

Methoden und Apparate der Praxis für schnelle und kontinuierliche Gasanalysen.

Von Dr. VICTOR SAMTER.

(Eingeg. den 10.8. 1907.)

Gelegentlich der Vorarbeiten zu einem größeren Werke hatte ich Veranlassung, mich eingehend über die zur schnellen Ausführung von Gasanalysen gebrauchten Apparate und Methoden zu informieren. Ich fand da folgende, für den Praktiker nicht weiter verwunderlichen Verhältnisse:

Viele, in der Patentliteratur angegebene Apparate werden fabrikatorisch nicht hergestellt.

Manche Apparate, die im Handel zu haben sind, sind nicht patentiert.

Selbst in der speziell technischen Literatur (Buch- und periodische Literatur) sind einigermaßen vollständige Zusammenstellungen der gebrauchten Apparate nicht vorhanden. Andererseits werden immer wieder Konstruktionen, die längst nicht mehr gebraucht werden und längst nicht mehr im Handel zu haben sind, angegeben.

Obwohl in den meisten Fällen der Praxis Chemiker dazu berufen werden, Gasanalysen auszuführen oder gasanalytische Kontrollanlagen anzulegen, so enthält doch die Chemikern zugängliche Literatur (Buch- und periodische Literatur) nur gelegentliche Hinweise auf diese wichtigen Instrumente.

Alle diese Umstände veranlassen mich, an dieser allen Chemikern zugänglichen Stelle eine möglichst vollständige Liste der im Handel befindlichen Apparate nebst Bezugsquelle anzugeben, ihr Prinzip und ihre Konstruktion kurz zu beschreiben.

Die meisten Apparate sind im Hinblick auf das wichtigste, gasanalytische Problem, die Rauchgasanalyse, konstruiert, doch können sie mutatis mutandis auch auf andere Gasgemische angewendet werden.

Modifizierte Orsatapparate, welche ermöglichen, eine Rauchgasanalyse, d. h. die Kohlensäurebestimmung in einer Minute auszuführen, sind der Heizeffektmesser „Rapid“¹⁾ und der Absorptionsökonometer²⁾. Außer diesen gibt es noch eine so große Anzahl für schnelle Arbeiten geeignete Orsatapparate, daß ich mich auf Erwähnung der beiden angeführten, besonders geeigneten Konstruktionen beschränke.

Ersetzt man in diesen Apparaten die zur Absorption der Kohlensäure benutzte Kalilauge durch andere Absorptionsflüssigkeiten, so kann man dieselben natürlich auch für andere Gase benutzen.

Noch besser als eine schnelle Analyse ist eine kontinuierliche, und so hat man denn seit langer Zeit an der Ausarbeitung kontinuierlich wirkender Apparate gearbeitet. Die ersten Versuche benutzten die Eigenschaften des hydrostatischen Gasdrucks. Da Kohlensäure bedeutend schwerer ist als Luft, so konnte aus dem spezifischen Gewicht des ana-

lysierten Gases ohne weiteres der Gehalt an Kohlensäure entnommen werden.

Das primitivste Beispiel für die Anwendung dieses Prinzips ist die bekannte L u x sche Gaswage³⁾. Verbesserte Konstruktionen waren das Dasymeter von Siegert und Durr und das Ökonometer von Arndt⁴⁾. Diese Apparate sind aber zu empfindlich und sind durch die auf Absorption beruhenden verdrängt worden. Bewährt hat sich nur der ebenfalls von den Gesetzen des hydrostatischen Gasdrucks Gebrauch machende „Rauchgasanalytator, System Krell-Schultze“⁵⁾. Das Prinzip der Konstruktion ist folgendes. Durch ein kommunizierendes Röhrenpaar wird einerseits das zu analysierende Rauchgas andererseits Luft hindurchgesaugt. Ein sehr empfindliches Mikromanometer zeigt den Druckunterschied an, der dem Unterschied der spezifischen Gewichte proportional ist. Die Veränderungen des Manometerstandes werden photographisch registriert. Der Apparat arbeitet fortlaufend und wird auf Wunsch mit Fernablesung^{*} geliefert, so daß der Heizer von seinem Stande aus stets das Analysenresultat sehen kann, was sehr wichtig ist.

Die auf dem Prinzip des hydrostatischen Druckunterschiedes sich aufbauenden Apparate lassen sich natürlich auch für alle andern Gase gebrauchen, wofern ihre Bestandteile große Unterschiede im spezifischen Gewicht aufweisen.

Sehr beliebt, weil weniger empfindlich als die eben beschriebenen Instrumente, sind die Rauchgasanalysatoren, in denen die Kohlensäure absorbiert wird und die Volumenunterschiede vor und nach der Absorption registriert werden. Sie haben aber den Nachteil, daß sie periodisch funktionieren und nur ca. alle 5 Minuten eine Analyse ausführen und registrieren. Da ferner, um eine völlige Absorption zu erzielen, das Gas längere Zeit mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung bleiben muß, so gibt diese Klasse von Apparaten, gegenüber dem Krell-Schultzeschen Apparate etwas verspätete Analysen. Ein Vorteil dagegen ist die einfache Registrierung mittels einer Schreibfeder.

Zu dieser Klasse von Apparaten gehören der „Heizeffektmesser Ados“⁶⁾, der „Ökonograph“⁷⁾ und der „Heizeffektmesser Monopol“⁸⁾. Ihr Arbeitsprinzip ist folgendes: Ein bestimmtes Volumen (100 ccm) des zu untersuchenden Gases wird abgemessen, durch oder über Kalilauge gesaugt und das

³⁾ Bezugsquelle Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

⁴⁾ Das Ökonometer wird, wie mir der Erfinder mitteilt, seit mehreren Jahren nicht mehr angefertigt; das Dasymeter, soweit ich erfuhr, auch nicht. In den meisten Büchern werden diese beiden Apparate als noch im Gebrauch befindlich beschrieben.

⁵⁾ Bezugsquelle G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg. Cf. u. a. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1900, 157.

⁶⁾ Nach Patenten von Arndt hergestellt von Ados, G. m. b. H., Aachen. Cf. u. a. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1902, 320.

⁷⁾ Fabrikant: Allg. Feuerungstechnische Gesellschaft, Berlin W., Wilhelmstr.

⁸⁾ Kurt Steinbock, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen.

¹⁾ Bezugsquelle Ströhlein & Co., Düsseldorf.

²⁾ Bezugsquelle Dr. Robert Muencke, Berlin NW.

Volumen nach erfolgter Absorption gemessen und registriert.

Unter Beibehaltung einer Absorptionsmasse wird in dem „Autolysator“⁹⁾ durch Benutzung hydrodynamischer Prinzipien eine fortlaufende Analyse erreicht. Die diesem Apparate zugrunde liegende Idee ist folgende. Man kann das Volumen eines strömenden Gases durch den Druckunterschied in dem Gase vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus einer Capillare messen. Durch ein Reglerventil wird in dem Autolysator die Menge des Gases nach der Absorption konstant gehalten, so daß die Menge des Gases vor der Absorption — manometrisch gemessen — dem Kohlensäuregehalte umgekehrt proportional ist. Mit dem Manometer ist ein anderes größeres Manometer verbunden, in dessen Flüssigkeit ein Schwimmer sich befindet, der mittels Feder und Tinte die Druckvariationen, also den Kohlensäuregehalt auf einer rotierenden Trommel registriert.

Eine dritte zur schnellen Analyse von Gasen und speziell von Rauchgasen verwendete Eigenschaft ist das Brechungsvermögen. Auf die Verschiedenheit der Brechungsindices verschiedener Gase basiert das von H a b e r¹⁰⁾ angegebene „Gasrefraktometer“. Es wird direkt der vom Kohlensäuregehalt abhängige Brechungsexponent im Vergleich mit unter gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur stehender Luft gemessen. Die Beobachtung erfolgt durch ein Mikroskop. Auch sind Vorrichtungen zur photographischen Registrierung und zur Fernablesung ausführbar. H a b e r¹¹⁾ gibt eine Tabelle an, aus der ersichtlich ist, für welche Gase das Verfahren anwendbar ist.

Speziell zur fortlaufenden Analyse von an Wasserstoff reichen Gasgemengen, z. B. Generatorgasen, bestimmt ist ein Instrument, welches die hohe Leitfähigkeit des Wasserstoffs für Wärme ausnutzt¹²⁾.

Außer den ganz besonders wichtigen Rauchgasanalysen kommen in der Praxis noch eine ganze Reihe anderer wichtiger Gasanalysen in Betracht, z. B. Generatorgas, Leuchtgas, schlagende Wetter u. a. m. Welche Methode man anwenden soll, wird man für jeden Fall je nach den Eigenschaften der Bestandteile des Gases bestimmen müssen.

Die bisher erwähnten Apparate sind deutsche Fabrikate. Der Vollständigkeit halber möchte ich noch zwei ausländische, dem gleichen Zweck dienende Instrumente beschreiben, und ich glaube damit die Reihe der zur Zeit für kontinuierliche Gasanalyse gebrauchten Apparate erschöpft zu haben. Es sind der U e h l i n g s e h e „Gas-komposimeter“¹³⁾ und ein unter dem Namen

⁹⁾ Cf. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **2**, 57 (1907). Nach Angaben von S t r a c h e , J o h o d a und G e n z k e n hergestellt von Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

¹⁰⁾ H a b e r , diese Z. **19**, 1418 (1906); Apparat gebaut von Carl Zeiß in Jena. H a b e r , Z. f. Elektrochem. **13**, 460 (1907).

¹¹⁾ H a b e r , diese Z. **19**, 1418 (1906).

¹²⁾ D. R. P. 165 349; cf. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1**, 130 (1905/06). Der Apparat wird jetzt angefertigt von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg.

¹³⁾ Cf. „Power“ (Neu-York) **27** (1907), 404. U e h l i n g Instrument Co., Passaic N. J. U. S. A.

„Coometer“¹⁴⁾ von der Firma Michael Pal, London SW, in den Handel gebrachtes Instrument. Der erste Apparat benutzt das von B u n s e n angegebene Prinzip des Ausflusses aus feinen Öffnungen zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen, das zweite, wie mehrere oben beschriebene Apparate, die Volumenabnahme einer bestimmten Menge des Gases nach Absorption der Kohlensäure, erreicht aber durch Benutzung eines mechanischen Antriebs und die dadurch gegebene Möglichkeit, das Gas gegen hohen Druck in Blasen durch die Absorptionsflüssigkeit zu leiten, daß, statt einer Bestimmung in 5 Minuten wie bei andern Apparaten dieses Types, mehrere Analysen in einer Minute ausgeführt werden.

¹⁴⁾ Cf. „Engineer“ (London) Juli 1907, 18.

Erwiderung an P. Rohland.

Von J. D'Ans.

Die „Berichtigung“¹⁾ von P. R o h l a n d zu meinen „Bemerkungen“²⁾ veranlaßt mich, folgendes zu erwiedern :

1. Es ist nicht zutreffend, ich hätte „längst bekannte, in allen Lehrbüchern... stehende Tatsachen angezweifelt“. Ich habe nicht diese Tatsachen, sondern die Richtigkeit ihrer Auffassung und Wiedergabe durch R o h l a n d angezweifelt und die Art, wie er dann mit jenen die Bildung von „Estrichgips“ im Kolonnenapparat zu erklären versucht, einer Kritik unterzogen. Es können daher die von R o h l a n d in seiner „Berichtigung“ unter 2. und 3. angeführten T a t s a c h e n , die mit meinen Angaben nichts tatsächlich Widersprechendes enthalten³⁾, meine Bemerkungen in keiner Weise berichtigten.

2. Die Tatsachen, daß R o h l a n d eine für die vorliegende Frage überaus wichtige Stelle aus einer v a n t H o f f s e n Arbeit falsch wiedergegeben hat⁴⁾, um daran dann noch weitgehende Schlussfolgerungen zu knüpfen, und ferner, daß er den s t a b i l e n Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit bei 63,5° (auch jetzt noch in seiner „Berichtigung“)

¹⁾ Diese Z. **20**, 1228—1229 (1907).

²⁾ Diese Z. **20**, 361—362 (1907).

³⁾ Einzelne wissenschaftlich nicht ganz korrekte Ausdrucksweisen könnten abermals beanstandet werden.

⁴⁾ Ebenso falsch in R o h l a n d s Schrift: „Der Stuck und Estrichgips“, auf S. 68, mitgeteilt. Auf weitere irrtümliche Auffassungen in der genannten Schrift habe ich keinen Grund einzugehen; kann aber dem Verf. den Vorwurf nicht ersparen, auf S. 69 eine zweite Tatsache verkehrt wiedergegeben zu haben: „nach v a n t Hoff findet bei der Hydratation, des Hemihydrates eine Volumenvergrößerung statt“, während Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, 253 zu lesen steht: „insgesamt findet also eine Kontraktion statt“. Diese Feststellung erscheint mir geboten, da in dem von R o h l a n d dizierten Handbuche der anorganischen Chemie von R. A b e g g , Bd. II, 2 die diesbezüglichen Angaben von S a c k u r , S. 134 und von R o h l a n d , S. 186 sich natürlich widersprechen.