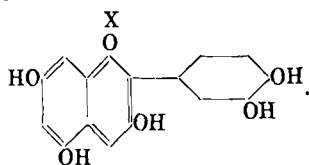
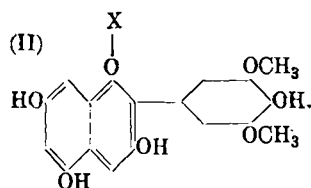
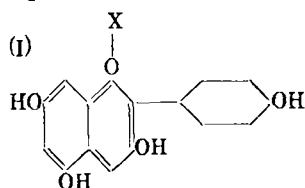


Die Farbstoffkomponente im Anthocyan der Kornblume ist das Cyanidinsalz:



Die blaue Art der Kornblume enthält hiervon das Kaliumsalz, die violette die freie Säure („Cyanin“), die rote das Oxoniumsalz, von irgendeiner Pflanzensäure gebildet. Dasselbe Cyanidin wie in der Kornblume findet sich als Diglucosid im Anthocyan der Rose und als Mono-Galactosid im Idain, dem Farbstoff der Preiselbeere. Delphinin, im Rittersporn, ist aufgebaut aus Cyanidin, zwei Molekülen Glucose und zwei Molekülen p-Oxybenzoesäure. Pelargonin, der Farbstoff in der Scharlachpelargonie, enthält als Farbstoffkomponente das Pelargonidin (I), die Weintraube das Önidin (II), Verbindungen, deren Chloride durch folgende Formeln repräsentiert werden:



Bis zu Willstätters Zeit hatte die Enzymchemie als Untersuchungsmaterial einfach Extrakte aus pflanzlichen oder tierischen Organen oder sogar solche Organe selbst verwendet, ein Umstand, der zweifellos mit Schuld trägt an der Verwirrung, die auf diesem interessantesten aller biochemischen Gebiete herrschte. Den entscheidenden Fortschritt brachte hier die Ausarbeitung einer Methode zur Anreicherung der wirksamen Stoffe mit dem Ziel, sie womöglich in reinem Zustand zu isolieren, nämlich

die von Willstätter eingeführte Arbeitsmethode der Adsorption und Elution, die heute Allgemeingut aller Enzymchemiker geworden ist. Wie gut diese geniale Arbeitsweise den biologischen Verhältnissen angepaßt ist, bezeugt am besten die Tatsache, daß sie auch bei der Anreicherung anderer biogener, empfindlicher Substanzen (etwa dem Giftstoff des Fliegenpilzes) unschätzbare Dienste geleistet hat.

Sehr zahlreich sind die Arbeiten, die auf der neuen Methode basieren. Bei der Peroxydase der Meerrettigwurzel ist Willstätter eine so weitgehende Reinigung gelungen, daß man den überraschenden Befund erheben konnte, es handele sich um eine komplexe Porphyrin-Eisen-Verbindung. (Gestützt wird dieses Resultat durch das gleiche, von Zeile und Hellström bezüglich der Katalase erhaltene Ergebnis.) Auch die Saccharase hat eine ähnlich weitgehende Reinigung erfahren.

Allen Erfolgen auf enzymatischem Gebiet haftet das für den Fernstehenden Beunruhigende und Unbefriedigende an, daß sie das zwischen der geringen Konzentration der Enzyme und ihrer gewaltigen Wirksamkeit bestehende Mißverhältnis nicht deuten halfen. In neuester Zeit hat Willstätter zusammen mit F. Haber eine Aussicht eröffnet, hier zum Verständnis zu kommen. Der Sinn der von beiden Forschern angestellten Überlegungen ist, in Kürze gesagt, der folgende: Das Enzym nimmt nicht an jeder der charakteristischen Einzelreaktionen selbst teil, sondern es wirkt nur als Initiator, ähnlich wie ein einziges Lichtquant unendlich viele Moleküle Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff werden lassen kann.

Ein besonderes Merkmal der Genialität im allgemeinen ist, daß sie den Eindruck hervorruft, es sei ihr Werk mit einer gewissen Leichtigkeit, wie von einer Sehergabe geleitet, entstanden. Ich wüßte keinen Chemiker zu nennen, auf dessen Arbeiten dies mehr zutrifft, als Richard Willstätter. Wilhelm Schlenk. [A. 78.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIX.<sup>1)</sup> Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Von Dr. FR. LIENEWEG, Berlin-Siemensstadt.

Aus dem Wärmelaboratorium des Wernerwerks M der Siemens & Halske A.-G. und dem Laboratorium der elektrischen Abteilung der W. C. Heraeus G. m. b. H.

(Eingeg. 11. April 1932.)

Inhalt: Einleitung, Anwendungsmöglichkeiten von Wärmetönungsapparaten zur Gasanalyse, Analysenmethodik der Wärmeleitfähigkeitsmessung (Empfindlichkeit der Messung, Messung binärer und ternärer Gasgemische, Differenzmeßverfahren), Anwendungsbeispiele aus der anorganischen und organischen Chemie (Kohlensäureanalyse, schwellige Säure-Analyse, Gasspuren-sucher, Analyse beliebiger Wasserstoffkonzentrationen, Überwachung der Ammoniak-synthese, Überwachung der Ammoniak-oxydation, weitere Anwendungsgebiete), Möglichkeit der automatischen Regelung von Gaszusammensetzungen und Reaktions-vorgängen.

Physikalische Arbeitsmethoden im chemischen Laboratorium haben in den letzten Jahren ungemein an Bedeutung gewonnen und sind zur Erforschung des Aufbaues der Materie und zur Klärung von Konstitutionsfragen bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel des Chemikers geworden.

Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe werden deshalb auch im chemischen Betriebe zur Überwachung der Fabrikationsvorgänge und zur quantitativen Bestimmung der Stoffe mehr und mehr herangezogen. Da diese Methoden zur Rationalisierung, d. h. zur besseren Betriebsüberwachung und damit zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit beitragen sollen, müssen sie entsprechend dem Stand der heutigen Meßtechnik folgenden Gesichtspunkten Rechnung tragen:

1. Ununterbrochene, also nicht periodische Angabe der jeweiligen Stoffzusammensetzung,

2. kleinste Anzeigeverzögerung bei großer Meßgenauigkeit,
3. Übertragungsmöglichkeit der gemessenen Werte an beliebige Stellen des Betriebes auf Anzeige- oder Schreibgeräte, verbunden mit der Möglichkeit, bestimmte Zustände durch Signale zu melden oder konstante Stoffzusammensetzung selbsttätig zu regeln,
4. geringe Wartung, d. h. möglichst geringen Aufwand an Personal und Zeit für die Überwachungsanlage bei unbedingter Betriebssicherheit.

Faßt man diese Bedingungen zusammen, so ergibt sich, daß man sich solcher physikalischen Meßmethoden bedienen muß, bei denen sich die Analysenwerte direkt oder indirekt mit Hilfe des elektrischen Stromes ergeben.

Physikalische Meßgrößen zur Gasanalyse. Bei der großen Bedeutung der gasverarbeitenden chemischen Industrie ist die technische Gasanalyse auf Grund der physikalischen Eigenschaften der

<sup>1)</sup> Die vorige Mitteilung siehe diese Ztschr. 44, 250 [1931].

Gase besonders durchgebildet worden. Dabei bedient man sich der Dichte, der Zähigkeit, der Wärmetönung oder der Wärmeleitfähigkeit als physikalische Meßgrößen. Die aus der Wärmetönung und der Wärmeleitfähigkeit sich ergebenden Werte können unmittelbar mit Hilfe des elektrischen Stromes dargestellt werden. Die auf diesen Eigenschaften beruhenden Analysenverfahren sind deshalb zum Gebrauch in der Industrie besonders geeignet. Ihre Methodik ist insbesondere durch die eingehenden Arbeiten des Bureau of Standards für die verschiedenartigsten Gasprozesse klargelegt worden<sup>2)</sup>.

**Wärmetönungsmessung.** Die für die chemische Industrie entwickelten Wärmetönungsmeßgeräte<sup>3)</sup> eignen sich grundsätzlich zur Analyse aller Gasgemische, die katalytische Reaktionen eingehen.

Die ununterbrochene Überwachung von Rauchgas auf Unverbranntes ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), der Nachweis geringer Spuren von Kohlenoxyd und organischen Lösemitteldämpfen in Luft sowie die Analyse von schwefliger Säure, Ozon und dergleichen wird durch dieses Meßverfahren ermöglicht.

### Wärmeleitfähigkeitsmessung.

#### Meßmethodik.

Im folgenden soll vor allem die Analyse von Gasen nach der Wärmeleitfähigkeitsmeßmethode behandelt werden, um ihre weitgehende Anwendungsmöglichkeit für die Gasanalyse in der chemischen Industrie zu veranschaulichen. Bei diesem für die Untersuchung von Rauchgas auf Kohlensäure in der Industrie weitverbreiteten und bewährten Verfahren wird die Temperatur gemessen, die ein mit konstanter Stromstärke geheizter Platindraht in dem zu analysierenden Gas annimmt. Die Drahttemperatur und damit der Widerstand des Drahtes wird um so größer, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist.

Nach Abb. 1a<sup>4)</sup> wird die Anordnung zweckmäßig so getroffen, daß in einem Metallklotz vier Platindrähte ausgespannt werden, von denen zwei mit einem Vergleichsgas bekannter Wärmeleitfähigkeit, die beiden anderen von dem zu untersuchenden Gas umgeben sind. Werden die Drähte zu einer Wheatstonschen Brücke vereinigt, so ist die Widerstandsdifferenz zwischen den Vergleichs- und den Meßdrähten, an denen sich das Gas befindet, ein relatives Maß für die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Gases, bezogen auf das Vergleichsgas. Hält man die Stromstärke konstant, und benutzt man einen der beiden Gasbestandteile als Vergleichsgas, so ist der Strom im Diagonalzweig der Brücke abhängig von dem Gehalt an dem zweiten Bestandteil des zu untersuchenden Gases. Die Abhängigkeit des Galvanometerausschlages von der Stromstärke ist für Kohlensäureluftgemische mit Luft als Vergleichsgas in Abb. 2 wiedergegeben. Es ist daraus zu ersehen, daß mit steigender Stromstärke die Empfindlichkeit der

Methode steigt. Erst bei höheren Stromstärken (Temperaturen) sinkt diese, weil sich die Wärmeleitfähigkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur der der Luft nähert. Statt Luft können unter Umständen auch andere Gase oder Gasgemische als Vergleichsgas Verwendung

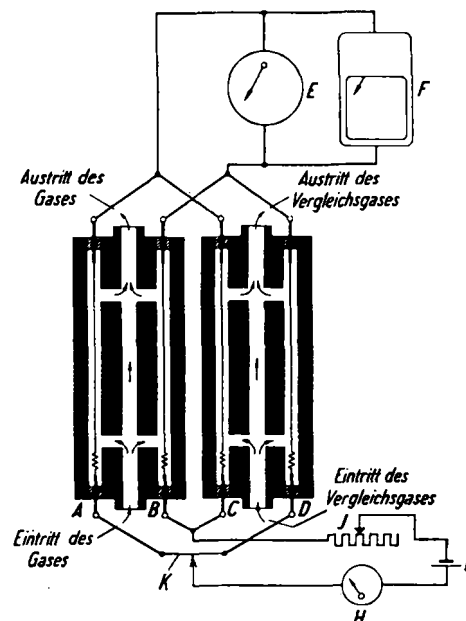


Abb. 1a. Wärmeleitfähigkeitsmeßkammer mit ausgespannten Platindrähten.

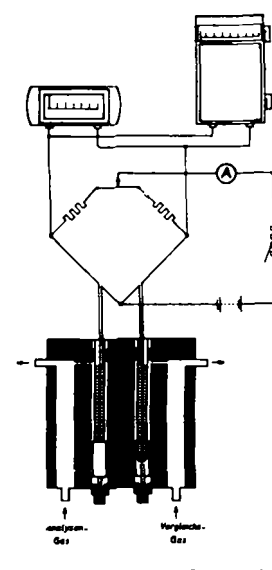


Abb. 1b. Wärmeleitfähigkeitsmeßkammer mit Quarzglas-Widerstands-Thermometern.

finden. Auch Flüssigkeiten geeigneter Wärmeleitfähigkeit werden in die Vergleichskammer gefüllt<sup>5)</sup>. Als geheizte Meßorgane werden auch die für die Temperaturmessung bekannten elektrischen Widerstandsthermometer verwandt, bei denen der Platindraht über einen Quarzdorn gewickelt und von einem Quarzrohr umgeben ist<sup>6)</sup>. Eine derartige Anordnung ist in Abb. 1b wiedergegeben. Während blanke Drähte mit Hilfe besonders ausgebildeter Vorrichtungen von vornherein so eingebaut werden können, daß die zu einer Brücke vereinigten Meß- und Vergleichskammern untereinander thermisch ausgeglichen sind, kann diese thermische Symmetrie bei den Zellen mit Widerstandsthermometern ebenso leicht erreicht werden durch die Möglichkeit einer Änderung der Wärmeübergangswiderstände von den Thermometern zur Zellenwand. Dies geschieht durch Verschiebung einer metallenen Hülse, die das untere freie Ende des Widerstandsthermometers umschließt (s. Abb.). Durch Drehen einer von außen leicht zugänglichen gerändelten Schraube ist es möglich, selbst während des Betriebs den Galvanometerausschlag der elektrisch geheizten Brückenordnung auf 0 einzuregeln.

**Empfindlichkeit der Messung.** Grundsätzlich ist die Analyse immer möglich, wenn die Wärme-

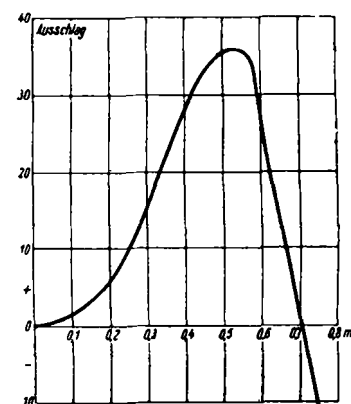


Abb. 2. Galvanometerausschlag eines Kohlensäure-Luft-Gemisches in Abhängigkeit von der Stromstärke der Brücke.

<sup>2)</sup> Palmer u. Weaver, Techn. Paper of the Bureau of Standards Nr. 249, 1924. Weaver u. Weibel, Scient. Paper of the Bureau of Standards Nr. 334, 1919.

<sup>3)</sup> M. Moeller, Ztschr. techn. Physik 5, 591 [1924]. P. Gmelin, Ann. Physik 76, 198 [1925] und Chem. Fabrik 3, 446 [1930]. G. Stampe, Meßtechnik 6, 267 [1930].

<sup>4)</sup> Nach M. Moeller, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 1 [1920]. Dieser Apparat wird hergestellt von Siemens & Halske, Berlin.

Eine zusammenfassende Darstellung der Methodik erscheint demnächst in Eucken-Jakob, „Physikalische und chemische Arbeitsmethoden“, Bd. II, von H. Größ, „Gasanalyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit“. Literaturzusammenstellung Trautz u. Zündel, Ztschr. techn. Physik 12, 273 [1931].

<sup>5)</sup> R. H. Krüger, The Technologist 1931, 21.

<sup>6)</sup> Hamilton, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 2, Nr. 3, S. 234 [1930]. Dieser Apparat wird in Deutschland vertrieben von W. C. Heraeus, Hanau.

Leitfähigkeit des zu untersuchenden Gases von der der Luft bzw. des gewählten Vergleichsgases verschieden ist. Die Leitfähigkeitswerte können physikalisch-chemischen Tabellen (Landolt-Börnstein) entnommen oder auch aus der nach der kinetischen Gastheorie geltenden Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit, spezifischer Wärme, Molekulargewicht, Moleküldurchmesser und den zwischen den Atomen herrschenden Anziehungskräften sowie der Temperatur berechnet werden<sup>7)</sup>. Aus dieser Beziehung geht hervor, daß die Wärmeleitfähigkeitsmessung unabhängig von der Größe des Gasdruckes ist. Die meist geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung kann leicht durch elektrische Kompensationsverfahren eliminiert werden. Dadurch ist dieses Gasanalysenverfahren besonders einfach und auch für die Technik wertvoll. Der Unterschied der Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Gases gegenüber dem Vergleichsgas muß mindestens 5% betragen, um noch einen Ausschlag über die ganze Skala eines empfindlichen technischen Galvanometers zu erhalten. Daraus ergeben sich für verschiedene Gase mit Luft als Vergleichsgas folgende kleinste Meßbereiche:

Kohlensäure . . . . .	10%	Aceton . . . . .	6%
Wasserstoff . . . . .	1%	Acetate . . . . .	5%
Schweflige Säure . . . . .	5%	Alkohol . . . . .	6%
Methan . . . . .	10%	Äther . . . . .	6%
Ammoniak . . . . .	12%	Benzin . . . . .	5%
Wasserdampf . . . . .	10%	Benzol . . . . .	5%

Mit den empfindlichsten Präzisions-Zeigergalvanometern kann der Meßbereich noch um etwa ein Drittel, mit Spiegelgalvanometern um ein Sechzigstel herabgesetzt werden. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa  $\pm 1\%$  vom Skalenumfang. Bei Verwendung von technischen Galvanometern entspricht bei einer Temperatur des Meßdrahtes von  $100^\circ$  einer Leitfähigkeitsänderung von 5% eine Temperaturänderung von etwa  $5^\circ$ , die demnach auf  $0,05^\circ$  genau gemessen werden kann.

Messung binärer und ternärer Gasgemische. Für die Analyse von Gasgemischen kommen vor allem binäre Gasgemische in Frage. Im allgemeinen ändert sich die Wärmeleitfähigkeit nach der

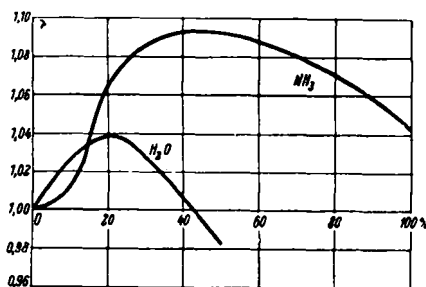


Abb. 3. Wärmeleitfähigkeits-Konzentrations-Kurven für Luft-Ammoniak und Luft-Wasserdampf.

Mischungsregel linear mit der Konzentration des zu untersuchenden Gases, doch treten beim Zusammentreffen von Dipol-Molekülen mit homöopolaren Molekülen erhebliche Abweichungen von der Mischungsregel auf<sup>8)</sup>. In der Wärmeleitfähigkeitskonzentrationskurve zeigen sich Maxima, so daß die Analyse nicht mehr über den ganzen Meßbereich eindeutig ist. Es können dann nur begrenzte Meßbereiche ausgeführt werden. (Bild 3.) Hat man

$$\lambda = \frac{K \cdot k \cdot C_v \cdot \bar{u}}{\sqrt{2} \cdot N \cdot \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}$$

K. u. k. = Konstanten,  $C_v$  = Molwärme,  $\bar{u}$  = mittlere Geschwindigkeit,  $N$  = Loschmidtsche Zahl,  $\sigma$  = Moleküldurchmesser,  $C$  = Sutherlandsche Konstante,  $T$  = Temperatur. Siehe hierzu Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 9, S. 341. G. Jäger, Die kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten.

<sup>8)</sup> Größ u. Schmick, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 7, 202 [1928].

im Gemisch mehr als zwei Gase, deren Konzentrationen sich beliebig verändern und deren Wärmeleitfähigkeiten untereinander verschieden sind, so ist die Analyse von einem der Bestandteile nicht ohne weiteres durchzuführen. Eine Messung von Gasgemischen mit mehr als zwei Komponenten ist jedoch möglich, wenn die zu bestimmende Komponente so große Unterschiede in der Leitfähigkeit gegenüber den übrigen Bestandteilen aufweist, daß die Einflüsse der anderen Beimengungen vernachlässigt werden können. Diese Bedingung ist fast immer bei der Analyse von Wasserstoffgemischen der verschiedensten technisch hergestellten Gase (Generatorgas, Schweißgas, Koks- und Hochofengas) erfüllt, da die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes etwa die siebenfache der der Luft ist. Auch wenn die Teildrucke der beiden nicht zu ermittelnden Bestandteile in einem bestimmten Verhältnis untereinander bleiben, kann die Analyse immer durchgeführt werden. In diesem Sinne ist Luft als einheitliches Gas aufzufassen. (Ammoniak, Wasserdampf, Lösemitteldämpfe in Luft). Eine Analyse eines Bestandteiles in Gasen mit 3 Komponenten kann außerdem dann erfolgen, wenn eine funktionelle Beziehung zwischen der zu bestimmenden Gaskomponente und der Konzentration eines der beiden anderen Bestandteile besteht. In der Schwefligsäure-Fabrikation ist bei Verbrennung eines bestimmten Ausgangsmaterials der Sauerstoffgehalt des Röstgases durch die Beziehung

$$\% O_2 = 20,9 - \frac{a \cdot 20,9}{a'}$$

gegeben, in der  $a$  die vorhandene  $SO_2$ -Konzentration und  $a'$  die maximal mögliche  $SO_2$ -Konzentration bedeutet, die durch die Kiesart bestimmt ist. Infolgedessen kann die  $SO_2$ -Bestimmung trotz der Änderung des Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnisses exakt vorgenommen werden.

Differenzmeßverfahren. In solchen Fällen, wo die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Gasgemisches stark von der der Luft abweicht, benutzt man im allgemeinen ein Vergleichsgas, das etwa die Konzentration des Meßgases besitzt und leicht mit konstanter Zusammensetzung hergestellt werden kann. Man kann aber auch nach Durchleiten des Gases durch die Meßkammer einen oder mehrere Bestandteile durch Absorption oder durch Verbrennung entfernen und das Restgas durch die Vergleichskammer schicken. Da bei diesem Verfahren der Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von zwei Zuständen des gleichen Untersuchungsgases festgestellt wird, nennt man dieses Verfahren auch Differenzmeßverfahren. Die Analyse durch Absorption oder Verbrennung von Gas zwischen der Meß- und Vergleichskammer ist immer möglich, wenn durch die Reaktion eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit bedingt ist. In einem Stickstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch kann so der Sauerstoffgehalt durch Verbrennen mit dem vorhandenen Wasserstoff ermittelt werden. Das durch Kühlen vom entstandenen Wasser befreite Gas wird durch die Vergleichskammer geschickt. Die Messung ist aber nicht bei allen Konzentrationsverhältnissen in dieser Form ausführbar. Soll der Sauerstoff in einem Gemisch von 75% Wasserstoff, Rest Stickstoff mit Spuren von Sauerstoff bestimmt werden, eine Analyse, die in der Stickstoffindustrie von besonderem Interesse ist, so zeigt sich, daß nach der Verbrennung infolge der Konzentrationsverschiebung des Stickstoff-Wasserstoff-Verhältnisses durch die Entfernung des gebildeten Wasserdampfes aus dem Gase der Wasserstoffgehalt gegenüber dem des Ausgangsgases sich nicht geändert hat. Die Analyse wird hier deshalb so durchgeführt, daß der entstehende Wasserdampf nicht kondensiert, sondern als Dampf mit durch die Vergleichskammer geleitet wird.

### Anwendungen.

**Kohlensäureanalyse.** Wie in Feuerungsanlagen jeder Art auf Grund der Kenntnis des Kohlensäuregehaltes der Abgase der Verbrennungsvorgang wirtschaftlich durchgeführt werden kann, so ist auch in der Sodafabrikation nach dem Solvayverfahren ein automatisches, schnelles Überwachen des Kohlensäuregehaltes der in den Kalköfen erzeugten Gase von großem wirtschaftlichen Wert. Für einen ungestörten Betrieb ist gleichmäßige Arbeitsweise der Kalköfen erforderlich. Berechnungen über die Wirtschaftlichkeit hoher Kohlensäuregehalte wurden von Kirchner<sup>9)</sup> angestellt, aus denen die Notwendigkeit automatischer Analysenmethoden für diesen Zweig der chemischen Industrie hervorgeht. Bei einer Steigerung des Kohlensäuregehaltes von 30 auf 40% ergeben sich hiernach Ersparnisse an Kohlen von etwa 25%. Von gleichem Wert ist auch die Kenntnis des Kohlensäuregehaltes der Gase, die in der Zuckerindustrie zur Sätturation verwandt werden. Es empfiehlt sich, die Kohlensäure nicht nur an dem Kalkofen, sondern auch an den Sättigungsgefäßen zur Anzeige zu bringen. Neben der Messung des Kohlensäuregehaltes, für die ein Meßbereich von 0–40% in Frage kommt, wird das Gas zweckmäßigerweise auf seinen Kohlenoxydgehalt mit einem Wärmetönungsapparat untersucht, um Verluste an Unverbranntem zu vermeiden. Für die Analyse der Gase, die beim Calcinieren (Umsetzung des Natriumbicarbonats in Soda, Wasser und Kohlensäure) entstehen, werden höhere Meßbereiche, praktisch 0–100%, gewählt. Ammoniak wird vor der Messung durch Schwefelsäure entfernt.

In der Kohlensäurefabrikation aus Rauchgasen oder Gärgasen der Brauereien wird zur Untersuchung der Reinheit der Kohlensäure ein enger Meßbereich um 100% gewünscht. Man benutzt als Vergleichsgas reine Kohlensäure, die in einem Kippschen Apparat entwickelt oder einer Bombe entnommen wird. Da in letzterem Falle das Kohlendioxyd nicht ganz rein ist, arbeitet man so, daß das zu untersuchende Gas innerhalb der zulässigen Toleranz dieselbe Wärmeleitfähigkeit hat wie das der Bombe entnommene Vergleichsgas. Die Fabrikation der Kohlensäure ist dann so zu leiten, daß das Anzeigegerät keinen Ausschlag gibt.

**Schweflige Säure-Analyse.** Von gleicher Wichtigkeit wie die Kohlensäureüberwachung in den genannten Industrien ist die ständige Analyse des Röstgases für die Schwefelsäurefabrikation<sup>10)</sup>, und zwar sowohl für das Bleikammer- als auch in noch höherem Maße für das Kontaktverfahren. Nur auf Grund einer kontinuierlichen SO<sub>2</sub>-Anzeige kann der Röstofen so geführt werden, daß ein Verschlacken des Ofens vermieden wird und daß das Gas den für den Umsatz zu SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> günstigsten SO<sub>2</sub>-Gehalt hat. Mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmessung kann eine Genauigkeit im laufenden Betriebe von  $\pm 0,2\%$  SO<sub>2</sub> ohne weiteres erreicht werden. Das in dem Gase evtl. vorhandene Schwefeltrioxyd wird zuvor entfernt. Nach den Untersuchungen von Rémy<sup>11)</sup> läßt sich dies leicht durch Filtrieren des Gases durch Glaswolle, Watte oder Filtrierpapier erreichen. Die SO<sub>2</sub>-Analyse ist auch zur Überwachung der Röstgase, die zur Sulfitlaugenbereitung in der Zellstoffindustrie sowie zur Nachsätturation von Zuckersäften dienen, von Bedeutung. Zur Kontrolle des SO<sub>2</sub>-Gehaltes

in den „Schwefelkammern“ der Wollbleichereien ist diese Analyse ebenfalls zweckmäßig.

**Analyse geringer Gaskonzentration in Luft (Gasspurensearcher).** Sind die rein chemisch volumetrischen Analysen, die nur in gewissen Zeitabständen vorgenommen werden können, für die bisher beschriebenen Betriebsüberwachungen der physikalischen Methode unterlegen, so sind die Unzulänglichkeiten der chemischen Analysenmethodik noch größer, wenn sie zum Aufsuchen von explosionsgefährlichen oder giftigen Gaskonzentrationen benutzt werden soll. Kommt es darauf an, den bei der Elektrolyse von Wasser entstehenden Sauerstoff auf seinen Wasserstoffgehalt zu überwachen, so ist gerade die dauernde Anzeige und Registrierung der jeweiligen Wasserstoffkonzentration von Interesse. Das Überschreiten eines maximal zulässigen Prozentgehaltes dieses Gases kann durch optische oder akustische Signale angezeigt werden. Mit Hilfe betriebssicherer Präzisionsinstrumente, wie sie zur elektrischen Temperaturmessung allgemein bekannt sind, lassen sich bei einem Meßbereich von 0–2% Wasserstoff leicht Meßgenauigkeiten von  $\pm 0,05\%$  Wasserstoff erreichen. Außer für den genannten Zweck kommen diese Geräte auch als Gasspurensearcher in der Leucht- und Kokereigasindustrie, für die Überwachung der Konzentrationsgehalte von Lösemitteldämpfen in Luft und in Lösemittelwiedergewinnungsanlagen (organische Chemie) in Betracht, wenn, wie beim Benzin, Benzol, Aceton usw. die Wärmeleitfähigkeiten der Lösemittel einen so großen Unterschied gegenüber der der Luft aufweisen, daß auf dem Meßbereich des Anzeigeorgans das Erreichen der Explosionsgrenze oder die interessierende Konzentration mit Sicherheit erkannt werden kann. Unter Umständen empfiehlt es sich, das zu untersuchende Gas nach dem Durchleiten durch die Meßkammer zu absorbieren und das Restgas durch die Vergleichskammer zu leiten, wenn hohe Genauigkeiten erreicht werden sollen.

Bei dem Trockenspinnverfahren der Acetatseide wird die Qualität des Seidenfadens wesentlich dadurch bestimmt, welchen Gehalt an Aceton- oder sonstigen Lösungsmitteldämpfen der Luftstrom hat, in den die Spinnlösung (eine Lösung von Cellulose-Acetat in Aceton und anderen Lösungsmitteln) aus den Spinn Düsen eingespritzt wird. Eine kontinuierliche Kontrolle des Sättigungsgrades der in der Spinnzelle befindlichen Lösungsmitteldämpfe ist nur mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitszellen möglich. Als Vergleichsgas dient atmosphärische Luft. Die Meßbereiche betragen etwa 0–5 Vol.-%. Unter bestimmten Umständen kann man auch Gemische verschiedener Lösungsmitteldämpfe nach diesem Verfahren analysieren.

**Analyse von Gasen in Wasserstoff.** Von ebenso großer Bedeutung wie die Messung von Sauerstoff auf Wasserstoff erscheint bei der Wasserstoffgewinnung nach den verschiedensten Verfahren die Analyse von Wasserstoff auf Verunreinigung durch andere Gase. Auch für die Verwendung des Wasserstoffs zur Ammoniaksynthese, zur Hydrierung von Kohlen, Kohlenwasserstoffen, Fetten und Ölen, zur Salzsäure-, Blausäure- und Methanolherstellung sowie zur Metallverarbeitung und zur Verwendung in der Glühlampenindustrie und in der Luftschifffahrt ist diese Methode wertvoll. Um eine genügende Meßgenauigkeit zu erzielen, kann man nicht einen Meßbereich von 0–100% wählen, da eine Änderung von 0,1% nicht mehr sichtbar sein würde. Hinzu kommt, daß ein einfaches Erweitern des Meßbereiches über 30% Wasserstoff hinaus nicht ohne weiteres mög-

<sup>9)</sup> Kirchner, Chem.-Ztg. 50, 957 [1926].

<sup>10)</sup> Grüß, Ztschr. angew. Chem. 38, 488 [1925].

<sup>11)</sup> Rémy, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 159, 241 [1927].

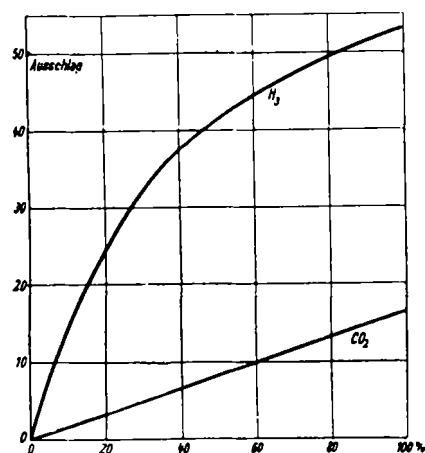


Abb. 4. Galvanometeraussschlag in Abhängigkeit von der Konzentration für Luft-Kohlensäure und Stickstoff-Wasserstoff.

gleichsgas, so kann man leicht einen Meßbereich von 90 bis 100% Wasserstoff, d. h. also 0–10% Sauerstoff bzw. Restgase in Wasserstoff erzielen. Die Empfindlichkeit ist nicht so groß wie die von Wasserstoff in Sauerstoff, weil die Drahttemperatur infolge der großen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes gegenüber dem Sauerstoff sehr viel niedriger ist. 0,1% Sauerstoff ergibt dann einen Ausschlag von 1,3 mm auf der Skala eines normalen Anzeigeapparates. Das für die Untersuchung von Wasserstoff auf Verunreinigungen notwendige Vergleichsgas Wasserstoff wird in einem Wasserstoffentwickler erzeugt, der mit 20–30% iger Natronlauge gefüllt wird. Diese Lösung wird deshalb gewählt, weil ihr Wasserdampfdruck von allen in Frage kommenden Flüssigkeiten am geringsten ist und eine besondere Trocknung des Gases fortfallen kann.

Analyse beliebiger Wasserstoffkonzentrationen. Außer den bis jetzt erwähnten Wasserstoffgehalten von 0–30% und 80 bzw. 90–100% Wasserstoff werden von der modernen chemischen Großindustrie besonders Wasserstoffkonzentrationen von 60 bis 80% hergestellt. Gerade die Entwicklung der synthetischen Ammoniakindustrie nach den verschiedensten Verfahren macht ein qualitatives und quantitatives Erfassen der zur Fabrikation erzeugten und gemischten Gase zur dringenden Notwendigkeit, um die für die größte Ausbeute notwendige Gaszusammensetzung ohne großen Aufwand an Zeit und Kosten erreichen und erhalten zu können. Wie aus dem oben angeführten hervorgeht, ist eine Messung des Wasserstoffgehaltes in diesen Konzentrationsbereichen weder mit Luft noch mit Wasserstoff als Vergleichsgas möglich. Man wählt hier als Vergleichsgas eine Gasmischung zwischen Wasserstoff und Luft bzw. Sauerstoff, die der zu messenden Konzentration nahe kommt. Für diesen Zweck ist das Knallgas mit 66,67% Wasserstoff und 33,33% Sauerstoff, das in einem Elektrolytentwickler erzeugt wird, sehr geeignet. Da die Meßdrahttemperatur gerade bei der Wasserstoffanalyse wegen seiner guten Wärmeleitung recht niedrig ist, können bei geeigneter Anordnung der Anlage Explosionen durch das Knallgas nicht entstehen. Mit den beschriebenen Methoden ist es somit möglich, den Wasserstoffgehalt beliebiger Konzentration mit stets hinreichender Genauigkeit in jedem Meßbereich von 0–100% zu messen. Es besteht auch die Möglichkeit, die Vergleichskammer in der Weise auszugestalten, daß sich an dem einen der beiden Vergleichsdrähte Luft, an dem anderen reiner Wasserstoff befindet, der vom

Wasserstoffentwickler zugeführt wird. Bei dieser Anordnung entspricht aber nicht, wie zunächst erwartet werden sollte, der Skalenanfangspunkt des Anzeigeapparates einer Konzentration von 50% Wasserstoff in dem zu untersuchenden Wasserstoff-Luft-Gemisch. Infolge der eigenartigen Charakteristik und infolge der großen Temperaturdifferenzen an den beiden Platindrähten, die durch den großen Wärmeleitfähigkeitsunterschied zwischen Luft und Wasserstoff vorhanden sind, fällt der Skalenanfangspunkt des Anzeigeapparates mit einem Wasserstoffgehalt im zu untersuchenden Gase von 34% zusammen.

Wählt man Wasserstoff statt Luft als Vergleichsgas, so kann man leicht einen Meßbereich von 90 bis 100% Wasserstoff, d. h. also 0–10% Sauerstoff bzw. Restgase in Wasserstoff erzielen.

Überwachung der Ammoniaksynthese. Um die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Gasanalyse durch Wärmeleitfähigkeitsmessung zu veranschaulichen, soll im folgenden eine vollständige Überwachungseinrichtung für die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch mit anschließender Verbrennung des Ammoniaks über Platin nach Ostwald zur Salpetersäureherstellung erläutert werden. (Vgl. hierzu Abb. 5 und Meßstellenverzeichnis.)

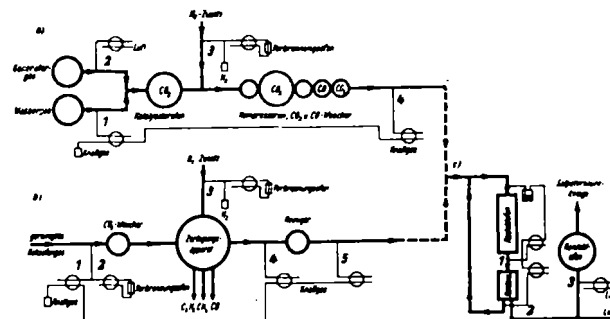


Abb. 5. Meßstellen zur Betriebsüberwachung der Ammoniaksynthese mit anschließender Oxydation des Ammoniaks.

Meßstellenverzeichnis für die Überwachung der Ammoniakfabrikation.

Verfahren	Meßstelle	Analyse	Meßbereich
a) Herstellung d. Synthesengemisches nach der I. G.	1. Wassergas . .	Wasserstoff	66 = 40 % H <sub>2</sub>
	2. Generatorgas	Wasserstoff	0 = 10 % H <sub>2</sub>
	3. Stickstoff-zusatz . . .	Sauerstoff	0 = 2 % O <sub>2</sub>
	4. Synthesengemisch . .	Wasserstoff Stickstoff	66 = 80 % H <sub>2</sub> 34 = 20 % N <sub>2</sub>
b) Herstellung d. Synthesengemisches n. Linde-Bronn	1. Koksofengas	Wasserstoff	66 = 40 % H <sub>2</sub>
	2. Koksofengas	Sauerstoff	0 = 2 % O <sub>2</sub>
	3. Stickstoff-zusatz . . .	Sauerstoff	0 = 2 % O <sub>2</sub>
	4. Synthesengemisch unger.	Wasserstoff Stickstoff	66 = 80 % H <sub>2</sub> 34 = 20 % N <sub>2</sub>
	5. Synthesengemisch ger.	Wasserstoff Stickstoff	66 = 80 % H <sub>2</sub> 34 = 20 % N <sub>2</sub>
c) Katalyse zu Ammoniak u. Oxydation	1. Gas nach der Katalyse . .	Ammoniak	0 = 25 % NH <sub>3</sub>
	2. Gas nach der Kondensation	Ammoniak	0 = 7 % NH <sub>3</sub>
	3. Ammoniakluft vor Oxydation	Ammoniak	0 = 12 % NH <sub>3</sub>

Bei der Ammoniaksynthese erfolgt die Herstellung des Synthesengemisches entweder nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie aus einem Gemisch von Wasser- und Generatorgas oder es wird als Gasquelle Kokereigas (Linde-Bronn) verwandt. Für die Herstellung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches nach diesen Verfahren ergeben sich gasanalytische Aufgaben, die auf einfachste Weise mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsapparate automatisch gelöst werden. (Fortsetzung folgt.)