

249  
Kern

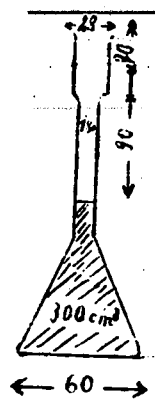
32. Untersuchung der ausgebrauchten Kontaktmasse aus dem Lösebehälter auf Kobalt und Thoriumoxyd.

Der ausgebrauchte Fischerkontakt wird mit Salpetersäure behandelt, wobei das Kobalt praktisch vollständig wieder in Lösung geht, während bisweilen ein Teil des Thoriumoxyds ungelöst bleiben kann. Es liegt also eine Lösung von Kobalt und Thoriumoxyd vor, in der Kieselgur und z.T. etwas ungelöstes Thoriumoxyd suspendiert ist. Da das Volumen der Kieselgur, deren spez. Gew. in diesem Zustande im Mittel etwa 1,5 beträgt, von Einfluss ist, darf das Verhältnis von Suspension zu Lösung nach erfolgter Probenahme keine Änderung mehr erfahren.

Aus diesem Grunde muss der Gesamtinhalt der Probeflasche (als solche dient eine etwa 250 cm<sup>3</sup> fassende Pulverflasche mit Bakelitdeckel als Schraubverschluss) zur Analyse ohne Teilung weiter verarbeitet werden, weil es bei dem grossen Gehalt der Originalprobe an Suspension (etwa 150 g/l = 10 Vol%) nicht möglich ist, die Probe ohne Änderung des Verhältnisses von Suspension zu Lösung richtig zu teilen.

1.) Abmessung der Originallösung.

Zur Abmessung der zur Analyse angewandten Originalprobe dient ein amtlich geeichter, 300 cm<sup>3</sup> fassender Messkolben, dessen Hals des bequemeren Eingusses wegen am Ende etwas erweitert ist (vgl. Skizze). Man bringt den Inhalt der 250 cm<sup>3</sup> Probeflasche möglichst quantitativ in den Messkolben, wobei man während des Eingiessens immer wieder kräftig umschüttelt, damit der Inhalt der Flasche möglichst homogen ist. Auf diese Weise gelingt es, die Pulverflasche soweit zu entleeren, dass von ihrem Inhalt nur noch eine geringe Menge durch Benetzung der Flaschenwand zurückbleibt, die aber in dem



Verhältnis Suspension zu Lösung von dem Inhalt des Kolbens so wenig verschieden ist - wie von uns festgestellt wurde -, dass ein quantitatives Nachspülen der Probeflasche unterbleiben kann. Dann füllt man aus einer geeichten Messbürette dest. Wasser bis zur Marke des Messkolbens auf (Temp. 20°!) und erfährt so durch Subtraktion der verbrauchten  $\text{cm}^3$  dest. Wasser von  $300 \text{ cm}^3$  die zur Analyse angewandte Menge Originallösung.

Durch Schrägstellung des Kolbenhalses spült man die anhaftenden Suspensionsteilchen mit dem aus der Bürette zulaufenden Wasser ab, wobei man das Wasser vorsichtig an der Wandung herablaufen lässt. Beim Beobachten der Eichmarke darf man nicht lange warten, da die Suspension sonst schnell in den Kolbenhals aufsteigen kann und ein genaues Beobachten des Niveaus damit unmöglich macht. Den Kolbeninhalt spült man nun mit dest. Wasser quantitativ in einen  $1000 \text{ cm}^3$  fassenden Messkolben über und füllt diesen bis zur Marke auf. Diese Stammlösung wird auf Kobalt und Thoriumoxyd untersucht.

#### 2.) Bestimmung des gelösten Kobalts.

$200 \text{ cm}^3$  der Stammlösung werden in einem Messkolben abgemessen, wobei die Lösung immer wieder kräftig durchgeschüttelt wird, damit keine Entmischung eintreten kann, und durch einen Saugtrichter mit Porzellanfilterkonus (15 Filter) filtriert, worauf der Rückstand mit 1/2%iger Salpetersäure quantitativ ausgewaschen wird. Das Filtrat wird aus der Saugflasche mit dest. Wasser quantitativ in einen  $1000 \text{ cm}^3$  fassenden Messkolben überspült, der darauf bis zur Marke aufgefüllt wird.  $200 \text{ cm}^3$  der Lösung werden nach dem Einengen auf ca.  $50 \text{ cm}^3$  und nach Zusatz von  $25 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure eingedampft und bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Nebeln erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit dest. Wasser, lässt etwa 1/2 Stunde bis zur völligen Lösung in der Wärme stehen, spült quantitativ in einen  $500 \text{ cm}^3$  fassenden Messkolben über und versetzt mit soviel konz. Ammoniakwasser, dass das Kobalt in Lösung bleibt, Eisen und Thorium aber als Hydroxyde quantitativ gefällt werden und die Lösung stark ammoniakalisch ist. Man füllt nun nach dem Abkühlen mit Ammoniakwasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen  $250 \text{ cm}^3$  Messkolben bis zur Marke. Der Inhalt dieses Kolbens wird mit möglichst wenig

dest. Wasser in ein 400 cm<sup>3</sup> Becherglas gespült. Nach Zusatz von etwa 10 g reinem Ammonsulfat und 1 - 3 g Natriumsulfit wird das Kobalt aus der Lösung elektrolytisch abgeschieden. (Näheres s. Untersuchung der frischen Katalysatormasse).

Berechnung.

Die Gewichtszunahme der Kathode entspricht der gefundenen Menge an Kobalt. Die Verdünnung beträgt

$$\frac{200 \cdot 200 \cdot 250}{1000 \cdot 1000 \cdot 500} = \frac{1}{50} \text{ der Originallösung.}$$

Daher ist:  $\text{Co} = \frac{\text{gef. Co g} \cdot 1000 \cdot 50}{\text{angew. cm}^3 \text{ Orig. Lösung}} \text{ g/l}$

Beispiel. Kathode mit Kobalt = 24,4413 g

" leer = 24,0731 "

Kobalt = 0,3682 g

Verbr. cm<sup>3</sup> dest. Wassers zum Auffüllen: 38,8 cm<sup>3</sup>.

Originallösung : 300 - 38,8 = 261,2 cm<sup>3</sup>.

$$\frac{0,3682 \cdot 1000 \cdot 50}{261,2} = 70,48 \text{ g Co/Liter.}$$

$$\text{Co} = 70,48 \text{ g/l.}$$

3. Bestimmung des gelösten Thoriumoxyds.

Zur Bestimmung des Thoriums werden 200 cm<sup>3</sup> desselben Filtrates, von dem die gleiche Menge, wie oben beschrieben, zur Kobaltbestimmung mit Schwefelsäure abgeraucht wurde, in einem 800 cm<sup>3</sup> Becherglas nach Zusatz von 40 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure mit dest. Wasser auf etwa 600 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit überschüssiger gesättigter Kaliumjodatlösung unter gutem Umrühren versetzt. Das ausgefallene Thoriumjodat wird dann weiter behandelt, wie in der Untersuchung für die frische Katalysatormasse mitgeteilt worden ist, und schliesslich in Thoriumoxyd übergeführt, das als solches gewogen wird.

Berechnung. Die Verdünnung beträgt  $\frac{200 \cdot 200}{1000 \cdot 1000} = \frac{1}{25}$

der Originallösung. Daher ist

$$\text{ThO}_2 = \frac{\text{gef. ThO}_2 \text{ g} \cdot 1000 \cdot 25}{\text{angew. cm}^3 \text{ Originallösung}} \text{ g/l.}$$

Beispiel. Tiegel mit Thoriumoxyd = 12,7905 g

" leer = 12,6980 "

$$\text{ThO}_2 = \frac{0,0925 \cdot 1000 \cdot 25}{261,2} = 8,853$$

$$\text{ThO}_2 = 8,85 \text{ g/l.}$$

4. Bestimmung des ungelösten, in der Suspension befindlichen Kobalts und Thoriumhydroxyds.

Die abfiltrierte und ausgewaschene Kieselgursuspension (s.o.) wird quantitativ mit etwas dest. Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und nach Zusatz von konz. Salpetersäure längere Zeit ausgekocht. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser wird durch einen Saugtrichter mit Porzellanfilterkonus (15 cm Filter) filtriert, mit verd. Salpetersäure quantitativ ausgewaschen und das Filtrat auf 1000 cm<sup>3</sup> verdünnt. Durch Abmessen in einem trockenen 500 cm<sup>3</sup> Messkolben wird die Lösung genau geteilt, worauf die eine Hälfte nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Ausfällung des Thoriums und Eisens mit Ammoniak auf Kobalt und die andere Hälfte mit Kaliumjodatlösung auf Thorium untersucht wird.

Berechnung: Angewandt jeweils  $\frac{200}{1000} \cdot \frac{500}{1000} = \frac{1}{10}$  der Originallösung.

$$a) \text{ Kobalt} = \frac{\text{gef. Co in g} \cdot 10 \cdot 1000}{\text{angew. cm}^3 \text{ Orig. Lösg.}} \text{ g/l.}$$

$$b) \text{ ThO}_2 = \frac{\text{gef. ThO}_2 \text{ in g} \cdot 10 \cdot 1000}{\text{angew. cm}^3 \text{ Orig. Lösg.}} \text{ g/l.}$$

Beispiel: Kathode mit Kobalt = 23,3276 g

$$a) \quad \text{" leer} = 23,3266 \text{ "}$$

$$\text{Kobalt} = 0,0010 \text{ g}$$

$$\text{Co} = \frac{0,0010 \cdot 10 \cdot 1000}{261,2} = 0,038 \text{ g/l.}$$

$$\text{Co} = 0,04 \text{ g/l.}$$

$$b) \quad \text{Tiegel mit ThO}_2 = 12,6152 \text{ g}$$

$$\text{" leer} = 12,5575 \text{ "}$$

$$\text{ThO}_2 = 0,0577 \text{ g}$$

$$\text{ThO}_2 = \frac{0,0577 \cdot 10 \cdot 1000}{261,2} = 2,21 \text{ g/l}$$

$$\text{ThO}_2 = 2,21 \text{ g/l.}$$

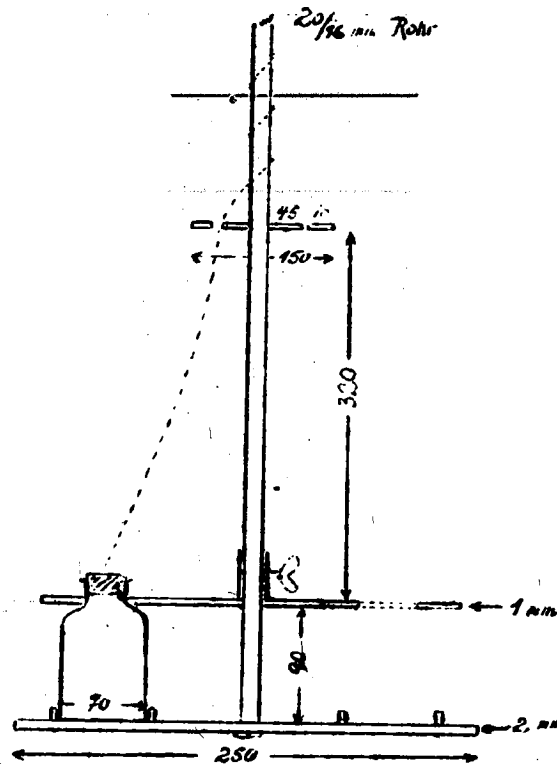
5. Probenahme der ausgebrauchten Kontaktmasse nach dem Lösen.

Als Probegerät wird ein Blech aus V<sub>2</sub>A-Stahl benutzt, auf dem 5 250 cm<sup>3</sup> Pulverflaschen symmetrisch aufgestellt sind, deren Lage gegen einander durch je drei auf dem Boden angeheftete Zapfen festgelegt ist. Ein Rohr (∅ 20 mm) aus gleichem

- 5 -

Material ist in der Mitte aufgeschraubt; es ist etwa 5 m lang und kann in der Mitte durch Bajonettverschluss in zwei Teile zerlegt werden. Ein zweites Blech ist beweglich über dem Bodenblech angebracht. Es hat 5 passende Ausschnitte in Form der Flaschenhalse und kann durch eine Flügelschraube so befestigt werden, dass die Flaschen ihre Lage auch oben nicht ändern können.

Als Probeflaschen werden Pulverflaschen von  $250 \text{ cm}^3$  Inhalt verwendet ( $h = 120$ ,  $\varnothing = 65 \text{ mm}$ ), die mit einem verschraubbaren Bakelitdeckel verschlossen werden können. Sie werden zunächst auf dem Probegerät eingespannt und mit Korkstopfen versehen, an denen lange Schnüre befestigt sind. Diese laufen durch eine etwas oberhalb von den Flaschen an der Stange befestigte Scheibe mit 5 Führungslöchern und werden dann weiter oben zusammengeführt, sodass man vom Griff aus jederzeit die Korkstopfen von den Flaschen abziehen kann.



Man taucht jetzt das Probegerät mit den zunächst noch verschlossenen Flaschen in den Lösebehälter ein und füllt die Flaschen in einer bestimmten Tiefe durch Abziehen der Korkstopfen gleichmässig mit der zu untersuchenden Lösung. Die Flaschen sind nach dem Herausziehen bis zum Rande gefüllt und werden sofort mit den Schraubdeckeln luftdicht verschlossen.

gez. Tramm      gez. Henke-Stark