

## Die volumetrische Methode zur Bestimmung von n-Paraffinen in flüssiger Phase mit 5 A-Molekularsieben

Von SIEGFRIED RENNHAK, GÜNTER EPPERT und IRENE SCHINKE

Mit 3 Abbildungen

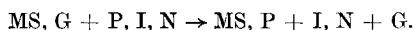
*Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird eine Ausführung der volumetrischen Methode zur Bestimmung von n-Paraffinen mit 5 A-Molekularsieben beschrieben, die gestattet, an Kohlenwasserstoffen niedriger und höherer Siedelage exakte Ergebnisse zu erhalten. Die Sorption der höheren n-Paraffine erfolgt bei 100 °C unter Druck. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode auf Kohlenwasserstoffgemische des Siedebereichs von etwa 50–350 °C angewendet. Die Standardabweichung der n-Paraffinbestimmungen betrug  $\pm 0,3\%$ .

5 A-Molekularsiebe setzen sich wegen ihrer günstigen Eigenschaften und großen Selektivität bei der Sorption von n-Paraffinen in Technik und Analytik mehr und mehr durch. Die Sorption der n-Paraffine am 5 A-Molekularsieb kann entweder in der Gasphase oder in der Flüssigphase erfolgen. Beide Möglichkeiten sind technisch und analytisch von Interesse. Im Gegensatz zur Technik spielt in der Analytik die Flüssigphasensorption gegenwärtig die Hauptrolle; die Sorption in der Gasphase wird analytisch vor allem in Verbindung mit der Gaschromatographie benutzt<sup>1)</sup><sup>2)</sup>.

Die n-Paraffinsorption aus einem n-Paraffin-Isoparaffin-Naphthengemisch (P, I, N) durch 5 A-Molekularsieb (MS) kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



Die gewählte Formulierung lässt drei Wege zur n-Paraffinbestimmung möglich erscheinen:

1. Die Untersuchung des nach der Sorption mit n-Paraffinen beladenen Molekularsiebes (MS, P),

<sup>1)</sup> N. BRENNER u. V. J. COATES, Nature (London) **181**, 1401 (1958).

<sup>2)</sup> E. M. BARRAL, II, u. F. BAUMANN, J. Gas Chromatog. **2**, 256 (1964).

2. die Untersuchung des nach der Sorption veränderten Kohlenwasserstoffgemisches (I, N) und

3. eine Bestimmung der bei der n-Paraffinsorption freigesetzten Gasmenge (G).

Unter Benutzung der ersten Möglichkeit ermittelten einige Autoren die Gewichtszunahme des Molekularsiebs nach der Sorption, um daraus den n-Paraffingehalt der Probe zu berechnen<sup>3-6</sup>). Gegebenenfalls können auch die n-Paraffine desorbiert und ausgewogen werden.

Die Untersuchung der nach der Sorption verbliebenen Kohlenwasserstoffe wurde mehrfach vorgeschlagen. Bei hochsiedenden Gemischen (> 300 °C) sind die vom Sieb nicht aufgenommenen Kohlenwasserstoffe nach Verdampfen des Lösungsmittels auswägbar. Durch die Differenz zur Einwaage ergibt sich der n-Paraffingehalt der Ausgangsmischung<sup>7</sup>). Die Arbeitsweise ist auch bei niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen versucht worden<sup>8</sup>). An Kohlenwasserstoffen des Benzinsiedebereichs wurde der n-Paraffingehalt aus dem Brechungsindex des Gemisches vor und nach der Molekularsiebbehandlung berechnet<sup>5</sup>)<sup>9</sup>).

Bei der Sorption von n-Paraffinen in flüssiger Phase tritt stets eine Volumenverminderung des Ausgangsgemisches ein, die durch Zugabe eines meßbaren Lösungsmittelvolumens ausgeglichen werden kann. Eine solche Methode sollte sich, wegen der bequemen Durchführbarkeit volumetrischer Verfahren, durchsetzen. LARSON und BECKER<sup>10</sup>) wandten die volumetrische Methode auf olefinfreie Petroleumdestillate an. Sie führten die n-Paraffinsorption mit 10 g 5 Å-Molekularsieb und Cyclohexan in 25 ml Meßkölbchen durch. Nach der Sorption wurde mit dem Lösungsmittel zur Marke aufgefüllt. Durch Vergleich mit einem Blindversuch ohne Probe ergab sich die gesuchte Volumenverminderung.

Die von LARSON und BECKER angegebene einfache Ausführung der volumetrischen Methode ist mit einem unbefriedigend großen Bestimmungsfehler behaftet und eignet sich nur für Sorptionen bei Zimmertemperatur. Von den Autoren wird eine Anwendung im Bereich C<sub>7</sub> bis C<sub>16</sub> beschrieben;

<sup>3</sup>) K. H. NELSON, M. D. GRIMES u. B. J. HEINRICH, Analytic. Chem. **29**, 1026 (1957).

<sup>4</sup>) J. G. O'CONNOR u. M. S. NORRIS, Analytic. Chem. **32**, 701 (1960).

<sup>5</sup>) I. N. SAMSONOVA, S. P. SCHDANOV, N. N. BUNTAR, E. V. KOBOMALDI u. V. A. GOLUBEVA, J. prakt. Chem. (russ.) **36**, 2502 (1963).

<sup>6</sup>) E. S. LEVCHENKO, E. A. PONOMAREVA u. S. F. GORINA, Novosti Neft. i Gaz. Tekh., Neftepererabotka i Neftekhimiya **1962**, (9), 20–23; Analytic. Abstr. **11**, (9), Ref. Nr. 3765, T 38 (1964).

<sup>7</sup>) J. G. O'CONNOR, F. H. BUROW u. M. S. NORRIS, Analytic. Chem. **34**, 82 (1962).

<sup>8</sup>) M. S. NORRIS u. J. G. O'CONNOR, Analytic. Chem. **31**, 275 (1959).

<sup>9</sup>) R. D. SCHWARTZ u. D. J. BRASSEAU, Analytic. Chem. **29**, 1022 (1957).

<sup>10</sup>) L. P. LARSON u. H. C. BECKER, Analytic. Chem. **32**, 1215 (1960).

für n-Tetradekan beträgt die Sorptionszeit bei Zimmertemperatur bereits etwa 15 Stunden<sup>10</sup>).

Auf der Grundlage der oben zitierten Arbeit beschreiben wir im folgenden eine Ausführung der volumetrischen Methode, die ihre Anwendung auf beliebige Kohlenwasserstoffgemische im Bereich C<sub>5</sub> bis C<sub>20</sub> und darüber mit befriedigender Genauigkeit gestattet. Hierzu waren vor allem die Volumenmessungen zu verbessern und Voraussetzungen für die Anwendung höherer Temperaturen bei der Sorption zu schaffen.

Eine genaue Volumenmessung ist für die volumetrische Analyse höherer Kohlenwasserstoffe notwendig, weil die Abnahme der Molekularsiebkapazität mit steigender Kettenlänge der n-Paraffine nur den Einsatz kleiner Probevolumen zuläßt. Andererseits läßt die geringe Sorptionsgeschwindigkeit der höheren n-Paraffine bei Zimmertemperatur eine quantitative Sorption in annehmbaren Analysenzeiten nicht erreichen und macht höhere Sorptionstemperaturen erforderlich.

Während der Ausarbeitung unserer Methode befaßten wir uns ausführlicher mit der Sorption von n-Paraffinen in flüssiger Phase<sup>11</sup>) und kamen zu der Feststellung, daß für ein sicheres analytisches Arbeiten mit Flüssigphasensorptionsmethoden die Kenntnis einer unteren Kapazitätsgrenze (UKG) des verwendeten Molekularsiebes zweckmäßig ist. Es wird darunter die n-Paraffinmenge verstanden, die von einer bestimmten Menge des Molekularsiebes noch praktisch quantitativ aus der Flüssigphase aufgenommen wird.

Zur Verbesserung der Volumenmessung setzten wir zur n-Paraffinsorption olefin- und aromatenfreie Kohlenwasserstoffgemische ein. Die Abtrennung der Paraffine von Olefinen, Aromaten (und gegebenenfalls von Sauerstoffverbindungen) nahmen wir erfolgreich mit der FIA-Methode vor<sup>12)</sup><sup>13)</sup><sup>4)</sup>. Auch die Methode nach KATTWINKEL<sup>14)</sup> ist anwendbar. Bei geringen Aromatengehalten der Probe kann eine Abtrennung der Aromaten unterbleiben.

Wie unsere Versuche an Testgemischen zeigen (Tab. 2, 3 und 4), mischen sich die paraffinischen Kohlenwasserstoffe untereinander hinreichend ideal. Um die Anwendbarkeit der volumetrischen Methode auch auf sehr hochsiedende Gemische zu prüfen, bestimmten wir am System 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan, Kp. 99 °C)-Hexamethyl-tetracosan (Squalan, Kp. 430 °C<sup>15</sup>)) die molaren Volumenänderungen  $\Delta V = V_{M_{12}}^{\text{exp}} - V_{M_{12}}^{\text{ber}}$  ( $V_{M_{12}}$ : Molvolumen

<sup>11)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>12)</sup> D. W. CRIDDLE u. R. L. LE TOURNEAU, Analytic. Chem. **23**, 1620 (1951).

<sup>13)</sup> ASTM D 1319—61 T (ASTM-Standards Bd. I (1962)).

<sup>14)</sup> R. KATTWINKEL, Brennstoff-Chem. **8**, 353 (1927).

<sup>15)</sup> S. W. FERRIS, Handbook of Hydrocarbons, New York 1955.

des Gemisches aus den Komponenten 1 und 2; exp: experimentell, ber.: berechnet<sup>16</sup>)) (Abb. 1).

Bei einem praktisch in Frage kommenden Molenbruch für Squalan von  $8,3 \cdot 10^{-3}$ , entsprechend 0,5 ml Squalan und 18,8 ml Isooctan, ergibt sich

rechnerisch eine Volumenverminderung von etwa 0,009 ml. Diese Volumenveränderung erscheint bei Einsatz über 400°C siedender Kohlenwasserstofffraktionen durchaus tragbar, sie bedeutet jedoch im Vergleich zu den untersuchten Gemischen einen immerhin ins Gewicht fallenden Volumenfehler.

Die verwendeten Meßkörbchen wurden durch Auswägen mit destilliertem Wasser nachgeeicht. Das ist notwendig, da die zulässige Volumentoleranz bei 25 ml Meßkörbchen  $\pm 0,015$  ml beträgt (TGL 7899).

Abb. 1. Experimentell gefundene Abweichung vom additiv berechneten Volumen am System Isooctan-Squalan

Das Auffüllen der Meßkörbchen mit Lösungsmittel geschah ausschließlich im thermostatisierten Wasserbad bei 20°C. Zum Zwecke einer genauen Thermostatisierung wurden auch sämtliche Büretten mit einem Glasmantel versehen.

Bei der Sorption der n-Paraffine durch das Molekularsieb entweicht ein entsprechendes Luftvolumen aus den Hohlräumen der Zeolith. Diese Tatsache veranlaßte LARSON und BECKER<sup>10</sup>), die Meßkolben mit einer Kapillare als Stopfen zu versehen. Nach unserer Erfahrung ist das aber sehr nachteilig für die Methode. Wir verwenden daher Meßkolben mit langen Schliffen, die nach Abdichten mit Silikonfett mit Druckverschlüssen versehen werden (Abb. 2).

Als Lösungsmittel für die Kohlenwasserstoffe und zum Auffüllen der Meßkolben benutzen wir ausschließlich Isooctan. Die Druckverschlüsse gestatten eine Sorption bei 100°C unter Eigendruck. Auf diese Weise können die Sorptionszeiten der n-Paraffine stark verkürzt werden. Dies ermöglicht

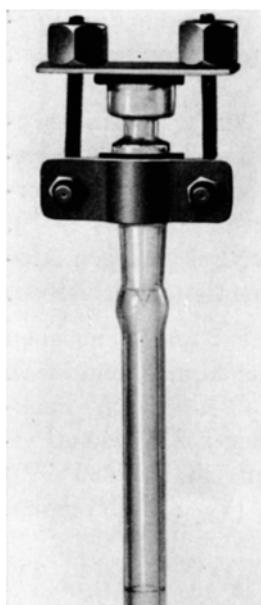


Abb. 2. Druckverschluß eines Meßkolbens

<sup>16</sup>) H. STAUDE, Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Leipzig 1949, Bd. II, S. 1407; J. S. ROWLINSON, Liquids and Liquid Mixtures, London 1959.

auch die Sorption hochsiedender Gemische und bringt in mittleren Siedelagen eine wünschenswerte Analysenzeitverkürzung gegenüber dem Arbeiten bei Zimmertemperatur. Die Rücktitration wird durch die Sorption bei 100 °C erleichtert, weil dann vom Molekularsieb nur relativ wenig Luftbläschen aufsteigen.

Abb. 3 zeigt die an einem Dieselöl ermittelten n-Paraffingehalte in Abhängigkeit von der Sorptionszeit und von der Sorptionstemperatur. Die n-Paraffingehalte beziehen sich auf den paraffinischen Anteil des Öls; der Probeneinsatz betrug 0,8 ml. Wie ersichtlich, nähern sich die Analysenwerte bei der Sorption bei Zimmertemperatur mit steigender Sorptionszeit nur sehr langsam dem tatsächlichen Wert, der etwa nach 20 Stunden Sorptionszeit erreicht ist. Bei 100 °C ist dagegen nach 1 bis 2 Stunden eine quantitative Sorption der n-Paraffine erreicht.

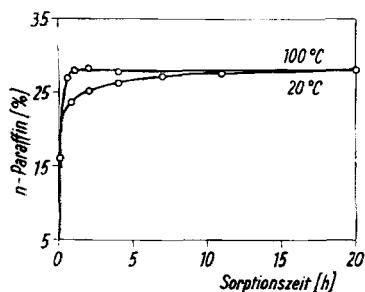


Abb. 3. Im paraffinischen Anteil eines Dieselöls in Abhängigkeit von der Sorptionszeit und von der Sorptionstemperatur gefundene n-Paraffingehalte

Tabelle 1  
Zur Volumenkonstanz der Meßkolben

Volumina ungebrauchter Meßkolben (ml)	Volumina der Meßkolben nach längerer Benutzung bei 100 °C (ml)	
	Nacheichung (Doppelbestimmung)	
25,000	25,002	25,003
25,013	25,015	25,016
24,991	24,992	24,991
24,999	24,999	25,000
25,000	25,000	25,001

Es ist zweckmäßig, Sorptionszeit und Sorptionstemperatur dem zu analysierenden Kohlenwasserstoffgemisch anzupassen. Wir benutzten z. B. folgende Sorptionszeiten:

- 1 – 2 Stunden bei 25 °C für Vergaserkraftstoffe,
- 1 – 2 Stunden bei 100 °C für Dieselkraftstoffe,
- 5 – 6 Stunden bei 100 °C für Kohlenwasserstoffe der

FISCHER-TROPSCH-Synthese (230 – 320 °C) mit > 70 Vol.-% n-Paraffinen.

Wenn Kohlenwasserstoffgemische mit breiten Siedegrenzen analysiert werden sollen, kann das gesamte Gemisch einschließlich der niedrigsiedenden Benzinkraktionen bei 100 °C angesetzt werden.

Eine Änderung des Volumens der Meßkolben tritt bei unserer Arbeitsweise nicht ein (Tab. 1).

In Tab. 2 sind als Beispiel für die Anwendung der volumetrischen Methode im Benzinsiedebereich Ergebnisse an Testgemischen zusammengestellt. (Die Testmischungen bestanden aus n-Hexan, n-Heptan, 2,2,4-Trimethylpentan, n-Äthylcyclohexan, n-Propylcyclohexan und Isopropylecyclohexan.)

Tabelle 2  
Testgemische des Benzinsiedebereichs  
Sorptionstemperatur 20°C  
5 A-Molekularsieb, Zeosorb (Wolfen); UKG = 1,10 ml  
n-Hexan/10 g MS

Eingesetztes Proben-volumen (ml)	n-Paraffingehalt (Vol.-%)		Fehler (Vol.-%, abs.)
	vorgegeben	gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen)	
1,000	5,0	5,2	+ 0,2
1,000	16,6	16,2	- 0,4
1,000	50,0	50,4	+ 0,4
0,700	75,0	75,2	+ 0,2
0,400	95,0	94,6	- 0,4

wonnenen Isoparaffin-Naphthengemisches der Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,8343 \text{ g/cm}^3$  hergestellt.

Die nach der volumetrischen Methode erzielten Ergebnisse sind sehr befriedigend. Die Abweichungen des n-Paraffingehaltes vom wahren Wert bleiben unter  $\pm 0,5\%$ .

Tabelle 3  
Testgemische des Dieselölsiedebereichs. Sorptionstemperatur 100°C  
5 A-Molekularsieb, Schuchardt (München); UKG = 1,50 ml n-Heptan/10 g MS

Eingesetztes Proben-volumen (ml)	n-Paraffingehalt				Fehler (Gew.-%, abs.)	
	vorgegeben		gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen)			
	Gew.-%	Vol.-%	Vol.-%	Gew.-%		
1,000	19,9	21,6	20,4	1,2	+ 0,5	
0,800	50,0	51,5	49,7	1,8	- 0,3	
0,700	89,7	90,4	89,7	0,7	$\pm 0,0$	

An einem Dieselöl mit einem n-Paraffingehalt von 34% (bezogen auf Paraffine) wurde die Standardabweichung mit  $s = \pm 0,3\%$  (abs.) ermittelt. O'CONNOR und NORRIS<sup>4)</sup> geben für ihre gravimetrische Methode  $s = \pm 0,8\%$  an, bei LARSON und BECKER<sup>10)</sup> beträgt  $s = \pm 1,6\%$  (mit 1 ml Probeneinsatz).

Zur Erzielung hinreichend reproduzierbarer Blindwerte ist das Molekulsieb sehr sorgfältig auf die gewünschte Korngröße zu sieben. Die Blind-

Die Tab. 3 und 4 enthalten Testgemische des Dieselölsiedebereichs. Sie wurden durch Zusammengeben eines n-Paraffingemisches C<sub>11</sub> bis C<sub>18</sub> mit der Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,7755 \text{ g/cm}^3$  und eines aus Dieselöl durch Entfernen der n-Paraffine mit Molekularsieb ge-

werte werden nicht als Volumenwerte, sondern nur als Skalenteile der Bürette bestimmt. Sie sind abhängig vom spezifischen Kornvolumen der Molekularsiebe, das etwa bei  $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$  liegt. Bei unseren zur n-Paraffinbestimmung verwendeten 5 A-Molekularsieben verschiedener Herstellung ergaben sich Unterschiede der Blindwerte bis zu 0,25 ml. Innerhalb der gleichen Molekularsiebcharge lagen die

Abweichungen jedoch bei  $\leq 0,003 \text{ ml}$ .

Die oben angegebene Standardabweichung bezieht sich auf n-Paraffinbestimmungen ohne Vortrennung durch die FIA-Methode. Tab. 5 zeigt Ergebnisse an Benzinen und Dieselölen, deren Aromaten und Olefine vor der n-Paraffinbestimmung mit Hilfe der FIA-Methode abgetrennt wurden. Es können im allgemeinen an einer normalen FIA-Säule mit verlängerter Füllzone bei langsamer Trennung (über Nacht) bis 4 ml Benzin bzw. Dieselöl aufgetrennt werden. Den zusammengehörenden Werten der beiden rechten Spalten der Tab. 5 liegen parallel durchgeführte Vortrennungen durch die FIA-Methode zugrunde. Man erkennt, daß die Genauigkeit der n-Paraffinbestimmung durch die Vortrennungen nicht beeinträchtigt wird.

Ein Vorteil der volumetrischen Methode gegenüber den meisten anderen Methoden zur n-Paraffinbestimmung mit Molekularsieben besteht auch darin, daß nach jeder volumetrischen Bestimmung, durch Einspritzen der Isooctanlösung in einen Gaschromatographen, praktisch ohne Aufwand, der Isoparaffin-Naphthen-„Untergrund“ des Probenchromatogramms erhalten werden kann. Auf zeichnerischem oder rechnerischem<sup>2)</sup> Wege ergibt sich aus

Tabelle 4  
Testgemische des Dieselölsiedebereichs  
Sorptionstemperatur  $100^\circ\text{C}$   
5 A-Molekularsiebe:  
Zeosorb (Wolfen): UKG = 1,60 ml n-Heptan/10 g MS  
Wittenbecher & Co. (Essen): UKG = 1,55 ml n-Heptan/  
10 g MS

Eingesetztes Proben- volumen (ml)	n-Paraffingehalt (Vol.-%)		Fehler (Vol.-%, abs.)
	vorgegeben	gefunden	
1,000		0,2	+ 0,2
1,000	0,0	0,0	± 0,0
1,500		1,3	+ 0,2
1,500	1,1	1,4	+ 0,3
0,800		20,0	± 0,0
0,800	20,0	20,2	+ 0,2
0,800		50,0	± 0,0
0,600	50,0	50,3	+ 0,3
0,700		89,6	- 0,4
0,600	90,0	89,6	- 0,4
0,400		94,6	- 0,4
0,300	95,0	95,4	+ 0,4
0,500		98,2	+ 0,2
0,500	98,0	97,8	- 0,2
0,500		100,2	+ 0,2
0,500	100,0	99,6	- 0,4

n-Paraffinbestimmung durch die Vortrennungen durch die FIA-Methode zugrunde. Man erkennt, daß die Genauigkeit der n-Paraffinbestimmung durch die Vortrennungen nicht beeinträchtigt wird.

diesem Chromatogramm und dem Chromatogramm der Originalprobe ebenfalls der n-Paraffingehalt der Probe. Die Analysengenauigkeit der gaschromatographischen Gesamtparaffinbestimmung ist im allgemeinen geringer

Tabelle 5  
n-Paraffinbestimmungen mit Vortrennung  
durch die FIA-Methode

Aromaten Vol.-%	Olefine Vol.-%	Gesamt- paraffine Vol.-%	n-Paraffine Vol.-%	Isoparaf- fine und Naphthene Vol.-%
Benzinanalysen				
2,4	0,9	96,7	48,5 48,4	48,2 48,3
14,7	1,5	83,8	33,2 33,4	50,6 50,4
19,0	1,3	79,7	30,1 29,9	49,6 49,8
Ölanalysen				
16,5	4,0	79,5	26,3 26,5	53,2 53,0
4,7	4,4	90,9	9,5 9,4	81,4 81,5
23,7	2,8	73,5	1,6 1,6	71,9 71,9

als die der volumetrischen Methode. Man kann aber die gaschromatographisch erhaltenen Prozentgehalte der individuellen n-Paraffine vorteilhaft in den volumetrischen Wert einrechnen.

## Experimenteller Teil

### Chemikalien

- Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) (VEB Synthesewerk Schwarzheide), mit Molekularsieb 5 Å behandelt.
- Silikonfett F (VEB Chemiewerk Nünchritz).
- 5 Å-Molekularsiebe (verschiedener Herkunft).
- Squalan (VEB Berlin Chemie).
- Kohlenwasserstoffe für Testgemische. Sie wurden volumetrisch und gaschromatographisch auf die erforderliche Reinheit kontrolliert.

## Geräte zur Durchführung der volumetrischen Analyse

### Bürette I

Hierbei handelt es sich im Prinzip um eine am unteren Ende mit einer zweiten Ringmarke und mit einem Hahn versehene 10 ml Vollpipette. Die auf diese Weise erhaltene Bürette wird mit einem Glasmantel umgeben, der den Anschluß eines Thermostaten gestattet. Obere und untere Ringmarke der Bürette sollen innerhalb des Mantels liegen. Die Bürettenspitze ist zu einer engen Kapillare ausgezogen.

### Bürette II

Diese Bürette ist wie die Bürette I gebaut und besitzt ebenfalls ein Volumen von etwa 10 ml. Ihr unterer Teil ist von 0 bis 2 ml graduirt, mit einer Unterteilung bis 0,005 ml.

### Bürette III

Es kann eine handelsübliche 2 ml Mikrobürette verwendet werden, die eine Teilung bis 0,005 ml besitzt. Sie wird wie die beiden anderen Büretten mit einem entsprechenden Glasmantel umgeben.

### Meßkolben

Die Meßkolben aus Jenaer Glas sollen ein Volumen von 25 ml besitzen. Sie müssen mit Wasser nachgeeicht werden. Hierzu setzt man sie in ein auf genau 20°C temperiertes Wasserbad, füllt zur Marke auf und wägt unter Beachtung der Wägekorrektur. Die Abweichung von 25,000 ml wird als Kolbenkorrektur  $\pm k_x$  ermittelt. Der Kolbenhals soll einen inneren Durchmesser von nicht mehr als 5 mm besitzen. Er schließt mit einem Schliff NS 7,5/25 ab. Für den Gebrauch bei Zimmertemperatur sind Schiffe NS 7,5/11 verwendbar.

### Druckverschlüsse

Die Konstruktion der Druckverschlüsse geht aus Abb. 2 hervor. Unter den Metallplatten befinden sich Gummischeiben.

### Thermostatisierung

Alle Büretten und ein zur Aufnahme der Meßkolben bestimmtes Wasserbad sind hintereinander an einen Universalthermostaten nach WOBSEY angeschlossen. Die Temperaturschwankungen im Wasserbad sollen 0,04°C nicht überschreiten.

### Durchführung der Bestimmung

Das 5 A-Molekularsieb wird im Mörser vorsichtig zerkleinert und eine Fraktion der Korngröße 1,25 bis 2 mm ausgesiebt. Danach wird etwa 20 Stunden bei 480°C in einem Muffelofen aktiviert. Das aktivierte Molekularsieb wird sofort in einen Exsikkator überführt und über  $P_4O_{10}$  aufbewahrt. 10,000 g des aktivierten Molekularsiebes werden in einem Wägeglas abgewogen und in einen gezeichneten 25 ml Meßkolben eingefüllt. In den Meßkolben hat man vorher aus der Bürette I 10 ml Isooctan gefüllt. Aus der Bürette III wird danach die gewünschte Probemenge zugesetzt. Man verschließt den Meßkolben durch einen mit Silikonfett bestrichenen Schliffstopfen, der durch den Druckverschluß gesichert wird. Der Meßkolben bleibt während der zur Sorption der n-Paraffine notwendigen Zeit bei Zimmertemperatur oder im Trockenschrank bei 100°C stehen und wird vor dem Auffüllen im Wasserbad bei 20°C 10 Minuten temperiert. Während der Sorption bei 100°C befinden sich die Meßkolben in eisernen Schutzgefäßen.

Aus der Bürette II wird der Meßkolben mit Isooctan zur Marke aufgefüllt (e ml). Dabei ist solange mit der Hand zu schütteln, ohne den Kolben aus dem Wasserbad zu nehmen, bis aus dem Molekularsieb praktisch keine Luftblasen mehr entweichen, die einen Ablesefehler verursachen würden.

Bei Verwendung einer neuen Molekularsiebcharge ist eine entsprechende Zahl von Blindversuchen ohne Probenzusatz anzusetzen und zu mitteln (b ml).

#### Auswertungsschema

Kolben-Nr.	Blindwert (ml)	abgelesener Volumenwert (ml)	Kolbenkorrektur $\pm k_x$	korrigierter Volumenwert $e \pm k_x$	Isoparaffine und Naphthene (ml)	Probenvolumen (ml)
x	b	e	$\pm k_x$	$e \pm k_x$	$i = b - (e \pm k_x)$	p

$\text{Vol.-}\% \text{ n-Paraffine} = \frac{(p - i) \cdot 100}{p}$

Da es nur auf die Volumendifferenzen ankommt, brauchen die genauen Volumina der Büretten I und II nicht bekannt zu sein.

#### Meßwerte zum System Isooctan-Squalan bei 25 °C

Die molaren Volumenänderungen  $\Delta V$  wurden aus den mit einem 25 ml Pyknometer bestimmten Dichten der binären Gemische errechnet.  $c_I$  ist der Molenbruch für Isooctan.

$c_I$	$\Delta V \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
0,1015	-0,28
0,2990	-0,73
0,3004	-0,72
0,4704	-0,97
0,5098	-0,98
0,6051	-1,04
0,7049	-1,03
0,9020	-0,66
0,9654	-0,30
0,9804	-0,20

Herrn Dr. H. G. HAUTHAL vom Zentralen Versuchslaboratorium des Werkes danken wir für die großzügige Überlassung von Kohlenwasserstoffen. Herrn Chemie-Ingenieur P. LINDEMAYER danken wir für die Durchführung der FIA-Trennungen, Frl. Chemotechniker CIL KÜHN danken wir für gas-chromatographische Analysen.

Leuna, Krs. Merseburg, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Analytisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1965.