

3439-30/5.07-17

130

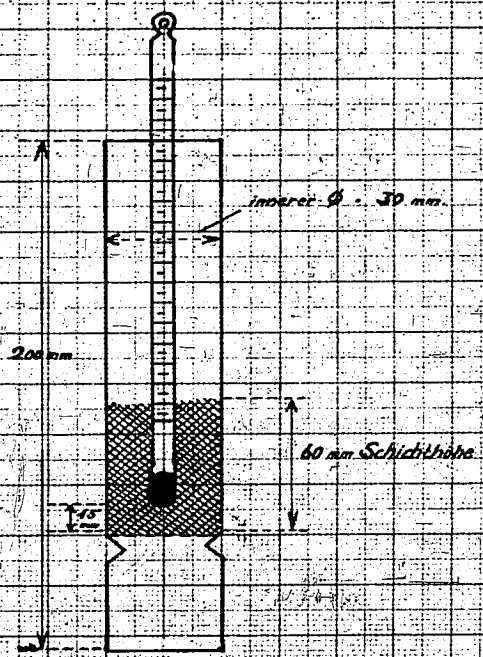
Nr. 382

Blatt 2

Prüfung der Luftempfindlichkeit reduzierter Katalysatoren.

Von dem zu untersuchenden Katalysator werden 40 cm^3 in ein oben und unten offenes Glasrohr eingefüllt. In die Mitte der Masse wird die Kugel eines Thermometers so eingebracht, dass sie $1,5 \text{ cm}$ oberhalb des Siebbodens steht. Dann wird der Temperaturanstieg beobachtet.

Die Versuchsanordnung ist aus der unten stehenden Skizze ersichtlich.



3.9.37

Ognes

*Rechenzettel
Chemisches Labor*

(131)

Oberh.-Holtan, den 25. August 1937.
Abt. DVA Hoo/Hdm.-

H. H. W.

H. H. W.

Herrn Dr. Fischer.

Th...

Petr. Kobalt-Thorium-Analysen.

Da unsere Beurteilung der Löseversuche auf die Zuverlässigkeit der Analysen beruht, so habe ich gelegentlich des Löseversuches je eine Probe der gewonnenen Kobaltlösung und des Kieselgurrückstandes zum Analysen-Vergleich an die Katorfabrik, an das Hauptlabor und an unsere eigene analytische Abteilung gegeben. Wie aus der beiliegenden Zahlentafel zu ersehen ist, ist die Übereinstimmung sehr gut.

Die gefundenen Unterschiede scheinen uns darauf zu beruhen, dass wir die Thorium-Trennungen sorgfältiger ausgeführt haben. Infolgedessen fanden wir in dem Rückstand etwas mehr und in der Lösung etwas weniger Thorium.

Im übrigen haben wir mit Absicht einen Rückstand von äusserst milden Lösebedingungen gewählt, sodass er zwar eine geringe aber noch nachweisbare Menge Thorium enthielt.

Ddr. Ma,
W,
Katorfabrik,
Tramm.

[Handwritten signature]

Analysenvergleiche.

a) Koballösung von Lösungsversuch II in verd. Säure (HNO_3)

b) Rückstand von Charge 4-6 aus Lösungsversuch II.

Rückstand wurde mit H_2O ausgewaschen, im Trockenschrank getrocknet und gepulvert.

	B.-U.-A.	H.L.	Kat.-F.
<u>a.) Koballösung.</u>			
Co g / Liter	29,0	29,02	28,36
Differenz $\frac{\text{g Co}}$	0,0	+ 0,020	- 0,64
% Co	0,0	+ 0,026	- 0,82
ThO ₂ g / Liter	10,8	11,21	11,16
ThO ₂ g / 100 g Co	13,67	14,2	14,25
Differenz $\frac{\text{g ThO}_2}{\% \text{ThO}_2}$	0,0	+ 0,41	+ 0,36
% ThO ₂	0,0	+ 0,38	+ 0,332
<u>b.) Rückstand.</u>			
Co % vom Rückstand	—	0,41	0,33
Co % vom Gesamt-Co	—	0,24	0,59
ThO ₂ % vom Rückstand	0,12	Spuren	0,025
ThO ₂ % vom Gesamt-ThO ₂	0,22	"	0,045
ThO ₂ g / 100 g Co	1,65	"	0,84

24. 8. 37

F. ...

138

Oberhausen-Kolten, den 24. Juni 1937.

Herrn Prof. Martin,
Herrn Direktor Weibel,
Herrn Dr. Fischer,
Herrn Dr. Klein,
Herrn Dr. Roelen,



1) *Bücherei*
2) *HL*
3) *Boh*
4) *Kobalt Analyse*

is besonders.

Betr.: Untersuchung der ausgebrauchten Fischer-Kontakt-
masse auf Co und ThO₂.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen gestaltet sich die Untersuchung von Lösungen der ausgebrauchten Kontaktmasse aus dem Lösebehälter auf Kobalt und Thoriumoxyd jetzt folgendermassen, wobei gegen Einzelheiten über den Gang der Probenahme und Analyse auf die im Anhang ausführlich wiedergegebene Beschreibung hingewiesen sei.

Fünf Pulverflaschen von etwas mehr als 250 cm³ Inhalt, die mit einem verschraubbaren Bakelitdeckel verschlossen werden können, werden zunächst mit Korkstopfen versehen und auf einer V2A-Platte, an der eine Stange aus dem gleichen Material befestigt ist, kreisförmig eingespannt. Durch Eintauchen dieses Apparates in die Lösung und Abziehen der Korkstopfen mittels daran befestigter Schnüre werden die Flaschen in einer bestimmten Tiefe des Behälters gleichmässig und bis zum Rande gefüllt und nach dem Herausziehen mit dem Schraubdeckel luftdicht verschlossen.

Bei Verwendung von Korkstopfen oder Glasstöpseln als Verschluss müsste man nachträglich etwas vom Flascheninhalt aus dem Flaschenhals entleeren, wodurch sich das Verhältnis von Lösung zu Suspension unter Umständen etwas verschieben könnte. Diese Möglichkeit zwingt auch dazu, den gesamten Flascheninhalt zur Analyse ohne Teilung weiter zu verarbeiten. Zu diesem Zweck bringt man ihn möglichst quantitativ unter häufigem Umschütteln in einen 300 cm³ fassenden Messkolben und füllt aus einer Mess-

bürette dest. Wasser bis zur Marke nach. Durch Subtraktion der nachgefüllten Wassermenge von 300 cm^3 erhält man die Gesamtmenge der zur Analyse angewandten Flüssigkeit. Die wird dann quantitativ in einen 1000 cm^3 fassenden Messkolben gespült, worauf mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Diese Stammlösung wird auf Co und ThO_2 untersucht.

Beim Anagießen der Flüssigkeit aus der 250 cm^3 Flasche bleibt natürlich eine geringe Menge durch Benetzung der Wandung in der Flasche zurück. Durch wiederholtes kräftiges Umschütteln während des Eingießens in den Messkolben kann man jedoch erreichen, dass das Verhältnis von Lösung zu Suspension im Messkolben und in dem in der Flasche zurückbleibenden Rest praktisch gleich ist, sodass Fehler hierbei nicht zu befürchten sind. Dagegen muss darauf geachtet werden, dass die Auffüllung des Messkolbens bis zur Marke unter Beobachtung der Temperatur von 20° genau eingehalten wird und dass selbstverständlich nur geeichte Geräte Verwendung finden dürfen. Fehlmessungen von z.B. $0,5 \text{ cm}^3$ in der angewandten Gesamtmenge (von z.B. $261,2 \text{ cm}^3$) bedingen bei einem Gehalt der Lösung von z.B. $70,48 \text{ g Co}$ und $8,85 \text{ g ThO}_2$ im Liter einen Fehler von $\pm 0,13 \text{ g Co}$ und $\pm 0,01 \text{ g ThO}_2$ im Liter.

Die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse der Untersuchung zweier Versuchsreihen zeigen, dass

1. die oben angedeuteten Fehlermöglichkeiten eine Verschiebung der Analysenergebnisse in einem nur unbedeutenden Umfange bedingen und
2. der Inhalt aller fünf Probeflaschen auch tatsächlich ganz gleich ist, was bei der ziemlich beträchtlichen Menge an Suspension vielleicht hätte in Zweifel gezogen werden können.

(135)

Flasche Nr.	1. Reihe		2. Reihe	
	Co g/l	ThO ₂ g/l	Co g/l	ThO ₂ g/l
1	70,46	8,87	80,02	5,30
2	70,59	8,85	80,16	5,31
3	70,48	8,87	79,99	5,28
4	70,51	8,83	80,06	5,21
5	70,56	8,85	79,97	5,33
Mittelwert:	70,51	8,85	80,04	5,29
grösste Abwei- chung vom Mittel:	+0,08 -0,05	+ 0,02 - 0,02	+0,12 -0,07	+0,04 -0,08

Untersuchung der Stammlösung auf Kobalt.

Von der wiederholt kräftig durchgeschüttelten Lösung werden 200 cm³ mit der Suspension in einem Messkolben abgemessen, abfiltriert und quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat wird auf 1000 cm³ aufgefüllt. Es wäre selbstverständlich falsch, wenn man die Stammlösung mittels eines Faltenfilters von der Suspension trennen und dann erst vom Filtrat 200 cm³ abmessen wollte, da in diesem Falle das Volumen der Suspension unberücksichtigt bliebe. 200 cm³ dieser Verdünnung werden mit Schwefelsäure abgeraucht, um die Salpetersäure zu entfernen, und mit kons. Ammoniak versetzt, wodurch Eisen und Thorium als Hydroxyde ausgefällt werden, während Kobalt in Lösung bleibt. Nach dem Verdünnen auf 500 cm³ wird durch ein Faltenfilter gegossen und vom Filtrat werden 250 cm³ entnommen, in denen das Kobalt elektrolytisch abgeschieden wird.

Bei der Abmessung dieses Volumens bleibt zwar das Volumen des Thorium- und Eisenhydroxydniederschlags unberücksichtigt, doch ist der Fehler zu gering, um in Betracht gezogen zu werden. Würde man andererseits 250 cm³ mit Hydroxydniederschlag abmessen, so liegt durch das ausserdem sehr zeitraubende quantitative Auswaschen der Hydroxyde die Gefahr eines geringen Kobaltverlustes durch Adsorption am Niederschlag viel näher.

Untersuchung der Stammlösung auf Thoriumoxyd.

200 cm³ werden in derselben Weise wie oben im Messkolben abgemessen, filtriert und quantitativ ausgewaschen. Von dem

136

- 4 -

auf 1000 cm³ verdünnten Filtrat werden 200 cm³ entnommen, in denen das Thorium nach Zusatz von Salpetersäure mit Kaliumjodatlösung gefällt wird.

Beide Untersuchungsmethoden beschränken sich nur auf die Bestimmung des in Lösung befindlichen Kobalts und Thoriumoxyds. Die Untersuchung der abfiltrierten und ausgewaschenen Kieselgursuspension zeigt jedoch, dass sie zwar praktisch kein Kobalt mehr enthält (kaum mehr als 0,05 g Co/l), dass man z.T. aber noch beträchtliche Mengen an schwer löslichem Thoriumoxyd (bis zu 30% des Gesamtthoriumoxyds) darin finden kann.

Zur Bestimmung dieser Mengen kann man entweder so verfahren, dass man je 200 cm³ der Stammlösung mit der Kieselgursuspension mit Schwefelsäure abraucht, bezw. starker Salpetersäure aufkocht, wobei auch das schwer lösliche Kobalt und Thoriumoxyd in Lösung gebracht wird. Die Weiterverarbeitung erfolgt dann, wie oben beschrieben wurde. Die Differenz aus dieser und der obigen Bestimmung ergibt den Gehalt an schwer löslichem Co und ThO₂. Oder man kocht die Kieselgursuspension, die man durch Abfiltrieren und Auswaschen von 200 cm³ der obigen Stammlösung erhält, mit konz. Salpetersäure aus, filtriert ab und verdünnt das Filtrat nach dem Auswaschen des Niederschlages auf 1000 cm³. Zur Kobaltbestimmung werden 500 cm³ mit Schwefelsäure abgeraucht und nach der Ausfällung des Thoriums und Eisens mit Ammoniak elektrolysiert. Die restlichen 500 cm³ werden direkt zur Thoriumfällung mit Kaliumjodat verwandt.

Die nachstehende Tabelle zeigt in Erweiterung der oben angeführten Ergebnisse der beiden Versuchsreihen den Unterschied in der Menge des in Lösung befindlichen sowie des schwer löslichen Kobalts und Thoriumoxyds und stellt auch für Thorium die Gleichmässigkeit des Analysenmaterials in allen fünf Flaschen unter Beweis.

5

Kauer
Durchschrift

(137)

Flasche Nr.	1. Versuchsreihe			Thoriumoxyd g/l		
	In Lösung	schwer lös.	Ges.Co	In Lösung	schwer lös.	Ges.Tho ₂
1	70,46		nicht bestimmt	8,87	2,21	11,08
2	70,59		"	8,85	2,21	11,06
3	70,48	0,06	70,54	8,87	2,20	11,07
4	70,51	0	70,47	8,83	2,18	11,01
5	70,56	0	70,56	8,85	2,16	11,01
Mittelwert: 70,51				8,85	2,19	11,04
größte Abweichung vom Mittel: +0,08				+0,02	+0,02	+0,04
-0,05				-0,02	-0,03	-0,03
2. Versuchsreihe						
1	80,02	0,03	80,05	5,30	2,20	7,50
2	80,16	0,04	80,20	5,31	2,24	7,55
3	79,99	0,02	80,01	5,28	2,24	7,52
4	80,06	0,02	80,08	5,21	2,24	7,45
5	79,97	0,04	80,01	5,33	2,24	7,57
Mittelwert: 80,04				5,29	2,23	7,52
größte Abweichung vom Mittel: +0,12				+0,04	+0,01	+0,05
-0,07				-0,08	-0,03	-0,07

Bei Versuchsreihe 1 wurde das Gesamt - Co bzw. ThO₂ direkt bestimmt; die schwer löslichen Anteile ergeben sich aus der Differenz. Zur Kontrolle wurde die Kieselgursuspension bei Flasche 3 und 5 mituntersucht; Ergebnis:

Flasche 3 Co = 0,04 g/l; ThO₂ = 2,20 g/l
 " 5 " = 0,02 " " = 2,19 "

Bei Versuchsreihe 2 wurde das schwer lösliche Kobalt und Thorium in der Suspension bestimmt; die Gesamtmenge ergibt sich aus der Summe.

Auch durch längeres Stehenlassen dürfte der Inhalt der Probeflaschen keine Veränderung erfahren, da die Acidität der fertigen Lösung so gering ist, dass sie auf den weiter gehenden Aufschluss des nicht gelösten Thoriumoxyds ohne Einfluss ist. Flasche 4 und 5 der ersten Versuchsreihe wurden z.B. acht Tage später als Flasche 1, 2 und 3 untersucht. Die Ergebnisse sind aber dieselben. Durchschrift

(158)

Reduktion in Silbernitratlösung
(Kobaltwertbestimmung)

Vergleichen-Kolton, den 19. Juni 1937.
No. 10116. 21. 10/36.

Reduktionswertbestimmung mit
 $\frac{1}{2}$ Ag NO_3 -Lösung.

Prinzip: Reduzierter ungetrankter Kontakt wird mit $\frac{1}{2}$ Ag NO_3 -Lsg geschüttelt und auf 50 cc aufgefüllt. 50 cc von Filtrat werden mit $\frac{1}{10}$ Na Cl und Zusatz von Kaliumchromat titriert und aus dem Verbrauch an Silber wird die Menge des aktiven Kobalts berechnet. Verunreinigter Kontakt wird mit H_2SO_4 1 : 1 gelöst und in der schwefelsauren Lösung das Gesamt-Kobalt bestimmt (kolorimetrisch).

Bei der Ausführung treten folgende Nachteile auf:

- 1.) Ag NO_3 -Lsg löst auch aus Cobaltcarbonat bezw. unreduziertem Kontakt Cobalt heraus, sodass der Reduktionswert nicht aus den kolorimetrischen Bestimmungen des Cobalts in der Silbernitratlösung und dem der Schwefelsäurelösung bestimmt werden kann. Bei der Titration des überschüssigen Ag NO_3 mit Kochsalzlösung tritt der Umschlag von schmutzrot auf, geht in Gegenwart der rosaroten Cobaltlösung unscharf auf, sodass zunächst übertitriert und dann mit $\frac{1}{10}$ Ag NO_3 -Lsg zurückgeholt werden muß.
- 2.) Die kolorimetrische Bestimmung des Cobalts in Gegenwart von Silbersalzen ist sehr schwierig und ungenau, da die Lösungen infolge Einwirkungen des Lichtes trübe werden und nach jeder Filtration sich dieser Vorgang wiederholt. Die Cobaltwerte werden dadurch viel zu hoch gefunden.
- 3.) Der Verbrauch an Silbersalz ist sehr hoch, da bei der Reaktion 60 g Co nur ca 216 g Ag ersetzt werden, sodass bei Anwendung von ca 1 g Co im Kontakt ein Aufwand von ca. 4,5 - 5 g Ag erforderlich wird.

*Rechtslenze in Altengraubühel
Koblenz, 1. 10. 1939*

— 2 —

(139)

- 4.) Eine in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführte R.V.-Bestimmung von ca. 80 % ergab nur 37 %, sodaß von einer weiteren Verfolgung dieser Art der R.V.-Bestimmung Abstand genommen wurde.

Durchschrift

Reduktionswertbestimmung mit
 $\frac{n}{2}$ Ag NO₃-Lösung.

Analyse

Prinzip: Reduzierter ungetränkter Kontakt wird mit $\frac{n}{2}$ Ag NO₃-Lsg geschüttelt und auf 500 aufgefüllt. 50 ccm vom Filtrat werden mit $\frac{n}{10}$ Na Cl und Zusatz von Kaliumchromat titriert und aus dem Verbrauch an Silber wird die Menge des aktiven Cobalts berechnet. Der umgesetzte Kontakt wird mit H₂SO₄ 1 : 1 gelöst und in der schwefelsauren Lösung das Gesamt-Cobalt bestimmt (kolorimetrisch).

Bei der Ausführung treten folgende Nachteile auf:

- 1.) Ag NO₃-Lsg löst auch aus Cobaltcarbonat bzw. unreduziertem Kontakt Cobalt heraus, sodaß der Reduktionswert nicht aus den kolorimetrischen Bestimmungen des Cobalts in der Silbernitratlösung und dem der Schwefelsäurelösung bestimmt werden kann. Bei der Titration des überschüssigen Ag NO₃ mit Kochsalzlösung tritt der Umschlag von schmutzigrot auf gelb in Gegenwart der rosaroten Cobaltlösung unscharf auf, sodaß zunächst übertitriert und dann mit $\frac{n}{10}$ Ag NO₃-Lsg zurückgeholt werden muß.
- 2.) Die kolorimetrische Bestimmung des Cobalts in Gegenwart von Silbersalzen ist sehr schwierig und ungenau, da die Lösungen infolge Einwirkungen des Lichtes trübe werden und nach jeder Filtration sich dieser Vorgang wiederholt. Die Cobaltwerte werden dadurch viel zu hoch gefunden.
- 3.) Der Verbrauch an Silbersalz ist sehr hoch, da bei der Reaktion 60 g Co durch 216 g Ag ersetzt werden, sodaß bei Anwendung von ca. 1 g Co im Kontakt ein Aufwand von ca. 4,5 - 5 g Ag erforderlich wird.



4.) Eine in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführte R.W.-Bestimmung von ca. 80 % ergab nur 37 %, sodaß von einer weiteren Verfolgung dieser Art der R.W.-Bestimmung Abstand genommen wurde.

H. Fischer

He

Bad

Heuch

Faust

Rae