

tischen Ausführung in einer mehrjährigen Entwicklung heute in den jüngsten Anlagen auch hinsichtlich aller Einzelheiten eine technisch ausgereifte Form erhalten, und damit die Richtigkeit dieses Grundgedankens selbst sich einwandfrei erwiesen hat, erschien es angebracht, die allgemeinen Züge dieses Sonderverfahrens für die Kühlung von Generatorgasen auch einem weiteren Kreise von Fachleuten darzustellen.

[A. 39.]

Ein neues Analysenverfahren für Röstgasuntersuchungen.

Von Dr. H. GRÜSS.

Mitteilung aus dem Wärmelaboratorium
der Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk M, Berlin
(Eingeg. 27.2. 1925.)

Das Bestreben, selbsttätige Apparate in die analytische Chemie einzuführen, hat allgemein zu derselben Entwicklung geführt wie auf den Nachbargebieten: zur Förderung der auf physikalischer Grundlage selbsttätig arbeitenden Apparate. Allgemein ist man bestrebt, physikalische, möglichst selbsttätig registrierende Meßmethoden einzuführen, die im besonderen auch oft den Vorteil größerer Präzision oder Anwendung auf sonst nicht erfassbare Vorgänge aufweisen.

Eine rein physikalische Messung, die Rückschlüsse auf die Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Phase gestatten soll, ist im allgemeinen nur anwendbar, wenn sich die Phase zusammensetzt aus nur zwei in der gemessenen Eigenschaft abweichenden Bestandteilen. Man kann z. B. aus der Dichte eines Gasgemisches auf die prozentuale Zusammensetzung der Mischung schließen, wenn nur zwei Komponenten vorhanden sind, die sich in ihrer Dichte voneinander unterscheiden. Dieser Fall ist jedoch in der chemischen Industrie besonders häufig, sei es, daß man die Reinheit der Konzentration eines Erzeugnisses aus wirtschaftlichen oder betriebstechnischen Gründen messen will, sei es, um das einwandfreie Arbeiten von Rückgewinnungsverfahren aus Gründen der Wirtschaftlichkeit oder Betriebssicherheit zu prüfen.

Außer diesen ökonomischen Gründen lassen oft auch noch andere Argumente die Wahl eines selbsttätigen, besonders eines physikalischen Meßverfahrens zweckmäßig erscheinen. Es seien genannt: weitgehende Unabhängigkeit der Messung von menschlicher Willkür und menschlichen Schwächen, die Möglichkeit der ständigen Prüfung und Aufzeichnung, eventuell der automatischen Warnung oder Benachrichtigung bei Überschreiten gewisser Abweichungen vom Sollwert und die Fernregistrierung oder -anzeige, unter Umständen an mehreren voneinander entfernten Orten. Diese letzteren Erfordernisse, die in den meisten Fällen besonders dringend erscheinen, schränken nun die Wahl des Meßverfahrens sehr weitgehend ein. Um alle diese Bedingungen erfüllen zu können, muß man sich einer elektrischen Methode bedienen. Es lag aus diesen Gründen nahe, den von Siemens & Halske durchgebildeten Kohlensäuremesser auch der chemischen Industrie zur Bestimmung von Konzentrationen anderer technisch wichtiger Gase dienstbar zu machen.

Einer Besonderheit dieses Anwendungszweiges, der Forderung auf weit größere Präzision, als gewöhnlich auf dem Gebiete der Feuerungstechnik notwendig ist, muß allerdings Rechnung getragen werden. Umfassende Versuche an den Serienerzeugnissen dieser gasanalytischen Apparate haben nun erkennen lassen, daß diese erhöhte Präzision durchaus erreicht ist.

Die Anwendung des elektrischen Gasprüfers auf den Schwefelsäureprozeß versprach besonders allgemeine An-

wendungsmöglichkeit, weshalb dieser Fall eingehend bearbeitet wurde. Es mag daher in Kürze auf das Verfahren des elektrischen Gasprüfers eingegangen werden unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf Röstgasuntersuchung und der damit erzielten Erfolge.

Der Apparat benutzt die Messung der Wärmeleitfähigkeit zu Konzentrationsbestimmungen in Gasmischungen. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine für jedes Gas charakteristische Konstante, die im allgemeinen in gewisser Beziehung steht zu dem Molekulargewicht des Gases. Nach Untersuchungen von Clausius ist nun das Wärmeleitvermögen unabhängig vom Druck eines Gases, weil mit zunehmendem Druck sich wohl die Zahl der Moleküle, die in einem bestimmten Volumen sich befinden, vermehrt, dagegen die mittlere freie Weglänge der Moleküle, die auch ein Maß für den Wärmetransport bildet, umgekehrt proportional ist der Dichte des betreffenden Gases. Es heben sich also beide Faktoren bei Druckvermehrung des Gases sowohl theoretisch als auch praktisch vollständig auf, und es resultiert die Druckunabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.

Im vorliegenden Falle ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit von Schwefeldioxyd 0,0000195 cal. für 0°, während Stickstoff, der Hauptbestandteil des Röstgases, 0,0000568 Einheiten aufweist, und Sauerstoff bei 0° einen fast gleichen Wert wie Stickstoff besitzt. Die Wärmeleitfähigkeit des Schwefeldioxyds beträgt also nur 34 % derjenigen von Stickstoff. Es wurde nun festgestellt, daß Mischungen von Schwefeldioxyd in Stickstoff eine Wärmeleitfähigkeit besitzen, die sich aus der Mischungsregel berechnen läßt. Man kann daher durch Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Schwefeldioxydstickstoffsauerstoffgemisches sehr genau die Konzentration an ersterem bestimmen.

Praktisch geschieht die Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Gases nach Schleiermacher auf folgende Weise: Man spannt in eine zylindrische Bohrung in Metall einen Draht achsial ein. Diesen Draht heizt man durch einen elektrischen Strom. Die Temperatur, die der Draht bei einer bestimmten elektrischen Energiegröße annimmt, ist nun außer von den Konstanten des Apparates nur abhängig von der Leitfähigkeit des umgebenden Gases. Man kann nun die Temperatur des Drahtes aus diesem Widerstand folgern, den man zweckmäßig in einer Wheatstoneschen Brücke sehr genau messen kann. Praktisch ist die Apparatur des Gasprüfers in folgender Weise konstruiert (s. Fig. 1 auf nächster Seite):

In einem Metallklotz, der einen guten Wärmeaustausch zwischen den Wänden der einzelnen Meßbohrungen herbeiführt, befinden sich die vier zylindrischen Bohrungen A, B, C und D. Genau zentrisch in diesen Bohrungen befinden sich dünne Platinrähte, die an dem einen Ende durch kleine Platin-Iridiumfedern gespannt gehalten werden. Die Meßbohrungen A und B stehen nun im Zusammenhang mit einem Rohr, durch welches das zu prüfende Gas strömt. Die beiden andern Bohrungen befinden sich in einer Vergleichsatmosphäre, die in diesem Falle praktisch aus Luft besteht. Die vier Drähte sind zu einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet, die durch die Stromquelle G mit Hilfe des Regulierwiderstandes J und des Stromanzeigers H betrieben und geregelt wird. Befindet sich in den vier Bohrungen Gas von gleicher Zusammensetzung, so ist die Wheatstone'sche Brücke im Gleichgewicht, und das Nullinstrument E mit seinem parallel dazu geschalteten Schreibapparat F ist stromlos. Ändert sich die Gaszusammensetzung in den Meßbohrungen A und B dadurch, daß statt Stickstoff oder Luft Röstgas durch die

Kammer strömt, so wird infolge der geringen Leitfähigkeit des anwesenden Schwefeldioxyds die Temperatur der geheizten Meßdrähte sich über die der beiden in Luft befindlichen Vergleichsdrähte steigern, und damit wird die Wheatstone'sche Brücke aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht. Es fließt ein Strom durch das Anzeige- und Registriergerät E und F, der nun genau in Prozenten Schwefeldioxid geeicht werden kann.

In Bild 2 ist die Meßkammer des Apparates, welche die vier Drähte der Wheatstone'schen Brücke enthält,

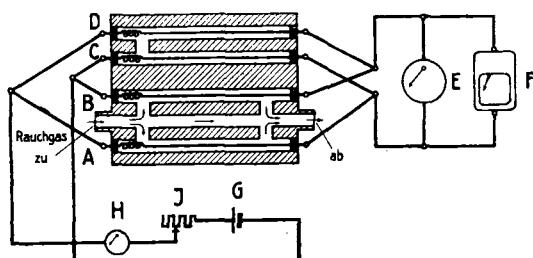


Fig. 1.

wiedergegeben in einem Schnitt durch den Analysengeber, ein für den rauen Betrieb besonders ausgebildetes Instrument, das für diesen Fall natürlich besonders korrosionsfest gebaut ist. Auf der linken Seite trägt der Geber ein Filter, das zur Reinigung des eventuell verschmutzten Gases dient, rechts ist ein Strömungsmanometer angebracht, wodurch festgestellt werden kann, daß das zu prüfende Gas ständig durch den Apparat fließt. Die Analysenwerte selbst können von einem Drehspulgalvanometer, das den Betriebsverhältnissen angepaßt ist, abgelesen werden, oder es kann eine Registrierung mit einem Einkurven- oder Mehrkurvenschreiber erfolgen.

Durch eine besonders einfache Kunstschaltung ist es gelungen, die geringe Abhängigkeit der Anzeige von der

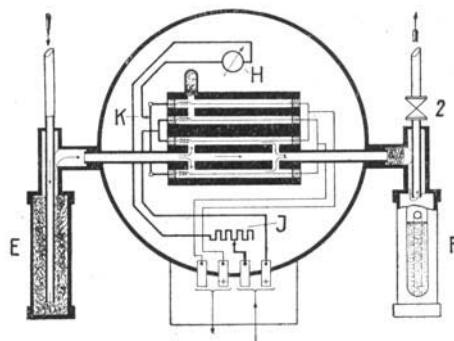


Fig. 2. Schnitt durch den Geber mit den Meßdrähten der Brückenschaltung.

Außentemperatur, die sich als störender Fehler hätte bemerkbar machen müssen, auszuschalten. Die Anzeige des Instrumentes ist abhängig von der Größe des Heizstromes, den man durch die Wheatstone'sche Brücke schickt, weil die Temperatur der Meßdrähte selbst auch von dieser Stromstärke abhängt. Nun ist das Wärmeleitvermögen des Schwefeldioxyds etwas stärker temperaturabhängig, als das der Luft. Der Unterschied beider verringert sich mit zunehmender Temperatur. Deshalb wird sich auch der Ausschlag, den eine bestimmte Menge Schwefeldioxid verursacht, verringern, wenn die Außentemperatur und damit die Temperatur des Meßklotzes sich erhöht. Dieser Wert ist an und für sich verhältnismäßig belanglos. Trotzdem wurde dieser kleine Fehler dadurch ausgeschaltet, daß bei erhöhter Temperatur infolge eines temperaturabhängigen Nebenschlußwiderstandes zur eigentlichen Meßkammer diese Meßkammer so temperaturabhängig mit

Strom gespeist wird, daß sich beide Effekte, die Stromempfindlichkeit der Anzeige und die Temperaturempfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung, genau kompensieren.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurden Vergleichsanalysen zwischen der Anzeige des Apparates und einem der Reichschen Methode im Prinzip ähnlichen Titrationsverfahren vorgenommen.

Messung der Wärmeleitfähigkeit

Reichsche Titration
$9,05\% \text{ SO}_2$
$7,05\% \text{ "}$
$5,45\% \text{ "}$

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es lassen sich danach auch unter den ungünstigsten Temperatur- und sonstigen Bedingungen stets genügende Übereinstimmungen — etwa $0,1\text{--}0,2\% \text{ SO}_2$ — mit den üblichen titrimetrischen Verfahren auch von ungeübten Kräften erzielen.

Ein besonderer Vorteil erwächst dem Betriebsmann aus der Möglichkeit, den Schwefeldioxidgehalt seines Röstgases zusammen mit den Temperaturen seiner Ofen in der Kontaktfabrik auf einem einzigen Diagramm registrieren zu können. Im Gegensatz zu den zeitlich getrennten Analysen, die einen großen Aufwand erfordern und nur einen verhältnismäßig unsicheren Überblick über den Gang des Ofens geben, kann man im Zusammenhang mit den in Frage kommenden Temperaturen für die kleinste Zeiteinheit mittels des kontinuierlichen Verfahrens die Verhältnisse im Ofen genau verfolgen. Es ist auch zu hoffen, daß der Röstprozeß durch diese kontinuierliche Überwachung, die mit der geringsten zeitlichen Verzögerung die Analysenwerte dem Betriebsleiter direkt im Laboratorium übermittelt, so günstig beeinflußt wird, daß das unangenehme Auf- und Abschwanken der Konzentrationen und damit verbundenen der Temperatur im Katalysator auf ein Minimum herabgedrückt werden kann.

[A. 40.]

Die Polymerisation der fetten Öle¹⁾.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 20.2. 1925.)

Die Ausführungen von Marcusson nötigen mich zu einer kurzen Darstellung meines Standpunktes, der nach den Darlegungen von Marcusson sonst von denen mißverstanden werden könnte, die meine Arbeiten über dieses Gebiet nicht kennen.

Marcusson führt unter Berufung auf seine Arbeiten und eine Meinungsäußerung von A. Grün und F. Wittka²⁾ an, daß meine Auffassung der Polymerisation nicht haltbar sei. Da ich gerade immer nachzuweisen versucht hatte, daß die sogenannte Polymerisation der fetten Öle, insbesondere des Holzöles, eine noch nicht genau bekannte Reaktion sei, geht wohl schon daraus hervor, daß ich mir eine bestimmte Meinung von dieser Reaktion gar nicht gebildet habe. Meine Anschauung geht dahin:

Nach meinen Untersuchungen im Jahre 1913³⁾ und den Resultaten der unter meiner Leitung angefertigten Dissertation⁴⁾ von Cohen habe ich die wohl durch die Ergebnisse begründete Ansicht ausgesprochen, daß die Verdickung des Holzöles und anderer fetten Öle nicht eine unmittelbare Folge der Reaktion beim Erhitzen (um das Wort Polymerisation als zu mißverständlich auszuschalten) ist. Die Verdickung erfolgt nämlich erst dann, wenn die Reaktion, gemessen an der Höhe der

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 148 [1925].

²⁾ Z. f. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 1924, 345.

³⁾ Farben-Ztg. 1913, 1171.

⁴⁾ Über die Polymerisation der trocknenden Öle, Berlin, Technische Hochschule.