

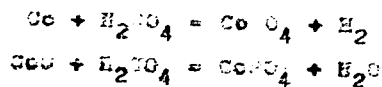
H.V.A.-Arbeitsvorschrift Nr. 5.

Bestimmung des freien Metall-Gehaltes  
in Katalysatoren.  
(Säure-Vakuum-Methode)

---

1.) Allgemeines.

Die Reduktion des Co-Katalysators wird im allgemeinen nicht vollständig durchgeführt. Daher findet sich neben metallischem Co noch unreduziertes Oxyd und Carbonat. Die Bestimmung des Anteils an reduziertem Metall beruht auf folgender Umsetzung:



Beim Auflösen in Säure gibt das Oxyd Wasser.

Nur das reduzierte Metall entwickelt mit Schwefelsäure eine äquivalente Menge Sauerstoff, welche gemessen wird. Durch Bestimmung der angewandten Menge Gesamthalt läßt sich daraus der Anteil an reduziertem Metall berechnen.

Bei der praktischen Ausführung dieser Bestimmung sind mehrere Fehlermöglichkeiten zu beachten:

- a) Zum Füllen des Katalysators verwendeter Stickstoff ist auf Sauerstoff zu prüfen. Schon geringe Mengen Sauerstoff im Stickstoff können bei längerem Überleiten eine merkliche Oxydation des Katalysators bewirken.
- b) Getränkte Katalysatoren sind meist mit Luft in Berührung gekommen. Sie dürfen dann nicht mehr mit Wasserstoff zusammengebracht werden, z.B. zum Auspülen von Gefäßen. Dann tritt nämlich eine starke Erwärmung ein, indem der Sauerstoff der am Kontakt haftenden Luft mit dem Wasserstoff verbrennt. Hierbei besteht die Möglichkeit einer weiteren Reduktion.

- c) Vor an Kontakt adsorbierte Wasserstoff muß vorher im Vakuum abgedrückt werden, da sonst zu hohe Produktionswerte gefunden werden. Es genügt, 1 - 2 Minuten mit dem vollen Vakuum einer Wasserstrahlpumpe zu saugen, um den Wasserstoff bis auf kleine Reste zu entfernen. Bei getränkten Katalysatoren muß außerdem erhitzt werden, da das Fränköl unter Umständen das Abaugen des Wasserstoffes verhindert.
- d) Salzsäure soll zum Verschließen des Katalysators nicht verwendet werden, da sie manchmal Chlor enthält, welches sich ohne  $H_2$ -Entwicklung mit einer entsprechenden Menge Zinnmetall verbindet.

2.) Apparatur.

Die Apparatur ist aus beiliegender Skizze ersichtlich. Der Verschluss des Reaktionskolben kann mit Glasschliff oder mit Gummitropfen vorgenommen werden.

3.) Einfüllen.

In den Reaktionskolben füllt man soviel Kontakt, daß die Menge ungefähr 0,5 - 0,6 g Zn enthält.

- a) Ungetränkter Kontakt wird unter dauerndem Einleiten von Wasserstoff in den Reaktionskolben durch das seitliche Ansatzrohr und unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff durch das Vorratsgefäß, aus welchem der Motor ungefüllt werden soll, in den Reaktionskolben gebracht. Dann wird die Apparatur zusammengesetzt und 20 - 30 ccm 50 %iger Schwefelsäure in den Zinfälltrichter gegeben. Der Wasserstoffstrom wird durch einen Quetschhahn abgesperrt und gleichzeitig der im Kolben befindliche Wasserstoff mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch den Schwanshahn möglichst vollständig abgedrückt. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Apparatur vollkommen dicht ist.

- b) Mit  $\text{Cl}$ -getränkter Kontakt kann ohne weiteres in den sauberen und trockenen Reaktionskolben gebracht werden. Dann verdrängt man die Luft durch Sauerstoff-freies Stickstoff. Der Kolben wird in eine Schale mit siedendem Wasser gebracht und ca. 1/4 Stunde lang mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe gesaugt. Wasser noch erhitzt man während des Absaugens 5 Minuten lang in einem elektrisch auf  $200^\circ$  erwärmten ausgehöhlten Aluminiumblock. Das Erwärmen des Kontakts ist notwendig, um den am Kontakt adsorbierten Wasserstoff abzusaugen zu können. Der Aluminiumblock wird entfernt und der Kolben abgekühlt.
- c) Mit  $\text{CS}_2$ -getränktem Kontakt verfährt man wie unter 3 a).
- 4.) Auflösen.

Durch Gedrehen des Schwanzhahnes wird die Verbindung zwischen Reaktionskolben und Gasbrette hergestellt. Das Rückschlagventil verhindert ein Zurücksteigen des Sperrwassers aus der Gasbrette. Dann läßt man die Schwefelsäure langsam zu dem Kontakt fließen, wobei man darauf achtet daß durch den Einfülltrichter weder Gas entweicht, noch Luft Zutritt. Je nach Art des Kontakts entwickelt sich sofort genügend Gas, um das Rückschlagventil zu öffnen; sonst erhitzt man vorsichtig mit kleinem Gasbrenner. Das entwickelte Gas steigt unter Verdrängung des Sperrwassers in die Gasbrette. Das Ausgleichsgefäß steht am besten tief, damit schon ein geringer Gasdruck das Rückschlagventil öffnet. Es wird solange erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist und der entstehende Wasserdampf alles Gas in die Burette übergetrieben hat.

Die Platte wird entfernt und der Schwanzhahn so umgelegt, daß der Reaktionskolben mit der Außenluft in Verbindung steht. Gasvolumen, Temperatur und Barometerstand werden abgelesen. Der Inhalt des Reaktionskolbens wird verlustlos in einen Kolben gebracht, verdünnt, erwärmt, bis sich alles Kobaltsulfat gelöst hat, und nach Abkühlen bis auf

Raumtemperatur durch eine Wutze von der Kieselgur und vom Thoriumpulver abgeseugt. Der Kobaltgehalt wird anschließend nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

5.) Bestimmung des Kobalts.

- a) Die indirekte Methode, durch Wägung der Kieselgur die Kobaltmenge zu bestimmen, führt zu vollkommen unbrauchbaren Werten, da die Zusammensetzung des Kators nicht immer gleichmäßig ist.
- b) Die Titrationmethode mit Cyanid führt ebenfalls nicht zu exakten Werten, da hierbei bestimmte Konzentrationen einzuhalten sind und der Endpunkt schwer zu erkennen ist.
- c) Die Titrationmethode mit Kalronlange ergibt einwandfreie Werte bei Abwesenheit von Ferrureinmischungen, die bei ähnlichen  $Pr$ -arten wie Kobalt, ausfallen.
- d) Die photometrische Methode ist die schnellste. Bei vollkommen klar filtrierten Lösungen ergibt sie hinreichend genaue Werte (kalt filtrieren!).
- e) Die elektrolytische Methode ergibt einwandfreie Resultate.

6.) Bestimmung des Wasserstoffs.

In dem erhaltenen Gasvolumen wird der Prozentgehalt an Wasserstoff am besten in einem an die Apparatur angeschlossenen Orsat-Apparat ermittelt. Da die Bestandteile, die neben dem Wasserstoff noch vorhanden sind, für diese Bestimmung keine Bedeutung haben, kann man den Wasserstoff ohne weiteres bei  $290^{\circ}$  über Kupferoxyd in bekannter Weise verbrennen. Das Zwischenkühlen des Stahlröhrchens mit Kupferoxyd ist überflüssig. Es können 5 - 7 Bestimmungen ohne Oxidieren und Kühlen vorgenommen werden.

000748

7.) Berechnung.

58,9 g Co geben 22,4 l H<sub>2</sub>,  
1 g Co " 380 ccm H<sub>2</sub>.

werden also aus x g Gesamtmetall y ccm H<sub>2</sub> entwickelt,  
so gilt:

$$\frac{y}{x} = \frac{22,4 \cdot 100}{380}$$

8.) Beispiel.

Die Vator ergibt: 180 ccm Gas bei 20° u. 762 mm Druck  
Unter Normalbe-  
dingungen : 162 " " " 0° u. 76 "  
Die Analyse ergibt: 95,8 % H<sub>2</sub>

Erhalten: 157 ccm H<sub>2</sub>  
0,590 g Co photoelektrisch,  
RF =  $\frac{157 \cdot 100}{0,590 \cdot 380} = 70,1$  Metall.

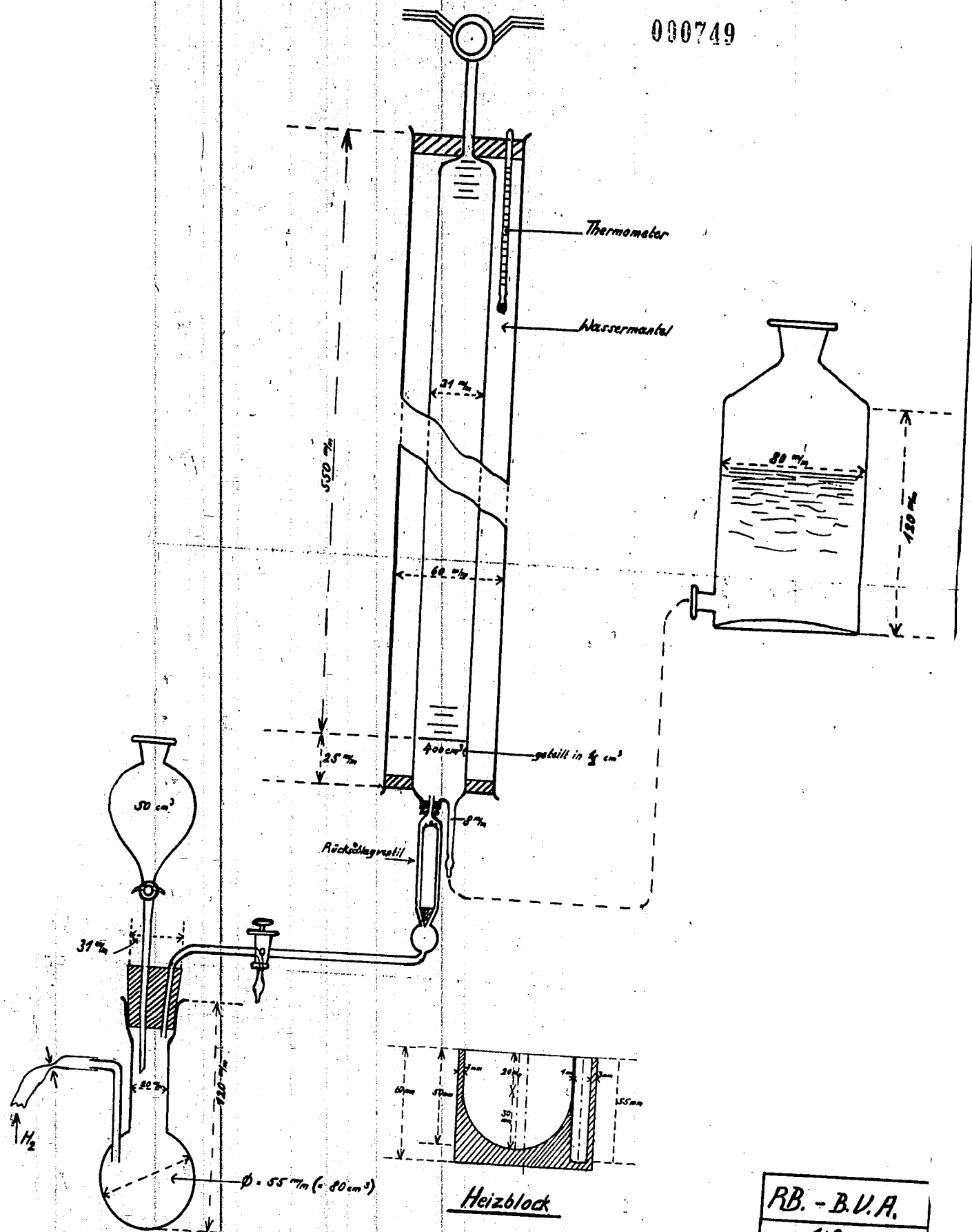
9.) Genauigkeit.

Bei exakten Kobaltbestimmungen beträgt die Fehlergrenze  
2 - 3 Einheiten des Reduktionswertes nach oben und unten.

Oberhausen-Holtten, den 9. Januar 1938. Ges.: Koelen.

Gerät zur Bestimmung des Metallgehaltes in Katalysatoren.

000749



RB. - B. U. A.
1:2
Datum: 2.6.37
Nr der Zeichn.: 289
Poe