

# Analyse von Gasgemischen mit Hilfe der rektifizierenden Destillation.

Von

Dr. Werner Wustrow.

Aus dem Analytischen Laboratorium des Ammoniakwerks Merseburg.

[Eingegangen am 2. Februar 1937.]

Sind in einem Gasgemisch gasförmige höhere Kohlenwasserstoffe oder andere Gase, die chemisch nahe verwandt sind, enthalten, dann genügen zur Ermittlung der Zusammensetzung solcher Gemische die normalen gasanalytischen Methoden nicht mehr.

Die Analyse solcher Gemische wird im Leunawerk im allgemeinen mit Hilfe der Stockschen Arbeitsmethoden der Destillation und fraktionierten Kondensation in einer geschlossenen Apparatur, der Stockschen Vakuumapparatur, durchgeführt. Daneben wurde in den letzten Jahren eine weitere Arbeitsmethode entwickelt, die sich der rektifizierenden Destillation in einer Glaskolonnen bedient.

Ähnlich wie in Amerika<sup>1)</sup> wurde eine Rektifizierkolonne aus Glas hergestellt, die in der Abb. 38 (S. 306) gezeigt wird. Die Destillationsapparatur besteht aus einer Blase, der eigentlichen Kolonne und dem Rückflußzeuger. Hinzu kommen Pumpen zum Evakuieren der Apparatur, da zur Erhöhung der Trennschärfe bei möglichst geringen Drucken destilliert wird. Zur Apparatur gehören ferner Manometer zur Bestimmung des Destillationsdruckes und eine automatisch arbeitende Stock-Pumpe<sup>2)</sup>, die das gasförmig anfallende Destillat kontinuierlich in bereitgestellte Büretten pumpt. Alle Teile sind aus Glas und sind miteinander verschmolzen.

Die Blase der Destillationskolonne ist ein U-förmiges Kondensationsrohr, in welchem das zu destillierende Gasgemisch durch Tiefkühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert wird. Die eigentliche Kolonne hat eine Länge von 1,80 m, der Durchmesser beträgt 3–4 mm. Sie ist spiralförmig gebogen. In gleichmäßigen Abständen sind, wie aus Abb. 38 (S. 306) hervorgeht, drei kleine Tropfer eingebaut, in denen sich der Rückfluß

---

<sup>1)</sup> Vergl. Wallace A. Mc. Millan, Journ. of Inst. of Petroleum Technologist **22**, 616 (1936); dort weitere Literaturangaben. — <sup>2)</sup> P. Saffert und W. Wustrow, Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 231 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 37 (1935).

sammeln und tropfenweise abfließen kann. Man hat so eine gute Kontrolle über den Rückfluß. Als Rückflußerzeuger dient ein Hahnscher Aufsatz, der sich ausgezeichnet bewährt hat. In diesem wird im unteren Teil der Rückfluß erzeugt. Die weiter aufsteigenden Dämpfe müssen einen langen und sehr engen Weg (2—3 mm Durchmesser) zwischen der temperaturgleichen äußeren und inneren Badflüssigkeit durchstreichen, wodurch eine zusätzliche, sehr wirksame Trennung erreicht wird. Zur Aufnahme

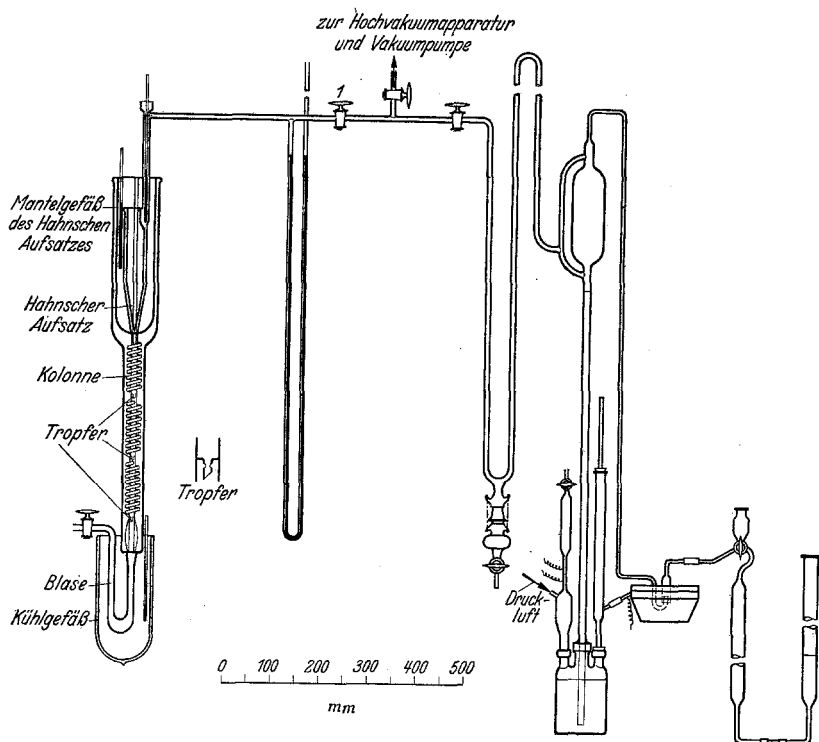


Abb. 38.

der Badflüssigkeit dient, wie aus der Abbildung hervorgeht, das den Aufsatz umgebende Mantelgefäß. Dieses ist nach Art der Dewar-Gefäße doppelwandig und innen evakuiert. Die innere Wand ist außerdem versilbert, so daß die erforderlichen tiefen Badtemperaturen recht konstant gehalten werden können, da nur eine beschränkte Wärmeeinstrahlung von außen stattfindet. Der obere Rand des Mantelgefäßes wurde auf 3—4 cm angeraut und galvanisch verkupfert, um am Glas einen gleichmäßigeren Wärmeaustausch zu ermöglichen und die Bruchgefahr zu verringern.

Wie die Abbildung zeigt, sind in den Vakuummantel des Mantelgefäßes auch die Kolonne und der oberste Teil der Blase eingeschmolzen.

Auf der Vor- und Rückseite des Vakuummantels ist auf der ganzen Länge ein etwa 2—3 mm breiter Glasstreifen von der Versilberung freigeblieben, damit man den Rückfluß beobachten kann.

Zur Analyse genügen 1000 *ccm* Gas. Der Gasbehälter mit dem zu analysierenden Gemisch wird an das U-förmige Kondensationsgefäß angeschlossen, dann wird die Apparatur vor Eintritt des Gases zunächst hoch evakuiert. Die Arbeitsweise ist nun folgende:

Nach Erreichung des Hochvakuums wird das als Blase dienende U-förmige Kondensationsgefäß mit flüssigen Stickstoff tief gekühlt und das Gas langsam in die Apparatur eingeführt. Etwa vorhandene Gasanteile, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Argon, Sauerstoff und Methan, die sich bei der Temperatur des flüssigem Stickstoffs nicht, oder nicht vollständig kondensieren, werden mit der automatisch arbeitenden Pumpe in eine angeschlossene Glasbürette gepumpt und in der Drehschmidt-Apparatur weiter analysiert. Alle übrigen Bestandteile werden restlos kondensiert und anschließend rektifizierend destilliert. Vor Beginn der eigentlichen Destillation wird Hahn 1 (Abb. 38, S. 306) geschlossen und in das Mantelgefäß des Hahnschen Aufsatzes die Kühlflüssigkeit (tiefgekühltes Pentan oder Petroläther) gegeben. Dann wird an der Blase das Bad mit flüssigem Stickstoff gegen ein tiefgekühltes Petrolätherbad ausgetauscht. Die Badtemperatur in der Blase wird langsam soweit gesteigert, daß ein gleichmäßiger Rückfluß im Aufsatz zu beobachten ist — in Abständen von 2—5 Sekunden muß ein Tropfen sowohl von der ausgezogenen Spitze des Hahnschen Aufsatzes als auch aus den Röhrchen der Tropfer abfallen und in die Blase zurückfließen.

Während dieser Zeit verläßt noch kein Destillat die Apparatur. Nun wird die Temperatur im Mantelgefäß und damit der Gasdruck langsam gesteigert, bis in der Kolonne der gewünschte Destillationsdruck erreicht ist, der am angeschlossenen Manometer abzulesen ist. Jetzt wird mit der Abnahme von Destillat begonnen.

Im allgemeinen wird zur Erhöhung der Trennschärfe bei niedrigen Drucken (etwa 30 mm Hg und darunter) destilliert. Es ist natürlich möglich, auch bei höheren Drucken zu destillieren, doch empfiehlt es sich dann, mit größeren Mengen zu arbeiten. In der Apparatur selbst wurden Destillationen bis zu 2 atm Druck ausgeführt.

Während mit dem Fortschreiten der Destillation die Temperatur in der Badflüssigkeit des Siedekölbchens wie üblich kontinuierlich langsam gesteigert wird<sup>1)</sup>, muß natürlich während des Übergangs einer Fraktion die Temperatur im Mantelgefäß des Hahnschen Aufsatzes konstant gehalten werden, wobei eine zulässige Differenz von  $\pm 1^\circ$  nicht überschritten

<sup>1)</sup> Was durch Eintauchen von Reagensgläsern mit Wasser oder Metallstäben in das Kühlbad leicht erreicht wird.

werden darf. Das wird erreicht durch ständiges kräftiges Rühren und durch wiederholte Zugabe kleiner Mengen flüssigen Stickstoffs.

Zur Temperaturmessung werden geeichte Pentanthermometer oder noch besser Thermoelemente verwandt.

Das Ende einer Fraktion ist daran zu erkennen, daß kein Gas mehr abgepumpt wird. Jetzt wird die Temperatur im Rückflußerzeuger soweit gesteigert, daß die nächste Fraktion destilliert. Die inzwischen übergegangenen wenigen *ccm* Gas werden als Zwischenfraktion aufgefangen und bei Errechnung der Analysenwerte zur Hälfte der vorausgegangenen

Fraktionierte Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen  
bei 30 mm Druck.

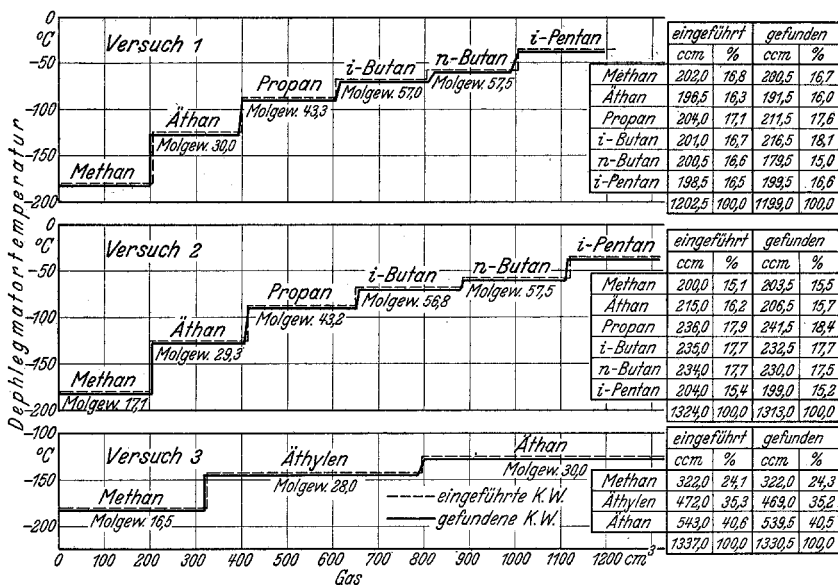


Abb. 39.

und zur Hälfte der folgenden Fraktion zugeschlagen. Nach Überdestillieren der zweiten Fraktion wird bis zum Destillieren der nächsten eine weitere Zwischenfraktion aufgefangen usw.

Mit dieser Apparatur läßt sich eine ganz erhebliche Genauigkeit in der Bestimmung erreichen, wenn, wie schon weiter oben erwähnt ist, die Temperatur am Rückflußerzeuger exakt eingehalten wird, und wenn die Abnahme an Destillat so langsam erfolgt, daß zum Fraktionieren von etwa 1000 *ccm* gasförmiger Substanz etwa 2 Std. gebraucht werden. So gelingt es, z. B. beim Fraktionieren von Gemischen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, Isobutan neben Normalbutan ebenso durch einmalige Destillation zu trennen, wie ferner Äthylen von Äthan mit guter Genauigkeit getrennt werden kann. Propylen fällt mit dem Propan in einer

Fraktion an. Der Anteil an ungesättigtem Kohlenwasserstoff muß auf chemischem Wege, z. B. durch Absorption in Bromwasser, ermittelt werden. Sind neben den Butanen auch die Butylene vorhanden, dann kann Isobutan von Normalbutan nicht mehr exakt getrennt werden. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Butane zunächst als Sammelfraktion aufzufangen, den ungesättigten Anteil durch Absorption in Bromwasser zu entfernen und nun im Restgas in einer zweiten Destillation Isobutan vom Normalbutan zu trennen. Eine Reihe von Probeanalysen von Kohlenwasserstoffgemischen, die in der Abb. 39 angegeben sind, zeigt, daß die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation für analytische Zwecke exakt genug voneinander zu trennen sind.

Die Herstellung und den Verkauf der Apparatur hat die Hallesche Laboratoriumsgeräte-G. m. b. H., Halle a. S., Bergstraße 6, übernommen.

## Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung.

Von

August Mutschin und Robert Pollak.

II. Mitteilung.

[Eingegangen am 28. Dezember 1936.]

Wir besprechen in dieser Mitteilung die Titration von Sulfat neben Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink-, Cadmium-, Ferri-, Aluminium-, Phosphat- und Nitrat-Ion. Am Schluß dieser Arbeit bringen wir eine zusammenfassende Arbeitsvorschrift.

### Notwendige Maßflüssigkeiten.

a) 0,2 n-BaCl<sub>2</sub>-Lösung: Etwa 24,5 g BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O werden in 1 l Wasser aufgelöst. Die Titerstellung erfolgt empirisch in einer später beschriebenen Weise.

b) 0,2 n-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung: Durch Verdünnen von konz. Schwefelsäure stellt man sich zunächst eine n-Schwefelsäure her. Den Titer dieser ungefähr n-Säure ermittelt man z. B. durch Titration einer entsprechenden Einwage von KHCO<sub>3</sub>. Genau 200 ccm der eingestellten Schwefelsäure werden in einen 1000 ccm-Meßkolben pipettiert und hierauf mit konz. Ammoniak gegen Methylrot als Indikator neutralisiert. Der erste überschüssige Tropfen an Ammoniak wird mit 1 Tropfen konz. Salzsäure zurückgenommen und die überschüssige Salzsäure dann mit ungefähr 0,5 n-Ammoniak genau neutralisiert, so daß höchstens 1 Tropfen Ammoniak im Überschuß vorhanden ist. Danach füllt man mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm auf. Den Titer dieser (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gibt man am besten in g SO<sub>4</sub>/ccm an.