

Beitrag zur Analytik von Kupferlaugen der Kohlenoxydwäsche des Hydrierwasserstoffs

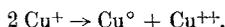
VON EBERHARD DREES, FRIEDRICH GANTEFÖR U. RUDOLF TANNENBERGER

Inhaltsübersicht

Aus methodisch bedingten analytischen Differenzen, die bei der Untersuchung von Kupferlaugen aus der CO-Reinigung des Hydrierwasserstoffs auftraten, werden neue Analysenverfahren mit gesteigerter Genauigkeit bei trotzdem einfacherer Ausführung entwickelt, die auch die Vermeidung von sehr giftigen Stoffen, wie Natriumcyanid, ermöglichen. Es wird eine Deutung der unterschiedlichen Reaktionsabläufe mit Hilfe der Oxydationspotentiale gegeben. Die ausführliche Beschreibung der Methoden soll zu deren Anwendung auch an anderen Stellen beitragen. Die Erhöhung der Genauigkeit gibt dem Betriebe ein Mittel in die Hand, die günstigsten Reaktionsbedingungen viel schärfer einzuhalten, was sich nicht zuletzt in einer weitgehenden Vermeidung von Kupferausscheidungen in den Apparaturen und damit auf den Kupferverbrauch der Anlage günstig auswirkt.

Einleitung

Bei der Reinigung des für Hydrier- und Synthesezwecke (Ammoniak-synthese) benötigten Wasserstoffs wird zur Entfernung des nach der Konvertierung noch verbleibenden Kohlenoxydes überwiegend eine ammoniakalische Kupfer I-Salzlösung verwandt. Hierbei entsteht bekanntlich bei Raumtemperatur ein Kohlenoxydkomplex¹⁾, welcher bereits bei 45° C unter CO-Abgabe zerfällt. Bei diesem Zerfall tritt als störende Nebenreaktion die Reduktion des Cu I-Ions zu metallischem Kupfer durch das Kohlenoxyd unangenehm in Erscheinung. Möglicherweise liegt auch eine Ladungsdisproportionierung des durch die CO-Entbindung instabil gewordenen Komplexes nach folgender Gleichung vor:



Diesen Reaktionen versucht man dadurch zu begegnen, daß in den Kupferlaugen ein bestimmter Spiegel an zweiwertigem Kupfersalz gehalten wird^{2) 3)}. Zur Steuerung des Betriebes ergibt sich daraus die

¹⁾ F. HEIN, Chemische Koordinationslehre. Leipzig 1950, S. 523.

²⁾ WINNACKER-WEINGÄRTNER, Chemische Technologie Bd. II. München 1950. S. 183.

³⁾ J. SCHMIDT, Das Kohlenoxyd. Leipzig 1950, S. 102.

Notwendigkeit einer einwandfreien und laufenden analytischen Kontrolle der Wertigkeitsstufen des Kupfers in der Waschlauge. Die allgemein zu dieser Bestimmung herangezogenen Methoden sind Titrationsverfahren, die ein rasches und ausreichend genaues Arbeiten erlauben. Bei der Überprüfung der, nach den althergebrachten Methoden ermittelten Gesamtkupferwerte durch elektroanalytische Bestimmungen ergaben sich Diskrepanzen, die eine Untersuchung der Ursachen herausforderten, wobei interessante Zusammenhänge zwischen Oxydationspotential der Maßflüssigkeiten und Oxydierbarkeit des in den Laugen noch gelösten Kohlenoxydes zutage traten, über die nachstehend berichtet werden soll.

A. Beschreibung der ursprünglich zur Untersuchung der Kupferlaugen angewandten Analysemethoden

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Ermittlung folgender Werte:

- a) Gehalt an einwertigem Kupferion,
- b) Gehalt an zweiwertigem Kupferion und rechnerische Auswertung des Gesamtkupfergehaltes,
- c) Gehalt an gelöstem Kohlenoxyd,
- d) Ammoniakgehalt,
- e) Kohlensäuregehalt.

a) Das einwertige Kupferion der Lauge wird mit überschüssiger schwefelsaurer $n/10$ Kaliumpermanganatlösung oxydiert und der Überschuß mit $n/10$ Eisen-II-Ammonsulfatlösung zurücktitriert.

Arbeitsvorschrift Methode I:

50 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure (1:2) werden zunächst mit einigen Tropfen KMnO_4 -Lösung gerade angefärbt, mit 20 ml $n/10$ Permanganatlösung aus einer Bürette versetzt und 1 ml Kupferlauge aus einer Pipette so zufließen gelassen, daß die Pipettenspitze knapp über der Flüssigkeitsoberfläche steht. Anschließend wird mit $n/10$ Eisen-II-Ammonsulfat zurücktitriert. Die Volumdifferenz der Maßflüssigkeiten geteilt durch 10 entspricht dem Kupfer I-Iongehalt in Mol/l Lauge. Die Erkennung des Endpunktes bei der Rücktitration ist zeitweise durch auftretende rötliche Färbungen, die nicht vom Permanganat herühren, etwas erschwert.

b) Das zweiwertige Kupferion wird mit einer rhodanidhaltigen schwefelsauren Kaliumjodidlösung umgesetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titriert. Der Gesamtgehalt an Kupferionen wird errechnet.

Arbeitsvorschrift Methode III:

Rhodianidjodkalium-Reagenzlösung: 16,6 KJ und 80 g KCNS werden in 1 l Wasser gelöst.

Zu einem Gemisch von 10 ml Reagenzlösung, 10 ml n/1 Schwefelsäure und etwa 10 Tropfen Stärkelösung wird 1 ml Kupferlauge pipettiert und mit n/10 Thiosulfat titriert. Es hat sich ergeben, daß in der angegebenen Reagenzlösung ein Teil des Kaliumjodids durch Bromid ersetzt und der Rhodianidgehalt herabgesetzt werden kann, ohne daß die Wirksamkeit verändert wird. Zur Zeit werden 8,3 g KJ, 8,3 g KBr und 45 g KCNS in der Reagenzlösung angewandt.

c) Die CO-Bestimmung erfolgt durch Umsetzung des Komplexes mit Natriumcyanid in einem Nitrometer und Messung des entbundenen CO-Volumens.

Arbeitsvorschrift Methode V:

Reagenz: Eine 25proz. Natriumcyanidlösung.

10 ml Kupferlauge wird in den Einfülltrichter des Nitrometers gebracht, durch Senken des Quecksilberspiegels in das Zersetzungsgefäß gesaugt und mit etwa 20 ml Wasser nachgespült, das ebenfalls eingesaugt wird. Hierauf erfolgt die Zugabe von 25 ml Reagenzlösung. Nach kräftigem Schütteln während etwa 1 Minute wird der Schaum durch Absenken des Niveaugefäßes zerstört und nun das entbundene Gasvolumen wie in der Gasanalyse üblich abgelesen. Nach beendeter Analyse wird der Inhalt des Zersetzungsgefäßes über einen Dreiweghahn in eine Auffangflasche gedrückt und die Apparatur kräftig mit etwa 50 ml Wasser ausgespült, worauf eine neue Bestimmung angesetzt werden kann. Wird das abgelesene Volumen durch 10 geteilt, dann erhält man 1 CO/1 Lauge.

d) Ammoniak wird in einer WAGNER-PARNASS-KJELDAHL-Apparatur durch Natronlauge ausgetrieben und titrimetrisch bestimmt.

Arbeitsvorschrift Methode VI:

5 ml Kupferlauge werden mit 40 ml Natronlauge 30proz. unter Dampfdurchleiten etwa 10 Minuten ausgekocht, das übergetriebene NH_3 in 30 ml n/1 Schwefelsäure, die auf etwa 250 ml verdünnt wurde, aufgefangen. Zurücktitiert wird mit n/1 Natronlauge gegen Alizarin S als Indikator.

e) Die CO_2 -Bestimmung erfolgt durch Zersetzen der Kupferlauge mit Zink und Schwefelsäure in einem kleinen Kölbchen, Überleiten des entwickelten Gasvolumens in eine Spezialbürette und Absorption des CO_2 aus dem CO_2 - H_2 -Gemisch mit Kalilauge.

Arbeitsvorschrift Methode VII:

1 ml Kupferlauge wird mit 20 ml Schwefelsäure 1:2, 15 ml 10proz. Kupfersulfatlösung und einigen Zinkgranalien zersetzt, das anfallende Gasgemisch (etwa 480 ml) nach Temperierung gemessen, hierauf die Kohlensäure in einer Kalilaugepipette ausgewaschen und die Volumverminderung bestimmt. Das CO_2 -Volumen wird auf Normalbedingungen reduziert und die Menge in Mol/l Lauge ausgedrückt.

B. Analysendifferenzen und ihre Behebung

Bei der Durchführung der Bestimmung der Kupferwerte kam es zeitweise zu Schwankungen, die durch die Fahrweise des Betriebes nicht zu erklären waren und einer einwandfreien Überprüfung bedurften. Hierzu wurde die elektroanalytische Kupferbestimmung mit einer Platinnetzelektrode nach WINKLER herangezogen. Das Ergebnis einer Reihe von Untersuchungen dieser Art ist im Vergleich zu den maßanalytischen Werten der Zahlentafel 1 zu entnehmen.

Es geht daraus hervor, daß zwischen beiden Methoden Unterschiede von 6,7 bis 8 g Cu/l entsprechend etwa 0,11–0,13 Mol Cu/l auftraten, die nicht allein

durch subjektive Fehler bedingt sein konnten. Daß bei der elektroanalytischen bzw. jodometrischen Bestimmung kaum mit so großem Streubereich zu rechnen ist, war bald herausgefunden. Es verblieb also nur die Cu I-Bestimmungsmethode mit Permanganat, die sich dann auch als Fehlerträger erwies. Ehe jedoch auf die Gründe eingegangen wird, die zu Überwerten bei der Cu I-Bestimmung mit Permanganat führen, sei die neue Methode beschrieben, die sich als sehr brauchbar erwiesen hat und heute bei uns zur Betriebsüberwachung angewandt wird. Die Vermutung, daß das hohe Oxydationspotential des Permanganats Schuld an den zu hohen Werten hat, veranlaßte den Übergang zu einem schwächeren Oxydationsmittel, nämlich Eisen-III-Sulfat, das bei einfacherer Handhabung einwandfreie Bestimmungen ermöglicht, wie in Zahlentafel 2 dargelegt ist.

Zahlentafel 1

Gegenüberstellung der Gesamtkupferwerte von Kupferlaugen nach zwei verschiedenen Analysenverfahren ermittelt

maßanalytisch		elektrolytisch	
g Cu/l	Mol Cu/l	g Cu/l	Mol Cu/l
80,0	1,26	73,3	1,15
81,0	1,27	73,6	1,16
80,5	1,27	73,4	1,16
81,0	1,27	73,3	1,15
82,5	1,30	74,6	1,17
82,0	1,29	74,6	1,17

Zahlentafel 2
Methodenvergleich. Angaben in Mol/l

Meth. I KMnO ₄ Cu-I	Meth. II Fe-III- salz Cu-I	Meth. III K J Cu-II	Meth. I+III ber. Ges.-Cu	Meth. II+III ber. Ges.-Cu	Meth. Meth.IV K J Ges.-Cu	Meth. I+III-IV berechnet Diff.	Meth. II+III-IV berechnet Diff.
1,16	1,02	0,13	1,29	1,15	1,14	+0,15	+0,01
1,18	1,02	0,13	1,31	1,15	1,14	+0,17	+0,01
1,23	1,06	0,08	1,31	1,14	1,15	+0,16	-0,01
1,20	1,04	0,11	1,31	1,15	1,16	+0,15	-0,01
1,19	1,04	0,10	1,29	1,14	1,16	+0,13	-0,02
1,19	1,03	0,12	1,31	1,15	1,16	+0,15	-0,01
1,09	1,00	0,18	1,27	1,18	1,17	+0,10	+0,01
1,12	1,00	0,18	1,30	1,18	1,18	+0,12	0,00
1,14	1,02	0,14	1,28	1,16	1,16	+0,12	0,00
1,14	1,02	0,14	1,28	1,16	1,17	+0,11	-0,01

Arbeitsvorschrift Methode II:

Reagenzlösung: 100 g Eisen-III-Sulfat bzw. Eisen-III-Ammonsulfat werden in 200 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1 l verdünnt. Durch Prüfung mit Permanganat überzeuge man sich von der Abwesenheit reduzierender Stoffe.

10 ml der Reagenzlösung werden im Meßzylinder abgemessen und in das Titrationsgefäß eingefüllt. In die Lösung läßt man 1 ml Kupferlauge aus einer Pipette einfließen und titriert anschließend mit n/10 KMnO₄ auf schwache Rosafärbung. Im Gegensatz zur Methode I ist die Erkennung des Farbumschlages scharf möglich, es wird nur eine Maßlösung benötigt, die weitgehend titerbeständig ist und eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist nicht gegeben.

Um eine raschere Gesamtkupferkontrolle zu erreichen, als dies auf elektroanalytischem Wege möglich ist, wurde die Methode IV angewandt, die auf einer oxydativen Zerstörung des Tetraminkomplexes mit Salpetersäure und Erfassung des Kupfergehaltes nach Methode III beruht.

Arbeitsvorschrift Methode IV:

1 ml mit Pipette abgemessene Kupferlauge wird in Erlenmeyerkolben mit 2 ml konz. Salpetersäure versetzt und umgeschüttelt, wobei sofortiger Farbumschlag nach hellblau erfolgt. Nach Zugabe von 5 ml konz. Schwefelsäure wird bis zur starken Nebelbildung erhitzt, dann abgekühlt und vorsichtig mit 40 ml Wasser verdünnt. Nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff setzt man 15 ml Rhodanjodkaliumlösung

(siehe Methode III) zu und titriert mit n/10 Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator.

Die Methode gibt mit der Elektroanalyse praktisch übereinstimmende Werte. Für die Betriebskontrolle scheidet sie infolge hohen Jodverbrauches im allgemeinen aus.

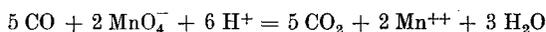
Diskussion der Zahlentafel 2.

Aus den Werten der letzten beiden Spalten geht hervor, daß die neue Ferrisulfatmethode nicht nur dem tatsächlich vorhandenen Gesamtkupfer entsprechende Werte liefert, sondern auch wesentlich weniger streuende Zahlen aufweist als die Permanganatmethode, d. h. besser reproduzierbar ist. Hierin ist ihr Hauptvorteil für die betriebliche Überwachung zu sehen.

C. Ursachen der Analysendifferenzen

Da nunmehr feststand, daß die Überwerte der Methode I irgendwie mit dem Oxydationspotential des Permanganats in Zusammenhang gebracht werden müssen, wurde vermutet, daß das in der Kupferlauge noch gelöste Kohlenoxyd für den Mehrverbrauch an Permanganat verantwortlich ist, wodurch ein höherer Gehalt der Lauge an Kupfer vorgetauscht wird. Die regenerierte Kupferlauge enthält noch etwa 0,7 bis 2 l CO/l an den einwertigen Kupferkomplex gebunden. Bei Raumtemperatur tritt langsame CO-Abgabe bis zu einem Grenzzustand von etwa 600 ml CO/l Lauge ein. Es ist daher schwierig, die CO-Verluste einigermaßen konstant zu halten und erfordert bei Probenahme und Ausführung der Bestimmung gewisse Vorsichtsmaßnahmen. Es konnte festgestellt werden, daß die Differenzen in den Analysenwerten der Methoden I und II vom CO-Gehalt der Lauge abhängen (siehe Zahlentafel 3).

Unter Zugrundelegung der Oxydationsgleichung:



entspricht $1 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4 = 1,4 \text{ mg CO} = 0,05 \text{ mMol}$.

Damit ist der in der Methodendifferenz ausgedrückte Permanganatmehrverbrauch durch die CO-Oxydation weitgehend bestätigt und es zeichnet sich eine Möglichkeit ab, die Bestimmung des Kohlenoxydgehalts der Kupferlauge unter Vermeidung des giftigen Cyannatriums auf der Differenz der beiden Methoden I und II aufzubauen.

Um den CO-Gehalt der Kupferlauge möglichst genau zu erfassen, wurde eine Untersuchung der Lauge in der Stock-Analysenapparatur vorgenommen. Die Entnahme der Lauge erfolgte derart, daß keine Gas-

Zahlentafel 3
Methodendifferenz und Kohlenoxydgehalt. Angaben in Mol/l

Meth. I KMnO ₄ Cu-I	Meth. II Fe-II- SO ₄ Cu-I	Meth. III KJ Cu-II	Meth. I + III ber. Ges.-Cu	Meth. II + III ber. Ges.-Cu	Meth. I - II ber. Diff.	Meth. V NaCN CO ⁴⁾	Meth. VI Parnass NH ₃	Meth. VII Zn-H ₂ SO ₄ CO ₂
1,20	1,04	0,12	1,32	1,16	0,16	0,074(1,8)	4,76	3,17
1,21	1,02	0,12	1,33	1,14	0,19	0,074(1,8)	4,72	3,15
1,24	1,04	0,10	1,34	1,14	0,20	0,082(2,0)	4,70	3,15
1,24	1,04	0,11	1,35	1,15	0,20	0,082(2,0)	4,70	3,15
1,18	1,03	0,15	1,33	1,18	0,15	0,065(1,6)	4,70	3,15
1,18	1,02	0,14	1,32	1,16	0,17	0,065(1,6)	4,72	3,15
1,13	1,03	0,13	1,26	1,16	0,10	0,041(1,0)	4,84	3,22

verluste eintreten konnten (mittels evakuierter ausgemessener Gaswurst). Das Probevolumen von etwa 180–200 ml wird verlustlos in das Entgasungsgefäß überführt und hier unter Zwischenschaltung einer Kühlfalle zwecks Kondensation von Ammoniak und Kohlensäure zunächst ohne Zerstörung des Komplexes im Vakuum entgast. Die hierbei anfallende Gasmenge wird gemessen und gasanalytisch nach DREHSCHMIDT untersucht. Um den so nicht abgespaltenen Gasrest ebenfalls noch zu erfassen, wurde der Komplex wie bei Methode V durch Natriumcyanid zerstört und nochmals abgepumpt.

Angewandt: 188 ml Kupferlauge.

1. Entgasung: 280 ml mit 85,6 Vol.-% CO entsprechend 1275 ml CO/l Lauge

$$\begin{aligned} &12,0 \text{ Vol.-% N}_2 \\ &\underline{\quad 2,4 \text{ Vol.-% O}_2.} \end{aligned}$$

Restentgasung: 4,2 ml. Unter der Annahme, daß hier reines CO vorliegt, würde sich der 1. Entgasungswert um 22 ml auf 1297 ml CO/l Lauge erhöhen.

Demgegenüber lag der nach Methode V ermittelte Wert bei 1,2 l CO/l Lauge in etwa gleicher Größenordnung.

D. Modellversuche

Um den Einfluß des CO-Gehaltes der Kupferlauge auf die Methodendifferenz unter Beweis zu stellen, wurden künstliche Beladungen der Lauge mit CO-Rückgas aus der Kohlenoxydwäsche mit etwa 60–65 Vol-

⁴⁾ Eingeklammert die übliche Konzentrationsangabe 1 CO/l Kupferlauge. (Für die Umrechnung angenommenes Molvolumen 24,4).

% CO unter normalen Druckverhältnissen vorgenommen. Die Begasung erfolgte in der Weise, daß durch die Lauge mit einem Anfangsgehalt von 0,7–1 l CO/l in Waschflaschen 50 bzw. 100 l des Gases durchgeleitet wurden. Zum Abschluß sind noch zwei Versuche mit je 100 l Luft gefahren worden (Zahlentafel 4).

Zahlentafel 4

CO-Modellversuche. Zahlenangaben, wenn nichts anderes vermerkt in Mol/l

Begasung I CO-Gas	Methode I KMnO ₄ Cu-I	Methode II Fe-III-Salz Cu-I	Meth. III KJ Cu-II	Meth. I–II berechn. Differenz	Methode V NaCN CO ⁵⁾
50	1,32	1,05	0,14	0,27	0,111 (2,7)
100	1,43	0,97	0,15	0,46	0,205 (5,0)
100	1,25	0,95	0,25	0,30	0,164 (4,0)
50	1,34	1,04	0,16	0,30	0,123 (3,0)
50	1,32	1,05	0,14	0,27	0,111 (2,7)
100 ⁶⁾	0,12	0,12	0,93	0	0 (0)
100 ⁶⁾	0,02	0,02	0,99	0	0 (0)

Wenn auch die halbierten Methodendifferenzwerte im Vergleich mit den CO-Zahlen der letzten Spalte Unterschiede zeigen, so kommt man doch im allgemeinen zu einem CO-Oxydationseffekt beim Permanganat in der Größenordnung von 80–90 % und mehr. Die Luftbehandlung beweist jedenfalls einwandfrei, daß bei CO-Abwesenheit beide Methoden praktisch zum gleichen Ergebnis führen. Die niedrigen Gesamtkupferwerte der letzten beiden Versuche sprechen für eine geringe Disproportionierung der Lauge bei der Luftbehandlung unter Metallabscheidung. Daß in der Methodendifferenz nicht der gesamte CO-Gehalt erfaßt wird, kann vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß je nach der Geschwindigkeit des Einfließenlassens der Kupferlauge Verluste an gasförmigem CO eintreten, die nicht mehr oxydiert werden können.

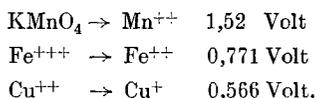
E. Allgemeine Betrachtungen

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Oxydationsmittel Kaliumpermanganat und Eisen-III-Salz gegenüber dem Kohlenoxyd

⁵⁾ Eingeklammert die übliche Konzentrationsangabe l CO/l Kupferlauge.

⁶⁾ Luft an Stelle von CO-Gas.

der Kupferlauge wird erklärlich, wenn man deren Oxydationspotentiale vergleicht. Nach W. M. LATIMER⁷⁾ betragen diese für die Reaktionen:



d. h. das KMnO_4 -Oxydationspotential ist etwa doppelt so groß als das des Eisen-III-Salzes. Überraschend ist allerdings die verhältnismäßig leichte Oxydierbarkeit des Kohlenoxydes durch den Kupfer-II-Tetraaminkomplex, wie dies aus den Arbeiten von H. MÖLLER, K. LESCHEWSKI und B. STEINMANN⁸⁾ hervorgeht. Hier scheint eine Verschiebung des gegenüber Eisen-III niedrigeren Kupfer-II-Potentials nach wesentlich höheren Werten durch Komplexbildung vorzuliegen, wie dies für andere Reaktionen durchaus bekannt ist.

⁷⁾ In WILLARD-FURMAN, Grundlagen der quantitativen Analyse. Wien 1950, S. 170.

⁸⁾ MÖLLER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 113, 130, 153 (1935); **239**, 180 (1938).

Böhlen, Hauptlaboratorium des VEB Kombinat „Otto Grotewohl“.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1954.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C,
Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18 B; Fernruf 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 47/55