

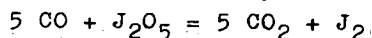
Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd  
im Synthesegas der Ammoniaksynthesen.

1. Literatur.

- J. Tausz u. K. Jungmann, G.W.F. 70, 1049 (1927); C. 1927, II, 2771.  
 " " Mitt.d.chem.techn. Instituts Karlsruhe  
 1923, Heft 1  
 P. Schläpfer u. E. Hofmann, Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachs. 7, 293  
 " " 349 (1927); C. 1927, I, 3013.

2. Allgemeines.

Leitet man ein CO-haltiges Gas bei 130° über Jodpentoxyd, so wird das Kohlenoxyd nach der Gleichung



unter Abscheidung von Jod zu Kohlendioxyd oxydiert. Man kann nun entweder das ausgeschiedene Jod mit Natriumsulfat oder arseniger Säure titrieren oder die gebildete Kohlen-säure in titriertem Barytwasser auffangen. Da aber z.B. wasserstoffhaltige Gase wie Synthesegas mit Jodpentoxyd auch bei niedrigen Temperaturen unter Jodabscheidung reagieren können, bestimmt man nicht die ausgeschiedene Menge Jod, sondern bedient sich des spezifischeren Nachweises und titriert die gebildete Kohlensäure.

3. Reagenzien.

$\frac{n}{10}$  Barytwasser,  $\frac{n}{10}$  Salzsäure, Jodpentoxydkontakt nach folgender Herstellungsweise:

Reine Tonscherben von 1 - 2 mm Korngröße werden mit konz. Salpetersäure ausgekocht, mit dest. Wasser ausgespült und getrocknet. Andererseits bringt man 50 g reinstes Jodpentoxyd und 4 g Vanadinpentoxyd mit etwa 150 cm<sup>3</sup> dest. Wasser zusammen, dampft auf ein kleines Volumen ein und gibt 70 g der vorbereiteten, gleichmäßig gekörnten Tonscherben dazu, läßt etwa 1/2 Stunde stehen, damit die Jodpentoxyd-

lösung die Tonscherben gut durchdringen kann; und verdampft dann auf ganz kleiner Flamme und unter ständigem Umrühren zur Trockene. Die Lufttrockene Masse wird zwei Stunden im Trockenschrank auf  $120^{\circ}$  erhitzt und evtl. noch etwas zerkleinert. Die fertige Kontaktmasse wird staubfrei zur Ofenfüllung verwandt.

#### 4. Apparatur.(Anlage 1)

Die Apparatur zur Kohlenoxyd - Feinbestimmung besteht aus einem elektrischen Ofen mit dem Kontaktrohr und der Absorptionsvorrichtung für die gebildete Kohlensäure. Das Kontaktrohr ist ein Jenaer Glasrohr (l.W. etwa 18 mm), das an der Gaseintrittsseite zu einem engeren Rohr (l.W. 7 mm) ausgezogen ist, das noch ein T-stück trägt. In dieses engere Rohr ist ein Thermometerschutzrohr von 250 mm Länge eingesetzt, das bis in die Mitte des Kontaktrohres reicht und auf dieser Seite zugeschmolzen ist und das mit seiner Weite (4 x 6 mm) so eingepasst ist, daß einerseits ein ungehinderter Gasdurchgang möglich ist und andererseits ein Stockthermometer von 3,5 mm Schenkeldurchmesser noch Platz hat. Das Thermometer hat eine Schenkellänge von 250 mm und eine herausragende, verkürzte Skala von  $80 - 220^{\circ}\text{C}$ .

~~Die Heizung erfolgt elektrisch durch einen Widerstandsdraht, der um das Rohr gewickelt ist. Das Ganze wird mit Asbestschnur isoliert. Durch Vorschalten eines entsprechenden Regulierwiderstandes muß der Ofen auf Temperaturen zwischen  $80 - 220^{\circ}$  geheizt werden können.~~

Die Kontaktmasse wird auf beiden Seiten durch Glaswolle geschützt. Das Rohrende für den Gasaustritt ist gerade abgeschnitten und durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr mit dem Ausfrierspiralrohr mit vier mit Glaswolle gefüllten  $\text{CO}_2$ -Staubfangkugeln verbunden. Dieses Ausfriergefäß hat den Zweck, die aus dem Kohlenoxyd gebildete Kohlensäure erst vollständig auszufrieren und anzureichern, ehe sie in Barytwasser absorbiert wird. Anderenfalls würde man Gefahr laufen,  $\text{CO}_2$ -Verluste durch unvollständige Absorption im Barytwasser zu erhalten, wenn man die Kohlensäure in dem äquivalenten Verhältnis wie das Kohlenoxyd im Gas belassen wollte. Das Ausfriergefäß hängt in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff.

An das Ausfriergefäß schließen sich die beiden Absorptionsapparate mit Barytwasser an, ein Erlenmeyerkooben mit Zehnkugelrohr und ein Blasenähler. Zum Schluß wird das Gas durch eine Gasuhr gemessen, wenn man keine andere <sup>Volumen</sup> Bestimmung des zu untersuchenden Gases vorgesehen hat.

### 5. Besondere Hinweise.

Um die Wirkungsweise des Jodpentoxyds nicht zu beeinträchtigen, ist es erforderlich, das zu untersuchende Gas vor dem Kontakt sorgfältig zu trocknen, damit sich keine Jodsäure bilden kann. Auch ist der Kontakt, falls die Apparatur nicht in Gebrauch ist, vor Luftfeuchtigkeit gut zu schützen. Andernfalls muß der Kontakt durch Erhitzen auf  $200 - 220^{\circ}$  wieder regeneriert werden. Jodsäure gibt die letzten Spuren Wasser erst über  $170^{\circ}$  ab. Bei zu starkem Erhitzen tritt leicht Zerfall des Pentoxyds unter Jodabscheidung ein. Die Jodabscheidung, die durch die Oxydation des Kohlenoxyds bedingt ist, wird in der Glaswolle des Ausfriergefäßes zurückgehalten und muß jeweils nach der zweiten oder dritten Analyse durch Ausspülen mit Alkohol entfernt werden.

### 1. Ausführung. (Anlage 2).

#### a) Untersuchung in einer im Betriebe gezogenen Probe im Laboratorium.

In besonderen Fällen, wenn es sich beispielsweise darum handelt, das Synthesegas im Betriebe an mehreren Stellen gleichzeitig zu untersuchen, was aus apparativen oder anderen Gründen nicht möglich ist, hilft man sich damit, die Probenahme im Betriebe zwar gleichzeitig vorzunehmen, aber die gezogenen Proben später nacheinander im Laboratorium zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke bedient man sich der bekannten evakuierten 10 l-Flaschen, die vorher sorgfältig gereinigt, getrocknet und mit reinem Stickstoff ausgeblasen werden.

Durch Messung von Druck, Temperatur und Barometerstand kann man, wie unten näher ausgeführt wird, das Volumen der zu untersuchenden Gasprobe berechnen, so daß die in Anlage 2 abgebildete Gasuhr ( 1 3 ) in diesem Falle nicht benutzt wird. Die benutzten Probenflaschen sind starkwandige Flaschen von 10 - 12 l Inhalt mit ausgeschliffenem Hals und doppelt durchbohrtem Gummistopfen mit 2 Kapillarröhren. Das Volumen der Flasche bis zum Gummistopfen ist vorher durch Auswägen mit Wasser bestimmt worden. Im einzelnen verfährt man folgendermaßen:

Nachdem der Ofen ( 14 ) frisch gefüllt worden ist, leitet man aus einer Bombe ( 15 ) über den Dreiweghahn ( 7 ) reinen Stickstoff hindurch, der vorher in einer Schottischen Gaswaschflasche ( 4 ) mit 50 %iger Kalilauge und anschließend in einem Rührchen mit Magnesiumperchlorat oder Phosphorpentoxyd ( 5 ) von den letzten Resten etwa vorhandenen Kohlendioxyds bzw. Wassers befreit wird. Durch entsprechende Regulierung des Widerstandes hält man <sup>den</sup> Ofen während dieser Periode auf einer Temperatur von 200 - 220° (Thermometer 6 ). Nach 4 - 6 Stunden hat das Jodpentoxyd die letzten Spuren Wasser abgegeben. Dann schaltet man den Ofen auf die normale Analysentemperatur von 130° ein. Höhere Temperaturen (bis 170°) sind bei der Analyse zwar zulässig, haben aber stärkere Jodausscheidung zur Folge. Wird Feuchtigkeit von dem so ausgeheizten Rohre ferngehalten, (s.o. Abschn. 5) ist dieses stets in analysenfertigem Zustande. Anderenfalls ist ein erneutes, evtl. kürzeres Ausheizen auf 220° erforderlich.

Hat der Ofen die Temperatur von 130° erreicht, schließt man die vorher vorbereiteten Absorptionsgefäße <sup>( 9, 11, 12 ) an, wobei man zunächst das Ausfrierspiralrohr ( 9 ) anschließt und die Dreiweghähne</sup> 7 und 8 so stellt, daß der Stickstoff bei 8 ins Freie geht. Erst wenn alle Luft aus dem Gefäß 9 verdrängt ist, schließt man die Barytwasservorlagen 11 u. 12 an und läßt den Stickstoff durch Drehen des Hahnes 8 nach dem Blasenähler 12 austreten. Die Vorbereitung der Absorptionsgefäße geschieht folgendermaßen: Das Ausfriergefäß wird durch Auswaschen mit Alkohol und nachfolgendes Trocknen von Jodausscheidungen und etwas Feuchtigkeit befreit.

- 5 -

Dann stellt man sich ein praktisch kohlenstoffsaures Wasser her, indem man destilliertes Wasser in einer Spritzflasche auf dem Drahtnetz etwa 5 Minuten lang kochen läßt, dann abkühlt und einige Minuten einen kräftigen Stickstoffstrom durchleitet.

Die mit starker Salzsäure gereinigten Gefäße 11 u. 12 werden erst mit Leitungswasser, dann mit kohlenstoffsaurem dest. Wasser sorgfältig ausgespült und zuletzt mit Stickstoff ausgeblasen. Dann bringt man in den Erlenmeyerkolben 10 cm<sup>3</sup> und in den Messzähler 5,0 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Barytwasser, verdünnt mit CO<sub>2</sub>-freiem, dest. Wasser, setzt Phenolphthalein als Indikator zu und schließt die Vorlagen an das Ausfrierspiralrohr an. Solange noch Stickstoff durch die Apparatur geleitet wird, dürfen die Barytwasservorlagen nicht die geringste Trübung zeigen, andernfalls die Vorlagen zu erneuern sind.

Jetzt schiebt man das Dewargefäß ( 10 ) mit flüssiger Luft langsam von unten über die Ausfrierspirale, wobei man etwas mehr Stickstoff auf die Apparatur gibt, um das durch die starke Abkühlung erzeugte Vacuum auszugleichen und um ein plötzliches Zurücksteigen der Barytwasservorlagen in das Ausfriergefäß zu verhindern. Durch Höhenverschiebung von 11 u. 12 erreicht man, daß das Barytwasser beim Gasdurchgang nicht höher als bis zur vierten Kugel im Erlenmeyer aufsteigt.

Man schließt nun die Stickstoffzufuhr ( 15 ) und reguliert durch entsprechende Hahnstellung den Zulauf von Sperrwasser ( gesättigte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung ) aus der hochgestellten Tubusflasche ( 1 ) zur Gasprobe ( 2 ) sowie den Gasstrom aus der Probeflasche ( 2 ) in den Kontaktofen so, daß die Gasmenge von ca. 10 l in frühestens  $\frac{3}{4}$  Stunde durch den Ofen gegangen ist. Ist das Sperrwasser bis zum Kapillarahn in der Gasprobeflasche <sup>(2)</sup> gestiegen, stellt man den Dreiwegehahn (3) wieder auf Stickstoff um, sperrt den Sperrwasserzulauf ab und leitet noch 10 Minuten lang Stickstoff durch den Ofen, um das restliche Gas zu verdrängen.

- 6 -

- 6 -

Jetzt hängt man Gefäß 11 u. 12 etwas tiefer, so daß das Barytwasser im Erlenmeyer bis in die vorletzte Kugel steigt, und triibt nun durch Wegnahme des Dewar-gefäßes mit flüssiger Luft im Laufe von weiteren 10 Minuten die ausgefrorene Kohlensäure aus der Spirale in die Barytwasservorlage über. Darauf nimmt man die beiden Vorlagen ab und titriert mit  $\frac{n}{10}$  HCl auf farblos. Nach dem ersten Umschlag des Indikators im Erlenmeyerkolben läßt man die Lösung durch Neigen in das 10-Kugelrohr steigen und kann so auf sehr genauen Umschlag titrieren. Bei richtiger Arbeitsweise bleibt die Vorlage im Blasenähler ( 12 ) ganz klar, bzw. zeigt nur einen ganz geringen Verbrauch an. Sollte durch zu große Gasgeschwindigkeit etwas von dem Barytwasser aus dem 10-Kugelrohr (11) in den Blasenähler (12) übergetreten sein, so sind bei der nachfolgenden Titration beide Vorlagen zu addieren, was das Ergebnis praktisch nicht beeinflusst.

### Berechnung.

Zur Analyse angewandtes Gasvolumen:

( Vol.-Tempe-Messung der 10 l - Flasche. )

Ist das durch Auswägen mit Wasser bestimmte Volumen der Flasche = V, dann ist das beim Evakuieren in der Flasche gebliebene Gasvolumen (Stickstoff) vor dem Versuch

$$V_1 = \frac{V \cdot 273 \cdot (b-p)}{760 \cdot (273 + t)} \text{ cm}^3 \text{ ( } 0^\circ, 760 \text{ mm, trocken}$$

und das Volumen nach dem Versuch

$$V_2 = \frac{V \cdot 273 \cdot (b'-p')}{760 \cdot (273 + t')} \text{ cm}^3 \text{ ( } 0^\circ, 760 \text{ mm, trocken}$$

wenn

	Vor d. Versuch	Nach d. Vers.
Barometerstand	b	b'
Raumtemperatur °C	t	t'
Unterdruck, bezw. Überdruck in der Flasche	p	p'
<u>mm Hg</u>		
Partialdruck des trockenen Gases	b - p	b' - p'

- 7 -

Die aufgenommene und zur Analyse angewandte Gasmenge ist dann

$$V_3 = V_2 - V_1 \text{ ( cm}^3 \text{ )}$$

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2 = 0,0022 \text{ g CO}_2 = 0,0014 \text{ g CO} = 1,12 \text{ cm}^3$$

CO (0°, 760 mm, trocken).

Li tergewicht CO = 1,250 g

$$\text{CO} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 1,12 \cdot 100}{V_3 \text{ cm}^3} \text{ Vol \%}$$

Beispiel.

Volumen der Flasche  $V = 10880 \text{ cm}^3$ .

	Vor d. Vers.	Nach d. Vers.
Barometerstand	b = 733 mm	b' = 728,5 mm
Raumtemperatur	t = 24° C	t' = 24° C
Interdruck bzw. Überdruck in der Flasche	p = - 720 mm	p' = - 4 mm
Partialdruck des trockenen Gases	13 mm	724,5 mm

$$V_1 = \frac{10880 \cdot 273 \cdot 13}{760 \cdot (273 + 24)} = 171 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{10880 \cdot 273 \cdot 724,5}{760 \cdot (273 + 24)} = 9534 \text{ cm}^3$$

$$V_3 = 9534 - 171 = 9363 \text{ cm}^3$$

Zur Analyse angewandtes Gasvolumen =  $9363 \text{ cm}^3$  (0°, 760 mm, Es)  
(Die Wasserdampftension braucht nicht berücksichtigt zu werden, da es sich beim Synthesgas um ein trockenes Gas handelt.)

	Erlenmeyerkolben	Blasenzähler
Vorgelegt $\frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$	9,86 cm <sup>3</sup>	4,93 cm <sup>3</sup>
Zurücktitriert $\frac{n}{10} \text{ HCl}$	9,34 "	4,90 "
Verbraucht $\frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$	0,52 "	0,03 "

Gesamtverbrauch:  $0,55 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$

$$\text{CO} = \frac{0,55 \cdot 1,12 \cdot 100}{9363} = 0,006579 \text{ Vol \%}$$

$$\text{CO} = 0,0066 \text{ Vol \%}$$

b) Untersuchung des Synthesegases im Betrieb.

Die Ausführung ist die Gleiche, wie sie eben beschrieben wurde. An Stelle der beiden Flaschen (1 u. 2) tritt aber hier das strömende Gas, das bei 3 eingeführt und dessen Überschuss kurz vorher durch ein T-Stück und dessen Überschuss kurz vorher durch ein T-Stück abreguliert wird. Man leitet auch hierbei reinen Stickstoff durch die Apparatur und benutzt ihn ebenfalls nachher zum Nachspülen.

Zur Gasmessung verwendet man die Gasuhr (13), die in dem Augenblick eingeschaltet wird, wenn man das Synthesegas bei Dreiweghahn 3 in die Apparatur eintreten läßt. Der Gasdurchgang soll bei einer Ofentemperatur von  $130^{\circ}\text{C}$ , <sup>höchstens</sup> etwa 15 l/h betragen. Man beendet den Versuch nach Durchgang von etwa 10 l und liest den Stand der Gasuhr ab, wenn man das Synthesegas bei 3 abdreht. Dann spült man, wie oben beschrieben, mit Stickstoff nach.

Berechnung.

$V$  = Gasmenge in l (Gasuhr)

$b$  = Barometerstand in mm Hg

$t$  = Temperatur des Gases  $^{\circ}\text{C}$

$r$  = Wasserdampfspannung bei  $t^{\circ}$

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (b-t)}{760 \cdot (273+t)} \text{ liter } (0^{\circ}, 760 \text{ mm, trocken}).$$

$$\text{CO} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 1,12 \cdot 100}{V_0 \cdot 1000} \text{ Vol\%}$$

Beispiel.

$V = 10,3 \text{ l}$

$b = 765,5 \text{ mm}$

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$r = 23,8 \text{ mm}$

Stand der Gasuhr:

Nach d. Vers. = 763,9 l

Vor d. Vers. = 753,6 l

$V = 10,3 \text{ l}$

$$V_0 = \frac{10,3 \cdot 273 \cdot 741,7}{760 \cdot 298} = 9,209 \text{ l } (0^{\circ}, 760 \text{ mm, tr.})$$



- 9 -

<u>Beispiel.</u>	Erlenmeyerkolben	Blasenzähler
Vorgelegt $\frac{n}{10}$ Ba(OH) <sub>2</sub>	9,86 cm <sup>3</sup>	4,93 cm <sup>3</sup>
Zurücktitriert $\frac{n}{10}$ HCl	9,02 "	4,89 "
Verbraucht: $\frac{n}{10}$ Ba(OH) <sub>2</sub>	0,84 cm <sup>3</sup>	0,04 cm <sup>3</sup>

Gesamtverbrauch: 0,88 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>

$$CO = \frac{0,88 \cdot 1,12 \cdot 100}{9,209 \cdot 1000} = 0,0107 \text{ Vol\%}$$

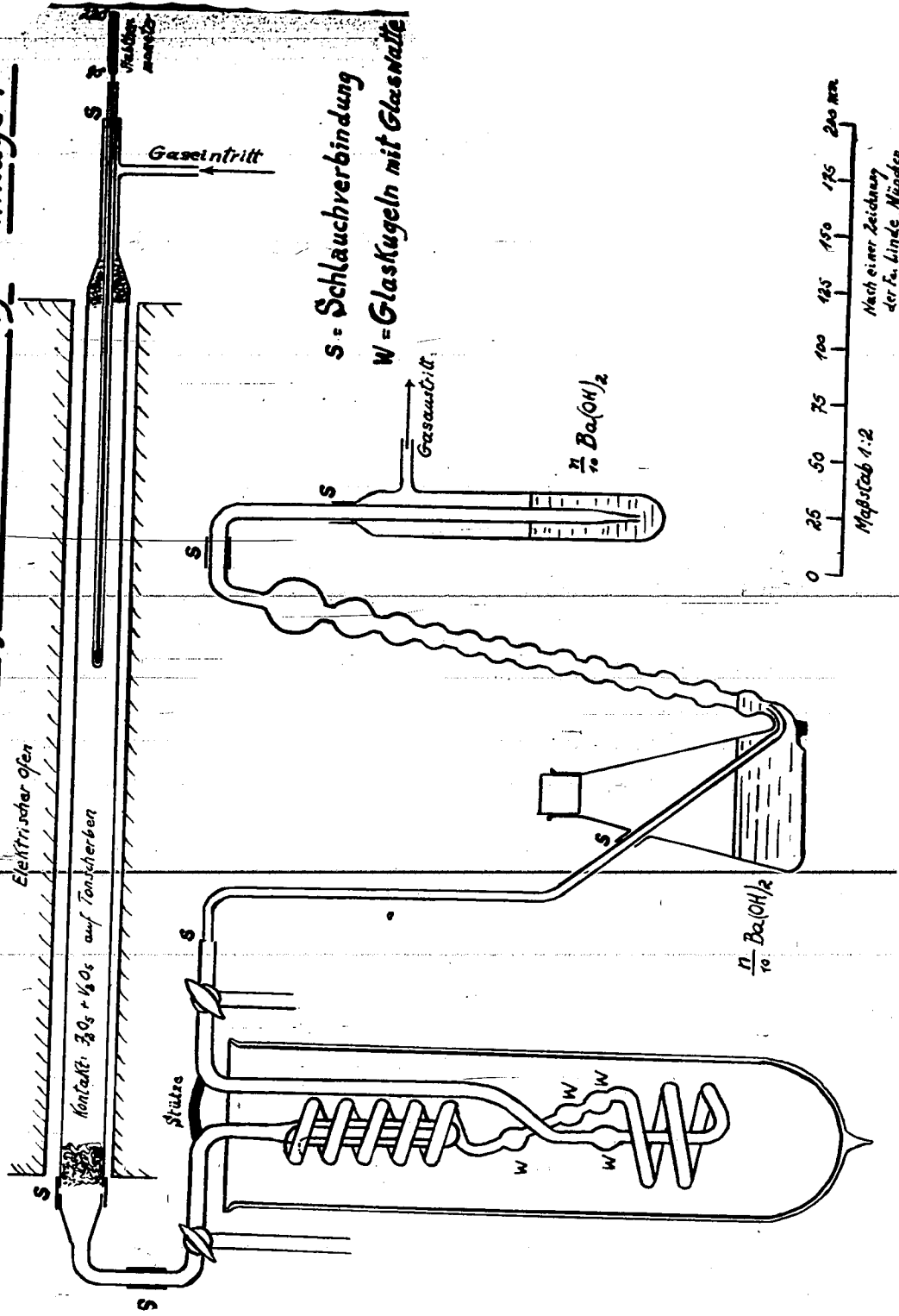
$$\underline{CO = 0,011 \text{ Vol\%}}$$

gez.: Dr. Tramm

gez.: Dr. Henke-Stark

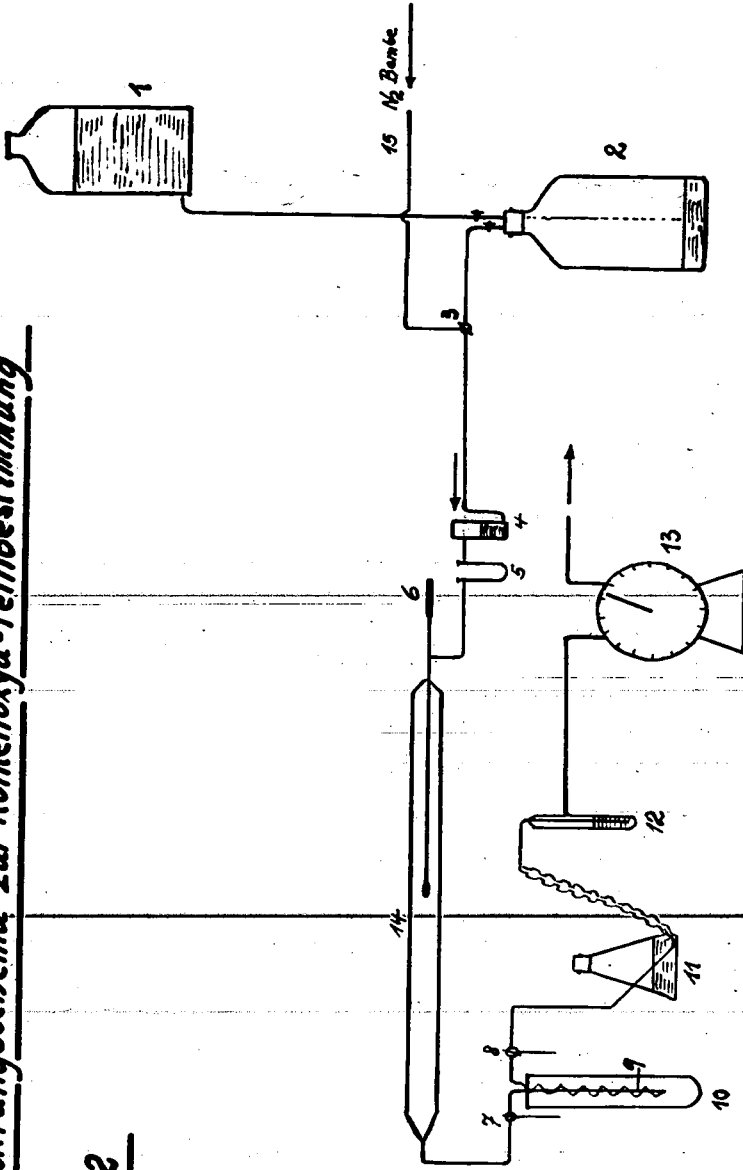
# Apparatur zur Kohlenoxyd-FeiBestimmung

## Anlage 1



Ausführungsschema zur Kohlenoxyd-Feinbestimmung

Anlage 2



Ausf. für  
1899.