

## Bestimmung von Kohlenoxyd in Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch mit Jodpentoxyd

Von Dr.-Ing. ERNST KARWAT, Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.

Das in Linde-Anlagen durch Tiefkühlung aus Koksofengas oder anderen wasserstoff-haltigen Gasgemischen gewonnene und zur Ammoniak-Synthese bestimmte Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch darf nur wenig Kohlenoxyd enthalten, etwa in der Größenordnung von weniger als 10 cm<sup>3</sup> CO in 1 m<sup>3</sup> Gemisch (< 10 p. Mio. CO [p. Mio. = pro Million = 1:10<sup>6</sup>]). Die betriebsmäßige Überwachung des CO-Gehaltes im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch ist notwendig, um den Katalysator der Syntheseanlage vor Schaden zu bewahren und bei einer Mehrzahl in Betrieb befindlicher Gaszerlegungsapparate denjenigen ausfindig zu machen, bei dem der CO-Gehalt des Gemisches die zulässige Grenze überschritten hat.

Die von Schuffert<sup>1)</sup> angegebene Methode der Umsetzung des Kohlenoxyds zu Methan am Nickel-Kontakt und Messung der dabei auftretenden Kontraktion ist für die Bestimmung von Kohlenoxyd-Gehalten unter 0,1% nicht geeignet, einmal weil der im Gasgemisch noch vorhandene Sauerstoff gleichfalls unter Kontraktion verschwindet, zum anderen weil bei wechselnden Wasserstoff-Gehalten des Gemisches Adsorption und Desorption von Wasserstoff am Nickel-Kontakt Volumenveränderungen des Gasgemisches hervorrufen.

Man könnte auch das Gemisch mit Sauerstoff-Überschuß verbrennen und die gebildete Kohlensäure mit Barytwasser absorbieren. Man muß jedoch berücksichtigen, daß der Sauerstoff meist selbst einige p. Mio. Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe enthält, von denen er durch Adsorption an Silica-Gel bei -183° zu befreien wäre, und hat auch mit der Bildung von Stickoxyden in der Flamme zu rechnen, die nicht immer einwandfrei von der Kohlensäure getrennt werden können. Die Verbrennung des Gemisches über Kupferoxyd ist von diesen Fehlern frei, erlaubt aber nur die Verarbeitung kleiner Gemischmengen, was die Messung der gebildeten Kohlensäure erschwert. Auch absorbiert das Kupferoxyd etwas Kohlensäure, von der es vor und nach der Messung durch wiederholte Oxydation und Reduktion befreit werden muß.

Praktisch am besten bewährt hat sich die Bestimmung des Kohlenoxyds mit Jodpentoxyd, die deshalb näher beschrieben sei. Tausz u. Jungmann<sup>2)</sup> haben festgestellt, daß bei 195° getrocknetes Jodpentoxyd sich mit Wasserstoff nicht umsetzt. Diese Feststellung gilt wohl aber nur für kleine Wasserstoff-Gehalte, denn ein Gemisch von 75% H<sub>2</sub> und 25% N<sub>2</sub> macht aus vorschriftsmäßig behandeltem Jodpentoxyd erhebliche Jod-Mengen frei. Für die CO-Bestimmung im Gemisch kommt deshalb nur die Titration der nach der Reaktion  $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$  gebildeten Kohlensäure in Frage, obwohl die Jod-Titration für sich mit größerer Schärfe ausführbar ist und obwohl die Kohlensäure in der kleinen Konzentration von 1—10 p. Mio. sich schwerer als Jod von einem Lösungsmittel absorbieren läßt. Um die CO<sub>2</sub>-Messung sicher zu machen, braucht man etwa 1—2 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Barytwasser, muß von einem Gemisch von 10 p. Mio. CO, also 100—200 l verarbeiten. Der langsamste Vorgang in der Reaktionsfolge ist die CO<sub>2</sub>-Absorption im Barytwasser. Um zu hohen Arbeitsgeschwindigkeiten zu gelangen, friert man die entstandene Kohlensäure aus dem Gasstrom mit flüssiger Luft aus bzw. adsorbiert sie nach Wasserentfernung an Kieselsäure-Gel und überführt sie zwecks Titration erst am Schluß in Barytwasser. Wenn man bei großen CO<sub>2</sub>-Gehalten (etwa über 50 p. Mio.) im oxydierten Gemisch die Kohlensäure mittels Glasfritten sofort in Barytwasser vollständig genug zur Absorption bringen kann, scheidet man aus dem Gasstrom zuvor das Jod mit metallischem Kupfer ab, um eine Störung der Rücktitration des Barytwassers durch Jod-Verbindungen zu vermeiden. Die Entfernung des Jods aus dem Gasstrom vor dem Ausfrieren der Kohlensäure empfiehlt sich auch, um die Ausfriergefäße sauber zu halten.

Daraus ergibt sich also folgende Arbeitsvorschrift: Eine gemessene Menge CO-haltiges Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird bei etwa 120° über Jodpentoxyd geleitet. Das durch Oxydation des Kohlenoxyds und eines Teiles des Wasserstoffs freigesetzte Jod wird an Kupfer gefangen. Das gebildete Wasser und die Kohlensäure werden bei tieferer Temperatur kondensiert bzw. bei kleinsten Konzentrationen an Silica Gel

adsorbiert. Sodann wird durch Auftauen bzw. Desorbieren die Kohlensäure zwecks Titration in Barytwasser überführt.

Eine erprobte Apparatur ist in den Abb. 1—3 dargestellt, von denen Abb. 1 den Schutzkasten (1) mit den beiden Öfen (2) und (3) für Jodpentoxyd- und Kupfer Rohr und den Regulierwiderstand nebst Umschalter, Abb. 2 die elektrische Schaltung und Abb. 3 den Gesamtaufbau der Analysenapparatur wiedergeben.

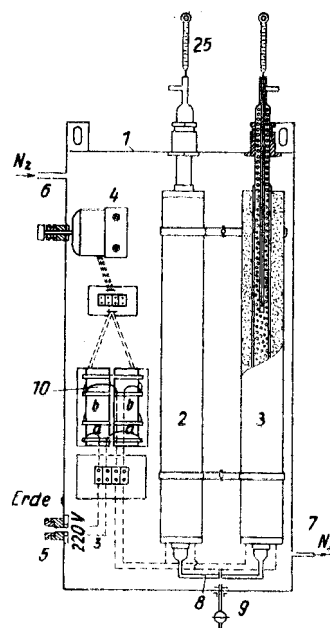


Abb. 1. Schutzkasten mit Öfen, elektrischer Heizung und Temperaturregler.

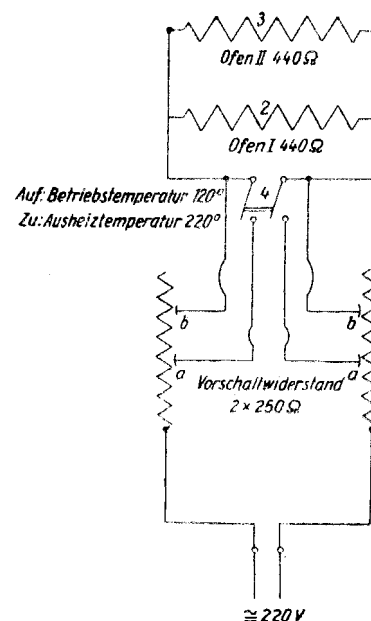


Abb. 2. Schaltbild der elektr. Heizung zur Bestimmung von CO mit J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

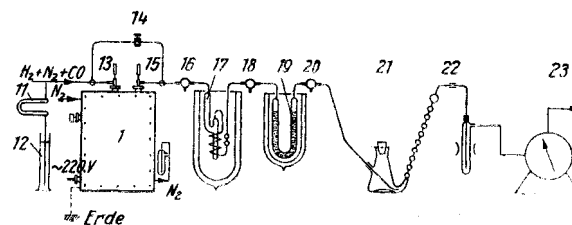


Abb. 3. Gesamtaufbau der Analyseneinrichtung.

Der Schutzkasten ist zum Durchspülen mit Stickstoff (als Schutzgas) eingerichtet, wodurch das Gerät zum Gebrauch in gasführenden Räumen geeignet wird. Das Jodpentoxyd-Rohr (15/17 mm Dmr., 550 mm lang) ist in der Mitte mit 100 g gekörntem Jodpentoxyd (Kahlbaum), an den Enden mit Glasperlen (5 mm Dmr.) gefüllt, das Kupfer-Rohr entsprechend mit Kupfer-Drahtstücken. Die für 220 V Betriebsspannung gebauten Heizrohre mit Cekastrahtwicklung von 440 Ω Widerstand sind mit Glasgespinst und Pertinax-Schutzrohren isoliert. Die Heizwicklungen sind nach Abb. 2 parallelgeschaltet. Am Vorwiderstand (10) werden die Schellen a und b so eingestellt, daß bei Betätigung des Schalters (4) die Ofentemperatur auf 120° (für Analysen) oder auf 220° (für das Trocknen des Jodpentoxyds) kommt. Für die Temperaturmessung sind Quecksilber-Thermometer (25) mit bis zur Ofenmitte reichender Capillare und kurzer Skala von 80—240° vorgesehen. Im Analysenbetrieb brauchen beide Öfen zusammen etwa 0,4 A Strom.

Um das mit Kupfer gefüllte Rohr frei von anhaftendem CO<sub>2</sub> und Sauerstoff zu machen, soll es vor dem Einbau in den Ofen bei 300° im Wasserstoff-Strom reduziert werden. Kupferoxyd würde CO<sub>2</sub> in beträchtlicher Menge absorbieren und damit Analysenfehler möglich machen.

Vor der Inbetriebnahme des Jodpentoxyd-Rohres muß das Jodpentoxyd sorgfältig getrocknet werden. Man leitet über die Hähne (13) und (9) trockenen CO<sub>2</sub>-freien Stickstoff bei 220° durch das Rohr, bis kein Wasser und kein Kohlendioxyd mehr austreten. Durch das Kupfer-Rohr darf der Stickstoff wegen der möglichen CuO-Bildung nicht geführt werden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 39, 276 [1926].

<sup>2)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 1049 [1927].

Zur Vorbereitung einer Analyse gehört noch das Ausheizen des Silica-Gel-Rohres (19) mit trockenem  $\text{CO}_2$ -freiem Stickstoff bei etwa  $100^\circ$ , das Einfüllen von je  $10 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -Barytwasser unter Stickstoff-Atmosphäre in den  $100\text{-cm}^3$ -Erlenmeyerkolben mit Zehnkugellohr (21) und den Blasenähler (22).

Die Messung muß im Betriebsraum ausgeführt werden, weil ein so sauberes Gas, wie das  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch, durch Abfüllen über Sperrwasser oder in Stahlflaschen nur verunreinigt werden kann.

Durch eine saubere Kupfer-Rohrleitung führt man das zu untersuchende Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch vom Gaszerlegungsapparat zum Analysengerät. Überschüssiges Gas entweicht an der Tauchung (12). Ein Trockenrohr (11) schützt das Gas vor dem Eindiffundieren von Wasserdampf aus der Tauchung (12). Ein Gasstrom von etwa  $100 \text{ l/h}$  geht zwecks Verdrängung der Luft über die Dreiweghähne (13), (15) und (16) durch die Öfen (2) und (3) und das Wasserkondensationsgefäß (17) zunächst bei Hahn (18), sodann bei Hahn (20) ins Freie. Nachdem die Gefäße (17) und (19) mit flüssigem Sauerstoff abgekühlt wurden, wird der Gasstrom über das Zehnkugellohr (21) und den Blasenähler (22) durch die Gasuhr (23) geschickt. Den Erlenmeyerkolben (21) kippt man so weit, daß der Gasstrom in nur 2–4 Kugeln des Zehnkugellohres mit Barytwasser arbeitet. Nachdem eine  $0,5\text{--}1,0 \text{ cm}^3$  entsprechende Gasmenge durch die Apparatur gegangen ist, schließt man Hahn (13), nimmt die Kühlbäder von (17) und (19) ab, senkt den Erlenmeyerkolben so, daß das Auftanggas das Barytwasser in alle Kugeln des Rohres (21) treibt, erhitzt das Gel-Rohr mit siedendem Wasser auf  $100^\circ$  und verdrängt mit etwa  $500 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch über den Quetschhahn (14) die desorbierte Kohlensäure aus (19) in das Barytwasser.

Das Barytwasser im Blasenähler (22) muß klar bleiben. Man trennt nun (22) von (23) und den Erlenmeyer vom Gel-Rohr und titriert mit Phenolphthalein (besser Thymolphthalein) als Indicator und  $\frac{1}{10}$  HCl das unverbrauchte Barytwasser. Zweckmäßig für die Kontrolle der Barytwasser-Menge ist Weitertitration mit Methylorange als Indicator unter Schütteln, bis alles  $\text{BaCO}_3$  gelöst ist.  $1 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -Barytwasser entspricht  $1,12 \text{ cm}^3$  ( $0^\circ$ ,  $760 \text{ mm Hg}$ )  $\text{CO}_2$ . Nach Umrechnen des von der Gasuhr abgelesenen Gasvolumens auf Normalbedingungen ergibt sich der  $\text{CO}$ -Gehalt des Gemisches.

Für eine orientierende Betriebsüberwachung kann das Gerät auch in folgender Weise benutzt werden:

Man läßt etwa  $5 \text{ l}$   $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch in 20 min über die beiden Öfen durch eine Glasfritte in Barytwasser und von da in eine Absaugflasche von etwa  $5 \text{ l}$  Inhalt strömen und beurteilt die absorbierte  $\text{CO}_2$ -Menge nach der Trübung des Barytwassers. Die Ausfrierspirale (17) wird nicht benutzt.  $0,1 \text{ cm}^3$   $\text{CO}_2$  in  $10 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  Barytwasser geben eine deutliche Trübung, so daß man also eine Konzentration von  $0,1 \text{ cm}^3$   $\text{CO}$  in  $5 \text{ l}$  Gemisch, entsprechend  $20 \text{ cm}^3$   $\text{CO/m}^3$  Gemisch (20 p. Mio.  $\text{CO}$ ), gut schätzen kann.

*Eingeg. 17. Juli 1943. [A. 31.]*

## ZUSCHRIFTEN

### Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtsverhältnisse in natürlichen Wässern und ihre Auswertung bei der Bestimmung der aggressiven Kohlensäure<sup>1)</sup>

Kegel gibt mit seinen Ausführungen einen beachtenswerten Aufschluß über die Ursachen der Fehler, die bei der Berechnung der zugehörigen Kohlensäure auftreten. Korrekterweise müßte aber m. E. bei der Ermittlung der zugehörigen Kohlensäure

1. das Korrektionsglied als Faktor auftreten und nicht als Differenz, wie sich das durch die Verschiebung des Abscissenmaßstabes ergibt.

2. Durch Verwendung der Tillmans-Kurve wird sozusagen von der Gleichung

$$\text{zugeh. CO}_2 = (\text{geb. CO}_2)^3 \cdot k_1 \quad (1)$$

ausgegangen, während es theoretisch richtiger wäre, die von Tillmans vorgeschlagene Formel

$$\text{zugeh. CO}_2 = (\text{geb. CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

zu benutzen.

3. Die titrimetrische Bestimmung der freien Kohlensäure kann vorteilhaft durch eine  $\text{pH}$ -Wert-Bestimmung und Berechnung der freien Kohlensäure nach der bekannten Formel ersetzt werden.

Unter Berücksichtigung von 1. und 2. würde dann die Formel für die Errechnung der zugehörigen Kohlensäure lauten

$$\text{zugeh. CO}_2 = \left( \text{geb. CO}_2 \cdot \frac{a}{b} \right)^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> J. Kegel, diese Ztschr. 55, 216 [1942].

wobei a und b an dem mit Marmor behandelten Wasser gewonnen werden und

$$a = \sqrt{\frac{\text{zugeh. CO}_2}{\text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} \quad \text{und} \quad b = \text{geb. CO}_2 \quad (4a \text{ u. } b)$$

bedeutet. Gl. (4a) ergibt sich aus Gl. (2), indem nach geb.  $\text{CO}_2 = a$  aufgelöst wird. Zahlenmäßig würde sich das an dem mitgeteilten Beispiel wie folgt auswirken:

$$a = \sqrt{\frac{51}{(152 + 13) \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} = 124,3 \quad b = \frac{11,9 \cdot 22}{2,8} = 93,5$$

$$\text{zugeh. CO}_2 = \left( \frac{10,6 \cdot 22}{2,8} \cdot \frac{124,3}{93,5} \right)^2 \cdot 152 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 37 \text{ mg/l.}$$

In vorliegendem Falle ist zwar gegenüber dem von Kegel gefundenen Wert kein Unterschied vorhanden; er kann aber fühlbar werden, wenn die mval-Werte an geb. Kohlensäure und Kalkhärte stark voneinander abweichen.

Dr. H. Wette, Blankenburg a. H.

### Entgegnung.

Zu 1. Es ist richtig, daß exakt das Korrektionsglied nicht als Differenz, sondern als Faktor Eingang in die Rechnung finden muß. Bei den natürlichen Wässern bleibt aber die Abscissenmaßstab-Verschiebung so gering, daß das gezeigte graphische Verfahren anwendbar ist. Die dabei noch auftretenden Fehler sind, wie das Beispiel zeigt, ganz unerheblich.

Zu 2. Die Art und Weise, wie man bei der rechnerischen Ermittlung meines Verfahrens vorzugehen hat, habe ich inzwischen niedergelegt<sup>2)</sup>. Es ist danach nicht richtig, Gl. (2) zu benutzen, weil dabei u. a. auch der Einfluß der Calcium-Ionen der Nicht-carbonathärte und der Bicarbonat-Ionen der Alkalien und des Magnesiums doppelte Berücksichtigung finden würde. In der genannten Arbeit habe ich auch nachgewiesen, daß es sich in Gl. (1) und (2) bei  $k_1$  und  $2 \cdot 10^{-5}$  gar nicht um Konstanten, sondern um den Quotienten aus der Gleichgewichtskonstanten und dem variablen Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats  $[\text{CaCO}_3]$  handelt. Obwohl es mathematisch gleichgültig ist, ob man den Korrektionsfaktor dem ersten oder letzten Faktor der rechten Gleichungsseite als  $\left(\frac{a}{b}\right)^2$  beigibt, ist physikalisch-chemisch nur die letzte Auffassung haltbar. Gl. (1) nimmt dann, wenn man, um kleinere Rechnungswerte zu erhalten, an Stelle von geb.  $\text{CO}_2$  die Calciumcarbonat-Härte (KH) einführt, die Form an:

$$\text{zugeh. CO}_2 = (\text{KH})^3 \cdot \frac{k}{[\text{CaCO}_3]} \quad (5)$$

Der Quotient  $\frac{k}{[\text{CaCO}_3]}$  läßt sich am mit Marmor behandelten Wasser leicht bestimmen und hat im Beispiel den Wert  $\frac{k}{[\text{CaCO}_3]} = \frac{\text{zugeh. CO}_2}{(\text{KH})^3} = \frac{51}{1685} = 0,0303$ . Er kann für ein kleines Kurvenstück als konstant angenommen werden. Die zugeh.  $\text{CO}_2$  im zu prüfenden Wasser hat dann den Wert  $\text{zugeh. CO}_2 = (\text{KH})^3 \cdot 0,0303 = 1191 \cdot 0,0303 = 36 \text{ mg/l}$ . Gl. (5) ist zudem ausreichend geprüft und als richtig befunden worden.

Wette faßt das Problem nur mathematisch an und hatte sich nur die Aufgabe gestellt, unter Verwendung des Gleichgewichtsversuchs und der Gl. (2) eine Beziehung zu finden, die — graphisch gesehen — den Koordinaten-Nullpunkt schneidet. Deshalb kann er sich nicht von der Gl. (2) und der Tillmans-Konstanten trennen, und aus diesem Grunde findet er sich auch nicht zur Konsequenz der Gl. (5).

Zu 3. Hiergegen ist nichts einzuwenden.

Dr. J. Kegel, Bamag-Meguin A.-G., Berlin.

<sup>2)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 84, 432 [1942].

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Deutsche Chemische Gesellschaft.

#### Besondere Sitzung in Wien

am Sonntag, dem 10. Oktober 1943, pünktlich 8.30 Uhr

im großen Hörsaal des II. Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Währinger Straße 40.

Prof. Dr. E. Wiberg, München: Über die Wasserstoff-Verbindungen der 3. Elementgruppe des Periodensystems.

Prof. Dr. A. Skrabal, Graz: Von den Simultanreaktionen.

Prof. Dr.-Ing. W. Siedel, München: Chemie und Physiologie des Blutfarbstoff-Abbaues.

Die Teilnahme an der Veranstaltung muß im Hinblick auf die angespannte Verkehrslage auf die im Ortsbereich ansässigen Mitglieder beschränkt bleiben.