

272
Kun
272

Abt.HL/HSt/Bch.

Oberhausen-Holten, im November 1937.

33. Frische Katalysatormasse (Fertigkorn)

58

Untersuchung von H₂O, CO₂, Kobalt, ThO₂, Kieselgur.

Bestimmung des Wassergehaltes.

20 g der Kontaktmasse werden in einem 500 cm³ fassenden Kupferkolben mit etwa 180 cm³ Xylol in dem Apparat, wie er für die Wasserbestimmung in Schmierölen vorgeschrieben ist, solange erhitzt, bis das Volumen des ausgetriebenen Wassers keine weitere Zunahme mehr erfährt.

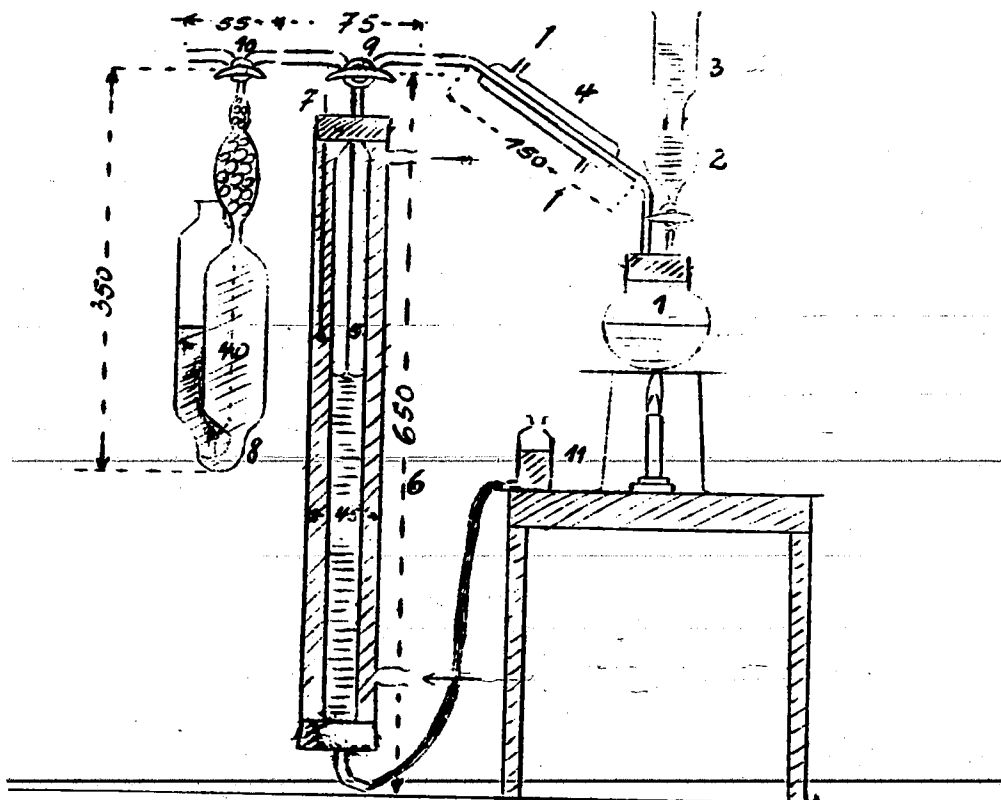
Berechnung: cm³ H₂O . 5 = % H₂O.

Beispiel

gef. cm³ Wasser: 2,30
% H₂O: 11,5

Bestimmung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird in saurer Lösung ausgekocht, in eine Messbürette übergetrieben und von hier aus in einer mit Kalilauge gefüllten Pipette absorbiert.

Apparatur:

- 1 Rundkölbechen von 50 cm³ Inhalt,
- 2 Tropftrichter mit abgeschnittenem Rohr und eingeschliffenem
- 3 Aufsatz,
- 4 6 mm Ableitungsrohr mit Kühlmantel,
- 5 Gasmessbürette mit Schellbachstreifen und Einteilung in 0,1 cm³,
- 6 Glasmantel mit Wasserzu- und abfluss. Der Glasmantel ist durch zwei Gummistopfen mit der Bürette verbunden. Der untere Stopfen ist einfach, der obere doppelt durchbohrt. Letzterer ist bis zur mittleren Bohrung seitlich aufgeschlitzt,

- 7 Thermometer,
- 8 Gasabsorptionspipette mit 30%iger Kalilauge,
- 9 10 Gasabsperrhahn,
- 11 Niveauflasche.

Man füllt zunächst die Bürette 5 mit einem Sperrwasser, das aus konzentrierter Natriumsulfatlösung besteht, der etwas verd. Schwefelsäure, sowie einige Tropfen Methylrot zugesetzt worden sind. Darauf wird Hahn 9 geschlossen und die Niveauflasche 11 tief gestellt. Dann bringt man genau 0,5 g der Kontaktmasse in den Kolben 1, schliesst das Ableitungsrohr 4 an die Bürette an und öffnet Hahn 9, sodass Kolben und Bürette in Verbindung stehen. Dadurch senkt sich das Niveau in der Bürette um einige cm³. In den Entwicklungskolben hat man vorher zweckmässig ein kleines Stückchen reiner Aluminiumfolie gegeben, damit der Kolbeninhalt nachher infolge des entwickelten Wasserstoffs gleichmässiger siedet und dieser die freiwerdende Kohlensäure übertreibt. Dann füllt man Tropftrichter und Aufsatz mit mässig konzentrierter Schwefelsäure und lässt einige cm³ davon in den Kolben fliessen. Jetzt bringt man den Kolbeninhalt vorsichtig zum Sieden und treibt die Kohlensäure durch fünf Minuten langes Erwärmen in die Bürette über, wobei darauf zu achten ist, dass das Kondensat wieder in den Kolben zurückfliesst und nicht in die Bürette gelangt.

Zum Schluss lässt man soviel Säure nachlaufen, bis Kolben und Ableitungsrohr völlig gefüllt sind und alles Gas in die Bürette übergeführt worden ist. Sobald die Flüssigkeit den Hahn 9 erreicht, wird dieser geschlossen. Man wartet nun 3 - 5 Minuten, liest das Gasvolumen ab, notiert Barometerstand und Kühlwassertemperatur und absorbiert die Kohlensäure durch entsprechende Stellung der Hähne 9 + 10, sowie durch Heben und Senken der Niveauflasche in der Absorptionspipette bis zur Volumenkonstanz. Die Volumendifferenz vor und nach der Absorption entspricht der gefundenen Menge Kohlensäure.

Berechnung: 1 cm³ CO₂ = 1,976 mg (0°, 760 mm, trocken)
(Litergewicht)

$$CO_2 = \frac{v \cdot 273 (b-p)}{760 \cdot (273 + t)} \cdot 0,0019768 \cdot 100 \text{ Gew.}\% \text{ oder}$$

$$CO_2 = \frac{f.v. \cdot (b-p)}{273 + t} \%$$

Darin bedeutet:

- v = gefundene Menge CO₂ in cm³
- b = Barometerstand, mm Hg
- t = Kühlwassertemperatur °C
- p = Wasserdampftension bei t°.

$$\text{Faktor } f = \frac{273 \cdot 0,0019768 \cdot 100}{760 \cdot 0,5} = 0,14202.$$

$$\log 0,14202 = 0,15235 - 1$$

$$\log 0,0019768 = 0,29597 - 3$$

Beispiel: Gefunden: 22,5 cm³ CO₂ bei 745 mm und 10°C

$$p = 9,2 \text{ mm Hg}$$

$$\text{CO}_2 = f \cdot \frac{22,5 \cdot (745 - 9,2)}{273 + 10} = 8,308.$$

$$\text{CO}_2 = 8,31 \%$$

Die Wasserdampftension einer Natriumsulfatlösung ist etwas kleiner als die des reinen Wassers, doch können die dadurch bedingten Fehler als bedeutungslos unberücksichtigt bleiben.

Bei der Nachprüfung der Analysenmethode mit getrocknetem, chem. reinem Natriumcarbonat wurden folgende Werte gefunden:

Angewandt: a) 6,3644 g Na₂CO₃ = 2,6420 g CO₂

b) 5,3096 g Na₂CO₃ = 2,2041 g CO₂

Im Messkolben in Wasser gelöst und auf 100 cm³ verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25 cm³ auf 250 cm³ verdünnt und davon 25 cm³ = 2,5 cm³ der Originallösung untersucht.

Gefunden:	g CO ₂	g Na ₂ CO ₃
a) 35,7 cm ³ CO ₂ bei 14°, 760 mm Hg	= 2,6428 =	6.3663
b) 30,6 cm ³ CO ₂ 17,5°, 753,2 "	= 2,2086 =	5,3204

Bestimmung des Kobalts.

10 g der Kontaktmasse werden mit etwa 25 cm³ dest. Wasser angeschlämmt und nach Zusatz von 100 cm³ konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO₃-Nebeln erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dest. Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt, worauf man etwa 1/2 Stunde zur völligen Lösung in der Wärme stehen lässt. Dann spült man in einen 1000 cm³ fassenden Messkolben über, kühlt ab, füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf und misst 200 cm³ der gut durchgeschüttelten Suspension in einem Messkolben ab. Diese Menge wird quantitativ in einen 500 cm³ fassenden Messkolben übergeführt und mit soviel konz. Ammoniak

versetzt, dass das Kobalt in Lösung bleibt, Eisen und Thorium aber quantitativ ausgefällt werden und die Lösung stark ammoniakalisch ist. Nach dem Abkühlen füllt man mit Ammoniakwasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen 250 cm³ Messkolben bis zur Marke. Der Inhalt dieses Kolbens wird mit möglichst wenig dest. Wasser in ein 400 cm³ Becherglas gespült. Nach Zusatz von etwa 10 g reinem Ammonsulfat und 1 - 3 g Natriumsulfid sowie Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur wird das Kobalt bei einer Stromstärke von nicht mehr als 2 Ampère und einer Spannung von 4 - 5 Voltelektrolytisch abgeschieden. Dauer etwa 1 1/2 - 2 Stunden.

Als Elektroden verwendet man am zweckmässigsten Platinelektroden, und zwar eine Platinspirale als Anode und eine Platindrähtnetzelektrode als Kathode. (Maschenweite 1 mm, Netzhöhe 50 mm, Netzlänge 110 mm, Oberfläche 55 cm²).

Zur Prüfung, ob kein Kobalt mehr in Lösung ist, kann man mittels eines dünnen Glasröhrchens einen Tropfen aus dem Becherglas nehmen und mit frischem Ammoniumsulfid auf Kobalt prüfen.

Der Elektrolyt muss stark ammoniakalisch sein, da Kobalt die Neigung besitzt, sich als schwarzes Hydroxyd an der Anode abzuscheiden. Ist alles Kobalt abgeschieden, soll man die Elektrolyse nicht zu lange fortsetzen, da sonst etwas Platin von der Anode in Lösung geht und die Kathode dadurch beständig an Gewicht zunimmt. Eine Beheizung während der Elektrolyse ist nicht nötig, da die Lösung durch die Stromwärme auf ca. 60° gehalten wird.

Nach Beendigung der Elektrolyse zieht man ohne Stromunterbrechung die Elektroden soweit aus der Lösung, dass nur die unteren Enden noch in die Lösung tauchen, spritzt den oberen Teil mit dest. Wasser sorgfältig ab, hebt sie dann ganz aus der Flüssigkeit heraus und wäscht den unteren Teil mit Wasser. Jetzt wird der Strom unterbrochen, worauf die Kathode in ein Becherglas mit reinem Alkohol getaucht und darauf 10 Minuten bei 105° im Trockenschrank getrocknet wird. Nach dem Erkalten im Exsikkator wägt man.

Man achte vor allem darauf, dass das Becherglas während

der Elektrolyse durch ein Uhrglas gut bedeckt ist. Heraufgespritzte Flüssigkeitsteilchen sind gegen Ende der Elektrolyse wieder vorsichtig abzuspülen. Das Metall muss so fest auf der Kathode haften, dass beim Abspülen keine Metallteilchen abfallen. Auf jeden Fall überzeuge man sich durch Zusatz von Ammoniumsulfid zum Elektrolyten von der vollständigen Ausfällung des Kobalts.

Die Elektrode wird durch Behandeln mit heisser Salpetersäure (1 : 1) wieder gereinigt.

Berechnung: Angewandt: 10 g / 1000/200/500/250 = 1 g Kontaktmasse.

Die Gewichtszunahme der Kathode entspricht daher nach Multiplikation mit 100 direkt dem Kobaltgehalt. Von diesem Wert sind jedoch 0,02 % Co abzuziehen, sodass man folgende Berechnungsformel erhält:

$$\frac{(\text{Gewichtszunahme der Kathode in g} - 0,0002 \text{ g}) \cdot 100}{\% \text{ Co.}}$$

Der Korrekturfaktor von 0,0002 g = 0,02 % Co lässt sich folgendermassen ableiten: Die Auffüllung von 10 g Kontaktmasse auf 1000 cm³ enthält bei einem Kobaltgehalt von 26,45 % und einem Kieselgurgehalt von 42,52 %

2,645 g Co in Lösung und

4,252 g Kieselgur in Suspension

= 2,0 cm³ Kieselgur (spez. Gew. Kieselgur ca. 2,1),

d.h. 1000 cm³ Suspension = 998 cm³ Lösung und 2 cm³ Kieselgur,

200 cm³ Suspension = 199,6 " " " 0,4 " "

Nach Ausfällung mit Ammoniak und Auffüllung bis zur Marke:

500 cm³ Suspension = 499,6 cm³ Lösung und 0,4 cm³ Kieselgur

250 " " = 249,8 " " " 0,2 " "

Da man aber beim Abmessen von 250 cm³ der filtrierten Suspension das Volumen der Kieselgur (und des Thoriumhydroxyds, das jedoch sehr klein ist und daher vernachlässigt werden kann) nicht berücksichtigt, so wendet man in Wirklichkeit 0,2 cm³ Lösung zu viel an, d.h. 250 cm³ statt 249,8 cm³, sodass der Co-Gehalt um die in 0,2 cm³ Lösung enthaltene Co-Menge zu hoch ausfällt.

$$\text{Korrekturfaktor: } \frac{499,6 \cdot 1000}{250 \cdot 200 \cdot 10} = \frac{499,6}{500} = 0,9992$$

$$(\log = 0,99965-1)$$

unter gutem Umrühren mit überschüssiger gesättigter Kaliumjodatlösung gefällt wird. Nach 1/2 stündigem Stehen wird abfiltriert und mit Kaliumjodhaltigem Wasser erschöpfend ausgewaschen. Der Niederschlag von Thoriumjodat wird nunmehr vom Filter in das Becherglas zurückgespritzt und mit 70 cm³ konz. Salpetersäure wieder aufgelöst. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 250 cm³ werden etwa 100 cm³ gesättigter Kaliumjodatlösung zugegeben, bis das Thorium wieder vollständig gefällt ist. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abfiltriert, mit Salpetersäure und jodathaltigen Wasser ausgewaschen und sodann durch Auswaschen mit heissem verd. Ammoniak in das Hydroxyd übergeführt, wobei er rein weiss bleiben muss. Geringe Mengen Eisenhydroxyd machen sich durch bräunliche Färbung bemerkbar. Das Auswaschen muss solange fortgesetzt werden, bis eine Probe des ablaufenden Waschwassers nach Zugabe von Silbernitrat und etwas schwefliger Säure keinen gelben Niederschlag (AgJ) mehr zeigt. Nun wird verascht und das Thoriumoxyd bis zur Gewichtskonstanz kräftig geglüht.

Berechnung: Angewandt: 10 g/1000/200 = 2 g Kontaktmasse
 Gef. g ThO₂.50 = % ThO₂

Trotzdem auch bei der Thoriumbestimmung das Volumen der Kieselgursuspension nicht berücksichtigt worden ist, so ist eine Korrektur des erhaltenen Thoriumoxydgehaltes doch nicht nötig, da die Differenz, wie eine einfache Überlegung zeigt, nur 0,01 % ThO₂ beträgt.

<u>Beispiel:</u> Tiegel mit ThO ₂ :	8,5870 g
" leer	8,5062 g
ThO ₂ =	0,0808 g

ThO₂ = 0,0808 . 50 = 4,04 %
 Thoriumoxyd = 4,04 %.

Bestimmung des Glühverlustes.

Als Gesamtglühverlust wird der Gehalt des Grünkorns an allen beim Erhitzen auf etwa 1200 - 1300° flüchtigen Bestandteilen bezeichnet. Der eigentliche Glühverlust ergibt sich dann aus der Differenz:

Gesamtglühverlust - freies Wasser (mit Xylol bestimmbar).

Zur Bestimmung des Gesamtglühverlustes werden etwa 5 g Kontaktmasse in einem Porzellantiegel von 40 mm Durchmesser zwei Stunden lang im Ofen auf etwa 1200 - 1300° erhitzt.

Berechnung.

Gesamtglühverlust = $\frac{\text{Gewichtsabnahme des Tiegels in g} \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$
 Glühverlust = Gesamtglühverlust - freies Wasser (mit Xylol bestimmt).

Beispiel.

Tiegel + Kontaktmasse = 18,2329 g
 Tiegel (leer) = 13,2435 g
 Einwage Kontakt = 4,9894 g
 Tiegel vor dem Glühen = 18,2329 g
 " nach " " = 17,0429 g
 Gewichtsverlust des Tiegels b.Glühen = 1,1900 g
 Gesamtglühverlust = $\frac{1,1900 \cdot 100}{4,9894} = 23,85 \%$
 freies Wasser (mit Xylol bestimmt) = 11,5 %
 Glühverlust = 23,85 - 11,5 = 12,35 %

 Glühverlust = 12,35 %.

Bestimmung des Kieselgurgehaltes.

Der Gehalt an Kieselgur ergibt sich als Differenz von 100% nach Abzug der bei der Analyse ermittelten Werte für CoO, ThO₂, freies Wasser und Glühverlust.

Beispiel: Gefunden in der Kontaktmasse:

CoO	=	33,63 %
ThO ₂	=	4,04 %
H ₂ O	=	11,5 %
Glühverlust	=	12,35 %
Sa.:	=	61,52 %

Der Gehalt an Kieselgur (glühverlustfrei) ist dann :

$$100 - 61,52 = 38,48 \%$$

Kieselgur (glühverlustfrei) = 38,48 %

Zusammensetzung der frischen Katalysatormasse (sog. Grünkorn)

CoO	=	33,63 %
ThO ₂	=	4,04 %
freies H ₂ O	=	11,5 %
Glühverlust	=	12,35 %
Kieselgur	=	38,48 %
Sa.:	=	100,00 %

Dabei bedeutet:

1. freies Wasser = mit Xylol bestimmbares Wasser
2. Glühverlust = Kohlensäure und gebundenes Wasser
3. Kieselgur = 100 - CoO - ThO₂ - freies H₂O - Glüh-
(glühverlustfrei) verlust.

gez. Tramm

gez. Henke.Stark.