

Analytisch-technische Untersuchungen.

Apparat zur gasvolumetrischen Bestimmung von geringen Mengen Sauerstoff und Kohlenoxyd im Stickstoff oder in anderen indifferenten Gasen mit einer Genauigkeit von Hundertstel-Vol.-Prozent.

Von Dr. J. GEISSLER, Piesteritz.

(Eingeg. 19.7. 1925.)

Vor bemerkung: Es kommt häufig vor, daß man geringe Mengen Sauerstoff oder Kohlenoxyd in indifferenten Gasen bestimmen will, ohne daß man eine genauer arbeitende gasanalytische Apparatur als die Hempel'sche zur Verfügung hat. Es hat sich nun herausgestellt, daß die hier beschriebene, vom Verfasser konstruierte Apparatur für den genannten Zweck geeignet ist. Sie hat sich seit drei Jahren in den Laboratorien der Mitteldutschen Stickstoffwerke A.-G., Piesteritz, bewährt und soll durch diese Veröffentlichung der Allgemeinheit zugänglich gemacht werden. Die Einzelteile der Apparatur werden von der Firma Hanff & Buest, Berlin NW 6, Luisenstr. 67, ausgeführt.

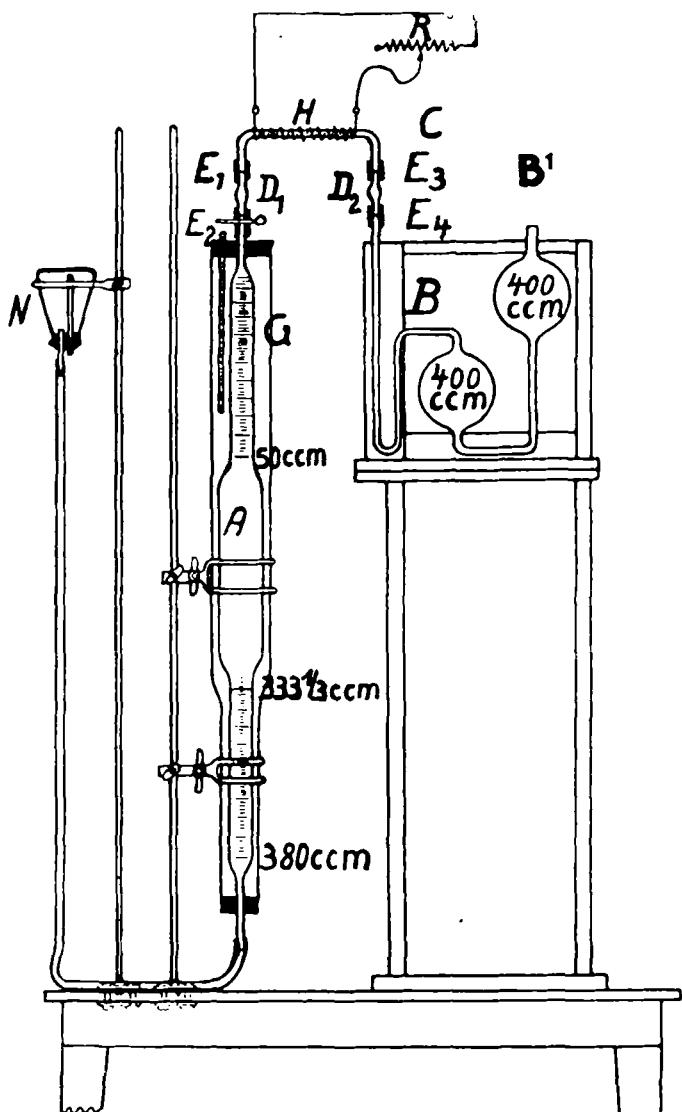
Arbeitsprinzip: Sauerstoff wird durch Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Sauerstoff verbrannt, wodurch außer dem Sauerstoff noch zwei Volumen Wasserstoff und außer dem Kohlenoxyd noch $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff verschwinden. Dies gibt beim Sauerstoff die dreifache, beim Kohlenoxyd die eineinhalbache Genauigkeit der Gasanalyse als bei derjenigen nach Hempel. Dadurch, daß statt 100 ccm vielmehr 333,3 ccm Gas genommen werden, wird die Genauigkeit noch um den Faktor $3\frac{1}{2}$ erhöht, so daß man den Sauerstoff zehnmal, das Kohlenoxyd fünfmal so genau als nach Hempel bestimmen kann.

Beschreibung: Der Apparat besteht (vgl. beiliegende Skizze) 1. aus einer in den Wassermantel G eingesetzten Hempel-Gasbürette A von ursprünglich 100 ccm Inhalt, in welche nach Zerteilung in der Mitte eine Erweiterung von 280 ccm Inhalt eingefügt ist, mit einer deutlichen Marke an derjenigen durch die Erweiterung sich ergebenden Stelle, wo die Bürette 333,3 ccm Inhalt faßt; 2. aus zwei Hempelschen Kohlensäure-Absorptionspipetten mit der Abänderung, daß sie zur Aufnahme von 400 anstatt 100 ccm Gas eingerichtet sind, B (bzw. B¹); 3. aus einer an den Enden rechtwinklig umgebogenen Platincapillare oder Quarzcapillare C mit eingelegtem Platinröhrchen zur Verbindung der unter 1) und 2) genannten Apparate nebst den zur Verbindung dienenden zwei Glascapillaren D₁ und D₂, deren jede eine kugelförmige Erweiterung trägt, und vier Gummicapillarschläuchen E₁—E₄, einem ebensolchen Gummischlauch E₅, einem Quetschhahn, einer Heizvorrichtung (Gasbrenner F oder elektrisch geheizte Drahtspirale H), womit die Platin- oder Quarzcapillare C zur Gelbglut erhitzt werden kann, und einem (nicht gezeichneten) Schirm K, der die Wärmestrahlung von der Bürette abhält.

Gebrauch:

1. **Untersuchung auf Kohlensäure.** Von dem zu untersuchenden Gas werden zunächst ungefähr 400 ccm in die Bürette A genommen, mit Hilfe der Pipette B auf Kohlensäure untersucht und dann in der Pipette B aufbewahrt. Diese Maßnahme kann fortfallen, wenn das Gas von vornherein keine Kohlensäure enthält.

2. **Untersuchung auf Sauerstoff.** Die Bürette A, aus welcher jeder Gasrest herausgelassen ist, wird mit Gummischlauch E₂ und Quetschhahn verschlossen. Auf die bisher nicht benutzte Pipette B¹ wird mittels Gummischlauch E₄ das Glascapillarstück D₂, an dieses ebenso mit E₃ die Quarz-, oder Platincapillare C, an diese mit E₁ das Glascapillarstück D₁, angeschlossen und zwar so, daß möglichst Glas an Glas kommt. Nun füllt man die Pipette B¹ durch die eben beschriebenen ihr vorgesetzten Röhrchen mit ungefähr 70 ccm Wasserstoff, der z. B. aus einem Kipp'schen Apparat entnommen wird. Nach Trennung der Verbindung mit dem Füllapparat verschließt man, um das Wiederausströmen



des Wasserstoffs zu verhindern, das freie Ende des Glascapillarstücks D₁ mit dem Finger, transportiert so die Pipette B¹ zur Bürette A und stellt die Verbindung mit der Pipette B¹ durch Einschieben des freien Endes der Glascapillare D₁ in den auf der Bürette A befindlichen Gummischlauch E₂ her, wobei der Verlust an etwas ausströmendem Wasserstoff unberücksichtigt bleibt. Die Capillare C wird jetzt auf Gelbglut erhitzt und der Wasserstoff zweimal durch sie hin- und hergeleitet. Er ist hierdurch in der Regel völlig von Sauerstoff befreit worden und wird in die Pipette B¹ zurückgegeben. An der zuletzt hergestellten Verbindung zwischen Bürette A und Glascapillare D₁ wird wieder unterbrochen, wobei wieder etwas Wasserstoff entweicht. Man verschließt das freie Ende der Glascapillare D₁ wieder erst mit dem

Finger und dann mit einem kurzen Stück Gummischlauch (E_5), welches an dem anderen Ende mit einem Glasstopfen verschlossen ist und dort Luft enthält, die man vor endgültiger Herstellung des Verschlusses durch ausströmenden Wasserstoff wegspült.

Hierauf werden von dem zu untersuchenden Gas aus der erstgenannten Pipette B 333,3 ccm in der Bürette A aufgenommen. Man stellt nun die zuvor unterbrochene Verbindung zwischen der Wasserstoff enthaltenden Pipette B^1 und der Bürette A in der Weise wieder her, daß man nach Entfernung des am freien Ende der Glascapillare D_2 befindlichen Verschlusses abermals ausströmenden Wasserstoff zum Ausspülen der Luft benutzt, welche in dem an der Bürette befindlichen Gummischlauch E_2 , oberhalb des Quetschhahnes, vorhanden ist. Man schließt diesen Gummischlauch erst in demjenigen Augenblick an die Glascapillare fest an, in welchem das Volumen des Wasserstoffs bis auf ungefähr 20 ccm entwichen ist (für diesen Zweck hat man sich auf der Pipette B^1 eine Marke für den entsprechenden Flüssigkeitsstand angebracht).

Nachdem auf diese Weise die Verbindung hergestellt ist, nimmt man den Wasserstoff in die Bürette A herüber und liest das nun entstandene Gasvolumen ab. Man erhitzt die Capillare C auf Gelbgut und treibt das gesamte Gas zweimal durch sie hin und her. Hierdurch verbrennt der in dem zu untersuchenden Gas befindliche Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser. Nach Abkühlen der Capillare durch ein in destilliertes Wasser getauchtes Tuch oder Abspritzen mit destilliertem Wasser bestimmt man den eingetretenen Volumenverlust. Es entsprechen 10 verschwundene Kubikzentimeter 1% Sauerstoff.

Bei den vorbeschriebenen Maßnahmen ist besonders zu beachten: Da durch zu schnelle Herstellung der Gummischlauchverbindungen die Entfernung aller Reste Luft unvollkommen sein würde, nimmt man sich zu dieser Herstellung die nötige Zeit. Dagegen führt man das zweimalige Überleiten des Gaswasserstoffgemisches möglichst schnell aus, da die Methode so empfindlich ist, daß sich bei ihr bereits die Fehler bemerkbar machen, die durch Sauerstoffabgabe der Gummischläuche und der Absperrflüssigkeit entstehen. Die Analyse auf Sauerstoff soll höchstens 5 Minuten dauern, übrigens auch aus dem Grunde, da sich sonst infolge Erwärmung der Bürette durch die Wärmestrahlen der ihr benachbarten Heizflammen oder Spirale eine Temperaturänderung geltend machen könnte. — Anwendung von gewöhnlichem Wasser zum Abkühlen der Quarzcapillare ist zu vermeiden, da es Alkalien enthält, die mit dem Quarz Glase bilden, die infolge des ihnen eigenen Wärmeausdehnungskoeffizienten ein Zerspringen der Quarzcapillare beim Gebrauch bewirken. Aus diesem Grunde ist stets destilliertes Wasser zum Abkühlen zu benutzen.

3. Untersuchung auf Kohlenoxyd. Man nimmt in die Bürette A ein neues Volumen von Kohlensäure befreiten Gases auf, und zwar wieder 333,3 ccm. Man läßt ungefähr 40 ccm Luft hinzutreten und treibt die Mischung zweimal durch die glühende Capillare C hin und her, wobei man in bekannter Weise nach Hempel dafür Sorge trägt, daß die entstandene Kohlensäure in der Pipette B absorbiert wird. Nach Abkühlen der Capillare durch Abspritzen mit destilliertem Wasser bestimmt man den eingetretenen Volumenverlust. Fünf verschwundene Kubikzentimeter entsprechen 1 % Kohlenoxyd.

1. Sauerstoffbestimmungen.

1. Beispiel: Gas aus Stickstoffbombe.

Genommen	333,3 ccm	333,3 ccm
Volumen nach Zufügen von H_2	355,0 "	353,6 "
Volumen nach Verbrennung	347,8 "	346,3 "
Kontraktion	7,2 : 10	7,3 : 10
	= 0,72% O_2	= 0,73% O_2
Mittel		0,725% O_2
Durch Phosphorpipette nach Hempel gefunden		0,7% O_2 .

2. Beispiel: Lindestickstoff aus Rohrleitung.

Genommen	333,3 ccm	333,3 ccm
Volumen nach Zufügen von H_2	348,7 "	348,2 "
Volumen nach Verbrennung	344,0 "	343,5 "
Kontraktion	4,7 : 10	4,7 : 10
	= 0,47% O_2	= 0,47% O_2
Mittel		0,47% O_2
Durch Phosphorpipette nach Hempel gefunden		0,5% O_2 .

2. Kohlenoxyd bestimmungen.

1. Beispiel: Es wurde eine gewisse Menge CO mit Luft in einem Gasometer gemischt.

Genommen	375,0 ccm	374,0 ccm	373,8 ccm
Nach Prüfung auf CO_2	375,0 "	374,0 "	373,8 " ($CO_2 = 0\%$)
Nach Verbrennung	371,4 "	370,6 "	370,2 "
Kontraktion	3,6 ccm	3,4 ccm	3,6 ccm
Verdoppelt	7,2 : (3 · 375)	6,8 : (3 · 374)	7,2 : (3 · 373,8)
	= 0,64% CO	= 0,606% CO	= 0,642% CO
Mittel unter Vernachlässigung des abweichenden mittleren Wertes		= 0,64% CO.	
Nach Hempel gefunden		0,7% CO.	

2. Beispiel: Gas wie beim 1. Beispiel hergestellt.

Genommen	373,3 ccm	372,2 ccm
Nach Prüfung auf CO_2	373,3 "	372,2 " ($CO_2 = 0\%$)
Nach Verbrennung	372,4 "	371,3 "
Kontraktion	0,9	0,9
Verdoppelt	1,8 : (3 · 373,3)	1,8 : (3 · 372,2)
	= 0,161% CO	= 0,161% CO
Mittel		0,16% CO
Nach Hempel gefunden		0,1% CO
		(schlecht ablesbar).

[A. 119.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

II. Apparate.

2. Analytische Prüf- u. Meßapparate.

Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H., Kiel, Wilhelm Mommertz, Hamborn a. Rh., und Dr. Oscar Martienssen, Kiel. Schlagwetteranzeiger nach Patent 410 661, 1. dad. gek., daß zwecks höherer Empfindlichkeit des Glühdrahtes gegen Schlagwetter, insbesondere Methan, entweder der dünne Platin-draht an einigen Punkten besonders präpariert wird durch Aufbringen eines besonders wirksamen Edelmetalls, wie z. B. Platin, Palladium, in passender Form oder daß der Glühdraht selbst aus einer Legierung des Platins mit Edelmetallen, wie Osmium, Ruthenium, hergestellt wird. — 2. dad. gek., daß der

Glühdraht zwecks guten Aufleuchtens zum Anzeigen des Grades der Methanbeimengung zur Luft in einer Stärke von 0,06 bis 0,08 mm gewählt wird. — 3. Verfahren zur Präparierung des Glühdrahtes, dad. gek., daß das Aufbringen des Edelmetalls, durch Eindampfen eines Tropfens einer Salzlösung dieses Edelmetalls auf dem zum Glühen gebrachten Draht geschieht. — Besteht die Beimengung zur Luft aber aus reinem Methan, wie dies bei schlagenden Wettern meistens der Fall ist, so verzögert reiner Platindraht fast immer ganz. Durch den Edelmetallniederschlag auf dem Draht wird eine teilweise Zersetzung des Methans bewirkt und der dabei frei werdende Wasserstoff wird intensiv von dem Draht aufgenommen und verbrennt dann bei