

Analytisch-technische Untersuchungen

Die volumetrische Schnellbestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten.

Von Dr. THEODOR HECKZO.

Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke, Versuchsschmelze Bochum.

(Eingeg. 11. Dezember 1930.)

Das Verfahren hat sich aus der Bestimmung von Kohlenstoff in technischem Eisen entwickelt. Diese erfolgt jetzt fast ausschließlich durch Verbrennung der Substanz in einem elektrischen Röhrenofen bei etwa 1200° durch einen Sauerstoffstrom¹⁾. Die Verbrennungsgase mit dem unverbrauchten Sauerstoff werden nach Passieren eines Kühlers in einer oben stark erweiterten Gasbürette gesammelt. Nach vollendeter Verbrennung wird dieselbe verschlossen, dann liest man das Volumen ab, drückt das Gasgemenge in ein Absorptionsgefäß mit Kalilauge und saugt zurück. Aus der Volumendifferenz ergibt sich die Menge CO₂, die bei der Verbrennung entstanden war.

Die Bequemlichkeit und Schnelligkeit dieser Methode läßt es wünschenswert erscheinen, auch die anderen Arten von Kohlenstoffbestimmungen in dieser Weise durchführen zu können. Einen Schritt auf diesem Wege haben bereits E. Schwarz, v. Bergkampf und L. Harrant getan²⁾, sie bestimmen mit einer wesensgleichen Apparatur Kohlenstoff im technischen Graphit.

Die Lösung der Aufgabe, auch in leichtzersetzbaren Substanzen, wie es Carbonate sind, den Kohlenstoffgehalt in dieser Weise zu ermitteln, machte insofern Schwierigkeiten, als zwischen dem Einschieben der Substanz und dem Verschließen des Verbrennungsrohres immerhin Zeit vergeht, so daß die Gefahr von Verlusten besteht.

Es wurde eine einfache magnetische Vorrichtung ermittelt, die es gestattet, das Schiffchen mit der Einwaage zunächst in den vorderen, nicht erhitzten Teil des Rohres zu bringen, dann das Rohr zu verschließen und das Schiffchen mit beliebiger Geschwindigkeit in die Gegend hoher Temperatur zu schieben (vgl. Abb.).



Magnetische Einschiebevorrichtung

In die Bohrung des Verschlußstopfens, mit seiner Grundfläche abschneidend, ist ein 30 cm langes, gerades Glasrohr gesteckt, darin befindet sich ein 25 cm langer, gerader Kupferdraht. Am Ende des Rohres beim Gummistopfen ragt er, zu einem Haken umgebogen, heraus; auf der anderen Seite ist er um einen eisernen Nagel gewickelt. Das freie Ende des Glasrohres ist durch einen Gummischlauch mit dem Sauerstoffvorrat verbunden. Bei der Analyse hängt man das Schiffchen in den Haken ein, verschließt und leitet Sauerstoff ein, dann bringt man an den Nagel einen kräftigen Magneten (mit einigen Kilogramm Tragkraft), bewegt ihn mit dessen Hilfe gegen den Ofen zu und schiebt auf diese Weise das Schiffchen ein. Zur Erleichterung des Einschiebens hat man mit Hilfe von unterlegten Chamottiplatten den Ofen schräg gestellt.

Das Verfahren wird für beliebige Carbonate anwendbar und ist äußerst rasch durchzuführen, wenn man die Einwaage im Schiffchen mit einigen Zehntelgrammen Vanadinpentoxyl überschichtet; bei höherer

¹⁾ Vgl. z. B. A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 11. Auflage, 1922, S. 92.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 333 [1930].

Temperatur wird es flüssig und treibt, unter Vanadatbildung, die Kohlensäure aus.

Ein sehr geeigneter Apparat wird von Paul Kleeß, Düsseldorf, in den Handel gebracht. Die Widerstandsheizung erfolgt durch Silitstäbe, der Stromverbrauch beträgt etwa 15 A bei 110 V. Die Meßröhre der Gasbürette hat keine Skala; dafür ist eine Meßplatte verschiebbar angebracht; ihr Nullpunkt wird vor der Absorption mit dem Meniskus des Sperrwassers auf gleiche Höhe gebracht. Die Teilung der Meßplatte gibt nicht Kubikzentimeter, sondern Zehntelprozent Kohlenstoff an, bei einer Einwaage von 1 g, 16° Temperatur und 760 mm Barometerstand. Eine Korrektionstafel für andere Temperaturen und Drucke liefert Kleeß mit. Der ganze Meßbereich erstreckt sich bis auf 1,5% bzw. 15 mg Kohlenstoff. Das Überführen in das Absorptionsgefäß und Zurücksaugen hat zweimal zu erfolgen.

Im übrigen werden unglasierte Rohre und Schiffchen verwendet (Lieferant: Porzellanfabrik Freiberg i. S.).

Die Verbindung der einzelnen Apparateile erfolgt durch Gummidüppel und Schläuche. Eine besondere Vorbehandlung wegen der Durchlässigkeit von Gummi für CO₂, wie sie Piegl vornimmt, ist, wie bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen mit ihren geringeren Anforderungen an Genauigkeit auch bei der Carbonatanalyse nicht nötig, da die von ihm gefundenen Fehlerquellen³⁾ sich kaum auswirken, erstens wegen der sehr kurzen Analysendauer, zweitens da der Kohlendioxyd in deren ganzem Verlauf stark mit Sauerstoff verdünnt ist.

Der Sauerstoff wird einer Bombe entnommen, zunächst in ein Gasometer. Auf dem Weg zum Verbrennungsrohr passiert er einen Natronkalkturm, dann eine Waschflasche mit Wasser.

Die Analysenvorschrift lautet folgendermaßen:

Die Einwaage kommt in ein Schiffchen für Kohlenstoffbestimmung in Eisen. Sie wird dann mit der angegebenen Menge Vanadinpentoxyl völlig bedeckt. Dann verbindet man den Griff des Schiffchens mit dem Haken der Einschiebevorrichtung, legt in das Rohr ein, verschließt, senkt die Niveauflasche der Gasbürette und leitet Sauerstoff ein (Tempo: etwa 200 cm³ pro Minute). Sofort nach Öffnen der Gaszuleitung bringt man im Lauf von 10—20 s das Schiffchen so weit nach vorn, daß der Griff sich etwa dort befindet, wo das Verbrennungsrohr in den Ofen eintritt⁴⁾. Das Sperrwasser in der Bürette reagiert darauf durch rascheres Sinken. Nach einigen weiteren Sekunden verringert sich dessen Schnelligkeit wieder auf das ursprüngliche Maß; man verstärkt nun den Sauerstoffstrom etwas, schließt nach Füllung der Bürette dieselbe ab, stellt ein und absorbiert.

Für die Berechnung sind Temperatur und Barometerstand auf Zehntelgrade bzw. Millimeter zu bestimmen, insbesondere ist bei Ermittlung der letzteren Größe die Temperatur zu berücksichtigen.

³⁾ F. Piegl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 1. Auflage, 1917, S. 43.

⁴⁾ Bei weiterem Einschieben würde der Kupferdraht abschnüren.

Mit einer gegebenen Einwaage kann man in 3 bis 4 min an die Berechnung des Resultates gehen.

Nun noch einige Ergebnisse:

Substanz	Einwaage g	CO ₂ ber. %	CO ₂ gefunden %
Natriumbicarbonat . . .	0,0982	52,37	52,7
Natriumcarbonat . . .	0,1108	41,51	41,5
Marmor	0,1148	43,97	44,2
Magnesit	0,0942	52,18	52,2
Bariumcarbonat . . .	0,2028	22,29	22,3

Bezüglich der Reinheit der verwendeten Substanzen ist zu bemerken:

Das Natriumcarbonat wurde aus dem Bicarbonat durch Erhitzen erhalten, wobei sich ein Gewichtsverlust von 36,95% ergab (ber. 36,91%). Titerherstellung von Schwefelsäure einerseits mit diesem Carbonat, andererseits mit Natriumoxalat nach Sörensen ergaben gleiche Resultate.

Marmor und Magnesit waren praktisch frei von Eisen und Mangan; die Glühverluste betrugen 44,0 statt 43,97 bzw. 51,9 statt 52,18%.

Das Bariumcarbonat war ein Mercksches Analysenpräparat. [A. 173.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berlin, 4. bis 6. Dezember 1930.

Vorsitzender: Direktor Deutscher, Waldhof.

Der Vorsitzende eröffnet mit dem Hinweis auf das 25jährige Bestehen des Vereins. Er begrüßt die Gäste, darunter die Professoren Bergius, Heß, Herzog, Neuberg, Pringsheim, Rassow, die Vertreter des Auslandes, besonders der nordischen Staaten, Österreichs, der Tschechoslowakei und Amerikas. — Dr. Opfermann erstattet den Geschäftsbereicht. Es bestehen zur Zeit vier Bezirksgruppen. Die Analysenkommission hat die Arbeiten über die Kupferzahl fertiggestellt. Für die Jahre 1929 und 1930 sind je 10 000 Mark für das Archiv in Darmstadt zur Verfügung gestellt worden, ferner ein besonderer Beitrag für die Herausgabe der Cellulosechemie an Prof. Pringsheim; ebenso sind für eine Anzahl Arbeiten Beträge zwischen 300 und 500 Mark verausgabt worden. Der Verein will durch diese Maßnahmen zeigen, daß mit Sparmaßnahmen bei der Forschung nicht begonnen werden kann, und hofft, daß auch die Industrie diesem Beispiel folgt, getreu dem Worte Lungen: Das Laboratorium ist das Herz einer Fabrik. — Aus dem Kassenbericht von Dr. Schark ging hervor, daß das Vereinsvermögen einschließlich der Stiftungen etwa 21 000 RM. beträgt. Direktor Deutscher habe aus eigenen Mitteln 1000 RM. zur Verfügung gestellt. Es folgten die Berichte über die Tätigkeit der Bezirksgruppen. Bei den vorgenommenen Wahlen wurde Generaldirektor Gottstein neu gewählt. Den Gründermitgliedern Dr. Ferenczy und Dr. Klein, die bereits Ehrenmitglieder sind, wurden Adressen überreicht. Direktor Deutscher gab einen Rückblick auf die Entwicklung des Vereins im vergangenen Vierteljahrhundert. Er zeigte, wie die Industrie, die zunächst ausschließlich empirisch gearbeitet habe, jetzt wissenschaftlich arbeitet, wie sich aber noch viele dunkle Punkte, insbesondere beim Rohmaterial Holz und Cellulose, aufzeigen lassen. Auch die Menschen im Betrieb haben sich in den vergangenen 25 Jahren geändert. Der einfache Mann hat technisch denken gelernt. Der Rektor der Gewerbehochschule Cöthen, Prof. Piepho, wies auf die enge Verbindung zwischen Papierindustrie und der Gewerbehochschule Cöthen hin und teilte mit, der Senat habe beschlossen, den Direktor Deutscher zum Ehrensenator zu ernennen. —

Prof. Dr. E. Hägglund, Stockholm: „Über die Reaktion des Sulfits mit Zucker und Lignin bei dem Sulfitkochprozeß.“

Die Auffassung, daß der Sulfitzellstoff-Kochprozeß in die beiden Phasen Sulfonierung und Hydrolyse zerfällt, wurde durch neue Versuche gestützt. Bei der Sulfonierung in der festen Phase geht nicht mehr als ein Mol Sulfit auf ein Lignin mit dem Molekulargewicht von etwa 350 ein. Die Bisulfitionen üben eine Schutzwirkung auf das Lignin aus, was dadurch zu erklären ist, daß das Bisulfit von den aktiven Carbonylgruppen des Lignins aufgenommen wird. So lange diese Anlagerung vollständig ist, was bei Bisulfitüberschuß möglich wird, bleibt die Kochflüssigkeit schwach gelb, und der Stoff ist rein weiß. Bei der Bisulfitabspaltung werden die Carbonyle frei, und der Farbumschlag in Braun tritt ein. Auch die leuchtende Fluoreszenz der Ablage und des Zellstoffs wird durch die Anlagerung von Bisulfit an das aktive Carbonyl in der Ligno-

sulfonsäure hervorgerufen. Die Carbonylgruppe kann auch durch Hydrosulfit abgedeckt werden. Das ist die Ursache, weshalb mit Hydrosulfit behandelte Stoffe rein weiß bleiben und nicht nachgilben. Für die Praxis ergibt sich daraus, daß, wenn das Lignin nicht vollständig sulfoniert ist, bevor die Pufferwirkung aufhört, die Schwarzkochung unvermeidlich ist. β -Lignin ist nicht in nativem Lignin enthalten. Es wird erst bei dem Sulfitkochprozeß gebildet. Da ein Bisulfitüberschuß für die Qualität und Ausbeute des Sulfitzellstoffs wichtig, aber für den Zuckerertrag nachteilig ist, besteht zwischen den Interessen des Sulfitzellstoff-Fabrikanten und des Sulfitsprithersellers in bezug auf die Führung der Kochung ein prinzipieller Gegensatz. —

Dipl.-Ing. M. Wintermeyer, Heidenheim: „Neuere Maschinen und Einrichtungen für die Papierfabrikation.“

Prof. Dr. J. R. Katz, Amsterdam: „Quellung und Mercapsulation.“

Grundlegend scheint Vortr. die Tatsache zu sein, daß die Änderungen der Fasern bei der Einwirkung der Natronlauge Endzustände sind; wir haben es mit einem Grenzprozeß zu tun. Vortr. erörtert dann die Frage, ob die Änderungen bei der Mercerisierung bloß physikalischer und struktureller Natur, oder zum Teil chemische sind. Obwohl hier noch kein definitiver Schluß möglich ist, spricht zur Zeit vieles für die Annahme, daß mercerisierte und native Cellulose als isomere oder als chemisch eng verwandte Formen des Polysaccharids zu betrachten sind. Der Unterschied zwischen verkleisterter und nativer Stärke ist als analog zu betrachten. —

Dr. H. Wenzl, Haus Gretesch: „Über Zellstoff-Bleiche.“

Vortr. behandelt die reaktionskinetischen Vorgänge bei der Bleiche, wo man bestrebt ist, die günstigsten Arbeitsbedingungen zu ermitteln. Man kann diese Bestrebungen unter dem Sammelbegriff zusammenfassen: Zurückdrängung der Nebenreaktionen. Mit der Steigerung der Stoffkonzentration auf die Raumeinheit der Bleichflotte ist automatisch auch eine Steigerung der Chlorkonzentration und damit eine solche der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Diese Steigerung führt aber auch zu einer Veränderung der Gleichgewichtsverhältnisse der am Bleichprozeß nur indirekt beteiligten Mineralsalze, endlich zu einer grundsätzlichen Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse für die gasförmigen Reaktionsprodukte — Kohlensäure, Sauerstoff, Chlor — wie auch der in Lösung gehenden Inkrusten. Da die Konzentrationssteigerung somit einen richtungsgesetzlichen Einfluß auf die einander zu- bzw. nachgeordneten Reaktionsvorgänge auszuüben vermag, stellt sie ein sehr beachtliches Hilfsmittel zur Erfüllung der Devise: Zurückdrängung der Nebenreaktionen dar. Vortr. zeigt, wie es möglich ist, durch Katalysatoren die Reaktionsgleichgewichte zu beeinflussen, und wie durch Variierung der Konzentrationsstufen Einfluß auf den Ablauf der Reaktionen gewonnen werden kann. Vortr. ist es gelungen, nach dem Diffusionswaschprinzip ein Bleichverfahren in Bahnform auszuarbeiten. Die Versuchsbleichmaschine hat eine Arbeitsbreite von 1 m und eine Tagesleistung von 12 t. Sie ist im Celluloselaboratorium der I. G. in Frankfurt aufgestellt, wo sie gegen vorherige Anmeldung zu besichtigen ist. Der Kraftverbrauch beträgt ein Sechstel des bisherigen.

In der Aussprache weist Dr. Opfermann darauf hin, daß er selbst ein Verfahren auf alkalische Bleichung seit 1924 in Deutschland und zehn anderen Staaten durch Patent geschützt habe. Vortr. erwidert, daß ihm dieses Patent bekannt sei, und