

Methan quantitativ in Formaldehyd umgewandelt werden sollte, was wir nicht bestätigen konnten. Inzwischen erschien auch eine Arbeit von Wheeler¹³⁾, der nur spurenweise Formaldehydbildung fand zwischen 100 und 400°. Als Katalysatoren benutzte er nur die ozonzerstörenden NiO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Pt-Asbest.

Bei unseren Versuchen wurde Ozon aus Luft mit rund 30 g/cbm Ozon mit Methan zusammen erhitzt, das aus Aluminiumcarbid gewonnen und mit Brom und Alkali gewaschen war. Die Gasmenge wurde mit geeichten Strömungsmessern gemessen, und der Formaldehyd nach Romijn mit Jod titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung entspricht 1,5 mg CH₂O. Da sich schon bei den Vorversuchen herausstellte, daß eine Reaktion erst bei 300–400° stattfand, wo der Formaldehyd schon instabil ist, und sich außerdem ein Hyperoxyd nebelartig niederschlug [das Hexaoxymethylenhyperoxyd von Legler¹⁴⁾], wurde die Apparatur so gestaltet, daß die geheizten Gase durch Kapillaren rasch aus dem Erhitzungsraum abgeleitet wurden. Sie wurden dann in Wasser absorbiert, und die Lösung vor dem Titrieren am Rückflußkühler mit Silberpulver gekocht zur Zerstörung des Hyperoxydes. Da leere Glasröhren nur schwache Reaktionen gaben, wurde gleich nach Katalysatoren gesucht. Dabei wirkten bei 300–400°:

nicht: MnO₂, Co₂O₃, CuO, Fe, Pb₂O₄, Co, V₂O₅, Mn, UO₂, Ce₂O₃;

schwach: MoO₃, WoO₃, Mn(BO₃)₂, PbSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Ce₂(SO₄)₃, Pt, die Chromate von Sr, Ba, K, Zn, Cu, Mn, Co, Vanadate von Pb, Ba, Cu, Zn, Wolframate von Pb, Cu, Ag;

gut: Ag₂CrO₄ und PbCrO₄.

Ein Zusatz von Schwefeltrioxyd zum Methan, der bei Berl günstig gewirkt hatte, war ohne Einfluß. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit Bleichromat eingestellt, und in den weitesten Grenzen die Mischungsverhältnisse der Gase, Strömungsgeschwindigkeit und die Schichtlänge und Oberfläche des Katalysators neben der Temperatur variiert. Wie durch wiederholte Gasanalysen nachgewiesen wurde, entstand nie Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd, sondern der Hauptteil des Methans entwich unverändert. Die günstigste Ausbeute wurde bei etwa 60 Versuchen erzielt bei 650° mit 111 Gasgemisch per Stunde in einem 2 cm weiten Rohr mit 9 cm langer Katalysatorschicht bei einem Gasverhältnis von O₂:CH₄ = 1:1,3 mit 15 % Ausbeute an Formaldehyd bezogen auf das wertvollere Ozon und 2 % bezogen auf das Methan. Von 400–650° stieg die Ausbeute langsam an, um über 650° steil auf 0 herabzufallen.

Zum Schluß möchten wir nicht unterlassen, der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation unseren Dank auszusprechen für die Mittel, welche sie für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat.

Zusammenfassung.

Es wurde die Verbrennungswärme von gasförmigem Formaldehyd, Paraformaldehyd und α -Trioxymethylen neu bestimmt, und damit die Bildungswärme und die Umwandlungswärmen der verschiedenen Modifikationen berechnet (§ 1–5). Es wurden Versuche zur Synthese von Formaldehyd angestellt unter Verwendung der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd und Wasserstoff (§ 6), der Reduktion von Phosgen mit Wasserstoff (§ 8), der Oxydation von Methan mit Ozon (§ 9). Diese Versuche gaben trotz ausgedehnter Variationen kein befriedigendes Resultat. [A. 55.]

¹³⁾ Wheeler, Journ. Chem. Soc. Lond. 41, B 31 [1922].

¹⁴⁾ Legler, Ber. 18, 3347.

Zur Bestimmung der Gasdichte.

Von F. POLLITZER, Höllriegelskreuth b. München.

Wenn bei gasanalytischen Arbeiten im Laboratorium oder im Betrieb eine Bestimmung der Gasdichte ausgeführt werden soll, so wird fast stets die Ausströmungsmethode von Bunsen benutzt, und in der Regel der Apparat von Schilling zu diesem Zweck verwendet. Man kann wohl nicht behaupten, daß die Bevorzugung dieses Apparates wie der Methode überhaupt auf besondere Vorzüge derselben begründet sei. Die Zeit, die erforderlich ist, um einen sicheren Wert zu erhalten, ist einschließlich der Eichungen des Apparates mit Luft (die jedesmal wiederholt werden muß, wenn durch Unachtsamkeit Flüssigkeit herausspritzt) nicht unerheblich. Die für die Messung notwendige Gasmenge beträgt mehrere Liter, und die Genauigkeit der Bestimmung ist durch verschiedene Umstände beschränkt. Verwendet man Wasser als Sperrflüssigkeit, so gibt die Löslichkeit von Gasen in demselben leicht Anlaß zu einer Verunreinigung des Gases, außerdem bedingt der Dampfdruck des Wassers eine Korrektur. Ersetzt man das Wasser durch Paraffinöl, so muß man wegen dessen Zähflüssigkeit nach jeder Füllung einige Minuten warten, um die in den Wänden hängende Flüssigkeit zusammenfließen zu lassen. Die Notwendigkeit, eine Stoppuhr zu verwenden, ist, besonders in technischen Betrieben, eine sehr wenig erwünschte und mitunter kostspielige Beigabe. Schließlich gilt auch theoretisch die Proportionalität zwischen Dichte und Quadrat der Ausströmzeit nicht streng.

Als mit der vor etwa 11 Jahren beginnenden industriellen Gewinnung von Edelgasen ein Bedürfnis nach einer einfachen, rasch und sicher auszuführenden Bestimmung der Dichten dieser Gase als dem gegebenen Hilfsmittel zu deren Gehaltsbestimmung hervortrat, habe ich aus den angeführten Gründen auf die Ausströmungsmethode verzichtet und statt dessen eine wesentlich bequemere Methode zur Anwendung gebracht, nämlich die direkte Bestimmung des Gewichtsunterschiedes einer senkrechten Gassäule bestimmter Höhe gegen eine ebenso lange Säule eines Vergleichsgases (Luft). Das Prinzip dieser in der physikalischen Literatur mehrfach beschriebenen Methode¹⁾ ist alt, und es bedarf nur geringer Abänderungen, um sie den Bedürfnissen der technischen Gasanalyse vollkommen anzupassen. Trotzdem ist sie in den meisten Laboratorien unbekannt²⁾. Es dürfte daher nicht überflüssig sein, erneut auf die Vorzüge der Methode hinzuweisen und durch Beschreibung einer für die Praxis geeigneten Ausführungsform Anregung zu ihrer häufigeren Anwendung zu geben.

Füllt man eine von zwei senkrechten, oben offenen Röhren gleicher Länge mit dem zu untersuchenden Gas, die zweite mit einem Vergleichsgas, als welches zunächst Luft angenommen wird, und verbindet man die unteren freien Enden der Rohre mit den beiden Schenkeln eines empfindlichen Manometers, so wirkt in dem einen Schenkel das Gewicht der Gassäule, in dem zweiten das der Luftsäule. Sorgt man dafür, daß die Temperatur in beiden Gassäulen gleich ist und auf den oberen Enden

¹⁾ O. Recknagel, Wied. Ann. 2, 291 [1877]; M. Toepler, ebenda 57, 311 [1896].

²⁾ Für technische Gasdichtebestimmungen wird die Methode mitunter in etwas unvollkommener Weise in Verbindung mit registrierenden Manometern angewandt. Vgl. z. B. Journ. Gasbel. 67, 233 [1924].

genau gleicher Druck lastet, so ist der am Manometer beobachtete Ausschlag unmittelbar proportional dem Unterschiede der Dichten von Gas und Luft.

Eine Bestimmung von Absolutwerten ist auf diese Weise nicht ganz einfach; dagegen lassen sich sehr leicht und genau Vergleichswerte erhalten, wenn ein zweites Gas bekannter Dichte, das an Stelle des zu untersuchenden Gases gegen Luft gemessen wird, zur Verfügung steht.

Die Genauigkeit der Methode hängt erstens von der Länge der Gassäule und zweitens von der Empfindlichkeit des Manometers ab. Für die technische Gasanalyse, insbesondere für die Ausführung laufender Betriebsuntersuchungen, ist es vorteilhaft, sich mit einem weniger empfindlichen Manometer zu begnügen, dafür die Rohre

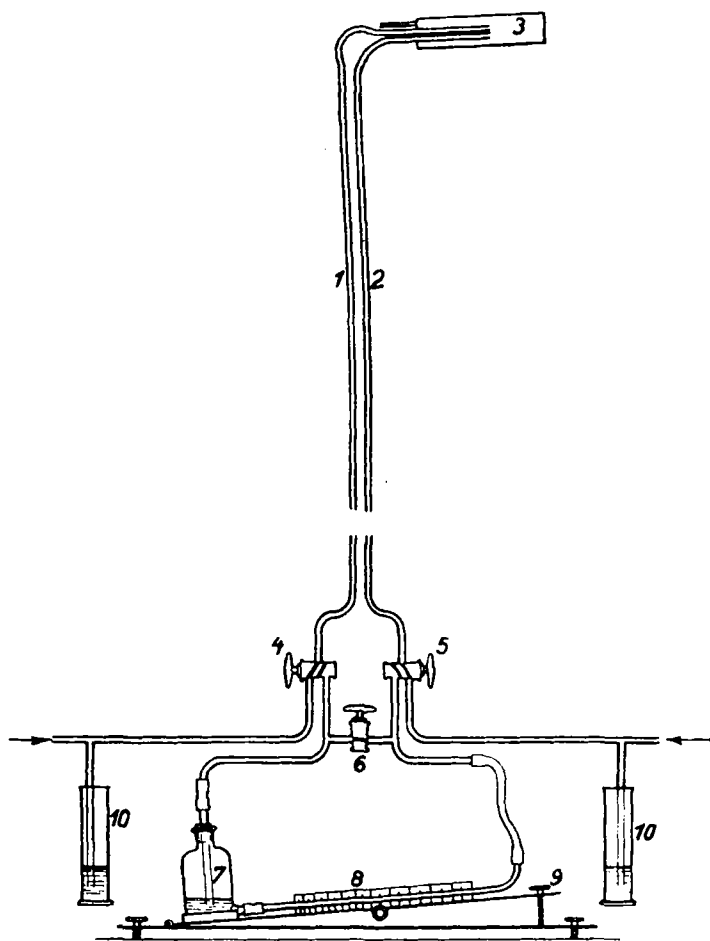


Fig. 1.

entsprechend lang zu wählen. Für das Arbeiten im Laboratorium wird man, wenn es sich darum handelt, mit möglichst kleinen Gasmengen auszukommen, eine Anordnung mit kurzen Rohren und einem empfindlicheren Manometer vorziehen.

Eine für technische Analysen geeignete Vorrichtung wird in Fig. 1 gezeigt. 1 und 2 stellen die beiden Steigrohre dar, deren Länge 5–10 m, deren lichter Durchmesser 5 mm oder mehr betragen soll, um bei den kleinen Druckdifferenzen eine rasche Einstellung des Manometers zu erzielen. Zwecks Temperaturengleich sind die Rohre, die aus Kupfer oder Eisen ($\frac{1}{4}$ " Gasrohr) bestehen, in ihrer ganzen Länge miteinander verlötet³⁾. Die oberen Enden der Rohre werden zur Vermeidung von Diffusionsfehlern ein Stück horizontal geführt und zum Schutz gegen

³⁾ Man kann natürlich auch zwei Rohre von verschiedenem Durchmesser ineinander stecken oder beide Rohre mit einem Wassermantel umgeben.

Druckschwankungen infolge von Windstößen oder Luftströmungen an ein gemeinsames Puffergefäß (3) angeschlossen, das durch ein enges Rohr mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Es ist darauf zu achten, daß alle vertikalen Teile der Rohre stets nur mit dem reinen Gas gefüllt sind; dagegen können in den horizontalen Teilen, die lediglich zur Druckübertragung dienen, beliebige Gasmischungen auftreten.

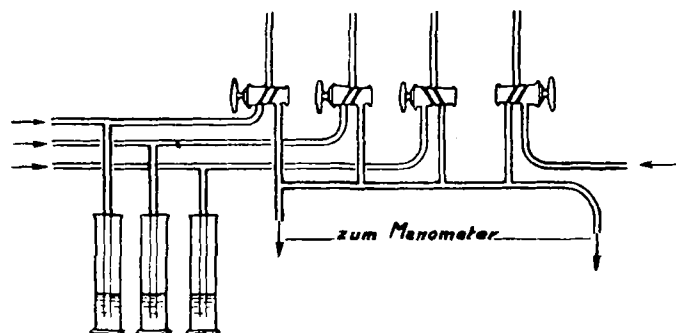


Fig. 2.

An die unteren Enden der Rohre sind Dreiweghähne (4, 5) angeschlossen, um entweder die Rohre mit Gas zu füllen oder sie mit dem Manometer in Verbindung setzen zu können. Die Nullstellung des Manometers wird während der Füllung der Rohre unter Benutzung der Kurzschlußleitung (6) nachgeprüft. Die Flüssigkeitsverschlüsse (10) gestatten bei dauerndem Nachströmen der Gase den Austritt derselben während der Meßstellung der Hähne und dienen gleichzeitig zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit.

Die einfachste Vorrichtung zur Messung der kleinen Druckunterschiede ist ein schrägliegenes Flüssigkeitsmanometer, das man z. B. mit entgastem Petroleum (einer Flüssigkeit von leichter Beweglichkeit und sehr geringem Dampfdruck) füllt. Die Neigung und damit die Empfindlichkeit des Manometers kann durch eine Elevations-

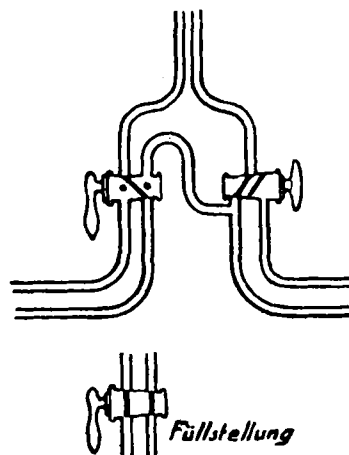


Fig. 3.

schraube (9) verstellt werden. Zur Ablesung des Manometerauschlages ist unmittelbar unter dem Glasrohr eine Milch- oder Spiegelglasskala angebracht, die zweckmäßig mittels Zahnstange verschiebbar angeordnet wird.

Zur Einstellung des Manometers ist außer Luft noch ein zweites Gas bekannter Dichte erforderlich; je nach dem gewünschten Meßbereich kann eines der technisch hergestellten Gase (Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd usw.) nach vorheriger Analyse verwendet werden. Recht

bequem und für viele Bestimmungen ausreichend genau ist es, die Neigung des Manometers so zu wählen, daß 1 cm Ausschlag einer Einheit im Molekulargewicht des Gases entspricht, daß also z. B. für reinen Wasserstoff gegen Luft ein Ausschlag von 26,9 cm erhalten wird⁴⁾. Man kann dann beim Ersetzen des Wasserstoffs durch das zu untersuchende Gas sofort dessen scheinbares Molekulargewicht⁵⁾ ablesen. Die Verschiebung des Nullpunktes, die als notwendige Folge der Neigungsänderung auftritt, ist entweder durch Verschiebung der Skala oder durch Veränderung der Flüssigkeitsfüllung auszugleichen.

Für regelmäßige Untersuchungen bestimmter Gasgemische kann man auch die Einteilung unmittelbar nach dem Gehalt des Gases an einem Bestandteil wählen; soll z. B. ein geringer Wasserstoffgehalt von Sauerstoff festgestellt werden, so wählt man als Vergleichsgas an Stelle von Luft reinen Sauerstoff (oder einen Sauerstoff gleichbleibender und bekannter Zusammensetzung) und stellt die Neigung so ein, daß reiner Sauerstoff gegen Wasserstoff den Ausschlag 100 oder gegen ein Gemisch mit 10% Wasserstoffgehalt den Ausschlag 10 cm ergibt. Jeder Zentimeter entspricht dann 1% Wasserstoff, und man kann so leicht den Wasserstoffgehalt auf $\frac{1}{10}\%$ ablesen.

Voraussetzung für strenge Proportionalität zwischen Manometerausschlag und Dichteunterschied ist, daß das Meßrohr in allen Teilen vollkommen gleiche Neigung besitzt, also vollkommen gerade ist, eine Bedingung, die nur selten ganz erfüllt ist. Man hilft sich, indem man entweder den der gleichen Druckdifferenz entsprechenden Ausschlag in den verschiedenen Teilen des Meßrohres durch Veränderung der eingefüllten Flüssigkeitsmenge mißt und danach eine Korrektionstabelle aufstellt, oder indem man durch Wahl entsprechender Vergleichsgase den Ausschlag stets klein und innerhalb des Bereichs der Eichung hält.

Verwendet man als Vergleichsgas Luft, so kann man bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit auf das zweite Rohr verzichten und den zweiten Schenkel des Manometers gegen die Atmosphäre offenlassen, vorausgesetzt, daß stärkere Temperatur- und Luftdruckschwankungen in dem Arbeitsraum nicht auftreten. Führt man die Steigröhren — etwa um die erforderliche Höhe zu erreichen — ins Freie, so ist das Luftrohr jedoch unentbehrlich.

Die Anordnung der Hähne läßt sich noch etwas vereinfachen, indem man den Kurzschlußhahn 6 mit dem Dreiweghahn 4 vereinigt, so daß nur eine einzige Hahndrehung erforderlich ist⁶⁾, wie dies durch Fig. 2 veranschaulicht wird.

Sind fortlaufend mehrere verschiedene Gase zu untersuchen, z. B. als Betriebskontrolle einer Leuchtgaszerlegungsanlage Wasserstoff, Methan und Äthylen, so empfiehlt es sich, für jedes Gas ein besonderes Rohr

⁴⁾ Bei 5 m langer Gassäule entspricht dies einer Neigung des Manometers von etwa 1:50.

⁵⁾ oder bei Gemischen das mittlere Molekulargewicht. Es sind natürlich die Abweichungen der Gase vom idealen Verhalten sowie ein etwaiger Wasserdampfgehalt zu berücksichtigen; im „Chemiker-Kalender 1924“, I, S. 382, findet sich z. B. eine hierfür nützliche Tabelle. Es besteht leider noch vielfach die Gepflogenheit, Gasdichten in g/Liter anzugeben, oder gar auf Luft = 1 zu beziehen. Es ist zweifellos sehr viel zweckmäßiger, statt dessen mit dem Molekulargewicht zu rechnen, was neben dem Vorteil der bequemeren Zahlen eine wesentliche Entlastung des Gedächtnisses und Unabhängigkeit von Nachschlagebüchern bedeutet.

⁶⁾ Die Füllung des Luftrohres braucht nicht bei jeder Messung erneuert zu werden.

vorzusehen. Mit der in Fig. 3 skizzierten Schaltung kann man schnell hintereinander die verschiedenen Gase, die man dauernd schwach strömen läßt, messen.

Die Gasmenge, die für eine Bestimmung erforderlich ist, beträgt je nach Länge und Durchmesser der Rohre 100—400 ccm; für die Ausführung der Messung genügt eine Zeit von wenigen Minuten, und wenn der Apparat geeicht ist, und die Gase dauernd strömen, läßt sich die einzelne Ablesung in Bruchteilen einer Minute ausführen. Die Genauigkeit der Messung kann ohne Schwierigkeit auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Einheit der ersten Dezimale des Molekulargewichts getrieben werden. Die wenigen Fehler, die bei dem Verfahren auftreten können — Undichtheiten, Verstopfung von Rohren oder Verunreinigung mit Stoffen, welche Dampf abgeben —, sind leicht zu erkennen und zu beseitigen. Die Einfachheit der Handgriffe und die Übersichtlichkeit der ganzen Anordnung gestatten die Ausführung der Messung durch ungeschultes Personal. In der Tat hat sich die Methode als Betriebskontrolle zur Untersuchung von Argon und anderen Gasen durch die Apparatewärter seit vielen Jahren bewährt.

Das Flüssigkeitsmanometer läßt sich durch verschiedene andere Mikromanometer ersetzen. So werden z. B. Manometer, welche auf der Hebung oder Senkung einer Gasbehälterglocke beruhen, als Registrierapparate mit ziemlicher Empfindlichkeit hergestellt⁷⁾, die für eine fortlaufende Aufzeichnung der Dichte geeignet sind. Man läßt dann das Gas in möglichst gleichmäßigem, schwachem Strom dauernd durch das Steigrohr treten, das gleichzeitig mit dem Manometer in Verbindung steht.

Zur Verringerung des Druckabfalles beim Strömen des Gases durch das Rohr muß der lichte Durchmesser desselben ziemlich groß gewählt werden (> 12 mm).

Da die Empfindlichkeit des Manometers nicht veränderlich ist, gleicht man den Einfluß von Temperatur und Luftdruck auf die Dichte bei der Eichung dadurch aus, daß man die Länge der Gassäule veränderlich macht, am einfachsten, indem man das Rohr schräg mit veränderlicher Neigung aufhängt.

Wenn es sich für das Arbeiten im Laboratorium darum handelt, mit möglichst geringen Gas Mengen auszukommen, wird man es vorziehen, mit kurzen Steigrohren von 1—2 m Länge und einem empfindlicheren Manometer zu arbeiten⁸⁾. Es liegt auf der Hand, daß das Verfahren unter Benutzung von Steigrohren aus Glas mit Vorteil angewandt werden kann, wenn Gase zu untersuchen sind, die, wie z. B. Chlor, die meisten Materialien angreifen. Schließlich sei auf die Eignung der Methode für Vorlesungszwecke hingewiesen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Gasdichte, beruhend auf dem bekannten Prinzip der direkten manometrischen Wägung einer Gassäule, beschrieben, die wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit berufen erscheint, die Ausströmungsmethode in der Gasanalyse vielfach zu ersetzen.

Höllriegelskreuth b. München, Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.

[A. 119.]

⁷⁾ Z. B. von der „Hydro“ Apparatebauanstalt, Düsseldorf; recht geeignet sind auch Mikro-Druckwagen, wie sie z. B. bei dem Union-Gasdichteschreiber (Journ. Gasbel. 67, 233 [1924]) angewendet werden.

⁸⁾ Eine hierfür geeignete Vorrichtung soll demnächst beschrieben werden.