

Temperaturverlauf im Quarzrohr — Entfernung in Zentimeter zwischen Eintrittsstelle und Ende des Pyrometers.

| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Versuch 10 | 472° C | 515° C | 548° C | 586° C | 612° C | 635° C | 655° C | 675° C | 665° C | 645° C | 615° C | 472° C |
| Versuch 13 | 484° C | 527° C | 576° C | 600° C | 645° C | 674° C | 686° C | 690° C | 683° C | 670° C | 595° C | 244° C |

In anderen Fällen war die Temperaturverteilung analog.

wünschten Reaktionstemperatur an. Pro Füllung wurde in dieser Weise 8 g Ammoniumvanadat verwendet. Der Bimsstein wurde in allen Fällen im voraus durch Extraktion mit Königswasser und nachträgliche Waschung mit destilliertem Wasser bis zum Nachlassen der Chlorreaktion gereinigt.

Zusammenfassung.

Bei der Darstellung von Keten aus Aceton bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 675 bis 690° zeigt

sich, daß Ausbeuten von etwa 90% an Keten, berechnet auf zersetztes Aceton, erzielt werden können.

Beim Vergleich der Ausbeuten sieht man, daß Verwendung von Quarzsplintern als Füllung erhöhte Kettenbildung verursacht. Aus der Tabelle geht hervor, daß der Quarz als Füllmaterial dem Bimsstein vorzuziehen ist, während mit Vanadiumoxyd bedeckter Bimsstein eine höhere Ausbeute gibt als Quarz. [A. 41.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIX. 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.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 33, S. 535.)

Die Wasserstoffbestimmung im Wassergas (I. G.) bzw. Kokereigas (Linde) ist nach der Leitfähigkeitsmethode durchzuführen, da vorhandene Beimengungen wie Kohlensäure, Methan und Kohlenoxyd die Genauigkeit der Wasserstoffanzeige nicht wesentlich beeinflussen. Eine Änderung des Methan- bzw. Kohlensäuregehaltes um 1% entspricht einer Wasserstoff-Fehlangezeigt von nur $\frac{1}{7}\%$, da die Wärmeleitfähigkeiten gegenüber Luft sich wie 1:7 verhalten. Kohlenoxyd hat dieselbe Leitfähigkeit wie Luft, so daß eine Änderung des Kohlenoxydgehaltes ganz ohne Einfluß auf die Wasserstoffbestimmung ist. Die Kohlensäure- und Methankonzentration schwankt im Wasser- und Kokereigas nur um wenige Prozente. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler bleiben deshalb immer unter $\pm 0,5\%$ Wasserstoff. Mit dieser Genauigkeit kann deshalb eine Wassergas- bzw. eine Kokereigasanalyse immer durchgeführt werden. Erscheint diese zunächst auch als gering, so ist doch zu beachten, daß auch rein chemische Methoden bei betriebsmäßig durchgeführter Analyse diese Genauigkeit im Durchschnitt nicht erreichen. Eingehende Versuche haben ergeben, daß die mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode vorgenommene Wasserstoffbestimmung durchaus zuverlässig arbeitet.

Wird bei der Wassergas- bzw. Kokereigasanalyse als Vergleichsgas Knallgas oder eine Mischung von Wasserstoff-Stickstoff mit einer entsprechenden Leitfähigkeit benutzt, so ist die Kontrolle des Generatorgases auf seinen Wasserstoffgehalt mit Luft als Vergleichsgas durchführbar. Der Gehalt an Methan und Kohlensäure, der im Vergleich zu Wasserstoff nur von geringem Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeitsänderung ist, bedingt bei wasserstofffreiem Gas eine Differenz seines Leitvermögens gegenüber Luft. Aus dem bekannten mittleren Kohlensäure- und Methangehalt läßt sich die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz gegenüber Luft, ausgedrückt in Prozent Wasserstoff, berechnen. Man kann nun den Skalenanfang mit 0% Wasserstoffgehalt im Generatorgas zusammenlegen, wenn man mit dem am Meßgerät vorgesehenen Nullpunktschieber K (Abb. 1a) das Brückengleichgewicht um den so berechneten Wasserstoffgehalt in der diesem entgegengesetzten Richtung verschiebt.

Die Kenntnis des Wasserstoffgehaltes ist für die Bedienung von Generatoren erforderlich, weil ihr Nutzeffekt außer von dem Kohlensäuregehalt wesentlich von dem Wasserstoffgehalt der Gase abhängt. In Abb. 6 ist dieser Zusammenhang veranschaulicht¹²⁾. Die strichpunktiierten Linien begrenzen den Bereich, in dem die Gaszusammensetzung im Generatorbetrieb schwankt.

Für die Verwendung von Kokereigas zur Synthese ist auch sein Sauerstoffgehalt zu bestimmen.

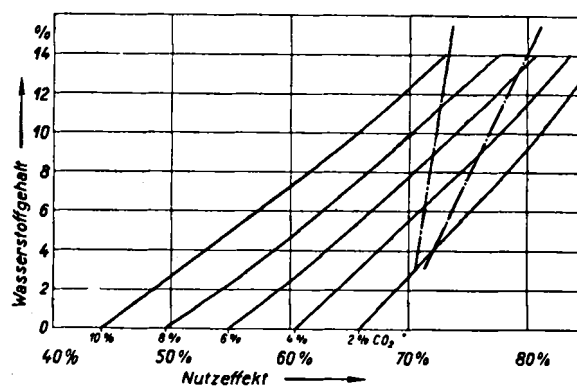


Abb. 6. Nutzeffekt eines Generators in Abhängigkeit vom Wasserstoff- und Kohlensäuregehalt der Gase.

Der Sauerstoffgehalt muß möglichst klein sein, damit ein reines Synthesengemisch erhalten wird. Er wird nach dem Differenzmeßverfahren bestimmt, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Kokereigases verbrannt wird.

Der bei beiden Darstellungsmethoden erforderliche Stickstoffzusatz (flüssig oder gasförmig) zum Gas, durch den das richtige Stickstoffwasserstoffverhältnis eingestellt wird, muß in möglichst reiner Form zugegeben werden. Er ist deshalb auf seinen Sauerstoffgehalt hin zu untersuchen. Die Messung auf Grund der Wärmeleitfähigkeitsunterschiede von Sauerstoff und Stickstoff kann durchgeführt werden, wenn die Betriebsstromstärke der Brückenordnung so groß gewählt wird, daß im Galvanometerzweig der Brücke selbst bei den gerin-

¹²⁾ Nach Terres, Gas- u. Wasserfach 1928, Heft 50, S. 1205, berechnet.

gen Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen ein genügend großer Strom fließt¹³⁾. Um eine große Meßgenauigkeit zu erhalten, kann man auch die Sauerstoffbestimmung auf eine Wasserstoffdifferenzmessung zurückführen, indem man dem Gas eine kleine Menge Wasserstoff zusetzt und die Leitfähigkeit des Gemisches vor und nach der Verbrennung mißt.

Nachdem die Gase durch katalytische Oxydation und Waschung bzw. durch Verflüssigung von ihren Verunreinigungen befreit sind, ist das Synthesengemisch vor dem Eintritt in den Ammoniakkatalysator auf das richtige Mischungsverhältnis von Wasserstoff-Stickstoff hin zu untersuchen. Da das für die Synthese günstigste Mengenverhältnis Wasserstoff zu Stickstoff von 75:25% mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2,5\%$ eingehalten werden soll, empfiehlt sich nach den obigen Ausführungen



Abb. 7. Anlage zur Überwachung des Synthesengemisches auf Stickstoff in einer Stickstofffabrik.

eine Differenzmethode, bei der das Gas durch die Meßkammer geleitet wird, während durch die Vergleichskammer elektrolytisch entwickeltes Knallgas strömt. Auf diese Weise ergibt sich ein sehr günstiger Meßbereich von 66,67 bis etwa 85% Wasserstoff bzw. 33,33 bis 15% Stickstoff. Bei der Gewinnung des Gemisches aus Kokereigas ist unter Umständen auch die Kenntnis des Wasserstoffgehaltes unmittelbar hinter dem Verflüssiger vor der letzten Reinigung und Trocknung von Bedeutung. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit von Methan, Sauerstoff und Kohlensäure gegenüber Wasserstoff, sind Konzentrationsveränderungen dieser Gase auch hier ohne Einfluß auf die Messung des Wasserstoffgehaltes. Die Differenz der Wasserstoffangabe vor und hinter der Reinigung gibt einen Anhalt für die Wirksamkeit der Gasreinigung. (Es können 0,75 bis 3,5% Methan und Spuren von Sauerstoff und Argon im ungereinigten Gas vorhanden sein.) Ein Betriebsbild einer ausgeführten Überwachungsanlage zeigt Abb. 7.

Zur Beurteilung der Ammoniakkatalyse ist die Ausbeute an Ammoniak zu bestimmen. Das in den Kontaktofen eintretende Gas setzt sich aus dem frisch bereiteten Zusatzgas und dem umlaufenden Gas zusammen, das nach der Ammoniakabsorption in dem an den Kontaktofen sich anschließenden Kondensator im Kreislauf wieder verwandt wird. Das Umlaufgas enthält noch bis zu 2% Ammoniak. Für die zweckmäßige Leitung der Katalyse und der Kondensation ist der Ammoniakgehalt hinter dem Kontaktofen und hinter dem Kondensator wesentlich. Es ist zu empfehlen, den Ammoniakgehalt hinter dem Kontaktofen durch Messen der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zwischen dem in den Ofen eintreten-

den Gas, das von restlichem Ammoniak durch Schwefelsäure befreit ist, und dem ammoniakreichen Gase nach der Katalyse zu bestimmen. Durch die Katalyse nimmt der Wasserstoffgehalt des Gases entsprechend der gebildeten Ammoniakmenge ab, so daß die Ammoniakmessung auf die empfindlichere Wasserstoffmessung zurückgeführt wird. Man hat dabei den Vorteil, daß das Ammoniak aus dem Gas mit geringerem Ammoniakgehalt entfernt werden muß, so daß der Verbrauch an Chemikalien und die zu ihrer Erneuerung erforderliche Wartung sehr gering ist.

Einer Bildung von 10% Ammoniak entspricht bei 75% Wasserstoff in dem eintretenden Gase eine Wasserstoffänderung von $-8,33\%$. Bei Verschiebung des Wasserstoffgehaltes im eintretenden Gase um $\pm 1\%$ ändert sich die Wasserstoffdifferenz nach der Katalyse um $\pm 0,12\%$, d. h. der Ammoniakgehalt um $\pm 0,14\%$ vom jeweiligen Meßwert. Da die Wasserstoffkonzentration nur in geringen Grenzen schwankt, liegt der durch Wasserstoffkonzentrationsänderungen bedingte Analysefehler innerhalb der erforderlichen Meßgenauigkeit.

Als Vergleichsgas für die Ammoniakkatalyse hinter dem Kondensator dient zur Ersparnis von Chemikalien das gleiche von Ammoniak befreite Gas, das bereits zur Analyse des Gases hinter dem Kontaktofen benutzt worden war. Für den Betrieb werden die Anzeigergeräte oder Registrierapparate je nach dem maximalen Ammoniakgehalt mit einem Meßbereich bis zu 25% NH_3 ausgerüstet.

Überwachung der Ammoniakoxydation. Bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu Stickoxyden (Salpetersäurefabrikation) muß das Ammoniak-Luft-Gemisch mit konstanter Zusammensetzung in den Reaktionsapparat geleitet werden. Bei Luftüberschuß ergeben sich schlechte Ausbeuten an Stickoxyd, während bei zu hoher Ammoniakkonzentration Explosionen des Gasgemisches zu erwarten sind. Das aus dem flüssigen, synthetisch hergestellten Ammoniak erzeugte Gasgemisch kann noch etwas Wasserstoff enthalten. Da 1% Wasserstoff eine Mehranzeige von 7% Ammoniak ergibt, muß in diesem Fall das Ammoniak im Differenzmeßverfahren durch Absorption des Ammoniaks zwischen der Meß- und Vergleichskammer bestimmt werden. Der Meßbereich beträgt hier zumeist 0–12%.

Auch für die Kalkstickstoffindustrie ist die automatische Analyse nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip zur Kontrolle des Stickstoffs auf Sauerstoff von großem Wert. Schon geringe Spuren an Sauerstoff in dem zum Azotieren zu benutzenden Stickstoff bedingen große Kalkstickstoffverluste. Es werden deshalb von dieser Industrie Meßgenauigkeiten von 0,01% Sauerstoff bei einem Meßbereich von 0 bis 0,5% Sauerstoff verlangt. Nach dem bereits für die Untersuchung des Lindestickstoffs beschriebenen Verfahren läßt sich auch hier die Sauerstoffmessung mit der genannten Genauigkeit durchführen.

Da die Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes von der der Luft verschieden ist, kann auch der Feuchtigkeitsgehalt von Gasen durch Wärmeleitfähigkeitsmessung laufend bestimmt werden. Mit den gebräuchlichen technischen Wärmeleitfähigkeitsmessern, die allen Betriebsanforderungen entsprechen, ist ein Meßbereich von etwa 0 bis 10 Vol.-% Wasserdampf zu erreichen. Die Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur beträgt etwa 2 Vol.-%. Da die relative Feuchtigkeit auf mindestens 1% genau bestimmt werden muß, kann die Feuchtigkeitsmessung bei normalen und tiefen Temperaturen betriebsmäßig nicht mit genügender Genauigkeit gemessen

¹³⁾ Hamilton, s. Seite 532.

werden. Zur Analyse größerer Feuchtigkeitsgehalte bei höheren Temperaturen ist dies Verfahren brauchbar. Die Leitfähigkeitszelle muß dann auf eine solche Temperatur gebracht werden, daß eine Kondensation von Wasserdampf an den Meßdrähten nicht eintreten kann. Wenn man laboratoriumsmäßige Anordnungen trifft, kann auch die Feuchtigkeitsmessung bei tieferen Temperaturen mit großer Genauigkeit durchgeführt werden¹⁴⁾.

Außer den bisher beschriebenen Analysenverfahren dürften sich noch zahlreiche Fabrikationsverfahren in der chemischen Industrie ergeben, bei denen eine Daueranalyse von Gasgemischen mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmessung am Platze ist.

Die Methode eignet sich nicht nur zur Kontrolle von Gassynthesen. Umgekehrt können auch Dissoziationsvorgänge verfolgt werden. Für viele Zwecke wird heute Ammoniak als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Wasserstoff oder Wasserstoff-Stickstoff-Ammoniak-Gemischen (Nitrieren von Stahl) benutzt. Der Dissoziationsgrad des Ammoniaks ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz des reinen Ammoniaks und seiner Dissoziationsprodukte. Auch für die Untersuchung von Edelgasen, wie Helium, Argon usw. (Glühlampenindustrie und Luftschiffahrt) ist die Methode zu empfehlen.

Eine spezielle Anwendung des Analysenverfahrens ergibt sich bei der Überwachung von Blankglühöfen¹⁵⁾. Hier kommt es darauf an, die Füllung eines Ofens mit zwei verschiedenen Gasen, Kohlensäure und Wasserstoff zu kontrollieren. Zur Ersparnis von Zeit und Gasverlusten muß auf Grund der Analyse das Umschalten auf eine andere Gasart vorgenommen werden. Der Ofen enthält zunächst Luft, die durch Kohlensäure verdrängt

¹⁴⁾ C. J. Rosecrans, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 2, 129 [1930]. ¹⁵⁾ Th. Stassinot, Stahl u. Eisen 49, 1509 [1929].

wird. Bei der Füllung mit Wasserstoff könnten bei zu frühzeitigem Umschalten Explosionen erfolgen. Ebenso wären Explosionen beim Leeren des Ofens, wobei der Wasserstoff durch Kohlensäure und diese durch Luft verdrängt wird, möglich. Zur Kontrolle des Kohlensäure- bzw. Wasserstoffgehaltes in dem Ofen vergleicht man die Wärmeleitfähigkeit des in den Ofen eintretenden Gases (Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlensäure, Luft) mit der Leitfähigkeit des den Ofen verlassenden Gases (Luft, Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlensäure). Aus der Differenz der beiden Leitfähigkeiten ergibt sich der Zeitpunkt, zu dem die Füllung mit neuem Gas beendet ist. Alsdann muß die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zwischen eintretendem und austretendem Gas gleich Null sein. Das Anzeigegerät darf keinen Ausschlag ergeben. Es wird mit zwei Meßbereichen, für Kohlensäure und Wasserstoff, versehen. Ähnliche Füllungsprüfungen dürften auch in vielen anderen chemischen Betrieben vorteilhaft sein. Voraussetzung hierfür ist, daß die Gase ausreichende Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen haben.

Automatische Regelung. Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß man die Wärmeleitfähigkeitsmessung auch dazu heranziehen kann, Gasgemischkonzentrationen automatisch konstant zu halten. Zu diesem Zwecke wird das Anzeigegerät mit einer rein elektrisch betätigten Regeleinrichtung verbunden, die bei Änderung der geforderten Gaskonzentration die Schieberstellungen in den Gaszuleitungsrohren verändert. Auch Reaktionsgeschwindigkeiten können unter Umständen automatisch so geregelt werden, daß die gewünschte Zusammensetzung des Gases nach der Reaktion vorhanden ist.

[A. 45.]

Berichtigung: In der 4. Zeile der Inhaltsangabe dieser Arbeit auf Seite 531 muß es heißen: „Analyse beliebiger Wasserstoffkonzentrationen“, nicht aber Wasserstoffionenkonzentrationen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

15. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.¹⁾

Berlin, 25. und 26. Juni 1932.

Vorsitz: Dr. G. Masing.

I. Vortragsreihe: Strukturumwandlungen im festen Zustand und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Werkstoffe.

Die Auslösung von unterkühlten Umwandlungs- oder Ausscheidungs Vorgängen in metallischen Legierungen führt je nach der Reaktionstemperatur über mehr oder weniger ausgeprägte, bei niedrigeren Temperaturen oft praktisch unbegrenzt beständige Zwischenzustände, die im Falle der Stahlhärtung und der „Aushärtung“ von Leichtmetall- und sonstigen Legierungen von außerordentlicher technischer Bedeutung sind. Die genauere Analyse solcher Vorgänge ist mit den verfeinerten Hilfsmitteln der Metallforschung insbesondere in deutschen Instituten bereits weit fortgeschritten und ermöglicht eine vorläufige zusammenfassende Behandlung im Rahmen einer wissenschaftlich-technischen Vortragsreihe, über die wir nachstehend berichten. Gaben bereits die ersten drei Vorträge einen interessanten Einblick in die auf verschiedenen Arbeitsfeldern in unterschiedlicher Methodik gewonnenen Erkenntnisse, die naturgemäß eng mit atomphysikalischen Problemen verknüpft sind, so ermöglichte der vierte Vortrag einen vorläufigen Überblick über die bisher gesicherten Ergebnisse. Die folgenden Vorträge dieser Reihe gehen dann mehr ins einzelne und arbeiten aus der Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit der Umwandlungs- und Ausscheidungs Vorgänge gewisse besondere Kennzeichen genauer heraus.

Im allgemeinen werden die Elementarvorgänge einer Umwandlung oder Ausscheidung bei genügend langsamer Abkühlung örtlich gleichzeitig bis zum jeweiligen Gleichgewicht ab-

laufen. Wenn man dagegen unterkühlte Reaktionen beim Anlassen zeitlich verfolgt, findet man, daß insbesondere bei Legierungen häufig zwei Elementarvorgänge, die Strukturänderung und die Diffusionsvorgänge (z. B. Konzentrationsänderung oder Änderung der gegenseitigen Anordnung zweier Atomarten), bis zu einem gewissen Grade getrennt beobachtet werden können. Durch die besondere Art der Kopplung dieser beiden Vorgänge sind also die Zwischenzustände in ihrer Eigenart bedingt. Besonders wichtig sind diejenigen Fälle, in denen die Strukturänderung nach einem definierten kristallographischen Mechanismus (Schiebungsvorgänge) vorzeitig und sehr schnell über fast das ganze umzuwandelnde Volumen vor sich geht, wie bei der Martensitbildung. Aber auch im einfachsten Falle, in dem die Strukturänderung nur in einem Übergang in eine andere Koordination der Atome ohne eigentliche Umkristallisation besteht, sind neuerdings bei der Legierung AuCu₂ kennzeichnende Zwischenzustände beobachtet. Nur in einem bisher einzigen Falle, der Umwandlung des geordneten Zustandes der β' -Phase der Ag-Zn-Legierungen in die ungeordnete hexagonale ζ -Phase, ist der einfachste Mechanismus, der des Wachstums von Keimen, und eine genau den Vorstellungen von Tammann entsprechende Kinetik der Eigenschaftsänderungen als verwirklicht erkannt.

Dr.-Ing. L. Graf, Berlin: Strukturumwandlungen im System Gold-Kupfer und ihre grundsätzliche Bedeutung für Umwandlungen fester Metallphasen.“

Gold-Kupfer-Legierungen von der ungefähren Zusammensetzung AuCu bilden bei hohen Temperaturen kubisch flächenzentrierte Mischkristalle mit ungeordneter Atomverteilung, unterhalb rd. 400° dagegen eine Phase mit tetragonalflächenzentriertem Gitter und — je nach der Temperatur — mehr oder weniger vollkommen geordneter Atomverteilung. Der eigentliche Gitterumbau, die Strukturänderung, erfolgt anscheinend lediglich durch eine Dimensionsänderung der kubischen Zelle parallel den drei Hauptachsen. Er tritt bei rascher Abkühlung oder beim Anlassen abgeschreckter Proben durchweg schon ein, wenn die durch Diffusion sich einstellende Atomordnung

¹⁾ Programm der Tagung vgl. diese Ztschr. 45, 407 [1932].