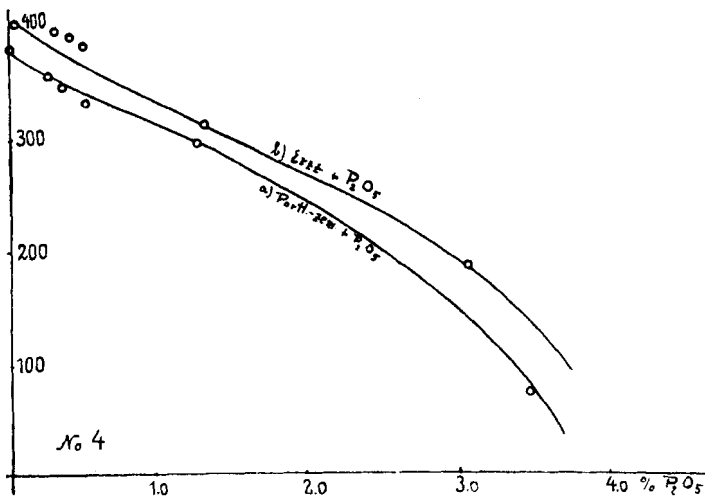


2. Portlandzement-Rohmischung. (Vgl. dazu Fig. 4.)

Nr.	P ₂ O ₅ %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ %	P ₂ s	Abbindezeit		Analyse				M _S ~ const.	M _H ~ const.	Bemerkungen
				Beginn	Ende	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅			
0	0,00	0,00	381	3 ¹ / ₂ h	4 ³ / ₄ h	20,35	9,36	68,20	0,00	2,2	2,31	Treiberschein.
1	0,20	0,44	356	1 ¹ / ₄ h	1 ¹ / ₂ h	20,87	10,86	65,20	0,25	1,9	2,06	
2	0,30	0,65	343	1 ¹ / ₄ h	1 ¹ / ₂ h	21,56	11,53	64,30	0,28	1,9	1,95	
3	0,60	1,31	330	1 ¹ / ₂ h	1 ³ / ₄ h	21,30	9,83	64,03	0,53	2,2	2,06	
4	1,00	2,20	300	1 ¹ / ₄ h	1 ¹ / ₂ h	23,05	9,72	64,82	1,20	2,2	1,97	
5	3,30	7,41	80	1 ¹ / ₄ h	1 h	22,12	10,32	63,32	3,52	2,1	1,95	

3. Erzzement-Rohmischung. (Vgl. dazu Fig. 4.) (Fe₂O₃ : Al₂O₃ = 3 : 1.)

Nr.	P ₂ O ₅ %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ %	P ₂ s	Abbindezeit		Analyse				M _S ~ const.	M _H ~ const.	Bemerkungen
				Beginn	Ende	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅			
0	0,00	0,00	400	4 ¹ / ₂ h	5 ¹ / ₂ h	20,89	11,05	60,04	0,00	1,9	1,87	
1	0,20	0,44	380	1 ¹ / ₂ h	1 ³ / ₄ h	22,36	10,89	61,03	0,32	2,0	1,84	
2	0,30	0,65	390	1 ¹ / ₂ h	1 ³ / ₄ h	23,52	9,00	60,32	0,36	2,6	1,86	
3	0,60	1,31	376	1 ³ / ₄ h	1 h	20,83	11,83	59,20	0,43	1,8	1,82	
4	1,00	2,20	310	1 ¹ / ₂ h	1 h	21,32	9,98	62,83	1,28	2,1	1,93	
5	3,30	7,41	176	1 h	1 ¹ / ₂ h	20,82	12,32	57,32	3,12	1,7	1,76	



3. Die in der Schlacke in verschiedenen Mengen vorhandenen Phosphate können auf die Festigkeit sehr nachteilig wirken, wenn sie im fertigen Zement zu mehr als ungefähr 0,6 % Gehalt an Phosphorsäureanhydrid vorhanden sind.

4. Portlandzement mit einem Gehalt von mehr als 0,6 % Phosphorsäureanhydrid zeigt Treiberscheinungen im Gegensatz zu Erzzement.

5. Durch Zusatz von 3 % Gips lassen sich die Abbindezeiten der aus der Schlacke erzeugten Erzzemente verändern, indem der Beginn des Abbindens hinausgeschoben, die gesamte Abbindezeit aber verkürzt wird. [A. 207.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung von Kohlenoxyd in Wasserstoff.

Von P. SCHUFTAN.

Aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eis-
maschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München.

(Eingeg. 8. Dez. 1925.)

Larson und Whittaker¹⁾ haben eine Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Wasserstoff mittels der über einem Nickelkatalysator durchgeführten Reaktion $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Gleichung 1) angegeben, die auf der Taupunktsbestimmung des gebildeten Wasserdampfes beruht. Da die Bestimmung der Taupunkte unterhalb von 0° und oberhalb der Zimmertemperatur apparative Schwierigkeiten verursacht, ist die Anwendung der Methode bei Kohlenoxydgehalten unter 0,6 und über 2,3 % (20° C) unbequem. Zur Auswertung der Resultate ist die Kenntnis des Druckes in der Apparatur erforderlich, ferner eine Korrektur infolge der Volumenverminderung des Reaktionsgases vorzunehmen²⁾.

Einfacher und innerhalb weiterer Grenzen läßt sich die Bestimmung des Kohlenoxyds durch die Messung der Kontraktion ausführen, die gemäß Gleichung 1 auftritt. Diese beträgt bei mit Wasserdampf gesättigten Gasen das Dreifache des Kohlenoxydgehaltes, und es kann daher

¹⁾ Ind. and. Eng. Chem. 17, 317 [1925].

²⁾ Diese Korrektur beträgt 2 % des Kohlenoxyds; sie macht bei den von Larson u. Whittaker angegebenen Beleganalysen etwa — 0,04 Vol.-% aus und ist von den Verfassern offenbar nicht berücksichtigt worden.

zunächst mit dem freien Kalk verbinden, kann aber auch durch Zusammentreten mit dem Aluminium oder Eisen ion weitere Zerstörungen des Klinkerkomplexes veranlassen, welche beim Versetzen des fertigen Zements mit Wasser infolge eintretender Lösungs- und Dissoziationserscheinungen ein normales Abbinden und Erhärten verhindern.

★

Durch die beschriebenen Versuche und die daraus ableitbaren Folgerungen erscheint die Aufgabe der rationalen Verwertung der vorliegenden Schlacke zu einem brauchbaren Erzzement laboratoriumsmäßig gelöst. Ebenso sind die Gehaltsgrenzen festgestellt, welche die Verunreinigungen, insbesondere Phosphorsäureanhydrid in den herstellbaren Zementen nicht überschreiten dürfen.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche beschrieben zur Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Schlacken der Aufarbeitung von Altkupferlegierungen.

1. Die Herstellung eines hochwertigen Erzzementes ist durch einen gewöhnlichen, oxydierenden Sinterungsbrand möglich. Die Berechnung der Mischungen zur Erzielung bestimmter Moduln ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, weil die Basen der Schlacken sich bei der hohen Temperatur mit dem Luftsauerstoff nicht im Gleichgewicht befinden. Daher ist nur der empirische Weg zur Ermittlung der günstigsten Zusammensetzung gangbar.

2. Das in der Schlacke vorhandene Kupferoxyd bzw. Oxydul wirkt nicht nachteilig auf die Festigkeits-eigenschaften des Zements.

gegenüber den üblichen Absorptionsbestimmungen die dreifache Genauigkeit erreicht werden, allerdings nur bis zu einer oberen Grenze von etwa 10% Kohlenoxyd und unter der Voraussetzung, daß das zu analysierende Gas frei von Sauerstoff ist.

Bei höheren Kohlenoxydgehalten macht sich eine zunehmende Kohlensäurebildung störend bemerkbar, so daß sich selbst bei der Absorption des gebildeten Kohlendioxyds die Genauigkeit der Methode bei etwa 15% Kohlenoxyd bis auf die der Absorptionsmethoden vermindert³⁾. Die untere Grenze des Kohlenoxydgehaltes ist wie bei den Absorptionsbestimmungen lediglich durch die Ablesegenauigkeit bestimmt, liegt also bei etwa 0,03 Vol.-% Kohlenoxyd. Gegenüber den Absorptionsbestimmungen ist der Fortfall des Absorptionsmittels, das sich schnell verbraucht und dann unvollständig absorbiert und ferner meist Dämpfe abgibt, ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

Voraussetzung für die Ausführbarkeit des Analysenverfahrens ist ein gut wirkender Katalysator⁴⁾, den man auf folgende Weise herstellen kann⁵⁾: 10 g kristallisiertes kobaltfreies Nickelnitrat und 3,5 g kristallisiertes Aluminiumnitrat werden in einem Nickeltiegel vorsichtig geschmolzen und darauf 10 g mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure ausgekochte und ausgeglühte Tonscherben von 1,5 mm Korngröße zugegeben. Unter stetem Rühren wird allmählich die Temperatur soweit gesteigert, bis die Masse gleichmäßig trocken ist; dann wird vier Stunden im bedeckten Tiegel bei etwa 400° unter Einleiten eines schwachen Luftstromes erhitzt.

Die Reduktion des erhaltenen Nickeloxys wurde mit technischem Wasserstoff bei 290° eingeleitet. Der Katalysator muß über die ganze Länge gleichmäßig beheizt werden; kältere Teile werden unvollständig reduziert, ferner kann auch bei der Analyse in kälteren Zonen eine merkliche Bildung von Nickelcarbonyl stattfinden. Wegen der starken Wärmeentwicklung bei Beginn der Reduktion ist anfangs auf Konstanthaltung der Temperatur besonders zu achten und gegebenenfalls der Wasserstoffstrom entsprechend zu verringern; die Temperaturen wurden durch ein im Reduktionsrohr angebrachtes Thermoelement verfolgt. Die Reduktion kommt selbst bei einem geringen Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs (0,05%) bald zum Stillstand; die trotzdem noch erfolgende Wasserbildung entspricht der Umsetzung des Wasserstoffs mit dem in ihm enthaltenen Sauerstoff. Erst nach Entfernung dieses Sauerstoffs ist vollständige Reduktion des Nickeloxys zu erzielen⁶⁾. Gegen Schluß kann die Temperatur ohne Schaden für den Katalysator bis auf 400° erhöht⁷⁾ und bei dieser Temperatur die Reduktion rasch zu Ende geführt werden.

Der Katalysator ist vor nachträglicher Oxydation zu schützen und vor den Analysen durch kurzes Überleiten von Wasserstoff aus einer Bürette bis zur Volumenkonstanz (zweckmäßig bei etwa 400°) nachzureduzieren. Ein

Oxydgehalt bewirkt teilweise Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, gibt also unrichtige Werte der Kontraktion. Bei hohen Kohlenoxydgehalten und zu hoher Analysentemperatur tritt leicht Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Katalysator ein ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, Gleichung 2), wodurch nach und nach seine Wirksamkeit nachläßt. Durch die Nachbehandlung mit Wasserstoff bei 400° wird der Kohlenstoff unter Bildung von Methan entfernt⁸⁾ und der Katalysator wieder belebt.

Für die Analysen wurden 2,8 g Katalysator in ein Glasrohr von etwa 5 mm lichtigem Durchmesser eingefüllt und auf beiden Seiten durch Glaswolle fixiert; lockere Wattepfropfen an den Enden dienten zum Auffangen etwaiger Flüssigkeitsteilchen. Statt des von Larson und Whittaker als Heizbad benutzten β -Naphthols wurde elektrische Widerstandsheizung angewendet. Die Heizwicklung von Cekasdraht war direkt auf das Glasrohr aufgewickelt und nach außen mittels Asbestschnur isoliert; sie griff beiderseits je 25 mm über die 100 mm lange Kontaktschicht über. Der Strom wurde der Netzleitung entnommen.

Für die Temperaturkontrolle bei der Analyse genügt Messung der Klemmenspannung am Kontaktrohr, wenn man ein für allemal deren Größe in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt hat⁹⁾. (Thermoelement im Inneren des Kontaktrohres.) Alle Ablesungen bei den Analysen können bei beheiztem Kontaktrohr erfolgen, und eine Nachregulierung des Heizstromes ist nicht notwendig, da die möglichen Temperaturfehler auch bei ungleichmäßiger Netzspannung nicht ins Gewicht fallen¹⁰⁾.

Die Gasgemische für die Analysen wurden jedesmal durch Zusammengeben gemessener Teile von technischem hochprozentigem Kohlenoxyd mit sauerstofffreiem Wasserstoff in einer Bürette hergestellt. Für kohlenoxydärmere Gemische wurde ein in einer Stahlflasche enthaltenes Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch mit 3,05% Kohlenoxyd mit Wasserstoff verdünnt. Die Kohlenoxydgehalte der Ausgangsgase wurden durch mehrfache Bestimmung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ermittelt¹¹⁾ und hieraus aus dem Mischungsverhältnis die Kohlenoxydgehalte der zu analysierenden Gase berechnet. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Analysen 1–10 wurden über Wasser, die Analysen 11 und 12 über Quecksilber als Sperrflüssigkeit ausgeführt.

Wie die umstehende Tabelle zeigt, ist die Umsetzung des Kohlenoxys nach einmaligem Hin- und Herführen des zu analysierenden Gases über den Katalysator praktisch beendet. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug dabei etwa 250 ccm/Min. oder mehr als 20 cm/Sek. linear.

Die Analysentemperaturen liegen zwischen 200 und 300°; die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch schon bei 200° recht groß, so daß man bei dieser Temperatur eine Analyse in etwa drei Minuten beenden kann. Bei Kohlenoxydgehalten unter 3% kann die Temperatur unbedenklich bis auf 300° gesteigert werden, bei höheren Kohlenoxydgehalten ist jedoch bei letzterer Temperatur eine Bildung von Kohlensäure zu beobachten¹²⁾, so daß die erhaltenen Kontraktionswerte nicht mehr genau der Gleichung $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Nach den Gleichgewichtsverhältnissen müßte eine Kohlen-

³⁾ Bei noch höheren Kohlenoxydgehalten vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark; es werden dann neben Methan beträchtliche Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen gebildet.

⁴⁾ Von den in der Literatur angegebenen Nickelkatalysatoren erwies sich z. B. ein nach Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920, S. 130 hergestellter Katalysator als weniger wirksam.

⁵⁾ Der Katalysator enthält bezogen auf Nickel etwa 15% Al_2O_3 wie der von Medsforth, Journ. Chem. Soc. London 123, 1468 [1923], angegebene.

⁶⁾ Vgl. S. 278.

⁷⁾ Vgl. A. W. Gauger u. H. S. Taylor, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 923 [1923].

⁸⁾ Vgl. Mayer u. Henseling, J. f. Gasbel. 52, 197 [1909].

⁹⁾ Bei Verwendung von Cekasdraht als Heizkraft betrug bei 300° die Temperaturänderung pro Volt etwa 5°.

¹⁰⁾ Nimmt man z. B. selbst eine Temperaturänderung von 10° während der kurzen Analyse an, so würde der dadurch bedingte Fehler bei einem erhitzten Volumen von 2 ccm und einer Arbeitstemperatur von $210^\circ \cdot \frac{290}{2 \cdot 493 \cdot 483} = 0,024$ ccm, entsprechend 0,008 ccm Kohlenoxyd betragen.

¹¹⁾ Die Gase enthielten neben etwas Stickstoff Spuren von Eisencarbonyl.

¹²⁾ Die Kohlensäure kann nach Gleichung 2 oder auch nach der Gleichung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ gebildet worden sein.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 ¹³⁾	11	12
Ausg. Gas % CO	0,06	0,07	0,14	0,15	0,21	0,69	3,05	3,05	3,05	9,5	6,16	15,26
Temp. ° C	290 °	200 °	160 °	205 °	160 °	300 °	286 °	295 °	304 °	300 °	205 °	205 °
Kontraktion	1. Überl.	0,16	0,20	0,15	0,35	0,35	2,0	8,5	8,7	8,9	16,8	41,70
	2. "	0,16	0,25	0,25	0,40	0,55	2,0	8,9	9,1	9,1	21,8	45,05
	3. "	0,16	0,25	0,35	0,40	0,63	2,0	9,1	9,1	9,1	25,9	45,35
	4. "	—	—	0,40	—	0,63	—	—	9,1	—	25,9	45,39
	5. "	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	18,22	—
	6. "	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Endkontr. K	0,16	0,25	0,42	0,40	0,63	2,0	9,1	9,1	9,1	25,9	18,22	45,39
$\frac{1}{8}$ K = % CO	0,05	0,08	—	0,13	0,21	0,66	3,03	3,03	3,03	8,6	6,08	15,13
% CO ₂ gebildet	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,54 ¹³⁾	0,05	0,08

(Alle Angaben beziehen sich auf Vol.-Proz.)

dioxydbildung bei allen in Frage kommenden Temperaturen und Kohlenoxydkonzentrationen eintreten, offenbar ist jedoch bei dem verwendeten Katalysator bei geringen Kohlenoxydgehalten die Geschwindigkeit der Kohlen-säurebildung viel kleiner als die der Methanbildung. Mit steigendem Kohlenoxydgehalt verschieben sich aber deutlich die Verhältnisse zugunsten der Kohlendioxyd-bildung, und die Methanreaktion verläuft dann bedeutend träger. Man beobachtet z. B. bei Durchleiten des Reak-tionsgases durch Barytwasser eine Kohlendioxydbildung erst bei 310°, wenn das Ausgangsgas 3% Kohlenoxyd enthält, bei einem Gas mit 10% Kohlenoxyd dagegen be-reits bei etwa 205° ¹⁴⁾. Aus diesem Beispiel läßt sich auch schließen, daß die Geschwindigkeit der Hydrierung von Kohlenoxyd langsamer mit der Temperatur wachsen muß als die der Kohlendioxydbildung. Wie aus den mit-geteilten Analysen hervorgeht, beträgt bei 205° der Fehler durch Kohlendioxydbildung bei etwa 15% Kohlen-oxyd im Gas nur etwa 0,1 Vol.-% entsprechend etwa 1% bezogen auf Kohlenoxyd; durch Absorption der gebil-deten Kohlen-säure (alkalisches Sperrwasser) läßt sich der Fehler auf die Hälfte vermindern.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Sauerstoff-gehalt des zu analysierenden Gases zu vermeiden ist. Wie die nachstehenden Analysen zeigen, werden in die-sem Falle zu kleine Kontraktionswerte erhalten; bei der mit einem kohlenoxydfreien Wasserstoff-Sauerstoff-Ge-misch ausgeführten Analyse I wird offenbar ein Teil des Sauerstoffs zur Oxydation von Nickel verbraucht, statt eine entsprechende Wassermenge zu bilden, während bei Gegenwart von Kohlenoxyd (Analyse II) noch eine Oxydation von Kohlenoxyd hinzuzukommen scheint.

	I	II
H ₂ mit . . .	1,05 % O ₂	1,05 % O ₂ + 2,88 % CO = 3,93 % CO + O ₂
ber. Kontr.	3,15	11,79
beob. Kontr.	2,9	11,35
Differenz . .	0,25	0,44

Diese Beobachtung steht wohl damit in Einklang, daß bei verhältnismäßig kleinen Sauerstoffgehalten des Wasser-stoffs eine vollständige Reduktion des Nickeloxys bei 290° nicht erzielbar ist ¹⁵⁾. Beide Erscheinungen be-

¹³⁾ Diese Analyse ist eine Leuchtgasanalyse, die bei zu hoher Analysentemperatur ausgeführt wurde; infolgedessen haben sich merkbare Mengen Kohlen-säure gebildet, die von der alkalischen Sperrflüssigkeit absorbiert wurden. Der ange-gebene Wert von 0,54 % CO₂ ist aus der Minderkontraktion berechnet.

¹⁴⁾ Vergleiche dagegen Neumann u. Jakob, Z. Elek-troch. 30, 562 [1924], die bei einem Ausgangsgas von 21,3 % Kohlenoxyd unterhalb von 303° keine Kohlendioxydbildung feststellen.

¹⁵⁾ Vgl. S. 277.

ruhen auf dem kleinen Sauerstoffpartialdruck des Nickel-oxys sowie der Tatsache, daß Nickeloxyd mit Wasser-stoff nur langsam reagiert. Daß überhaupt eine, wenn auch unvollständige Reduktion des Nickeloxys mit sauerstoffhaltigem Wasserstoff zu beobachten ist, kann man sich so vorstellen, daß die zuerst vom Reduktionsgas berührten Teile des Nickeloxys katalytisch die Vereini-gung von Sauerstoff mit Wasserstoff vermitteln, ohne reduziert zu werden, und erst nach Unterschreitung der dem Nickeloxyd bei der Reduktionstemperatur entspre-chenden Sauerstofftension im Wasserstoff der übrige Teil des Katalysators vollständig reduziert werden kann.

Die zu analysierenden Gase müssen mit Wasser-dampf gesättigt sein, damit der gebildete Wasser-dampf vollständig kondensieren kann. Bei trockenen Ausgangsgasen würde bis zu einer bestimmten Kohlen-oxydkonzentration der gebildete Wasserdampf dampf-förmig bleiben, so daß eine Kontraktion von nur zwei anstatt drei nach Gleichung 1 auftreten würde.

Zusammenfassung.

Kohlenoxyd in sauerstofffreiem Wasserstoff läßt sich bis zu einem Gehalt von 10% durch Messung der Kon-traktion beim Überleiten über einen auf 200 bis 300° erhitzten Ni-Al₂O₃-Katalysator rascher bestimmen als durch die üblichen Absorptionsmethoden, und zwar mit der dreifachen Genauigkeit. Die Herstellung eines ge-eigneten Katalysators wird beschrieben, und es wird auf die Fehlermöglichkeiten hingewiesen. Bei höheren Tem-peraturen oder höheren Kohlenoxydgehalten tritt eine störende Bildung von Kohlen-säure ein. [A. 236.]

Betriebsmethode zur schnellen Bestimmung von Kieselsäure und Kalk im Rohmehl des Hochofenzementes.

Von Dipl.-Ing. F. STRUPFF, Bremen.

(Eingeg. 1. Dez. 1925.)

Um bei der Hochofenzementfabrikation einen brauchbaren Klinker zu erhalten, ist eine dauernde Kontrolle des Rohmehls von großer Wichtigkeit. Von den beiden Komponenten des Rohmehls, dem Kalkstein und der Hochofenschlacke liegen meistens nur Durch-schnittsanalysen größerer Mengen vor, so daß eine ge-naue Berechnung der Mischung schlecht möglich ist.

Eine regelrechte Betriebsanalyse (SiO₂, Fe₂O₃ + Al₂O₃, CaO, MgO, Glühverlust, S) würde ohne Bestimmung von MgO, das zur vollständigen Fällung erst mehrere Stun-den stehen muß, mindestens 5—6 Stunden dauern, so daß in 24 Stunden höchstens vier Analysen angefertigt werden können. Die folgende Vorschrift soll eine schnelle Betriebskontrolle der wichtigsten Bestandteile, der Kieselsäure und des Kalks geben. Sie unterscheidet sich