

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Bestimmung kleiner Verunreinigungen in Argon und Stickstoff*).

Von G. HEYNE.

Mitteilung aus der Studiengesellschaft f. elektrische Beleuchtung,
Osram-Konzern.
(Eingeg. 30/7. 1925.)

Die Reinheit, die von einem Gase zu fordern ist, richtet sich jeweils nach dessen Verwendungszweck. Dies gilt sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht. Soll ein Stickstoff z. B. dazu verwendet werden, eine neutrale, d. h. weder oxydierende noch reduzierende Atmosphäre zu schaffen, so ist es völlig gleichgültig, ob er Argon enthält oder nicht. Dagegen müssen Sauerstoff einerseits, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd andererseits ausgeschlossen sein. Soll der Stickstoff bei Glühhitze verwendet werden, sind Wasserdampf und Kohlendioxyd unter Umständen den oxydierenden, Kohlenwasserstoffen den reduzierenden Substanzen zuzuzählen. Weiter muß noch überlegt werden: welche kleinsten Mengen schaden? Eine absolute Reinheit können wir weder erreichen noch feststellen. Die kleinste schädliche Menge muß durch Versuch, gegebenenfalls durch Rechnung festgestellt werden.

Die sogenannte technische Gasanalyse, die auf Volummessung von Gasen vor und nach Absorption beruht, gibt meist nur verhältnismäßig grobe Verunreinigungen zu erkennen, etwa 0,5% (% bedeutet hier immer Vol.-%). Nur bei gänzlicher Absorption des Hauptgases läßt sich die Genauigkeit etwas vergrößern. Die exakte Gasanalyse ist wegen ihrer schwierigen Ausführbarkeit zu Betriebsprüfungen ungeeignet. Es ist daher versucht worden, durch andere zum Teil physikalische, zum Teil chemische Methoden kleine Verunreinigungen nachzuweisen nach Methoden, die möglichst auch in der Hand wenig Geübter zuverlässige Ergebnisse liefern. Im folgenden sollen eine Anzahl solcher Methoden, die teils in den Laboratorien des Osram-Konzerns ausgearbeitet, teils in der Literatur vorgeschlagen sind, zusammengestellt werden. Die Methoden geben größtenteils keine absoluten Werte der Größe der Verunreinigungen, man kann sie jedoch meistens durch Gasgemische bekannter Zusammensetzungen eichen.

Die spektroskopische Untersuchung kann über das Vorhandensein von Wasserstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen Aufschluß geben. Mit einfacher Apparatur ist $5 \cdot 10^{-3}$ % Wasserstoff leicht einwandfrei festzustellen, wenn der Druck des Prüfgases 0,05–0,08 mm Quecksilber ist. Die rote Linie des Wasserstoffs kommt dann noch heraus. Die Empfindlichkeit darf aber nicht höher getrieben werden, da Wasserdampf ebenfalls das Wasserstoffspektrum gibt, und bei höherer Empfindlichkeit die Wasseroberfläche des Glases störend wirkt.

Bei Messungen des Spaltenentladungsstromes in Stickstoff fand Pirani¹⁾ eine starke Beeinflussung durch kleine Gaszusätze elektronegativer Art. Es ließen sich Zusätze von Sauerstoff und Wasserdampf in Mengen von 10^{-4} % deutlich erkennen. Elektropositivere Gase dagegen wie Wasserstoff wirkten erst bei größerem Zu-

*) Auszugsweise veröffentlicht in Z. f. techn. Physik 6, 290 [1925].

¹⁾ Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, I. Bd., Heft 1, S. 167 [1920].

satz (0,1%). Diese Methode ist auf Edelgase ebenso gut wie auf Stickstoff anwendbar.

Empfindlich für Verunreinigungen ist auch die Glimmentladung (Rüttenuer²⁾). Da die Glimmentladung jedoch stark durch die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden beeinflußt wird, ist es nicht ohne weiteres möglich, auf die Verunreinigungen zu schließen. Versuche, die Glimmentladung in Wolframkohlenlampen, deren Elektroden stark ausgeglüht waren, zu untersuchen, zeigten, daß Wasserstoff sowohl wie Sauerstoff in Konzentrationen von 10^{-2} % die Entladungsspannung stark beeinflussen³⁾.

Die Nachleuchterscheinungen im Stickstoff, die unter dem Einfluß von elektrischen Entladungen auftreten, sind in ihrer Stärke vom Reinheitsgrad des Stickstoffs abhängig. Auch hier sind es Gase elektronegativer Natur, die sich in kleinen Beimengungen bemerkbar machen. Bei Zusatz von Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlenwasserstoff in der Größenordnung von etwa 10^{-3} % ist die Nachleuchterscheinung sehr stark, bei 10^{-2} % dagegen schon nicht mehr wahrnehmbar (Pirani, Lax⁴⁾). Die Versuche weisen darauf hin, daß ganz reiner Stickstoff kein Nachleuchten zeigt, daß jedoch Verunreinigungen, die unterhalb von $5 \cdot 10^{-5}$ % liegen, bereits das Leuchten auslösen können. Argonzusatz beeinflußt das Nachleuchten nicht, Wasserstoff gleichfalls nicht.

Ein anderes physikalisches Verfahren zur Analyse von Gasgemischen gründet sich auf die Wärmeleitfähigkeit. Wird ein Platindraht durch Stromdurchgang erwärmt, so wird seine Temperatur um so höher, je schlechter das umgebende Gas die Wärme leitet. Damit wird auch der elektrische Widerstand des Drahtes erhöht, und so gibt der Widerstand des Drahtes ein relatives Maß für die Zusammensetzung des Gasgemisches⁵⁾. Bedingung ist, daß die Wärmeleitfähigkeit der zu untersuchenden Gase hinreichend verschieden ist, und daß praktisch nur zwei verschiedene Gase in dem Gemenge vorhanden sind. Als Wärmeleitfähigkeit von Gasen wird angegeben für:

| | 4 $\cdot 10^{-4}$ cal/cm sek. Grad |
|---------------|------------------------------------|
| Stickstoff | $0,56 \cdot 10^{-4}$ |
| Sauerstoff | $0,57 \cdot 10^{-4}$ |
| Luft | $0,56 \cdot 10^{-4}$ |
| Argon | $0,39 \cdot 10^{-4}$ |
| Kohlendioxyd | $0,33 \cdot 10^{-4}$ |
| Kohlenmonoxyd | $0,54 \cdot 10^{-4}$ |
| Methan | $0,72 \cdot 10^{-4}$ |
| Hexan | $0,26 \cdot 10^{-4}$ |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich Wasserstoff neben Stickstoff und Argon mit großer Schärfe nachweisen läßt, Sauerstoff dagegen gar nicht. Kohlenstoffhaltige Gase können die Wärmeleitfähigkeit je nach ihrer Natur herauf- oder herabsetzen, werden aber auch nicht sehr empfindlich angezeigt. Argon setzt sie herab, weshalb das Vergleichsgas den gleichen Argongehalt haben muß, wie das zu untersuchende.

Versuche mit einer Meßkammer von Siemens & Halske haben ergeben⁶⁾, daß sich bei vorsichtiger Messung, wobei man den Nullpunktsschwankungen des Anzeigegerätes besondere Aufmerksamkeit

²⁾ Z. f. Phys. 15, 33 [1923].

³⁾ Unveröffentl. Untersuchungen von Klepp u. Lax.

⁴⁾ Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, II. Bd., S. 203 [1922].

⁵⁾ M. Möller, Z. ang. Ch. 35, 304 [1922]; Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, I. Bd., Heft 1, S. 147 [1920]; Palmer u. Weaver, Technologic Papers of the Bureau of Standards Nr. 249, Washington.

schenkte, 0,01 % Wasserstoff einwandfrei feststellen ließen. Deutlich waren 0,05 % zu erkennen.

Ein äußerlich ähnliches thermisches Verfahren gründet sich darauf, daß brennbare Gasgemische an Platin als Katalysator verbrennen und ihrer Menge entsprechend das Platin höher erhitzt. Der Katalysator muß auf eine genau innewohrende Temperatur erhitzt werden. Die Erwärmung kann dann mit einem Thermoelement gemessen oder aus der elektrischen Leitfähigkeit eines Platindrahtes, der als Kontaktkörper ausgebildet ist, bestimmt werden⁶⁾. 5·10⁻⁴ % Fremdgas werden als nachweisbar angegeben.

Mittels Interferometer⁷⁾ läßt sich noch 0,01—0,02 % Wasserstoff neben Stickstoff messen.

Andere physikalische Verfahren, die für die Bestimmung von Gasen nebeneinander vorgeschlagen sind, Verfahren, die z. B. auf dem spezifischen Gewicht beruhen, kommen für kleine Verunreinigungen unter 0,10 % nicht in Betracht, da sie zu unempfindlich sind.

Bei einem chemischen Verfahren, in irgend einem Stoffe eine Verunreinigung ihrer Menge nach zu bestimmen, wird man die genauesten Ergebnisse dann erwarten können, sobald die Hauptmenge nicht in eine dichtere Phase übergeführt wird, als die Verunreinigung. Wird die Hauptmenge aus Lösung oder dem Gaszustand ausgefällt, wobei die Verunreinigung in Lösung oder im Gaszustand bleiben soll, so besteht immer die Gefahr des Mitreißens oder Einschließens. Desgleichen, wenn die Hauptmenge eines Gases oder Dampfes verflüssigt und die Verunreinigung im Gaszustand bleiben soll, kann leicht ein Teil der Verunreinigung in der verflüssigten Hauptmenge gelöst bleiben. Dieser Grundsatz soll bei der chemischen Prüfung der Gase auf Verunreinigungen besonders beachtet werden.

Zur Prüfung auf Sauerstoff gibt es auch einige besonders empfindliche chemische Verfahren.

Leitet man ein indifferentes Gas, das Sauerstoff enthält, über feuchten weißen Phosphor, so sieht man ihn weiße Nebel bilden und im Dunklen leuchten. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und zeigt 10⁻⁵ % Sauerstoff noch an⁸⁾. Sie wird durch Kohlenmonoxid, Äthylen und andere organische Verbindungen gestört. Auch bleibt sie bei Sauerstoffgehalten über 60 % aus. Vorteilhaft ist ihr geringer Gasverbrauch.

Ein blanker Wolframdraht zeigt in oxydierender Atmosphäre auf eben beginnende Rotglut erhitzt Anlauffarben. Auf einem Draht von 0,20 mm Durchmesser, der durch Stromdurchgang erhitzt wird, sind diese deutlich zu erkennen. In sehr schwach oxydierenden Gasgemischen läßt sich die Wirkung verstärken, indem man das Gas an dem Drahte vorbeiströmen läßt. So konnten⁹⁾ bei zweistündigem Durchleiten mit 50 l/Std. noch 2·10⁻⁴ % Sauerstoff gefunden werden.

Wasserdampf und Kohlendioxyd wirken bei Dunkelrotglut gleichfalls auf Wolframmetall ein. Diese müssen durch geeignete Mittel vorher absorbiert werden.

Die Entfärbung eines Alkalimetallspiegels kann gleichfalls zum Nachweis von Sauerstoff herangezogen

⁶⁾ Lamb und Larson, Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1908 [1919]; Larson u. White, ebenda 44, 20 [1922]; M. Möller, Vortr. Vers. Dtsch. Naturforscher und Ärzte 1924; Ch.-Ztg. 48, 724 [1924].

⁷⁾ F. Löwe, Ch.-Ztg. 45, 405 [1921].

⁸⁾ Strutt, Phys. Z. 14, 215 [1913].

⁹⁾ Unveröff. Untersuchungen von Verf. u. Ohlenburg.

werden¹⁰⁾). In einer Glasglocke nach Art einer Glühlampenglocke war eine Glühelektrode eingeschmolzen, jene ausgepumpt und in ein Salpeterbad von 350° eingesetzt. Wurde die Glühelektrode mit dem negativen Pol der 110-Volt-Gleichstromleitung verbunden, und das Salpeterbad über einem hohen Widerstand geerdet, so schied sich in dem kälteren Teil der Glasglocke in etwa 10 Sekunden ein dunkelgrüner, blauer oder brauner Beschlag ab. Der Strom war etwa 0,01 Amp. Hierauf wurde das zu untersuchende Gas mit etwa 1 l/Std. Geschwindigkeit hindurchgeleitet. In längerer oder kürzerer Zeit war dann der Beschlag entfärbt, wenn Sauerstoff zugegen war. Andere oxydierende Gase, wie Kohlendioxyd oder Wasserdampf entfärben den Natriumspiegel gleichfalls. Eine Empfindlichkeitsprobe mit Wasserdampf ließ 4·10⁻² % in einer Viertelstunde schon erkennen.

Farbreaktionen und colorimetrische Bestimmungen sind für Sauerstoff mehrfach angegeben. Die Bestimmung von in Wasser absorbiertem Sauerstoff nach L. W. Winkler¹¹⁾, die mit alkalischer Mangan(2)-Lösung arbeitet, kann auch auf freien gasförmigen Sauerstoff angewendet werden¹²⁾.

H. Schmalfuß und H. Werner¹³⁾ schlagen als Reagens alkalische Pyrogallollösung vor, wobei 8·10⁻³ % Sauerstoff bereits nach 2 Minuten zu erkennen sind. König¹⁴⁾ führt den Sauerstoff im Stickstoff durch Funken in Stickoxyd und danach durch Zusatz von weiterem Sauerstoff in salpetrige Säure über und weist diese als intensiv roten Azofarbstoff nach. 4·10⁻⁵ % geben in 2 l noch deutliche Rosafärbung.

Tribenzkatechinferrosaures Natrium färbt sich mit Spuren von Sauerstoff intensiv rot. Dieses Reagens von Binder und Weinland¹⁵⁾ ließ sich wesentlich empfindlicher herstellen durch Reduktion mit Natriumamalgam, wobei man farblose Lösungen erhielt¹⁶⁾. Damit ließ sich 1,4·10⁻³ % Sauerstoff in 17 l Argon in 10 Minuten nachweisen. Bei diesen Farbreaktionen (mit Ausnahme der König'schen) stören Wasserdampf und Kohlensäure selbst in vergleichbar größeren Mengen nicht, auch nicht Sauerstoff. Sie können nach vorangegangener Eichung zu quantitativen Bestimmungen benutzt werden. Die Winklersche gibt absolute Werte, da sie gestattet, Sauerstoff jodometrisch zu titrieren.

Die Prüfungsverfahren auf Wasserstoff sind im allgemeinen weniger empfindlich wie die auf Sauerstoff. Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff leitet man das zu untersuchende Gas über glühendes Kupferoxyd, fängt das dabei sich bildende Wasser in Phosphorpentoxydröhrchen auf und wägt. Zweckmäßig wählte man eine Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std. Wegen kaum zu vermeidender Fehler, hervorgerufen durch winzige Undichtigkeiten und hartnäckig adsorbiertes Wasser, bildete schon 0,01—0,005 Vol.-% Wasserstoff die untere Grenze des Erfassbaren¹⁷⁾.

Eine colorimetrische Bestimmung für Wasserstoff ist von Fleissner vorgeschlagen¹⁸⁾. Sie beruht auf der

¹⁰⁾ Unveröff. Untersuchungen von Orbig und Rückert.

¹¹⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, Bd. II, 10. Aufl. [1922], S. 668.

¹²⁾ P. B. Terry Hand, Journ. Chem. Soc. London 123, 2573 [1923]; Chem. Zentralbl. 1924, I, S. 365.

¹³⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 58, 71 [1925].

¹⁴⁾ Z. Elektroch. 21, 273 [1915].

¹⁵⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46, 255 [1913].

¹⁶⁾ Unveröff. Untersuchungen von Orbig und Peterleit.

¹⁷⁾ Unveröff. Untersuchungen des Verf.

¹⁸⁾ Bergbau und Hütte 2, 129; Ref. Z. f. komp. u. fl. Gase 20, 137 [1919].

Reduktion von Molybdänlösung durch Wasserstoff, der durch feinverteiltes Palladium aktiviert ist.

Einige Reduktionserscheinungen an Oxyden, bei denen Farbänderungen auftreten, sind auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden^{19).}

Wird über erhitztes drahtförmiges Kupferoxyd wasserstoffhaltiges Gas geleitet, so röten sich die Drahtstückchen mehr oder weniger. Bei Anwendung von 100 l (2 Stunden mit 50 l/Std. Strömungsgeschwindigkeit) beobachtete man bei 0,05 % Wasserstoff starke Rötung, bei 0,03 % noch deutlich Stellen von Kupfermetall, bei 0,02 % ausgedehnte Bildung von Kupferoxydul. Bei geringen Gehalten wurde die Rötung, hervorgerufen durch sich bildendes Kupferoxydul, geringer. Bei 0,015 % war sie, wenn man das Kupferoxyd auf weißem Papier ausbreitete, auch dem ungeübten Auge noch erkennbar. Geringere Konzentrationen erkannte man jedoch nur nach längerer Übung. Deutlicher war die Färbung zu erkennen, wenn man statt drahtförmigem Kupferoxyd imprägnierte Tonstücke verwendete.

Gelbe Wolframsäure färbt sich bei höherer Temperatur mit wenig Wasserstoff grün. In 100 l Gas war 0,03 % Wasserstoff mit dieser Reaktion gerade noch deutlich zu erkennen. Auch trat in reinem Gas bisweilen eine starke Grünfärbung ein, zumal wenn das Prüfröhrchen aus Hartglas mit einer Flamme direkt erhitzt wurde.

Geeigneter war Cadmiumparawolframat^{20).} Das hellgrüne geglühte Präparat wurde beim Erhitzen auf 600 °, wenn 50 l/Std. Gas darüber geleitet wurden, bei 0,05 % Wasserstoff in 2 Stunden blau, und an kälteren Stellen des Rohres setzte sich ein Cadmiumspiegel ab. Bei abnehmender Wasserstoffkonzentration verschwand erst die Spiegelbildung bei etwa 0,025 %, dann die Blaufärbung bei 0,010–0,015 %.

Noch etwas empfindlicher ist Silberwolframat^{21).} Die Reaktion spielt sich bei 100 ° ab und gibt bei 0,005 % Wasserstoff sich schon nach 10 Minuten bei einem Gasstrom von 50 l/Std. kund durch Grau- oder Schwarzfärbung. Es trat jedoch leicht Schwärzung ein, die nicht von Wasserstoff herrührte, anderseits gab es weitgehend unempfindliche Präparate, auch waren sie nicht lagerbeständig. Daher hat diese Reaktion wohl kaum technische Bedeutung.

Die hier behandelten Reduktionserscheinungen treten auch mit Kohlenoxyd und — vielleicht mit Ausnahme der Silberwolframatreaktion — mit Kohlenwasserstoffen ein.

Man kann auch den Wasserstoff mit Chlor zur Reaktion bringen und ihn dann als Chlorwasserstoff mit großer Schärfe nachweisen^{17).} Das zu untersuchende Gas wurde über schmelzendem Kaliumkupferchlorid mit Chlor beladen, über glühende Quarzstücke geleitet und durch erhitztes Silberdrahtnetz von dem überschüssigen Chlor befreit. Der dabei gebildete Chlorwasserstoff konnte mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Die Reaktion verlief nicht quantitativ. Immerhin ließ sich noch 0,005 % Wasserstoff deutlich erkennen.

Kleine Mengen Kohlenwasserstoffe verbrannten über Kupferoxyd unvollständig; quantitativ da-

gegen über platinierter Tonstückchen, nachdem zuvor dem Gas Sauerstoff beigemischt war^{17).} Das Kohlendioxyd wurde in eingestellter $\frac{1}{100}$ n-Barytlauge aufgefangen und hernach der Überschuß an Lauge mit $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure zurücktitriert.

Nur für Kohlenmonoxyd sind noch andere Proben vorgeschlagen^{21).}

Die Blutprobe²²⁾ erlaubt beim Tierversuch noch 0,03 % nachzuweisen.

Brunck²³⁾ gibt eine Vorschrift für den Kohlenoxydnachweis mit Palladiumchlorür und konnte damit 0,12 % noch mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen.

Jodpentoxyd setzt sich bei 160 ° mit Kohlenmonoxyd um zu Kohlendioxyd und Jod. Jod kann in Kaliumjodidlösung aufgefangen und titriert werden. Durch eigene Versuche wurde festgestellt, daß ebenso wie Kohlenmonoxyd Acetylen und Äthylen mit Jodpentoxyd reagieren, Methan nicht, andere organische Verbindungen teilweise oder in komplizierten Reaktionen. In 10 l ließen sich 0,01 % bequem nachweisen.

In der folgenden Tabelle sind die erprobten Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen in Argon und Stickstoff zusammengestellt. Die Methode ist in der ersten Spalte stichwortartig gegeben, in der zweiten die Verunreinigung, die sie anzeigt, in der dritten die

| Methode | zeigt an | Empfindlichkeit % | Störungen |
|---------------------------------------|--|---|------------------------|
| Spektroskop . . . | H ₂ , C-Verb. | 5 · 10 ⁻³ | |
| Spitzenentladung . | O ₂ , H ₂ O | 10 ⁻⁴ | |
| Glimmentladung . | O ₂ , H ₂ | 10 ⁻² | |
| Nachleuchten . . . | O ₂ | 10 ⁻⁵ | |
| Meßkammer . . . | H ₂ | 5 · 10 ⁻² | |
| Phosphor . . . | O ₂ | 10 ⁻⁵ | |
| W-Draht . . . | O ₂ (H ₂ O, CO ₂) | 2 · 10 ⁻⁴ | |
| Na-Spiegel . . . | H ₂ O(O ₂ , CO ₂) | 4 · 10 ⁻² H ₂ O (wahrscheinlich empfindlicher) | org. V. CO, org. V. |
| Tribrenzkatechin- ferrosaures Na . | O ₂ | 1,4 · 10 ⁻³ | |
| Verbrennung . . . | H ₂ , org. V. | 1 · 0,5 · 10 ⁻² | |
| Kupferoxyd . . . | H ₂ , CO, org. V. | 1,5 · 10 ⁻² | |
| Wolframsäure . . . | " | 3 · 10 ⁻² | |
| Cadmiumwolframat | " | 1,0 · 1,5 · 10 ⁻² | |
| Silberwolframat . | " | bei empfindlichen Präparaten etwa 5 · 10 ⁻³ | |
| Chlor | H ₂ | 5 · 10 ⁻¹ | |
| Verbrennung . . . | CO, org. V. | 10 ⁻² | |
| Blutprobe . . . | CO | 3 · 10 ⁻² | |
| Jodpentoxyd . . . | CO, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ | 10 ⁻² | höhere org. V. |

kleinste Menge der Verunreinigung, die noch deutlich angezeigt wird und in der letzten diejenigen Substanzen, die gleichfalls angezeigt werden oder die Reaktion hindern, sofern ihr Auftreten in störender Menge wahrscheinlich ist.

[A. 126.]

²¹⁾ Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, Bd. II, 2. Aufl. [1922], S. 674/676.

²²⁾ s. a. Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl. [1900], S. 191.

²³⁾ Z. ang. Ch. 25, 2479 [1912].

¹⁹⁾ Vorversuche lagen vor von Bilecki u. Weber.

²⁰⁾ Vorversuche lagen vor von Kreusler u. Müller.