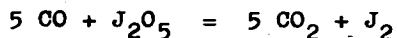


*H. H. Felsle*  
*224*  
*195*

CO - Feinbestimmungsmethode in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemischen.

Die von uns benutzte Methode der CO-Feinbestimmung beruht auf der Oxydation des Kohlenoxydes mittels Jodpentoxyd bei 100-130°C zu Kohlendioxyd



Nach den Angaben in der Literatur (s. Anhang) wird entweder CO<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub> analytisch erfaßt; die Kohlensäure wird mit n/10 bzw. n/100 Barytwasser bestimmt und das Jod in Chloroform oder Jodkaliumlösung absorbiert und mit n/1000 Thiosulfat oder mit arseniger Säure titriert. Dabei richtet sich die Wahl des Absorptionsmittels nach der Gaszusammensetzung z.B. ist bei wasserstoffhaltigen Gasen die Jodbestimmung nicht durchführbar, da Wasserstoff bereits bei 70-80° mit Jodpentoxyd unter J<sub>2</sub>-Abscheidung reagiert.

Die verwendeten Gase müssen sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet werden, da Wasser und einige Bestandteile technischer Gase z.B. Acetylen, Aldehyde, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd mit J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ebenfalls unter Jodabscheidung und Säurebildung reagieren. Die Einwirkung der unges. und ges. Kohlenwasserstoffe auf J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde bei unseren Versuchen nicht untersucht; aus einigen Angaben in der Literatur (z.B. Schläpfer und Hofmann (7), Welton und Drake (18) ) ist anzunehmen, daß sie nicht mit J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagieren.

Das Synthesegas der NH<sub>3</sub>-Synthese, bei dem die CO-Bestimmung erforderlich war, tritt aus den Koksgastrennern gereinigt und weitgehend getrocknet aus, so daß vor Eintritt in die Analysenapparatur nur die Entfernung der letzten Wasserspuren notwendig ist. Da der hohe Wasserstoffgehalt keine J<sub>2</sub>-Bestimmung gestattet, muß die gebildete Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen werden. Der CO-Gehalt des Gases beträgt (in Abhängigkeit von der Kohlenoxydreinigung) 0,002 - 0,04 %, das sind 0,02 - 0,4 cm<sup>3</sup> CO bzw. CO<sub>2</sub> pro 1 Gas. Die für die Analyse aufzuwendende

Gasmenge beträgt zwischen 500-1000 cm<sup>3</sup>, so daß n/100 Barytwasser vorgelegt werden muß, um die genügende Titrierge Genauigkeit zu erhalten ( 1 cm<sup>3</sup> n/100 Barytwasser = 0,112 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> 0° 760 mm).

Bei der von uns entwickelten Apparatur zur CO-Bestimmung (s. Fig. 1) wurde z. Teil auf Vorschriften von Schläpfer und Hofmann (s. 7 im Anhang) zurückgegriffen. Das Gas, dessen Vordruck auf etwa 10-20 mm Hg gehalten wird, tritt durch eine leere Waschflasche ( zur evt. Nachreinigung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. zu füllen) in die App. ein; es wird über fester Kalilauge und stückigem Magnesiumperchlorat getrocknet. Magnesiumperchlorat hat sich bei unseren Versuchen besser bewährt als Phosphorpentoxyd, da es nicht so stark zerfließt und sich besser handhaben läßt. In der Trocknungswirkung ist es nicht sehr verschieden von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nach Verlassen des Trocknungsrohres tritt das Gas in den Jodpentoxydkontakt ein, der mittels eines elektrischen Ofens auf 100-130° gehalten wird. Das Jodpentoxyd wird nach einer Vorschrift von Schläpfer und Hofmann in folgender Weise auf Bimsstein aufgetragen: 60 g reinstes Jodpentoxyd (falls nicht in reiner Form vorhanden, umkristallisieren) werden in 150 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst und eingedampft, bis die ersten Kristalle sich ab scheiden; dann werden 20 g präparierter Bimsstein zugegeben und die Mischung bleibt eine halbe Stunde stehen, damit die Jodpentoxydlösung die Bimssteinstücke durchdringen kann. Der Bimsstein muß besonders gereinigt werden, dazu wird er bis auf 1 - 3 mm Korngröße zerkleinert und geglüht, dann mehrere Male mit rauchender Salpetersäure ausgekocht, mit Wasser abgespült und getrocknet. Nach dem halbstündigen Stehen wird die Jodpentoxyd-Bimsstein-Mischung über ganz kleiner Flamme und ständigem Umrühren zur Trockne eingedampft. Die lufttrockene Masse wird im Trockenschrank 2 Stunden auf 120° erhitzt und dann zerkleinert. Das pulverige Material wird abgeseibt und etwa 50 g der fertigen Masse zur Ofenfüllung verwandt. Nach der Füllung muß dann noch einmal mehrere Stunden im trockenen Gasstrom auf 200 - 210° erhitzt werden, da die Jod-

- 3 -

säure die letzten Spuren Wasser erst über  $170^{\circ}$  abgibt.

Nach Verlassen des Kontaktofens wird das Gas zur Absorption von Joddämpfen über auf Glasperlen verteilte konzentrierte Jodkaliumlösung geleitet und dann die Kohlensäure in n/100 Barytwasser aufgefangen. Zur restlosen Absorption sind 4 Waschflaschen erforderlich. Die Regulierung der Geschwindigkeit des Gasstromes und die Gasmessung wird mit einer Aspiratorflasche vorgenommen. Schlauchverbindungen sind möglichst zu vermeiden, da sie zu Fehlmessungen Veranlassung geben. In Fig. 1 ist die verwandte Apparatur maßstäblich wiedergegeben.

~~Bei einer Analyse ist folgendermaßen zu verfahren:~~  
Man heizt den Kontaktofen auf  $200^{\circ}\text{C}$  auf und leitet trockenen  $\text{N}_2$  über, dessen CO-Gehalt bekannt ist; hinter dem Ofen ist an Stelle des Rohres mit Jodkaliumlösung eine kleine Waschflasche mit Chloroform angebracht. Das Durchleiten von  $\text{N}_2$  wird so lange fortgesetzt, bis das Chloroform nur noch in 15 Min. unmerklich rot gefärbt wird. Unter dauerndem Weiterdurchleiten von  $\text{N}_2$  wird dann die Temperatur des Ofens auf  $110^{\circ}\text{C}$  gesenkt und das Jodkaliumrohr und die 4 mit je  $10\text{ cm}^3$  n/100 Barytwasser gefüllten Absorptionsgefäße angeschlossen. Dann wird auf Synthesegas umgestellt und gleichzeitig hinter dem Wassermanometer der Aspiratorflasche Hahn 4 abgesperrt. Der Ablaufhahn der Aspiratorflasche wird so eingestellt, daß etwa  $500\text{ cm}^3$  Wasser stündlich ablaufen und an Hahn 2 der Gaseintritt derart einreguliert, daß am Wassermanometer hinter der Aspiratorflasche ein Überdruck von etwa 20-30 mm WS herrscht. Nach Durchgang von  $500\text{ cm}^3$  Gas wird wieder auf  $\text{N}_2$  umgestellt (Hahn 3) und das in der App. befindliche Gas in das Barytwasser übergetrieben (etwa  $50-100\text{ cm}^3\text{ N}_2$ ). Das Barytwasser wird mit n/100 HCl und Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert und aus dem Verbrauch unter Berücksichtigung des CO-Gehaltes im  $\text{N}_2$  in üblicher Weise der CO-Gehalt des Gases berechnet. Die Fehlergrenze der Messung beträgt bei 0,003 % Absolutgehalt etwa 20 % und bei 0,02 % Absolutgehalt etwa 10 %.

- 4 -

227  
198

Beispiel 1

CO-Gehalt des N<sub>2</sub> 0,006 %  
 Angewandt 500 cm<sup>3</sup> Gas Ba. 749,8 mm t = 30°  
 Ausspülen 50 " N<sub>2</sub> = 0,03 cm<sup>3</sup> n/100 Ba(OH)<sub>2</sub>  
 Verbrauch von n/100 Ba(OH)<sub>2</sub>  
 Waschflasche 1 2 3 4  
 0,60/ 0,25/ 0,06/ 0,00/cm<sup>3</sup>  
 0,91 cm<sup>3</sup>  
 für N<sub>2</sub> 0,03 "  
 0,88 cm<sup>3</sup>  
 Gasvolumen bei 0° 760 mm 426 cm<sup>3</sup>  
 %CO =  $\frac{0,88 \cdot 11,2}{426} = 0,023$

Beispiel 2

Angewandt 1000 cm<sup>3</sup> Gas  
 Ba 759,1 t = 27,2°  
 Ausspülen 50 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> = 0,03 cm<sup>3</sup> n/100 Ba(OH)<sub>2</sub>  
 Verbrauch von n/100 Ba(OH)<sub>2</sub>  
 Waschflasche 1 2 3 4  
 0,14/ 0,08/ 0,04/ 0,00/cm<sup>3</sup>  
 Σ 0,26 cm<sup>3</sup>  
 für N<sub>2</sub> 0,03 "  
 0,23 cm<sup>3</sup>  
 Gasvolumen bei 0° 760 mm 877 cm<sup>3</sup>  
 % CO  $\frac{0,23 \cdot 11,2}{877} = 0,0029$

In Fig. 2 ist eine Apparatur dargestellt, die von der Firma Linde zur CO-Feinbestimmung im NH<sub>3</sub>-Synthesegas angegeben ist. Das Gas wird ungetrocknet bei 130° über Jodpentoxyd-Kontakt geleitet und die Reaktionsprodukte in einem besonders konstruierten Kondensationsgefäß mit flüssiger Luft ausgefroren. Zur Herstellung des Kontaktes werden 50 g J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 5 Vanadinpentoxyd in Wasser gelöst, mit 70 g staubfreien Tonschwrben von 2 mm Korngröße versetzt und zur Trockne eingedampft. Die lufttrockene Masse wird in den Ofen eingefüllt und bei 200-220° von den letzten Wasserspuren befreit. An das Kondensationsgefäß sind zwei

~~328~~  
199

- 5 -

mit je  $10 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2$  gefüllte Absorptionsgefäße angeschlossen. Man wendet  $10 \text{ l}$  Gas an, die in  $1 \text{ Stunde}$  über den Kontakt geleitet werden. Nach Beendigung des Gasdurchgangs wird die flüss. Luft unter dem Ausfriergefäß weggenommen und die Kohlensäure mit Stickstoff in etwa  $5 \text{ Min.}$  in die Absorptionsgefäße übergetrieben. Auswertung wie oben angegeben,  $1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Ba(OH)}_2 = 1,12 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 (0^\circ, 760 \text{ mm})$ .

Anlage.

V.

229  
205

Literaturübersicht.

- Dr. Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, 1935 S.192 ff,  
198 ff, 210 ff.
- 1) Nicloux Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences Paris  
Ed. 126 (1898) 646
  - 2) Nichloux l'oxyde de Carbone et l'intoxication oxy-  
carbonique Paris. 1925, Comptes Rendus  
biol. 100 (1929) 861  
XII. internationaler Physiologenkongress  
1926, S. 116
  - 3) Keeser, Froboese und Turnau, Toxikologie und Hygiene  
des Kraftfahrwesens, Berlin 1930
  - 4) Martinek und Marti Amer. Journ. publ. Health 19(1929)  
293
  - 5) J.E. Schmidt und Krantz Journ. Amer. pharm. Assoc. 22  
(1933), 1222

---

  - 6) Quertl Journ. Pharmac. 8 (1933), 1625
  - 7) Schläpfer und Hofmann Bull. Schweiz. Verein Gas und  
Wasserfach 7 (1927) 293, 349
  - 8) Schläpfer und Mosca Bull. Schweiz. Ver. Gas- und  
Wasserfach 12 (1932) 205
  - 9) Heller, Mitt. Ver. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 8  
(1932) 189
  - 10) Tausz und Jungmann Mitt. chem. Techn. Institut Karls-  
ruhe, 1923, Heft 1
  - 11) Gurewitsch und Gorkin, Arbeiten und Materialien d.  
Ukrain. Staatsinstituts f. Arbeitspath. und  
Arbeitshygiene 6 (1928) 156 (russ)

---

  - 12) Pieters, Z. analyt. Chem. 85 (1930) 50, 113
  - 13) Graham und Winmill J. chem. Soc. London 105(1914)1996
  - 14) Froboese, Z. analyt. Chemie 54 (1915) 1
  - 15) Wein Chemiker Zeitung 45 (1921) 610
  - 16) Wein Glückauf 61 (1925) 1629
  - 17) Graham J. Soc. chem. Ind., London, 38 (1919) 10
  - 18) Welton und Drake, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 1 (1929)  
1
  - 19) Lamb, Bray und Geldard J. Amer. chem. Soc. 42(1920)  
1636
  - 20) Booth und Campbell Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 4  
(1932) 13
  - 21) Ljunggreen und Gingold, Techn. Tidskr. 44(1932) 279

Fig. 1  
 Apparate zur C.O. Festbestimmung.

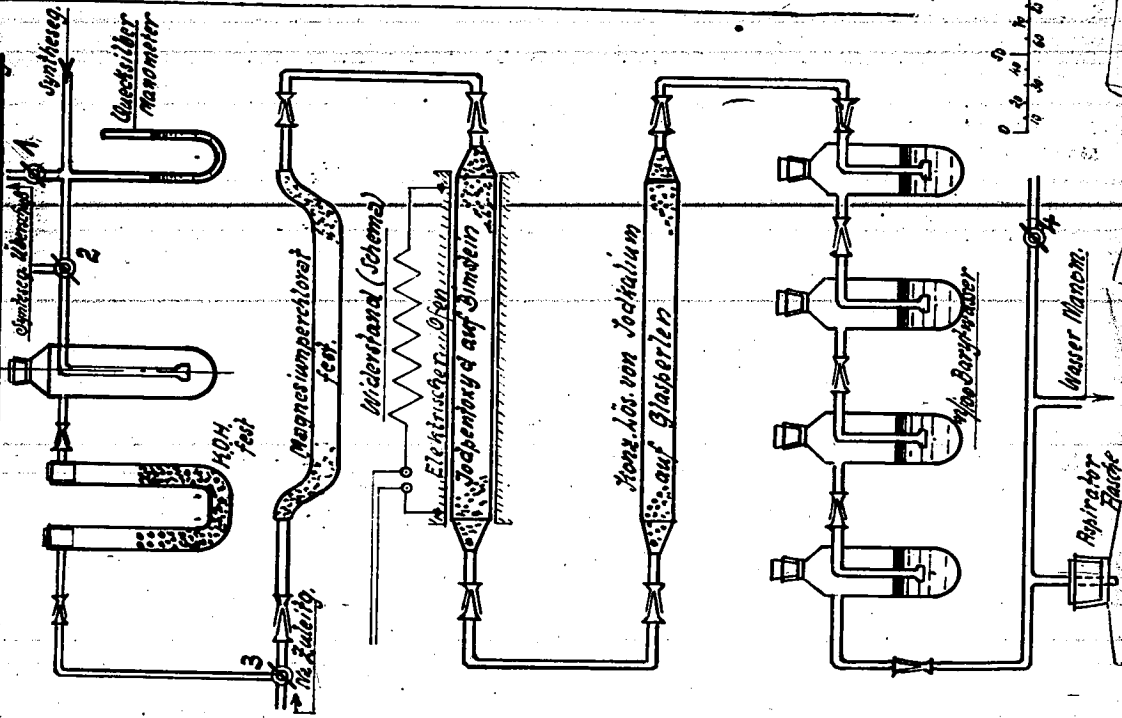
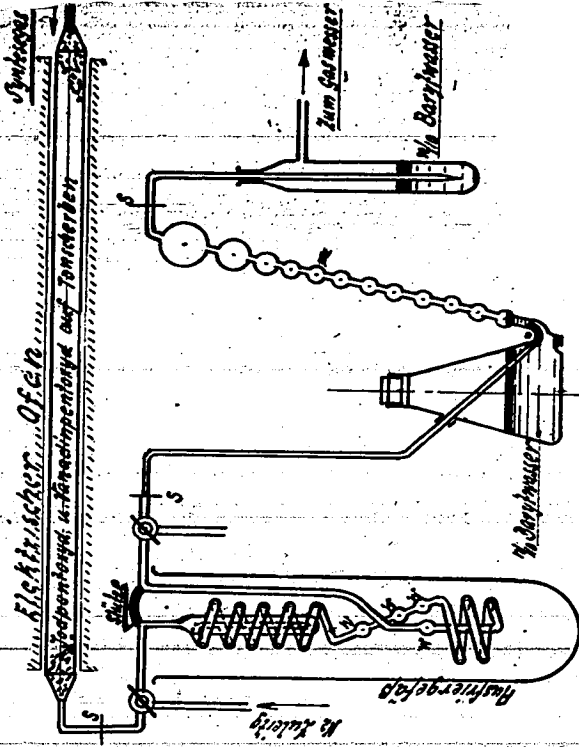


Fig. 2  
 Sunde

Apparate zur C.O. Teilbestimmung.



S. Scheicherverbindung  
 W. Glasgeln m. Glasweite