

Die kontinuierliche Kontrolle des Salzgehaltes von Kesselspeisewasser mittels visuell durchgeführter Leitfähigkeitsmessungen.

Von Dr. E. ROTHER und Prof. Dr. G. JANDER.

Allgemeines chemisches Universitätslaboratorium, Göttingen.

(Eingeg. 31. Juli 1930.)

1. Fragestellung.

Leitfähigkeitsmessungen sind schon häufig dazu verwendet worden, den Salzgehalt von wässrigen Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration zu ermitteln. Es sei in diesem Zusammenhange an die Arbeiten von W. Böttger¹⁾ erinnert, welcher die Löslichkeit einer Reihe von Elektrolyten — besonders von schwerlöslichen Salzen — durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte. In technischen Betrieben ist es sehr häufig notwendig, schnell und laufend den Salzgehalt, z. B. irgendwelcher Wässer festzustellen. Wenn man die Methode der Gehaltsbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung noch nicht weitgehend herangezogen hat, so dürfte das wohl hauptsächlich daran liegen, daß solche Messungen bisher akustisch, unter Verwendung eines Telefons als Nullinstrument, durchgeführt werden mußten.

In den letzten Jahren sind nun von uns Verfahren angegeben worden²⁾, bei denen der Verlauf von Leitfähigkeitstitrationen durch visuelle Beobachtung festgestellt werden kann. Und zwar wird in der bekannten Wheatstoneschen Brückenkombination an Stelle des Telefons ein Gleichstromgalvanometer verwendet. Der dem Meßinstrument zugeführte Wechselstrom dieser Zweigleitung wird synchron den Wechseln eines kleinen Motorgenerators, der den Wechselstrom den Brückenenden zuführt, umgepolt. Die Umpolung erfolgt durch einen Kommutator, der auf der Achse des Motorgenerators angebracht ist.

Die Fortschritte, welche bezüglich der Leitfähigkeitstitrationen und -messungen durch die Verwendung einer auf dem eben genannten Prinzip beruhenden Apparatur erzielt worden waren, veranlaßten die Leitung eines Kalibergwerkes³⁾, uns die Anregung zu geben, mit Hilfe dieser neuen Apparatur ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine kontinuierliche und registrierende Bestimmung des Salzgehaltes ihrer Kondenswässer gestattet. Es handelte sich hierbei um folgendes: Eine Betriebslauge — eine Kalium- und Natriumchlorid enthaltende Salzlösung — wird in eisernen Rohren Kristallisierbottichen zugeführt und durch Wasserdampf, der die Rohre umspült, auf erhöhte Temperatur gebracht. Dieser Dampf wird in großen Behältern kondensiert und kann wieder als Kesselspeisewasser Verwendung finden, wenn der Salzgehalt des Kondenswassers einen bestimmten Wert nicht überschreitet; und zwar soll es nicht mehr Salz enthalten, als 500 mg Chlor im Liter entsprechen. Gewöhnlich ist die Salzkonzentration erheblich niedriger und beträgt normalerweise nicht mehr, als 100 mg Chlor im Liter entsprechen.

Infolge korrodierter Stellen im Rohrsystem kann jedoch der Salzgehalt im Kondenswasser zu beträchtlichen Werten ansteigen. Damit ist aber dessen Verwendung als Kesselspeisewasser unmöglich gemacht.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 46, 521 [1903].

²⁾ G. Jander und O. Pfundt, Die Chemische Analyse, Bd. 26: Die visuelle Leitfähigkeitstitration; ferner Ztschr. Elektrochem. 35, 206 [1929]. G. Jander, O. Pfundt und H. Schorstein, Ztschr. angew. Chem. 43, 507 [1930].

³⁾ Wir möchten nicht unterlassen, Herrn Dr. H. Bantthien vom Kalibergwerk Reyershausen für die Anregung und die Förderung dieser Arbeit zu danken.

Um den Salzgehalt des Kondenswassers zu bestimmen, wurde nun die für Leitfähigkeitsmessungen übliche Methode der Wheatstoneschen Brückenkombination angewendet. In dem einen Brückenweig befand sich das Leitfähigkeitsgefäß, dem das Kondenswasser in kontinuierlichem Strome zugeführt wurde; in dem andern Zweig lag ein konstanter Vergleichswiderstand. Der Schleifkontakt auf der Meßbrücke wurde stets auf der anfangs einregulierten Brückenstellung stehen gelassen. Eine Änderung des Salzgehaltes im Kondenswasser bewirkte eine andere Leitfähigkeit und ergab dann eine Änderung des Zeigerausschlages eines registrierenden Galvanometers bei der dauernd in Betrieb gehaltenen Meßapparatur. Die Skala des Galvanometers war in Milligramm Chlor pro Liter geeicht.

Wir geben weiter unten eine detaillierte Übersicht über die Meßanordnung und wendeten uns zunächst der Beschreibung des Leitfähigkeitsgefäßes zu.

2. Das verwendete Leitfähigkeitsgefäß.

Maßgebend für die Konstruktion des Leitfähigkeitsgefäßes war die Temperaturkonstanz der zu untersuchenden Lösung, da Elektrolyte bekanntlich einen großen Temperaturkoeffizienten haben. Wir erreichten dies, indem wir das in Abb. 1 abge-

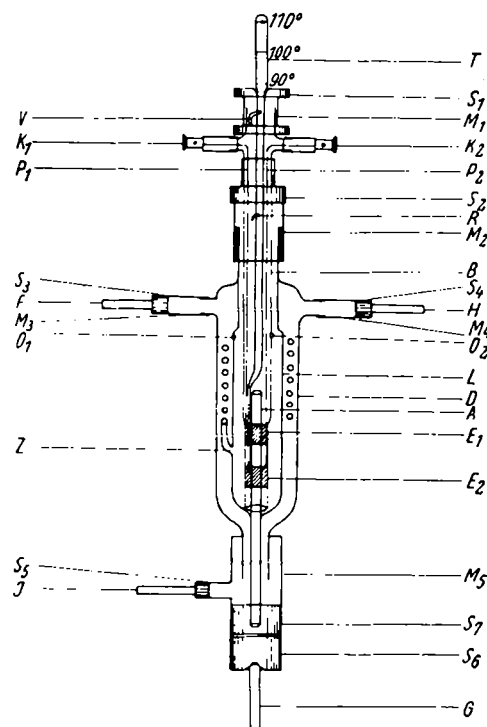


Abb. 1.

bildete, eigentliche Leitfähigkeitsgefäß L mit einem Dampfmantelgefäß D umgeben, durch welches der dem Betrieb entnommene Wasserdampf von 1 at geleitet wurde. Der Dampf trat bei H in das Dampfmantelgefäß ein, umspülte das Leitfähigkeitsgefäß und verließ bei I den Apparat.

H und I sind zwei Messingröhrchen⁴⁾ mit konisch geschliffenen Enden, die mittels der Überwurfmuttern S₄ und S₅

⁴⁾ Alle Metallansätze des Leitfähigkeitsgefäßes sind in Messing ausgeführt, während die Glasteile aus Jenaer Glas bestehen. Glas und Metall wurden durch Gips, dem etwas Leimlösung zugesetzt war, miteinander verkittet.

auf die Metallansätze M_4 und M_5 aufgeschraubt werden. In derselben Weise sind auch die Metallverbindungen F und G für die Zu- und Ableitung des Kondenswassers konstruiert. Der Anschluß an die Leitungen im Betrieb wird durch Bleirohre hergestellt, die auf die Röhrchen F, G, H und I aufgelötet sind.

Das Kondenswasser, dessen Salzgehalt bestimmt werden soll, tritt in kontinuierlichem Strome und mit mäßiger Geschwindigkeit bei F mit einer Temperatur von etwa 60° ein. Um es auf eine konstante Temperatur zu bringen, wird es in mehreren Glaswindungen, die sich in einem Abstand von der Wand des Leitfähigkeitsgefäßes L befinden, in einer Länge von etwa 1 m um L herumgeführt; bei dem Zulauf Z tritt es in das Leitfähigkeitsgefäß L selbst ein. Dort steigt es bis zu der Höhe des sich in der Mitte von L befindenden Überlaufrohres A an. Zwischen L und A ist die Tauchelektrode B angebracht. Durch diese Konstruktion wird eine Strömung hervorgerufen, die das eintretende Kondenswasser zwingt, zwischen L und B nach unten und zwischen B und A nach oben zu zirkulieren. Ferner ist bei dieser Anordnung für eine konstante Füllhöhe im Leitfähigkeitsgefäß gesorgt.

Da das Kondenswasser zuweilen Staub- und Rostpartikel mit sich führt, ist es am zweckmäßigsten, die Anordnung der einzelnen Apparateile so zu wählen, daß sie sich, falls eine Reinigung des Gefäßes notwendig ist — leicht voneinander trennen lassen. Eine solche Anordnung bietet außerdem den Vorteil, daß im Falle einer Beschädigung die einzelnen Teile für sich erneuert werden können.

Diese Überlegungen waren auch maßgebend für die Konstruktion des Elektrodenrohres B, das die Form einer Tauchelektrode erhalten hat und mittels der Schraube S_2 auf das Metallstück M_2 geschraubt werden kann. Bei dieser Anordnung ist die Lage der Elektroden im Gefäß immer genau fixiert. Die aus blanken Platinblechen bestehenden Elektroden E_1 und E_2 von je $10,5\text{ cm}^2$ Oberfläche sind ringförmig und — in einem Abstände von 2 cm — übereinander um das Elektrodenrohr gelegt und direkt auf das Glas aufgeschmolzen. Die Tauchelektrode besitzt in ihrem oberen Teil einen T-förmigen Ansatz, der die Stromzuführungsklemmen K_1 und K_2 trägt. Zwei dünne, in Glasröhrchen eingeschmolzene Platindrähte P_1 und P_2 führen im Innern des Elektrodenrohres von den Elektroden nach K_1 und K_2 ; von dort gehen die Stromzuführungsdrähte zu der entsprechenden Stelle in der Wheatstoneschen Brückenkombination.

Eine Platinierung der Elektroden hat sich als überflüssig erwiesen, da die Versuche bei der Eichung der Skala gezeigt haben, daß störende Polarisationserscheinungen erst bei Lösungen mit einem Salzgehalt, der 25 000 mg Chlor und mehr pro Liter entspricht, auftreten. Doch sind die am Galvanometer beobachteten Schwankungen auch dann nur minimal.

In der beschriebenen Ausführung kann die Tauchelektrode durch Putzen oder Bürsten leicht gereinigt werden.

Um einen Gasüberdruck im Gefäß zu vermeiden, sind die Öffnungen O_1 und O_2 auf der Tauchelektrode und ein kleines, rechtwinklig gebogenes Metallröhrchen R auf dem Metallansatz M_2 angebracht.

Das Thermometer T, das für das Gefäß besonders dimensioniert hergestellt werden mußte, dient zur Kontrolle der im Innern des Leitfähigkeitsgefäßes herrschenden Temperatur. Es ist mit der Schraube S_1 verkittet, die durch Drehung des Bajonettverschlusses V leicht aus dem Metallansatz M_1 herausgenommen werden kann.

In der Überwurfmutter S_7 befindet sich eine Gummischeibe zur Abdichtung des Dampfes gegen die Ableitung des Kondenswassers.

3. Beschreibung der Meßanordnung^{b)}.

Die Messung des in dem Kondenswasser vorhandenen Salzgehaltes sollte einen Konzentrationsbereich umfassen, der einem Salzgehalt von 50 bis 50 000 mg Chlor im Liter entsprach. Ferner war es erwünscht, dieses Intervall in einem Meßbereich zu erfassen, um die Bedienung der Apparatur so einfach wie möglich zu gestalten.

^{b)} Sämtliche für die Leitfähigkeitsmessungen mit visueller Beobachtung notwendigen Apparate und Apparateile werden von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellt und können vollständig oder auch einzeln von ihr bezogen werden.

Außerdem sollte die Meßanordnung so gewählt werden, daß sie bei den normalerweise vorhandenen niedrigen Konzentrationen die größere Empfindlichkeit zeigte, da es auf eine genaue Bestimmung der höheren Salzkonzentrationen weniger ankam. Die Eichversuche hatten dann auch den Erfolg, daß alle Bedingungen bei bestimmter Wahl der Meßanordnung sich erfüllen ließen.

Die Meßanordnung ist in dem in Abb. 2 wiedergegebenen Schaltschema skizziert. Alle innerhalb der

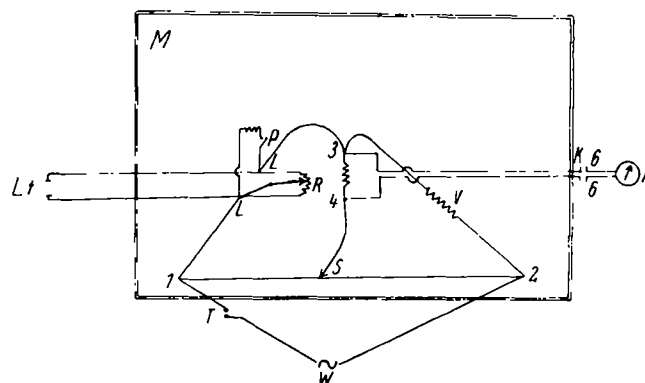


Abb. 2.

Umrahmung gezeichneten Teile sind in einem Meßkasten M untergebracht.

Die Wechselstromquelle W ist ein Motorgenerator, der an die Netzleitung angeschlossen wird. Er liefert einen Wechselstrom von etwa 6 V, die an die Brückenenden 1 und 2 gelegt werden. Die Konstruktion des Motorgenerators ist so durchgeführt, daß selbst bei starken Stromschwankungen im Netz die an den Enden der Meßbrücke liegende Spannung konstant bleibt.

Die an dem Motorgenerator angebrachten Klemmen 1, 2, 3, 4 und GG sind mit den entsprechend bezeichneten Anschlüssen des Meßkastens bzw. mit dem Galvanometer A zu verbinden.

In der Abb. bedeuten 1 und 2 die Enden einer Meßbrücke von ungefähr 30 Ohm Widerstand. Deren Schleifkontakt S ist einerseits mit der Klemme 4 verbunden, andererseits auf der Meßbrücke angelötet. In dem einen Brückenarm liegen die Klemmen LL für das Leitfähigkeitsgefäß L, in dem anderen ein konstanter Vergleichswiderstand V von 1000 Ohm. Den Klemmen LL ist ein Regulierwiderstand R parallel geschaltet, der folgende Funktion zu erfüllen hat: muß das Leitfähigkeitsgefäß, mit dem geeicht wurde, einmal durch ein neues ersetzt werden, dessen Widerstandskapazität eine etwas andere ist — die auftretenden Differenzen werden jedoch wegen der gut reproduzierbaren Verhältnisse unbedeutend sein —, so wird das Leitfähigkeitsgefäß mit ein oder zwei Eichlösungen beschickt und durch Drehen des Regulierwiderstandes R auf die früher fixierten Skalenteile eingestellt. R ist durch einen Drehknopf, der eine Teilung trägt, auf dem Deckel des Meßkastens gekennzeichnet.

Zur Prüfung des richtigen Funktionierens der Apparatur kann ein Widerstand von etwa 10 Ohm eingeschaltet werden, wobei der Zeiger des Galvanometers auf einen auf der Skala markierten Strich einspielen muß. Zu dem Zweck wird an den Klemmen LL die Verbindung zum Leitfähigkeitsgefäß unterbrochen und durch Niederdrücken der Prüftaste P der Widerstand eingeschaltet.

Von den Klemmen 3 und 4, die durch einen Widerstand miteinander verbunden sind, geht der zu messende Strom über den Kommutator K und die Klemmen GG zum Galvanometer A.

Das registrierende Galvanometer hatte mit Zusatzwiderstand einen Gesamtwiderstand von rund 1800 Ohm. Die Registrierung erfolgte durch eine Schaltuhr, die jede Minute einen Kontakt im Galvanometer auslöste, wodurch ein Fallbügel die Nadel des Galvanometers auf ein Koordinationspapier drückte. Darunter befand sich ein Farbband, so daß der Aufschlag als Punkt markiert

werde. Der Papiervorschub erfolgte ebenfalls im Abstand von 1 min.

Der Strom zwischen dem Wechselstromgenerator und der Meßanordnung konnte durch den Schalter T unterbrochen werden.

Für die Eichung der Skala wurde eine Standardlösung hergestellt, die in 1 l destilliertem Wasser 50,06 g Kaliumchlorid und 43,18 g Natriumchlorid gelöst enthielt. Das entsprach einem Gehalt von 50 000 mg Chlor im Liter. Die verwendeten Salze waren analysenreine, bei 120° getrocknete Präparate. Der Anteil an Natriumchlorid in der Standardlösung betrug 10% mehr, als dem Gewichtsverhältnis KCl zu NaCl wie 1 zu 1 entsprach, was in Übereinstimmung stand zu der mittleren Zusammensetzung der Betriebslauge. Durch entsprechendes Verdünnen der Standardlösung sind die übrigen Eichflüssigkeiten hergestellt worden.

Selbstverständlich ist die Zusammensetzung der Betriebslauge nicht ganz konstant. Dadurch können wegen des etwas verschiedenen Leitvermögens von Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen den Ausschlägen am Galvanometer kleine Unsicherheiten anhaften, die nicht zu vermeiden sind. Bei der Eichung der Meßanordnung und der Skala mit den Standardlösungen wurde dem Ansatz H des Leitfähigkeitsgefäßes Wasserdampf aus einem in kräftigem Sieden erhaltenen Kolben zugeführt. Der entsprechende Ausschlag am Galvanometer wurde erst abgelesen, wenn sich im Innern des Leitfähigkeitsgefäßes eine konstante Temperatur eingestellt hatte.

Die Eichung wurde mit einer Skala vorgenommen, die in 160 Teile unterteilt war. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

Gehalt der Eichlösung an mg Chlor pro Liter	50000	25000	10000	5000	2500	1000	500	250	100	50
Skalenteile	160	154	134	116	91	55	31	18	7,5	4

Trägt man diese Werte in ein Diagramm ein, so erhält man die in der Abb. 3 gezeichnete Kurve.

Die Kurve läßt erkennen, daß im Gebiet der verdünnten Lösungen einer kleinen Änderung der Salzkonzentration eine relativ große Ausschlagsänderung entspricht, während bei den konzentrierteren Lösungen

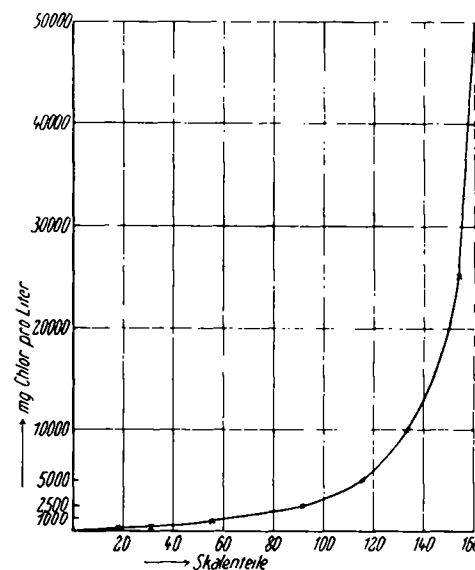


Abb. 3.

die Verhältnisse sich umkehren. Damit ist auch die oben gestellte Forderung erfüllt, die für den Bereich der niedrigen Konzentrationen eine große Empfindlichkeit der Meßanordnung verlangte.

Die im vorstehenden beschriebene Apparatur und Meßanordnung läßt sich nicht nur auf den hier speziell geschilderten Fall anwenden. Sie wird allgemein mit Erfolg in solchen technischen Betrieben verwendet werden können, die eine kontinuierliche und eventuell registrierende Prüfung des Elektrolytgehaltes irgend-einer Lösung wünschen. Sie läßt sich auch unter bestimmten Bedingungen auf die Kontrolle von Elektrolytlösungen ausdehnen, die mehrere Salzkomponenten enthalten. [A. 111.]

Über die Bestandteile von Erdöldestillaten. II.¹⁾

Anilinpunktbestimmung von leichtsiedenden Paraffin-Naphten-Gemischen.

Von Prof. Dr. A. SCHAARSCHMIDT, Dr.-Ing. H. HOFMEIER und cand. ing. HANS LEIST,

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingeg. 14. August 1930.)

In dem von dem einen von uns im vorigen Jahre in Breslau gehaltenen Vortrage¹⁾ wurde mitgeteilt, daß die im Handel befindlichen, aus Erdöldestillaten hergestellten Produkte, wie n-Hexan- n-Heptan, im wesentlichen Gemische von gesättigten aliphatischen und gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen sind. Die n-Pentanfraktion besteht im wesentlichen aus viel Isopentan und wenig n-Pentan.

Bei der Prüfung weiterer derartiger Destillate hat sich nun herausgestellt, daß in den meisten der betreffenden käuflichen Benzindestillate neben den n-Kohlenwasserstoffen und alicyclischen Produkten noch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten vorhanden sind, die die Trennung, ja selbst die Identifizierung der Individuen im

Gemisch sehr erschweren. Es hat sich als notwendig erwiesen, wenigstens eine Reihe der einfacher konstituierten Produkte synthetisch herzustellen und diese künstlichen Gemische mit den natürlichen zu vergleichen. Hierbei war die Bestimmung des Gehaltes an alicyclischen Bestandteilen besonders wichtig. Es wurde daher die Methode zur Bestimmung der Naphtene mit Hilfe des Anilinpunktes einer eingehenden Nachprüfung unterzogen.

Zur Bestimmung des Anilinpunktes, der niedrigsten Temperatur, bei der sich Kohlenwasserstoffe oder das Kohlenwassergemisch in allen Verhältnissen mit Anilin mischen lassen, erwärmt man in einem weiten Reagensglas im Wasserbad 10 cm³ frisch destilliertes Anilin mit einem gleichen Volumen des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs unter Rühren. Das Thermometer ist in 1/10° geteilt. Da jedoch die beim Abkühlen eintretende Entmischung genauer zu bestimmen ist, dient die Mischungstemperatur gewöhnlich nur zur Kontrolle, während die Temperatur, bei der die Entmischung eintritt, als Anilinpunkt bestimmt wird.

¹⁾ S. erste Abhandlung: „Über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöldestillaten“, vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, 1929. Referat vgl. diese Zeitschr. 42, 610 [1929], ausführlicherer Abdruck in: Von den Kohlen und Mineralölen II, S. 104, Verlag Chemie.