂₃₀	C ₁₁₅ H ₂₃₂	C ₁₁₆ H ₂₃₄	C ₁₁₇ H ₂₃₆	C ₁₁₈ H ₂₃₈	C ₁₁₉ H ₂₄₀	C ₁₂₀ H ₂₄₂	C ₁₂₁ H ₂₄₄	C ₁₂₂ H ₂₄₆	C ₁₂₃ H ₂₄₈	C ₁₂₄ H ₂₅₀	C ₁₂₅ H ₂₅₂	C ₁₂₆ H ₂₅₄	C ₁₂₇ H ₂₅₆	C ₁₂₈ H ₂₅₈	C ₁₂₉ H ₂₆₀	C ₁₃₀ H ₂₆₂	C ₁₃₁ H ₂₆₄	C ₁₃₂ H ₂₆₆	C ₁₃₃ H ₂₆₈	C ₁₃₄ H ₂₇₀	C ₁₃₅ H ₂₇₂	C ₁₃₆ H ₂₇₄	C ₁₃₇ H ₂₇₆	C ₁₃₈ H ₂₇₈	C ₁₃₉ H ₂₈₀	C ₁₄₀ H ₂₈₂	C ₁₄₁ H ₂₈₄	C ₁₄₂ H ₂₈₆	C ₁₄₃ H ₂₈₈	C ₁₄₄ H ₂₉₀	C ₁₄₅ H ₂₉₂	C ₁₄₆ H ₂₉₄	C ₁₄₇ H ₂₉₆	C ₁₄₈ H ₂₉₈	C ₁₄₉ H ₃₀₀	C ₁₅₀ H ₃₀₂	C ₁₅₁ H ₃₀₄	C ₁₅₂ H ₃₀₆	C ₁₅₃ H ₃₀₈	C ₁₅₄ H ₃₁₀	C ₁₅₅ H ₃₁₂	C ₁₅₆ H ₃₁₄	C ₁₅₇ H ₃₁₆	C ₁₅₈ H ₃₁₈	C ₁₅₉ H ₃₂₀	C ₁₆₀ H ₃₂₂	C ₁₆₁ H ₃₂₄	C ₁₆₂ H ₃₂₆	C ₁₆₃ H ₃₂₈	C ₁₆₄ H ₃₃₀	C ₁₆₅ H ₃₃₂	C ₁₆₆ H ₃₃₄	C ₁₆₇ H ₃₃₆	C ₁₆₈ H ₃₃₈	C ₁₆₉ H ₃₄₀	C ₁₇₀ H ₃₄₂	C ₁₇₁ H ₃₄₄	C ₁₇₂ H ₃₄₆	C ₁₇₃ H ₃₄₈	C ₁₇₄ H ₃₅₀	C ₁₇₅ H ₃₅₂	C ₁₇₆ H ₃₅₄	C ₁₇₇ H ₃₅₆	C ₁₇₈ H ₃₅₈	C ₁₇₉ H ₃₆₀	C ₁₈₀ H ₃₆₂	C ₁₈₁ H ₃₆₄	C ₁₈₂ H ₃₆₆	C ₁₈₃ H ₃₆₈	C ₁₈₄ H ₃₇₀	C ₁₈₅ H ₃₇₂	C ₁₈₆ H ₃₇₄	C ₁₈₇ H ₃₇₆	C ₁₈₈ H ₃₇₈	C ₁₈₉ H ₃₈₀	C ₁₉₀ H ₃₈₂	C ₁₉₁
----------	---------	----------------	----------	-----------------	----	-----------------	----------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------

Verwendete Literatur:

Handbuch der Gasindustrie, herausgegeben von Dr. Ing. H. Brückner
Karlsruhe

Dr. Ing. Biebesheimer, Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gas-
betriebe aller Art, Verlag von W. Knapp, Halle (Saale).

Fr. Bayer, Gasanalyse, F. Enke Verlag Stuttgart.

Dr. A. Klemenc, die Behandlung und Reindarstellung von Gasen,
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.

Dr. P. Schuffan, Gasanalyse in der Technik, Verlag von E. Hirschel,
Leipzig.

Dr. K. Peter und Dr. W. Lohmar, Quantitative Trennung und Reindar-
stellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum.
Beihefte zu den Zeitschriften der VDCh "Angewandte Chemie" und
"Die chemische Fabrik". Nr. 25, 1937, Verlag Chemie, G.m.b.H.,
Berlin, W. 35.

H. Koch und F. Hülbereth, über eine zweckmässige Vorrichtung zur
fraktionierten Destillation bei tiefer Temperatur. Brennstoff-
chemie Band 21, S. 197-203 (1940).

Koppers Handbuch der Brennstofftechnik, herausgegeben von der
Heinrich Koppers G.m.b.H., Essen.

Egloff.