

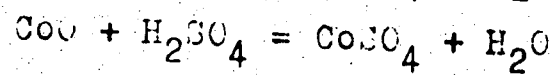
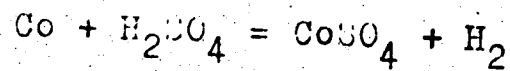
E.V.A.-Arbeitsvorschrift Nr. 5.

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 Wasserstoff, welche gemessen wird. Durch Bestimmung der angewandten Menge Gesamtkobalt läßt sich daraus der Anteil an reduziertem Metall berechnen.

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

- a) Zum Umfüllen 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 Ausspülen 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) Der am Kontakt adsorbierte Wasserstoff muß vorher im Vakuum abgesaugt werden, da sonst zu hohe Reduktionswerte 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 Tränköl unter Umständen das Absaugen des Wasserstoffes verhindert.
- d) Salzsäure soll zum Aufschließen des Katalysators nicht verwendet werden, da sie manchmal Chlor enthält, welches sich ohne H_2 -Entwicklung mit einer entsprechenden Menge Co-Metall verbindet.

2.) Apparatur.

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

3.) Einfüllen.

In den Reaktionskolben füllt man soviel Kontakt, daß die Menge ungefähr 0,5 - 0,8 g Co 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 Kator umgefüllt werden soll, in den Reaktionskolben gebracht. Dann wird die Apparatur zusammengesetzt und 20 - 30 ccm 50 %iger Schwefelsäure in den Einfülltrichter gegeben. Der Wasserstoffstrom wird durch einen Quetschhahn abgesperrt und gleichzeitig der im Kolben befindliche Wasserstoff mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch den Schwanzhahn möglichst vollständig abgesaugt. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Apparatur vollkommen dicht ist.

- b) Mit Öl getränkter Kontakt kann ohne weiteres in den sauberen und trockenen Reaktionskolben gebracht werden. Dann verdrängt man die Luft durch sauerstofffreien Stickstoff. Der Kolben wird in eine Schale mit siedendem Wasser gebracht und ca. 1/4 Stunde lang mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe gesaugt. Besser noch erhitzt man während des Absaugens 5 Minuten lang in einem elektrisch auf 200° erwärmten ausgehöhlten Aluminiumblock. Das Erwärmen des Kontakts ist notwendig, um den am Kontakt adsorbierten Wasserstoff absaugen zu können. Der Aluminiumblock wird entfernt und der Kolben abgekühlt.
- c) Mit CO_2 -getränktem Kontakt verfährt man wie unter 3 a)

4.) Auflösen.

Durch Umdrehen des Schwanzhahnes wird die Verbindung zwischen Reaktionskolben und Gasbürette hergestellt. Das Rückschlagventil verhindert ein Zurücksteigen des Sperrwassers aus der Gasbürette. 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 Gasbürette. Das Ausgleichgefäß 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 Bürette übergetrieben hat.

Die Flamme 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 Nutsche von der Nieselgur und vom Thoriumsulfat abgesaugt. Der Kobaltgehalt wird anschließend nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

5.) Bestimmung des Kobalts.

- a) Die indirekte Methode, durch Wägung der Nieselgur die Kobaltmenge zu bestimmen, führt zu vollkommen unbrauchbaren Werten, da die Zusammensetzung des Kators nicht immer gleichmäßig ist.
- b) Die Titrationsmethode mit Cyanid führt ebenfalls nicht zu exakten Werten, da hierbei bestimmte Konzentrationen einzuhalten sind und der Trübungspunkt schwer zu erkennen ist.
- c) Die Titrationsmethode mit Natronlauge ergibt einwandfreie Werte bei Abwesenheit von Verunreinigungen, die bei ähnlichen p_H -Werten 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° über Kupferoxyd in bekannter Weise verbrennen. Das Zwischenkühlen des Stahlröhrchens mit Kupferoxyd ist überflüssig. Es können 5 - 7 Bestimmungen ohne Oxydieren und Kühlen vorgenommen werden.

7.) Berechnung.

58,9 g Co geben 22,40 l H₂,
1 g Co " 380 ccm H₂.

Werden also aus x g Gesamtkobalt y ccm H₂ entwickelt,
so gilt:

$$RW = \frac{y \cdot 100}{x \cdot 380}$$

8.) Beispiel.

Ein Kator ergibt: 180 ccm Gas bei 20° u. 752 mm Druck

Unter Normalbe-
dingungen : 162 " " " 0° u. 760 " "

Die Analyse ergibt: 96,9 % H₂

Erhalten: 157 ccm H₂
0,590 g Co photometrisch,

$$RW = \frac{157 \cdot 100}{0,590 \cdot 380} = 70 \% \text{ Metall.}$$

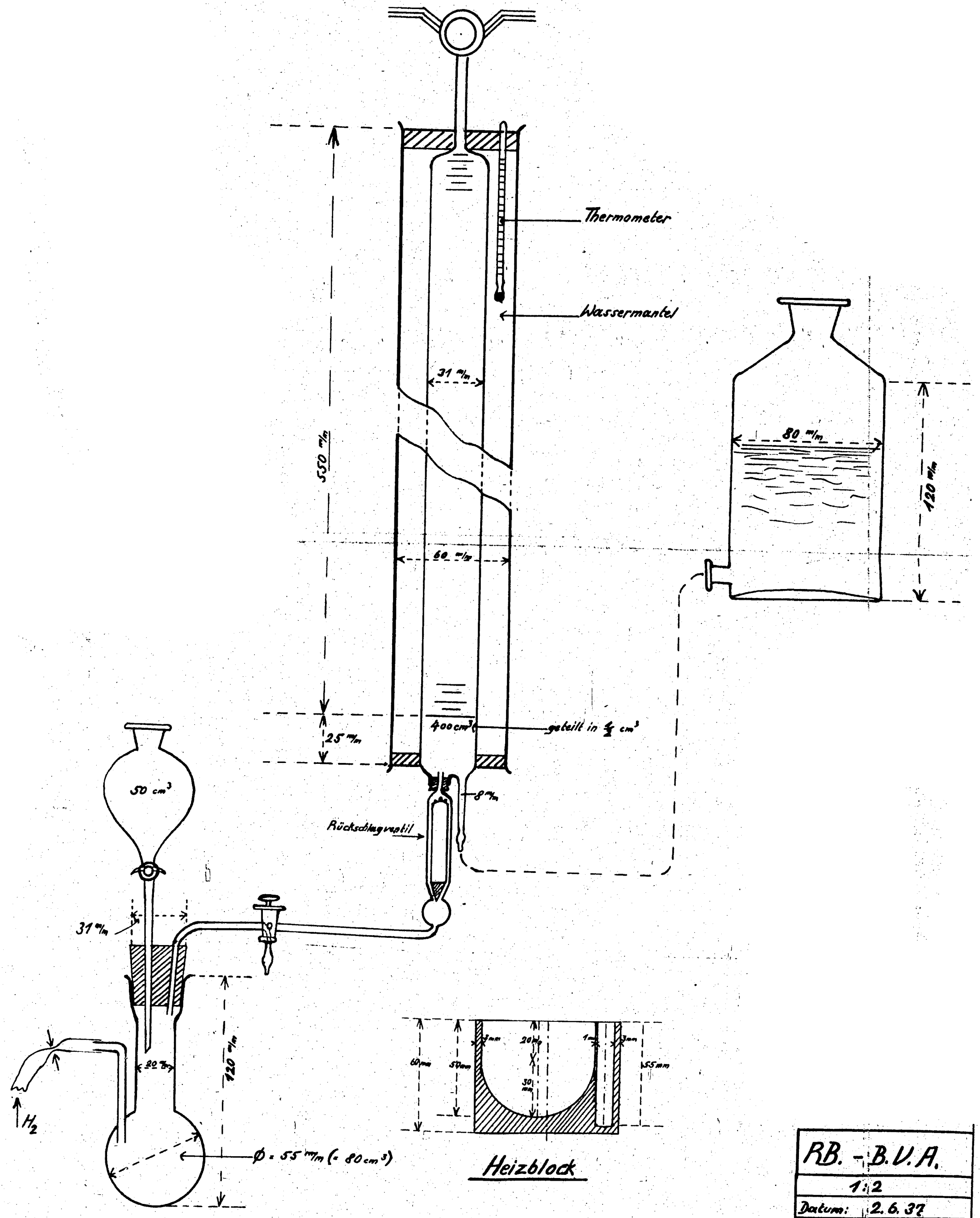
9.) Genauigkeit.

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

Oberhausen-Holtien, den 5. Januar 1938. gez.: Roelen.

7123

Gerät zur Bestimmung des Metallgehaltes in Katalysatoren.



RB. - B.V.A.
1:2
Datum: 2.6.37
Nr. der Zeichng.: 289
Poe