

Gasanalyse im Orsat

Von Dr. GEHLE

Laboratorium des Gaswerks Bremen

Eingelegt 30. März 1937

Inhalt: I. Methanverbrennung an aktiviertem Palladiumdraht. — II. Ein einfaches Orsat-Modell. — III. Kohlenschwelanalyse im Orsat. — Zusammenfassung.

I. Methanverbrennung an aktiviertem Palladiumdraht.

Die bekannten Schwierigkeiten, für Methan und Äthan durch Verbrennung bei der Gasanalyse richtige Werte zu erhalten¹⁾, können zum großen Teil behoben werden, wenn die Verbrennung an Palladiumdraht vorgenommen wird, der wie folgt aktiviert wird. Bei Versuchen, Wasserstoff in der Capillare an Palladiumdraht mit Sauerstoff zu verbrennen, waren die Ergebnisse eine Zeitlang durchaus brauchbar, bis plötzlich die Analysen völlig unsicher wurden. Einmal verschwand mit dem Wasserstoff fast sämtliches Methan, ohne daß der Draht glühend gewesen war. Auf der Suche nach der Ursache für die verschiedene Aktivität konnte dann festgestellt werden, daß eine vorangehende katalytische Verbrennung von Wasserstoff oder Methan bis zum anhaltenden Aufglühen des Drahtes die beobachtete hohe Aktivität des Drahtes veranlaßte. Die Methanverbrennung vollzieht sich dann schon bei etwa 400°, größtenteils unter hellem Aufglühen des Drahtes. Bei geringen Konzentrationen bleibt der Draht dunkel. Gleichwohl geht die Verbrennung zu Ende bei 10—15 maligem schnellen Überleiten. Da bei sehr hohen Stickstoffkonzentrationen die Reaktion schwerer anspringt, nimmt man zweckmäßigerweise in solchen Fällen eine höhere O₂-Konzentration. Sorgt man dafür, daß der Draht ab und zu zum regelrechten Aufglühen gebracht wird und hält man die Capillare bei Nichtgebrauch unter N₂-Füllung verschlossen, so bleibt die Aktivität unbeschränkt erhalten. Sollte diese mal verlorengegangen sein, so setzt man etwa 20—25 cm³ Wasserstoff zu.

Besonders bewährt hat sich folgende Anordnung: Ein etwa 4 cm langer Draht von 0,1 mm Dicke wird von beiden Seiten zu einer Doppelschleife von etwa 1,5 cm Länge zusammengelegt und in einer 5 cm langen Capillare aus schwer schmelzbarem Glas von 1,5—2 mm Weite untergebracht. Durch Anschmelzen von Rohrstücken an die Capillare und Ausfüllen mit asbestumwickelten Glässtäbchen erhält man gewünschte Länge, geringes Volumen und vor allem Unterbindung von Wasserfropfen. Vorteilhaft nimmt man zur Erhitzung einen Flachbrenner, dessen gerade noch leuchtender Saum die Capillare berührt. Bei der geringen Temperatur hält eine solche Capillare monatelang, und gelegentliche kleine Sprünge sind schnell in einer heißen Bunsen- oder Gebläseflamme ausgeglichen.

Selbstverständlich muß vor der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe an hoch aktivem Palladiumdraht der Wasserstoff aus dem Gas entfernt werden. Am besten nimmt man dazu die Verbrennung über Kupferoxyd zu Hilfe, zumal dieses vorzüglich zur Absorption des Restsauerstoffs und zur Zubereitung des Stickstoffs dient. Das Kupferoxyd bleibt bei der niedrigen Temperatur gut aktiv und das Röhrchen lange haltbar. Die Reduktion durch Wasserstoff kann man durch den Restsauerstoff wieder ausgleichen, so daß der Apparat stets betriebsfertig ist.

II. Ein einfaches Orsat-Modell.

Statt den Sauerstoff für die Verbrennung einer Sauerstoffbombe zu entnehmen oder wenn kein Elektrolyseur zur Darstellung von reinem Sauerstoff (und reinem Wasser-

stoff) zur Verfügung steht, ist die Darstellung dieser Gase in kleinen Handpipetten zu empfehlen. Sie bestehen aus je 2 leicht beschaffbaren Filterröhrenchen von etwa 15 cm³ Inhalt, die mit Hilfe einer Gummimuffe zusammengesetzt werden. Das untere Ende wird durch eine Glaskugel mit Ansatz lose verschlossen, so daß der Durchtritt von Flüssigkeit gehemmt ist. Ein kleines Röhrchen von 5 cm Länge und 7 mm Durchmesser, das unten mit Glaswolle lose verstopft ist, dient zur Aufnahme des Permanganats und wird nach Abnahme der oberen Pipettenhälfte mittels Pinzette eingesetzt. Vor Einsatz des Röhrchens bringt man etwa 0,5—1 g Bicarbonat unten in die Pipette. Man gibt zunächst vorsichtig verd. Schwefelsäure zu, bis das Bicarbonat zersetzt und die Luft vollständig durch die Kohlensäure verdrängt ist. Wenn die letzten Reste von

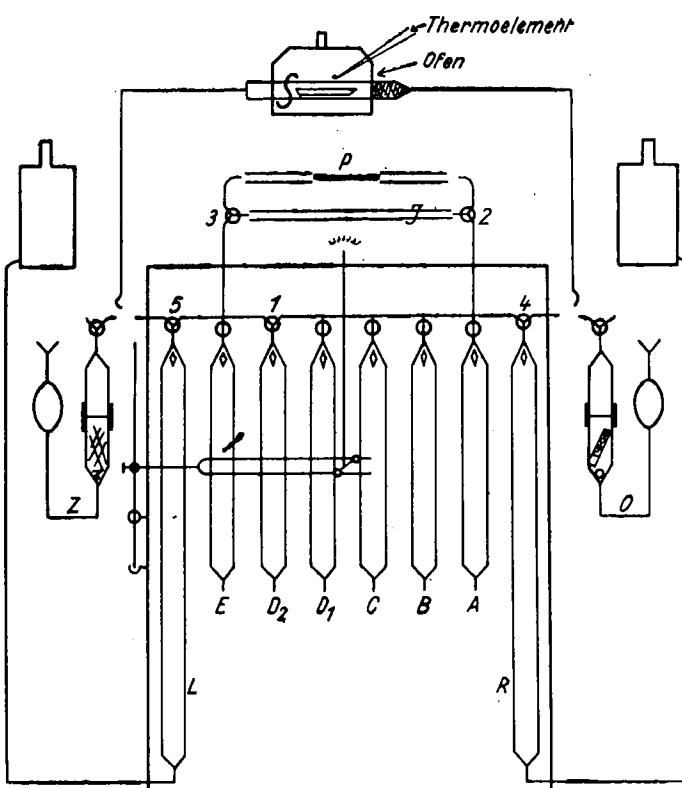


Abb. 1.

Bicarbonat zergehen, wird die Pipette mit dem Apparat verbunden. Für die Wasserstoffpipette werden statt des Röhrchens Zinkstäbe eingesetzt.

Der Meßteil besteht aus 2 Büretten bis 120 cm³ fassend, die zu beiden Seiten der Absorptionspipetten angebracht sind und möglichst genau in der Skala übereinstimmen. Als Füllung für die Pipetten werden Gläser als zweckmäßig und genügend angesehen. Bei dem Durchpumpsystem scheint die Gefahr vergrößert, daß gelöste Gasbestandteile wieder ins Gas übergehen, ferner daß in dunklen Lösungen Gasbläschen hängen bleiben. Die Büretten mit Ausbauchungen sind meistens ungenau. Durch 2 Büretten gewinnt man Zeit, Bewegungsfreiheit und die Möglichkeit, 2 Gase oder 2 Proben in den Apparat zu nehmen. Büretten und Pipetten besitzen zum schnellen und sicheren Arbeiten automatische Ventile.

¹⁾ Richards, Gas- u. Wasserfach 47, 594 [1904]; Ott, ebenda 68, 198 [1920]; Tropesch u. Dittrich, ebenda 68, 249 [1925]; Ott u. Scherb, ebenda 68, 486 [1925]; Ott, ebenda 69, 289 [1926]; Steuer, ebenda 69, 417 [1926]; s. a. ebenda 72, 59 [1929].

Die Anordnung der einzelnen Teile geht aus der Abb. 1 hervor und bedarf keiner Erläuterung. Auf die Brücke S in der Zeichnung wird unter III zurückgekommen.

Zur Ausfüllung der schädlichen Capillarräume wird Stickstoff genommen, da dies Verfahren genau, sicher, sauber und anpassungsfähig ist. Die zahlreichen Überführungen gewährleisten eine sichere Absorption und heben die Capillarfehler auf. Die Schwimmerventile ermöglichen ein schnelles Arbeiten, so daß in 1 h eine vollständige Analyse einschließlich Äthanbestimmung auszuführen ist, wobei die nächste Analyse sofort begonnen werden kann.

Beispiel: (Das Kupferoxydröhrchen J ist etwa zur Hälfte mit oxydiertem und zur Hälfte mit reduziertem Kupfer gefüllt.)

I. Hereinnahme von etwa 75 cm ³ Luft und Reduktion der Luft bei etwa 400° am Kupfer, Ausspülen sämtlicher Capillaren, Auss tößen bis auf etwa 5 cm ³ und Überführen nach der linken Meßbürette L. Hahn 2 und 1 schließen und Gasprobe hereinnehmen in die rechte Meßbürette	R =	100 cm ³
II. Dreimal überführen nach Kalipipette A CO ₂ Fünfmal überführen zur H ₂ SO ₄ /SO ₃ -Pipette B		98,2 cm ³
Einmal zurück nach A bei stark gedrosseltem Hahn von A zur Absorption des SO ₃ C _n H _m		96,0 cm ³
Zehnmal nach Hydrosulfit-Pipette C . . . O ₂ Sechsmal nach Kupferchlorür-Pipette D ₁		95,4 cm ³
Durchspülen der Capillaren A B C N ₂ -Rest aus der linken Meßbürette L ausstoßen.		
Sechsmal nach Kupferchlorür-Pipette D ₂		
Zweimal nach B (zur sicheren Absorption von Resten C _n H _m)		
Einmal nach A (Hahn gedrosselt) . . . CO		90,3 cm ³
III. J unter gleichzeitigem Durchleiten anwärmen bis Kontraktion beginnt, H ₂ -Verbrennung vorsichtig zu Ende führen, auf Kohlensäure prüfen CO und nach L überführen, Hahn 2 schließen H ₂ (heiß)		89,7 cm ³
IV. Sauerstoffhandpipette zurechtmachen, etwas Schwefelsäure zugeben bis Bicarbonat fast zerstetzt ist und an R anschließen. Nach Zugabe von 10 cm ³ verd. H ₂ SO ₄ + 15 cm ³ 3%igem H ₂ O ₂ , CO ₂ und O ₂ nach R einsaugen CO ₂ + O ₂ = 120,0 Mehrere Male nach A bis konstant O ₂ = 92,3 Gasrest in L nach E (KOH) und zurück H ₂ (kalt) 33,1 cm ³		34,5 cm ³
Dann wieder nach E. O ₂ aus R herüberdrücken durch J nach E und Hahn 2 und 3 schließen. Gas in E zweimal mittels L mischen und durch 3 und 2 mit P verbinden (Palladiumcapillare)		
P durch Flachbrenner erhitzen, indem der Flammensum die Capillare eben berührt. Überführen über Palladium mit solcher Geschwindigkeit, daß der Draht zum Aufglühen kommt, aber nicht schmilzt, und weiter bis Volumkonstanz erreicht ist.		
Durchspülen der Capillaren (aber nicht J!) und wieder über P heiß	=	50,8 cm ³
Abwarten, bis Capillare kalt kalt	=	50,0 cm ³
Sollte die Reaktion nicht eintreten, was bei richtiger Arbeitsweise nur nach längerem Zwischenraum vorkommt, so werden aus Z etwa 20—25 cm ³ H ₂ zugemischt, für die in der Schlüssele rechnung natürlich 10—12,5 cm ³ O ₂ zu berücksichtigen sind.		
V. Absorption von O ₂ durch J, Ausspülen sämtlicher Capillaren und P, erkalten lassen, Endablesung N ₂	=	8,9 cm ³

CO ₂	= 1,8%
C _n H _m	= 2,2%
O ₂	= 0,6%
CO (5,1 + 0,6)	= 5,7%
H ₂	= 56,6%
N ₂	= 8,9%
CH ₄ + C ₂ H ₆ = 33,1 — 8,9 = 24,2	
O ₂ -Verbrauch 92,3 — (50,0 — 8,9) = 51,2	
C ₂ H ₆	= 1,8%
CH ₄	= 22,4%
Summe 100,0%	

III. Kohlenschwelanalyse im Orsat.

Da man mit dem Orsat in der Lage ist, Schwelgase mit hohem Gehalt an Methanhomologen schnell untersuchen zu können, so läßt sich der Apparat noch in einfacher Weise für die Kohlenuntersuchung ausbauen, indem man über den Anschlüssen 4 und 5 die Brücke S einbaut. In das Rohr S aus schwer schmelzbarem Glas, das etwa 20—25 cm Länge und 15—20 mm Dmr. besitzt, wird in das Ende etwas Watte und Glaswolle als Filter und sodann das Schiffchen mit 0,7—1 g Kohle eingeschoben. Den freien Raum am Stopfenende kann man durch Einschieben kurzer Rohrstückchen verkleinern. Zur gleichmäßigen Erwärmung ist hier ein kleiner Ofen notwendig, der am Kasten leicht beweglich angebracht werden kann (Abb. 2, Seitenansicht).

Vor der Schwellprobe wird auch S mit Stickstoff gefüllt²) und in L Stickstoff (etwa 50 cm³) als Vorrat gehalten. Die Schwellgase werden durch R angesaugt und nach Beendigung des Versuchs und Erkaltenlassen von S die restlichen Schwellgase mittels des Stickstoffvorrats ebenfalls nach R herübergeholt. Aus der Analyse ergibt sich Zusammensetzung, Heizwert und Gewicht des Gases. Die flüssigen Schwellprodukte, die sich vor und hinter dem Schiffchen als klares, gelbes und braunes Öl und Harz abscheiden, werden durch Äther herausgelöst und gewichtsmäßig bestimmt. Der Wassergehalt ergibt sich als Restglied gegen Koksrückstand, Teer und Gasgewicht.

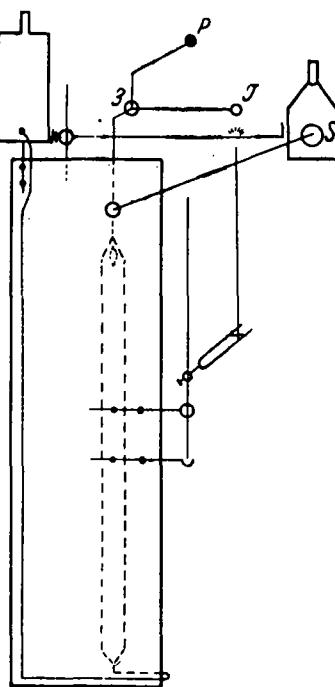


Abb. 2.

Beispiel: englische Gaskohle.

a) Schwellung bei 340—520°
Schwelkoks 80,9%, Teer 9,1%,
Gas 49,6 cm³ aus 0,790 g Kohle
Zusammensetzung: CO₂ = 2,43% C₂H₆ = 21,2%
C_nH_m = 4,42% CH₄ = 41,4%
CO = 3,02% N₂ = 1,01%
H₂ = 26,90%
Spez. Gew. = 0,612 entsprechend 35,7 mg = 4,5%. Wasser als Restglied 5,5%.

b) Obiger Schwelkoks weiter verschwelt bei 520—615°.
Abnahme an Schwellkoks 4,1%, Teerbildung 0,9%.
Gas 33,3 cm³

Zusammensetzung: CO₂ = 2,7% C₂H₆ = 12,0%
C_nH_m = 0,9% CH₄ = 48,8%
CO = 6,3% N₂ = 2,7%
H₂ = 28,9%
Spez. Gew. = 0,557 entsprechend 21,8 mg = 2,7%. Wasser als Restglied 0,5%.

²⁾ Vorteilhafter wird S vorher mit Wasserstoff gefüllt und nachher mit 50 cm³ Luft das Gas herausgedrückt.

In ähnlicher Weise lassen sich einige andere Kohlenuntersuchungen vereinfachen, worüber später berichtet wird.

Zusammenfassung.

1. Methan kann über aktiviertem Palladium bei niedriger Temperatur, deren untere Grenze bei etwa 400° zu liegen scheint, mit O₂ verbrannt werden.
2. Die Aktivierung tritt ein durch katalytische Verbrennung von H₂ bis zum anhaltenden Rotglühen des Drahtes.
3. Die fraktionierte H₂-Verbrennung über aktiviertem Palladium ist nicht möglich.

4. Durch Einbau eines Palladiumröhrchens neben dem Kupferoxydröhrchen werden keine hohen Temperaturen mit ihren unangenehmen Folgen mehr benötigt. Dagegen ist eine zuverlässige Bestimmung des Äthans aus dem O₂-Verbrauch möglich.
 5. Die Herstellung von reinem O₂ in einer kleinen Handpipette mittels Chemikalien schien uns einfacher als die Entnahme aus einer Bombe.
 6. Durch Verschwenen einer Kohlenprobe im Verbrennungsrohr und Einbau dieses Verbrennungsrohres in eine Capillarbrücke über den beiden Anschlußenden des Orsatapparates läßt sich eine genaue Schwelanalyse vornehmen.
- [A. 65.]

ZUSCHRIFTEN

Zur Frage der Entstehung und Beständigkeit von wasserarmen Calciumsulfaten bei der Phosphorsäureherstellung.

Auf Seite 101—104 des vorliegenden Jahrganges dieser Zeitschrift findet sich eine Arbeit der Herren J. D'Ans und P. Höfer über das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O. In diesem Aufsatz sind gewisse Arbeiten von mir und von A/B Kemiska Patentet, Landskrona, erwähnt worden, und zwar in solcher Weise, daß der Leser eine unrichtige Auffassung von ihnen bekommen könnte. Die Autoren schreiben: „Daher sind alle diesbezüglichen Angaben und Ableitungen in den Patenten von Nordengren und in der Arbeit von Lehrecke (betrifft die gegen Wasseraufnahme haltbaren Formen der wasserarmen Calciumsulfate, die bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure entstehen) nicht richtig.“

Weiterhin sagen sie, daß es „zweifelhaft ist, daß unter den Arbeitsbedingungen des Nordengren-Verfahrens ein Halbhydrat entstehen soll“.

Diese Schlußfolgerung der Herren D'Ans und Höfer muß ich als unberechtigt zurückweisen. Bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure liegt nämlich nicht das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O vor, welches die Herren D'Ans und Höfer betrachten, sondern das System Ca₃P₂O₈—CaSO₄—H₃PO₄—H₂SO₄, und auch nach beendetem Aufschluß hat man, aus betrieblichen Gründen, stets noch Schwefelsäure im System — außer den Verunreinigungen durch Fluorverbindungen —, also ganz andere Bedingungen.

Bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure werden zunächst Phosphat und umlaufende Phosphorsäure gemischt, worauf der Zusatz von Schwefelsäure erfolgt. Das Calciumsulfat entsteht also während des ganzen Aufschlußprozesses durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohphosphat bzw. Monocalciumphosphat und stets in Anwesenheit derselben. Demgegenüber sind die Versuche der Herren D'Ans und Höfer so angestellt worden, daß sie Calciumsulfat in Phosphorsäure lösten und feststellten, welche Bodenkörper sich bei bestimmten Temperaturen ausgeschieden haben. Es ist selbstverständlich, daß die hierbei erhaltenen Ergebnisse nicht mit dem technischen Aufschlußverfahren verglichen werden können, und hierauf weisen auch die Herren D'Ans und Höfer selbst auf Seite 104, rechte Spalte, 3. Absatz des Artikels hin, wo sie zugeben, daß sie die für die Technik ausschlaggebende Frage noch gar nicht geklärt haben, wie nämlich die Beständigkeitsbedingungen der Calciumsulfate in Schwefelsäure sind. Auf der Tatsache, daß sie diese Frage noch gar nicht untersucht haben, beruht natürlich der Unterschied ihrer rein theoretischen Ergebnisse gegenüber denen der Praxis.

Schließlich müssen noch folgende Schlußfolgerungen, zu denen die Herren D'Ans und Höfer im Laufe ihrer Untersuchungen kommen, überraschen: Bei der Erwähnung des neueren Aufschlußverfahrens der Dorr Co. (S. 104, Absatz 7) lassen sie die Frage offen, ob während des Aufschlusses Halbhydrat entstehen könne oder nicht, weil sie dieses noch nicht untersucht hätten. Im nächsten Absatz sagen die Verfasser dann, daß sie die Frage noch nicht beantworten könnten, ob beim Phosphorsäureaufschluß Halbhydrat entstehen könne,

und wann. Später aber sagen sie plötzlich, daß es überhaupt zweifelhaft sei, ob beim Verfahren von Nordengren Semihydrat entstehe.

Ein Zweifel daran wäre nur dann berechtigt gewesen, wenn die Verfasser sich durch Versuche, die der Praxis entsprechen, davon überzeugt hätten. Das ist aber nicht der Fall gewesen.

Landskrona, den 13. Mai 1937.

Sven Nordengren.

Erwiderung.

Der Satz aus unserer Arbeit über die Bodenkörperlängsgewichte im System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O, gegen den sich Herr Sven Nordengren wendet, besteht so lange zu recht, als nicht nachgewiesen wird, daß unsere Versuche falsch und auch falsch die aus diesen gemäß der Phasengleichgewichte gezogenen Schlußfolgerungen sind. Auf diese bezieht sich auch unser Hinweis „diesbezüglich“ in obigem Satze. Sven Nordengren weist uns aber weder nach der einen noch nach der anderen Richtung einen Irrtum nach.

Zu seinen Ausführungen über die technische Herstellung der Phosphorsäure müssen wir bemerken, daß der Dampfdruck und die Temperatur der Lösungen maßgeblich für das Auftreten und die Beständigkeit der verschiedenen Formen des Calciumsulfats sind, dagegen ist es von geringerer Bedeutung, ob eine phosphorsaure Monocalciumphosphatlösung vorliegt oder Phosphorsäure, die nur am Ende des Prozesses noch, aber möglichst wenig, freie Schwefelsäure enthält, oder von der Art und Weise, wie das CaSO₄ entsteht. Gerade beim Sven Nordengren-Verfahren wird bei hoher Temperatur längere Zeit digeriert, und es werden sich die Gleichgewichtsverhältnisse des von uns untersuchten Systems CaSO₄—H₃PO₄—H₂O zwangsläufig einstellen.

Die übrigen Beweisführungen kranken an dem Umstand, daß nicht die Unterschiede der angewandten Temperaturen beim Nordengren- bzw. beim Dorr-Verfahren usw. hervorgehoben werden, die, wie gezeigt wurde, von entscheidender Bedeutung sind. Daher gehen die diesbezüglichen Bemerkungen von unzutreffenden Voraussetzungen aus.

Wir haben es für unsere Pflicht gehalten, auf Lücken unserer Kenntnisse und Untersuchungen hinzuweisen, so auf die Frage, ob beim Dorr-Verfahren das bekannte Halbhydrat auftritt, denn wir sind bemüht, aufzuklären und möchten nicht Verwirrung anrichten.

Die Ausführungen Sven Nordengrens gegen uns entbehren, wie wir gezeigt haben, jeglicher Begründung durch unumstößliche Tatsachen und werden in den entscheidenden Punkten von uns angefochten.

D'Ans, Höfer.

Erwiderung.

Die Richtigkeit der Untersuchungen von D'Ans und Höfer über das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O habe ich gar nicht bestritten, wohl aber die Schlußfolgerungen, die sie hieraus hinsichtlich der technischen Verfahren ziehen, da hier andere Verhältnisse vorliegen. Hieran ändern auch die obigen Ausführungen von D'Ans und Höfer nichts, zumal sie selber auf Seite 104, rechte Spalte, Absatz 3, folgendes aussagen:

„Unsere experimentellen Untersuchungen erschöpfen noch nicht alle interessanten Fragen des Aufschlusses von Calcium-