

Neue Wege der Gasanalyse.

Von Dr.-Ing. P. RAßFELD, Rodleben b. Roßlau.

(Eingeg. 18. Dez. 1926.)

Der bewährten klassischen Gasanalyse sind sowohl in quantitativer wie in qualitativer Richtung Grenzen gezogen, die zu erweitern ein Bedürfnis für Forschung wie Technik ist, zumal wissenschaftlich wie technisch Gasreaktionen, und damit auch die Untersuchung wie Reinheitsprüfung von Gasen immer mehr in den Vordergrund treten. Schon vor etwa 20 Jahren lenkte H a b e r¹⁾ die Aufmerksamkeit darauf, die optischen Konstanten der Gase — ihre Brechungsexponenten — als Unterscheidungsmittel zu benutzen, und im H a b e r - L ö w e - s c h e n Gasinterferometer²⁾ wurde ein Instrument ge-

Tabelle 1³⁾.

Brechungszahlen $b_0 = (n_0 - 1) \cdot 10^6$ in β für weißes Licht und Licht der D- und Li-Linie.

	Weiß $\lambda = 550$ AE	Beob- achter	D-Linie $\lambda = 5890$ AE	Beob- achter	Li-Linie $\lambda = 6708$ AE	Beob- achter
Luft	293	D	291,8	(M)	290,9	(M)
Ammoniak	383	D	379,3	M/W	374	CC
Argon	(o) 283,5	RT	281,5 (i)	CC	281,0 (i)	CC
Brom	—	—	1172 (i)	CC	1152	CC
Bromwasserstoff	—	—	613 (i)	CC	608	CC
Chlor	768	D	782 (i)	CC	776	CC
Chlorwasserstoff	447	D	450 (i)	CC	444	CC
Cyan	830	D	825	ChR	780	Ke
Cyanwasserstoff	448	D	439,5	M	—	—
Emanation	(916)	P, C	(Porter, C. Cuthbertson)	—	—	—
Fluor	—	—	195	CP	—	—
Helium	(o) 36,3	RT	34,90 (i)	CC	34,87 (i)	CC
Jod	2050	Hu	2150 (i)	CC	2100	CC
Jodwasserstoff	—	—	924 (i)	CC	911	CC
Kohlenoxychlorid	1153	D	—	—	—	—
Kohlenmonoxyd	339	D	335,0	M/Ko	333	CC
Kohlendioxyd	449	D	450 (m)	S/S	447	S/CC
Krypton	(o) 424,5	RT	427,1 (i)	CC	425,3	CC
Neon	(o) 68,8	RT	67,07 (i)	CC	67,01 (i)	CC
Ozon	—	—	517 (i)	CC	508	CC
Phosphortrichlorid	—	—	1740	M	—	—
Phosphorwasserstoff	786	D	—	—	—	—
Sauerstoff	271	D	270,2	RT	270,8	Howell
Schwefelkohlenstoff	1497	D	1485	M	1457	L
Schwefeldioxyd	662	D	661	CM	655	CC
Schwefeltrioxyd	—	—	737	CM	—	—
Schwefelwasserstoff	641	D	623,3	M	—	—
Stickoxyd	302	D	294	CM	293	CC
Stickoxydul	507	D	508,5 (i)	CC	505	CC
Stickstoff	299	D	297,3	Sto	295,1	L
Stickdioxyd NO ₂	—	—	—	—	509	CC
Stickdioxyd N ₂ O ₄	—	—	—	—	1123	CC
Wasserdampf	—	—	257,6	M	250	CC
Wasserstoff	139	R	139,2	Ko	138,0	L
Xenon	(o) 692,6	RT	701,6 (i)	CC	697	CC
Acetaldehyddampf	—	—	811	M	—	—
Acetondampf	—	—	1100	M	1073	P
Azetylen	—	—	606,5	M	598	St
Athan	—	—	753	Lo	763	St
Äthylazetatdampf	—	—	1582	L	1574	L
Äthylätherdampf	1523	D	1521	L	1514	L
Äthylalkoholdampf	—	—	871	L	866	L
Äthylen	674	D	723	M	717	St
Äthylen	—	—	1188	M	—	—
Amylen	—	—	1693	M	—	—
Benzoldampf	—	—	1823	M	1686	P
Chloroformdampf	—	—	1436	L	1429	L
Methan	441	D	44' (i)	CC	438	CC
Methylazetatdampf	—	—	1189	P	1183	P
Methylalkoholdampf	—	—	623	M	596	L
Methylätherdampf	—	—	191	M	—	—
Pentan	—	—	1711	M	—	—
Propylen	—	—	1020	Tr	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	1779	M	—	—
Trimethylen	—	—	977	ir	—	—

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 19, 1418 [1906].

²⁾ Ebenda 23, 1393 [1910].

³⁾ Die Zahlen sind zum Teil dem Landolt-Börnstein'schen Tabellenwerk, 5. Aufl., zum Teil Dufet, Optik I, Paris 1900, zum Teil der Originalliteratur entnommen. Werte mit (o) sind für Luft = 293 berechnet, abweichend von der Originalangabe. Werte mit (i) sind für die D- bzw. Li-Linie nicht beobachtet, sondern aus den Dispersionsformeln interpoliert; (M) = Mittelwert mehrerer Beobachter.

Die Abkürzungen bedeuten den Beobachter, und zwar: CC = C. und M. Cuthbertson; CM = Cuthbertson und Metcalf; CP = Cuthbertson und Prideaux;

schaffen, das sich in zahllosen Sonderfällen als geeignet erwiesen hat, die Grenzen in quantitativer Richtung zu erweitern.

Alle Gase, Dämpfe und Gemische solcher unterscheiden sich optisch durch ihren Brechungsexponenten n_0^D , d. h. den absoluten Brechungsexponenten bei 0° 760 mm für die D-Linie (Natriumlicht), der sich, wie eine vergleichende Zusammenstellung (Tab. 1) zeigt, für reine Gase und Dämpfe in weiten Grenzen zwischen 1,000035 und 1,001800 bewegt. Gase und ebenso ihre Gemische unterscheiden sich also durch die Größe ihrer Brechungsexponenten oder, wie H a b e r¹⁾ sagt, ihrer „brechenden Kräfte“. Bezeichnen wir nun die Einheit der brechenden Kraft mit $n = 1,000001$ und setzen, um mit bequemen Rechengrößen arbeiten zu können, den um 1 verminderten und mit 10^6 multiplizierten Brechungsexponenten, also: $(n-1) \cdot 10^6 = \beta$, so entspricht 1 β der Einheit der „brechenden Kraft“, Wasserstoff mit $n_0^D = 1,000138$, hat demnach 138,3 β oder kurz eine „Brechung“ $b_H = 138,3 \beta$, oder eine Brechungszahl $Bz_H = 138,3 \beta$.

Für Gemische gilt nach dem Biot-Aragoschen Gesetz⁴⁾, daß ihre Brechung B gleich der Summe ihrer partiellen brechenden Kräfte ist, analog dem Gesetz von den Partialdrucken, es ist also:

$$(1) \quad B = \frac{x \cdot b_1}{100} + \frac{y \cdot b_2}{100} + \frac{z \cdot b_3}{100} + \dots$$

wo x, y, z die prozentualen Anteile der Gase mit den Brechungen b_1, b_2, b_3 sind. Berücksichtigt man ferner, daß, wie vorgreifend schon erwähnt sei, die Bestimmung der Brechung eines Gases oder Gasgemisches unter Anwendung interferometrischer Meßmethoden mit einer Genauigkeit von 0,02 β , d. h. bis zur 8. Dezimale von n_0 erfolgen kann, so ist der Wert der Brechungsbestimmung von Gasen wie Gasgemischen einleuchtend, zumal diese Methode unter Benutzung geeigneter Absorptionsmittel nicht nur für Sonderfälle, sondern allgemein anwendbar ist. Die bisherigen Grenzen der volumetrischen klassischen Methoden sind qualitativ wie quantitativ durch Hinzunahme der Brechung als mitbestimmenden Faktor erweiterbar.

Zunächst ermöglicht die Bestimmung der Brechung, gekoppelt mit absorptions-volumetrischen Bestimmungen, zu erkennen, ob der absorbierbare Gasanteil ein „Einzeltgas“ ist oder einer „Gasgruppe“ angehört. Unter „Gasgruppen“ sind solche Gase zu verstehen, welche das gleiche Absorptionsmittel oder dergleichen haben, die also bei der Absorption oder Verbrennung zusammen anfallen, wie z. B. Kohlensäure + Schwefelwasserstoff + Schwefeldioxyd, Stickoxyd + Stickdioxyd, Äthylenhomologe + Benzol oder die Methanhomologen. Die Größe der Brechung läßt dann erkennen, ob nur Kohlen-

ChR = Chappis und Rivière; D = Dulong; Hu = Hurton; Ke = Ketteler; Ko = Koch; L = Lorenz; Lo = Loria; M = Mascart; P = Prytz; R = Rentschel; Ray = Lord Rayleigh; RT = Ramsay und Travers; St = Stuckert; Sto = Stoll; Tr = Trautz; W = Walker.

Originalliteratur s. Landolt-Börnstein.

⁴⁾ Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde in neuerer Zeit von Valentiner und Zimmer (Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 15, 1301) bestätigt. Untersuchungen, ob das Gesetz allgemein gültig ist, bzw. wo die Grenzen seiner praktischen Gültigkeit liegen, sind noch nicht abgeschlossen. Für CO₂-Luftgemische hat U. Hoffmann (Diss., Dresden 1924) die praktische Gültigkeit im Mischbereich bis 20% nachweisen können.

säure oder nur Methan vorhanden ist, oder ob noch andere der gleichen „Gruppe“ angehörige Gase mit anwesend sind. Ferner lassen sich aber auch die Einzelanteile der Gruppe auswerten, und zwar bei Zweistoffgemischen genau, bei Drei- und Mehrstoffgemischen angenähert. Das bedeutet insofern einen Fortschritt, als die bisherigen Methoden eine Trennung der Gruppen gar nicht (Äthylenhomologe, Edelgase) oder nur in Sonderbestimmungen auf Umwegen erlaubten, sofern die Anwesenheit von Gruppenanteilen bekannt oder zu vermuten war. Eine Gasgruppe von besonderer Bedeutung ist der „Gasrest“, der gemeinhin als Stickstoff angenommen und in Rechnung gesetzt wird. Im Gasrest finden sich alle die Anteile, die nicht absorbierbar oder nicht absorbiert worden sind. Bestimmt man die Brechung eines Gasrestes, so muß diese für Luftstickstoff, der argonhaltig ist, zu $297,5 \beta$, für reinen Stickstoff zu $297,7 \beta$ gefunden werden. Weicht die gefundene Zahl von diesen Zahlen ab, so sind entweder noch Gasanteile vorhanden, die unvollkommen bestimmt wurden, auf die bei der Analyse keine Rücksicht genommen wurde oder die nicht bestimmbar sind (Edelgase, höhere Kohlenwasserstoffe). Wir haben daher in der Brechung ein wertvolles Hilfsmittel zur Kontrolle der Gasanalyse in qualitativer wie quantitativer Hinsicht, zumal da die Brechungsbestimmung in den Gang einer volumetrischen Gasanalyse eingeschoben werden kann.

Die Auswertung der Brechung eines Zweistoffgemisches in Prozenten führt zur quantitativen Bestimmung der beiden Anteile. Die seit Jahren vielfach übliche und mit guten Ergebnissen durchgeführte Untersuchung von Gasen mittels des Interferometers ist im Grunde nichts anderes als die Bestimmung der Brechung, nur erfolgt die Auswertung nicht in β , sondern in Prozenten. Dies ist aber nur möglich, wenn Zweistoffgemische vorliegen (auch Luft-Gasgemische gehören dazu, solange das Verhältnis Stickstoff : Sauerstoff konstant bleibt. Andererseits lassen sich aber auch komplizierte Gasgemische durch Brechungsbestimmung dann untersuchen, wenn wir in geeigneter Weise die Brechungsbestimmungen mit Absorptionsmethoden verbinden⁵⁾). Dieses Verfahren ist da anzuwenden, wo die Meßgenauigkeit der exakten volumetrischen Bestimmung nicht mehr genügt. Liegt die Grenze der letzteren bei höchstens 0,05%, so erlaubt die Brechungsbestimmung eine Erweiterung dieser Grenze auf 0,035 bis 0,0013% oder 0,009 bis 0,0012% (für Kohlenoxyd bis Benzoldampf in Luft oder Wasserstoff), und zwar ist diese Grenze abhängig von der Größe der Differenz der in Frage kommenden Brechungen. Ein weiterer Vorteil der quantitativen Gasanalyse durch Bestimmung der Brechung ist, daß auch solche Gasanteile bestimmt werden können, die sich mangels geeigneter Absorptionsmittel gar nicht oder nur umständlich bestimmen lassen, so daß oft große Gasmengen zur Verfügung stehen müssen. Auch die Bestimmung geringer Mengen von Dämpfen ist so leicht durchführbar geworden. Ferner erlaubt die Brechungszahl, die Anteile einer Gasgruppe leicht zu ermitteln, zum Teil ist deren Bestimmung überhaupt erst ermöglicht worden.

Bestimmung und Berechnung der „Brechungszahl“.

Einen geeigneten Apparat zur Bestimmung der Brechung besitzen wir im schon erwähnten Haber-Löweschens Gasinterferometer⁶⁾. Es würde zu weit

führen, an dieser Stelle die mehrfach beschriebene Wirkungsweise wie Konstruktion zu erörtern; hier muß der Hinweis genügen, daß der Apparat gestattet, den Unterschied zwischen den Brechungszahlen zweier Gase oder Gasgemische, also $b_1 - b_2 = \Delta$ zu bestimmen, der sich praktisch in der Zahl der abgelesenen Trommelteile (T.T.) ausdrückt. Die Beziehung $1 \beta = \Delta \text{ T.T.}$ ist eine für jeden Apparat bzw. dessen Gaskammer charakteristische Konstante, die durch relative Eichung nach Raßfeld-Hoffmann⁷⁾ oder absolute nach Berl-Andreß⁸⁾ zu ermitteln ist.

Die Genauigkeit, mit der 1β und damit eine Brechungszahl bestimmt werden kann, ist abhängig von der Länge der Kammer bzw. des Lichtweges und ist in Beta ausgedrückt etwa:

	Meßgenauigkeit	Apparatkonstante
für eine 10-cm-Kammer	etwa $0,15 \beta$ oder $1 \beta = \text{etwa } 7 \text{ T.T.}$	
„ „ 25 „ „	„ $0,05 \beta$ „ $1 \beta = \text{ „ } 17 \text{ „}$	
„ „ 100 „ „	„ $0,015 \beta$ „ $1 \beta = \text{ „ } 63 \text{ „}$	

wobei zu bemerken ist, daß auf 1–2 Trommelteile genau eingestellt werden kann. Der Meßbereich umfaßt mit durchweg 3000 Trommelteilen 425β bzw. 170β bzw. 50β , doch muß bei hohen Brechungsdifferenzen eine Korrektur für den Einfluß der Dispersion angebracht werden.

Zur Bestimmung der unbekannten Brechung eines Gases oder Gemisches wird dieses, um die als Meßergebnis auftretende Differenz der Brechungen zu gewinnen, mit einem Gas von bekannter Brechung b_v , dem sogenannten Vergleichsgas, verglichen. Die in Trommelteilen (T.T.) abgelesene und in β ausgedrückte Differenz zwischen den Brechungen ergibt zur bekannten Brechung b_v des Vergleichsgases hinzuaddiert die gesuchte Brechungszahl b_x des Prüfgases (zu untersuchenden Gases), d. h. es ist

$$(2) \quad b_x = b_v + \frac{\Delta \text{ T.T.}}{k}, \quad \text{wenn } \Delta = \text{T.T.}$$

die Differenz der Brechungen, ausgedrückt in β , ist, wo k die Apparatkonstante (s. o.) bedeutet.

Als Vergleichsgas kann jedes „optisch reine“ Gas dienen, doch dürfte es infolge der Schwierigkeit, optisch reine, d. h. auch vollkommen stickstofffreie Gase herzustellen, zweckmäßig sein, als Vergleichs-Normalgas nur Stickstoff, der verhältnismäßig leicht optisch rein herstellbar ist, zu benutzen. Für viele Fälle dürfte trockene, kohlendioxidfreie Luft, deren Zusammensetzung nur wenig schwankt, genügen. Da $b_{N_2} = 297,7 \beta$ relativ klein ist, werden vielfach die obigen Meßbereiche bei hochbrechenden Gasen nicht ausreichen. Um nun nicht gezwungen zu sein, für solche hohen Brechungen doch Vergleichsgase mit hoher Brechungszahl benutzen, ferner um mit dem Vergleichsgas nicht dauernd wechseln zu müssen, setzt man die Brechung solcher Prüfgase durch Vermischen mit Gasen von bekannter Brechung b_v , am einfachsten mit Stickstoff oder Luft, herunter und bestimmt zunächst die Brechung B_m dieser Mischung, aus der sich dann:

$$(3) \quad b_x = \frac{100 (\Delta \beta + b_v - b_m)}{x \frac{0}{100}} - b_v$$

bzw., wenn das Vergleichsgas und das zur Verdünnung benutzte die gleiche Brechungszahl haben,

$$(4) \quad b_x = \frac{100 \cdot \Delta \beta}{x \frac{0}{100}} - b_v$$

ergibt, wenn $x\%$ den prozentualen Anteil des Prüfgases an der Mischung bedeutet.

⁷⁾ Löwe, Optische Messungen, Bd. VI der techn. Fortschrittsber.

⁸⁾ Löwe, a. a. O.; Berl u. Andreß, Ztschr. angew. Chem. 34, 370.

⁵⁾ U. Hoffmann, Diss. Dresden 1924.

⁶⁾ Haber u. Löwe, a. a. O.; Löwe, Ztschr. Instrumentenkunde 30, 321.

Ist nämlich B_m die Brechung eines Gemisches von $x\%$ Prüfgas mit $(100-x)\%$ zugemischten Gases mit bekannter Brechung b_b , so folgt aus dem Biot-Aragoschen Gesetz nach Gleichung (1):

$$B_m = \frac{x}{100} b_x + \frac{(100-x)}{100} b_b \text{ oder } b_x = \frac{100(B_m - b_b)}{x} + b_b$$

und, wenn man aus (2) $B_m = b_v + \Delta\beta$ setzt, die obige Gleichung für b_x . (4)

Bei der Bestimmung sehr kleiner Anteile ist dieses Verfahren der Mischung nicht angängig, da dann der gesuchte Anteil so gering werden kann, daß er nicht mehr in den Bestimmungsbereich fällt. In diesem Falle wählt man als Vergleichsgas zweckmäßig das Prüfgas selbst. Einzelheiten über Ausführung, Berechnung und Auswertung solcher Brechungsanalysen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Zum Vergleich von Prüfgas mit Vergleichsgas ist das Interferometer mit 2 Kammern zur Aufnahme der Gase eingerichtet, K_V u. K_P in Fig. 1. Stehen genügende Mengen Prüfgas zur Verfügung, so wird K_P durch genügend langes Durchleiten mit dem Prüfgas gefüllt und nach Abschluß des Zu- und Abgangs durch Hähne oder dergleichen für Druckausgleich gesorgt und abgelesen,

T. T. $= \Delta\beta + b_v = b_x$. Zur Untersuchung kleiner Apparatkonz. = $\Delta\beta + b_v = b_x$. Zur Untersuchung kleiner Mengen, die zum Ausspülen der Kammer nicht ausreichen würden, benutzt man die in Fig. 1 skizzierte Anordnung.

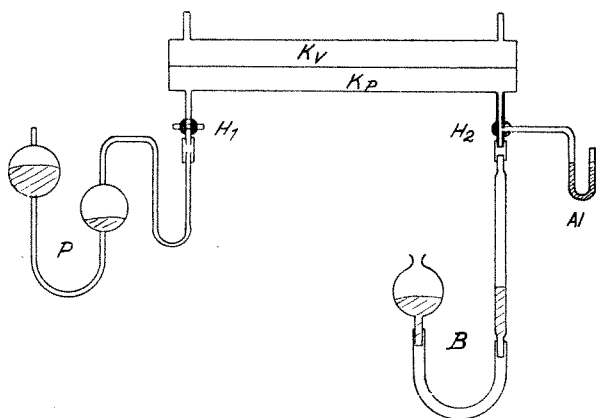


Fig. 1.

Eine genau gemessene Prüfgasmenge wird aus der Bürette B durch die Kammer K_P nach der Pipette P gedrückt und durch mehrmaliges Zurücknehmen mit dem Kammerinhalt (Luft oder Stickstoff) gründlich gemischt (meist genügt 10 bis 15mal), bis eine Änderung der Trommelteile nicht mehr erfolgt. Nach Einstellen des Manometers M auf Druckausgleich

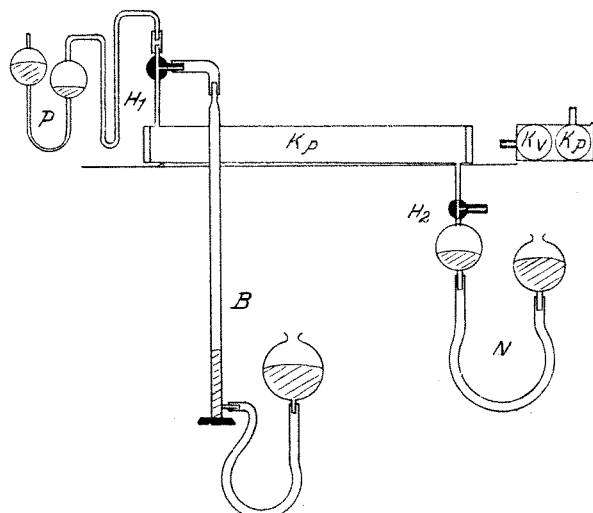


Fig. 2.

wird abgelesen. Die aus $b_v + \Delta\beta$ gefundene Brechungszahl entspricht B_m , b_x berechnet sich nach Gleichung (3) bzw. (4). Der Kammerinhalt muß bekannt sein bzw. bestimmt werden, und $x\%$ bedeutet dann $\%$ Prüfgas in Luft (bzw. N_2). Ist z. B. der Inhalt der Kammer K_P einschließlich der Anschlußstutzen zu 30 ccm bestimmt, die angewandte Menge 100 ccm, so ist $x\% : 100 = 100 : 130 = 76,9\%$. Bei dieser Anordnung kann die Brechungsbestimmung mit der volumetrischen Gasanalyse verbunden werden, um die Brechung eines absorbierten Anteils festzustellen und vorhandene Gasgruppen aufzufinden und auszuwerten. Falls der Sauerstoffgehalt der zugemischten Luft stört, wird K_P mit N_2 gefüllt.

Die häufig störende Zumischung von Luft bei obiger Anordnung wird vermieden durch Benutzung der Gasbürettenkammer nach Raßfeld⁹⁾, die liegend (Fig. 2 oder Fig. 3) angewandt werden kann und es ermöglicht, die Kammer durch Füllen mit einer Sperrflüssigkeit gasfrei zu machen. Durch Auswechseln der Pipette kann so auch leicht die Brechungsbestimmung mit der normalen Gasanalyse verbunden und der Gang der Analyse verfolgt werden.

Die Handhabung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Kammer ist nach der einen Seite ein wenig geneigt (bzw. das ganze Instrument), K_P wird vom Niveaugeß N aus mit Sperrflüssigkeit (Quecksilber) gefüllt, ebenso alle toten Räume der Kapillaren, die Gasprobe durch den Dreiwegehahn H_1 eingesaugt; der Dreiwegehahn H_2 ermöglicht das Anbringen eines Manometers.

Bei der „Doppelbüretten-Kammer“⁹⁾ können beide Kammern mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt und dadurch gasfrei gemacht werden. Sie findet Anwendung, wenn bei geringen Prüfgasmengen das Prüfgas gleichzeitig als Vergleichsgas dienen muß.

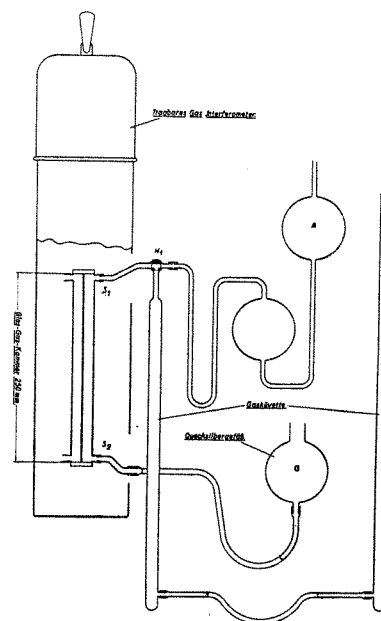


Fig. 3

Die genaue direkte Berechnung der Zusammensetzung eines Gases in Prozenten aus einer gefundenen Brechung ist nur möglich bei Zweistoffgemischen oder solchen Dreistoffgemischen, in denen zwei Anteile in einem bestimmten bekannten Verhältnis zueinander stehen, z. B. Luft — Gasgemischen. Zur Berechnung dient die Formel:

$$(5) \quad x\% = \frac{100(b_x - b_2)}{b_1 - b_2} \quad \text{oder} \quad (6) \quad x\% = \frac{100(b_v + \Delta\beta - b_2)}{b_1 - b_2}$$

wenn $b_x = b_v + \Delta\beta$ gesetzt wird. Gleichung (5) folgt

⁹⁾ Hersteller Carl Zeiß, Jena.

aus (1) für $b_x = \frac{x \cdot b_1 + (100-x) \cdot b_2}{100}$ für $x\%$ eines Gases mit Brechung b_1 und $(100-x)\%$ eines Gases mit b_2 .

Gehört eine gefundene Brechungszahl b_x zu einem Dreistoffgemisch, so sind die Anteile nur dann noch genau zu ermitteln, wenn ein Anteil absorbierbar ist. Sind in solchem Gemisch $x\%$, $y\%$, $z\%$ die Anteile mit den Brechungen b_1 , b_2 , b_3 und wird für das ganze Gemisch die Brechung zu $B_3 = b_v + \Delta_3\beta$, für den Rest nach Entfernung des $z\%$ -Anteils die Brechung $B_2 = b_v + \Delta_2\beta$ gefunden, so läßt sich $z\%$ berechnen aus:

$$(7) \quad z_{0,0} = \frac{100 = (\Delta_3\beta - \Delta_2\beta)}{b_3 - (b_v + \Delta_2\beta)}$$

$x\%$ und $y\%$ = $(100-x)$ aus Gleichung (5), wenn $b_x = b_v + \Delta_2\beta$ und $100 = (100-z)$ gesetzt werden¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Die Ableitung dieser Gleichung ist an anderer Stelle ausführlicher behandelt.

Ist der Anteil z (oder x oder y) nicht absorbierbar, so lassen sich die Grenzwerte der Stoffanteile im Dreieckskoordinatensystem feststellen derart, daß sich aussagen läßt, daß z. B. im Gemisch Helium—Argon—Stickstoff, dessen Brechung zu $270,1\beta$ gefunden wurde, mindestens $4,04\%$ und höchstens $10,6\%$ Helium enthalten sein müssen, und es läßt sich ferner aussagen, daß zu dem Grenzwert

$$4,04\% \begin{cases} 95,96\% \text{ Argon} \\ 0,0\% \text{ Stickstoff} \end{cases} \text{ bzw. zu } 10,6\% \text{ He } \begin{cases} 89,4\% \text{ Stickstoff} \\ 0,0\% \text{ Argon} \end{cases}$$

gehören¹⁰⁾.

Genau wie das Volumen ist die Brechung von Temperatur und Druck abhängig, die gefundenen $\Delta\beta$ -Werte müssen daher auf 0° und 760 mm umgerechnet werden, da sämtliche Brechungsangaben sich stets auf 0° 760 mm beziehen. Man rechnet am besten $\Delta\beta$ um nach der Gleichung $\Delta_0\beta = \Delta\beta \text{ gef.} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{p}{760}$

[A. 370.]

Neue Apparate.

Die „Homogen-Verbleiung“ vermittelt Auftragen fein zerteilten Bleis.

Von Dr.-Ing. h. c. M. U. Schoop, Zürich.

(Eingeg. 24. März 1927.)

Motto: Vom Laboratoriumsversuch bis zu 30% Dividende ist ein langer, beschwerlicher Weg!

Es ist bekannt, daß die nach den ursprünglichen, vom Jahre 1909 stammenden Schoop-Patenten hergestellten Metallüberzüge und -schichten nicht das Kleingefüge und die chemisch-physikalischen Konstanten aufweisen, wie sie dem betreffenden Metall in gegossenem oder gewalztem Zustande zukommen. Vor allem bestanden die Änderungen darin, daß die gespritzten Metallüberzüge an Härte 45–50% zunahmen, und daß gleichzeitig die Dehnbarkeit entsprechend zurückging. Für manche Verwendungsmöglichkeiten hatten diese Erscheinungen nicht viel auf sich, für gewisse Anwendungsgebiete hingegen waren diese Übelstände nichts weniger als erwünscht. Vor allem traf dies zu für Anwendungen der chemischen Industrie, wo es sich z. B. um die Metallisierung von Gefäßen und Apparaturen handelt, die starken Temperaturschwankungen unterworfen sind. Manche beim Metallisieren sich abspielenden Vorgänge sind theoretisch nur unvollkommen oder gar nicht geklärt, vorderhand wenigstens, und dies dürfte auch für die oben genannten Erscheinungen zutreffen. Die bis heute vorliegenden Erfahrungen und Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß, besonders wo es sich um unedle Metalle handelt, eine gewisse, wenn auch sehr geringe Oxydation der Metallteilchen eintritt, auch ist die Okklusion von Gasen bzw. Verbrennungsprodukten der Schmelzflammen denkbar und wahrscheinlich. Allerdings muß erwähnt werden, daß die verschiedenen Metalle ein oft recht abweichendes Verhalten zeigen, was übrigens auch im Hinblick auf den Wirkungsgrad des zum Metallisieren üblichen Apparates, der sog. „Metallisator-Pistole“, zutrifft.

Auf Grund verschiedener Beobachtungen kam ich schließlich zur Überzeugung, daß Spritzüberzüge mit „normalen Konstanten“ sich erreichen lassen müßten unter der Voraussetzung, daß die Metallteilchen während der Vorgänge des Schmelzens, Zerteilens und Aufschleuderns weder mit Flammen noch mit Preßluft in Berührung kommen, und in diesem Sinne vorgenommene Orientierungsversuche gaben hierfür die eindeutige Bestätigung. Einzelne dieser Vorversuche wurden z. B. derart vorgenommen, daß ein indifferentes oder reduzierendes Gas durch eine elektrisch glühend gemachte Stahlblechspirale geleitet wurde, wobei ein in die Mündöffnung gehaltener Bleidraht zum Schmelzen und Zerstäuben gebracht wurde. Aber die Aufgabe, beträchtliche Mengen von Gas in einem handlichen und nicht zu schweren Apparat auf 600° und mehr zu erhitzen, macht nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten, besonders wenn man auf eine annehmbare Hitzeausbeute und Wirtschaftlichkeit des Apparates Wert legt. Die ursprüngliche Annahme, daß die Aufgabe sich am einfachsten und elegantesten elektrisch lösen ließe, erwies sich als irrig. Näher zum Ziele führte die

in Fig. 1 dargestellte Anordnung, welche im wesentlichen durch Verwendung von zwei Knallgas-Stichflammen gekennzeichnet ist, wobei zwei das reduzierende Gas führende Stahlrohrspiralen auf der Innenseite zum Glühen gebracht werden. Die Hitzebeanspruchung der Spiralen war aber so enorm, daß ihre Dauerhaftigkeit sehr zu wünschen übrig ließ. Schließlich und endlich wurde eine betriebssichere und befriedigende Lösung in einer Vorrichtung gefunden, die in den Figuren 2 und 3 veranschaulicht ist.

Wie ein Blick auf die Figur zeigt, wird das betr. Gas, und zwar am besten Kohlendioxyd, gezwungen, in dem Glühkopf einen langen, spiralförmigen Weg zu beschreiben, so daß es an der Düsenmündung eine Temperatur von ca. 600° erreicht, die, wenn erforderlich, bis auf 800 – 900° gebracht werden kann. Das stark erhitzte und unter Druck ausströmende Gas bewirkt nun bei seinem Austreten das Schmelzen, Zerteilen und

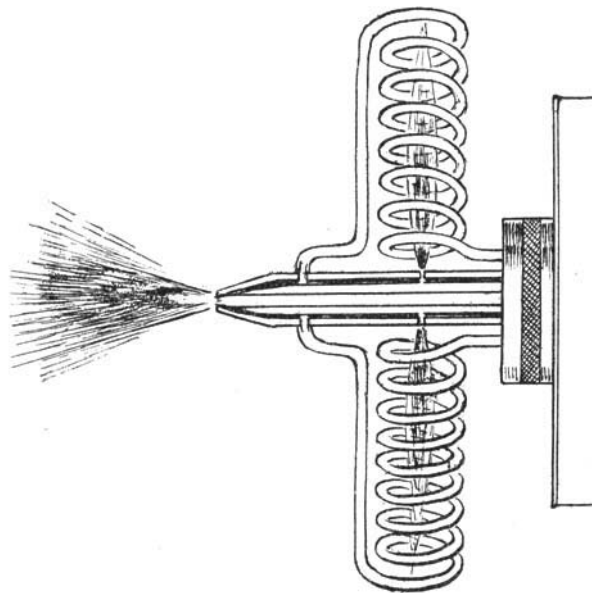


Fig. 1.

Aufspritzen des Metalles. Es ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß den Metallteilchen in keiner Weise Gelegenheit geboten ist, mit schädlich wirkenden Verbrennungsprodukten von Flammen oder mit Luftsauerstoff in Berührung zu kommen. Wegen der evtl. Dissoziation des Kohlendioxyds könnten Bedenken vorhanden sein; sicher ist jedoch, daß in den mich vor allem interessierenden Versuchsreihen mit Blei und Zinn ein Zerfall des Kohlendioxyds nicht festzustellen war.

Bekanntlich hat die Knallgasflamme eine Temperatur von 2500° ; d. h. die meisten für die Konstruktion des Glühkopfes in Betracht kommenden Metalle mußten also in kürzester Zeit unbrauchbar werden. Hier kam das sog. Kalorisiertungsverfahren (vgl. Schweizer Pat. Nr. 71 195) außerordentlich zustatten: es besteht im wesentlichen darin, daß Flußeisen oder Stahl mit einem kräftigen Aluminiumüberzug versehen wird, worauf der betreffende Körper während einer Stunde bei 950°