

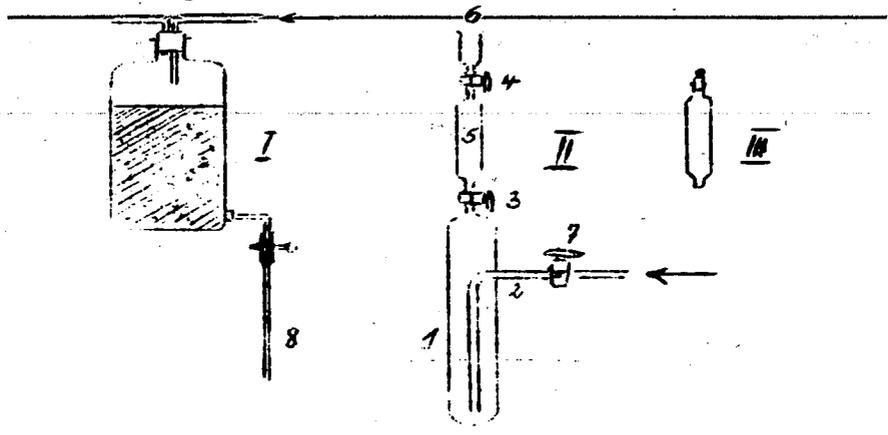
10. Bestimmung geringer Mengen Sauerstoff in Gasen

I. Methode nach Mugdan und Sixt.
(colorimetrisch mit Kupferchlorür)

Literatur: Zeitschr. für angew. Chem. 46, 90(1933)
C. 1933, I, 2282.

Das Verfahren beruht auf der Blaufärbung farbloser Cu proammoniaklösung durch Sauerstoff, wenn man die Lösung mit dem zu untersuchenden Gase zusammenbringt, und auf dem Vergleich des Farbtones mit einer ammoniakalischen Cuprisalzlösung von bekanntem Gehalt.

Man stellt zunächst die farblose Cuproammoniaklösung her, indem man 10 g Cu_2Cl_2 + 30 g NH_4Cl in 120 ccm verd. NH_3 (spez. Gew. 0,93, entsprechend etwa 18,6 % NH_3) löst und mit Wasser auf 1 Ltr. verdünnt. Die etwas blau gefärbte Lösung wird in der Flasche I (s. Skizze), die mit Kupferspiralen gefüllt ist, auf etwa 70° C erwärmt, wobei sie sich entfärbt, und abgekühlt. Zweckmäßig leitet man während des Abkühlens dauernd ein indifferentes Gas (N_2 , H_2 o.ä.) über die Flüssigkeitsoberfläche. Bei sorgfältigem Luftabschluss gelingt es leicht, die Flüssigkeit völlig farblos zu halten. Eine nach längerem Stehen wieder auftretende Blaufärbung kann durch Erwärmen wieder beseitigt werden. Von einer Überschichtung der Flüssigkeitsoberfläche mit Paraffinöl, wie empfohlen wird, kann man absehen, da auch Paraffinöl eine merkliche Durchlässigkeit für Luft besitzt.



Das eigentliche Absorptionsgefäß II besteht aus einem unteren zylindrischen Glasgefäß von etwa 500 ccm Inhalt (1) mit eingeschmolzenem Einleitungsrohr (2) sowie aus einem oberen engeren Raum, der durch die beiden Hähne (3+4) in einen zylindrischen Teil von ca 25-30 ccm Inhalt (5) und einen Tubus (6) geteilt ist. Das Volumen des Meßgefäßes (1) wird durch Auswägen mit Wasser (Füllung von Hahn 3 bis Hahn 7) genau bestimmt. Die Bohrung von Hahn 3+4 ist etwa 6 mm weit

Man leitet bei geöffneten Hähnen zunächst das zu untersuchende Gas in das Absorptionsgefäß (bei 7) ein, nachdem dieses von Verunreinigungen (z.B. Fett), die den Farbton beim nachfolgenden Kolorimetrieren stören könnten, sorgfältig befreit worden ist. Ist alle Luft verdrängt (nach etwa 5 Min.), so schließt man erst Hahn 3, dann Hahn 7 und füllt nun den zylindrischen Teil (5) der Apparatur in der Weise mit der Cuproammoniaklösung, daß man das enge Glasrohr (l.W. 2 mm) (8) der Vorratsflasche bis auf den Boden von 5 führt und solange von der Cuprolösung zufließen lässt, bis diese in dem oberen Tubus farblos austritt. Nach dem Entfernen des Röhrchens schließt man Hahn 4, entfernt die überschüssige Cuprolösung aus dem Tubus, öffnet Hahn 3 und bewirkt durch Schütteln und vorsichtiges Aufstoßen des Gefäßes, daß die Flüssigkeit in den Absorptionsraum (1) eintritt. Nun schüttelt man solange, als noch eine Vertiefung des Farbtones zu beobachten ist, und führt die Flüssigkeit in das kleine Gefäß (5) zurück.

Jetzt füllt man das Vergleichsgefäß III, das einen Schliffverschluss besitzt und in Form, Durchmesser und Inhalt dem zylindrischen Gefäß (5) möglichst gleich ist, zu etwa 3/4 mit verdünntem Ammoniakwasser und setzt aus einer in 0,05 ccm geteilten und 10 ccm fassenden Bürette tropfenweise von der Vergleichslösung hinzu, bis der gleiche Farbton, nach Auffüllung mit dest. Wasser, erreicht ist.

Als Vergleichslösung verwendet man eine n/100 Lösung von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (bei Gasen mit größerer O_2 -konzentration eine n/20 oder n/10 Lösung).

- 3 -

$n/100 \text{ CuSO}_4\text{-Lösung} = 1,2486 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O im Ltr.}$

$n/10 \text{ CuSO}_4\text{-Lösung} = 12,4855 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O im Ltr.}$

Berechnung:

Litergewicht $\text{O}_2 = 1,4290 \text{ g (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$

Mol. Volumen $\text{O}_2 = 22,394 \text{ Liter}$

$1 \text{ ccm } n/100\text{CuSO}_4 = 0,08 \text{ mg } \text{O}_2 = 0,056 \text{ ccm } \text{O}_2 \text{ (0}^\circ, 760 \text{ mm).}$

$\text{Vol. } \% \text{O}_2 = \frac{\text{verbr. ccm } n/100 \text{ CuSO}_4 \cdot 0,056 \cdot 100}{V_0}$

$V_0 = \text{angewandte Gasmenge in ccm, reduziert auf } 0^\circ, 760 \text{ mm, trocken.}$

Beispiel: Verbr. ccm $n/100 \text{ CuSO}_4 = 1,90$

Angewandte Gasmenge = 512,5 ccm

$b = 762,6 \text{ mm}$

$t = 19,5^\circ \text{ C}$

Wasserdampfension bei $19,5^\circ = 17,0 \text{ mm}$

Dann ist $V_0 = \frac{512,5 \cdot 273(762,6 - 17)}{760 \cdot (273 + 19,5)} = 469,3 \text{ ccm}$

Also $\text{Vol. } \% \text{O}_2 = \frac{1,90 \cdot 0,056 \cdot 100}{469,3} = 0,0227$

$\text{O}_2 = 0,023 \text{ Vol. } \%$

Die Berechnung kann dadurch etwas vereinfacht werden, daß man das Gasvolumen nicht reduziert, dafür aber auf ein O_2 -Volumen von $20^\circ, 760 \text{ mm}$, feucht bezieht. Bei Zimmertemperatur und normalem Barometerstand beeinflusst das die Werte, ~~zumal bei dem geringen O_2 -Gehalt, praktisch nicht.~~

Berechnung:

$\text{Vol. } \% \text{O}_2 = \frac{\text{verbr. ccm } n/100 \text{ CuSO}_4 \cdot 0,0615 \cdot 100}{\text{angew. Vol. Gas}}$

Zu obigem Beispiel:

$\text{O}_2 = \frac{1,90 \cdot 0,0615 \cdot 100}{512,5} = 0,0228$

$\text{O}_2 = 0,023 \text{ Vol. } \%$

Der Faktor 0,0615 ergibt sich aus der Umrechnung des Normalvolumens des Sauerstoffs von $0^\circ, 760 \text{ mm}$, trocken auf $20^\circ, 760 \text{ mm}$, feucht nach der Formel:

$\frac{0,056 \cdot 760 \cdot (273+20)}{273 \cdot (760-17,5)} = 0,0615$

- 4 -

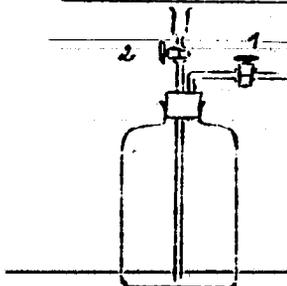
II. Methode nach H. Chlopin.
(titrimetrisch mit Manganchlorür).

Literatur: C. 1899, I, 372; 1900, II, 495.

Das Verfahren beruht auf der leichten Oxydationsfähigkeit von Manganhydroxyd durch gasförmigen Sauerstoff zu Manganihydroxyd. Dieses scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab, das mit Thiosulfatlösung titriert wird.

Erforderliche Lösungen:

1. Manganchlorürlösung. 100 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 1000 ccm dest. Wasser lösen und mit 2-3 Tropfen Salzsäure ansäuern. Man verwendet für 1 Liter Gas etwa 10 ccm Lösung.
2. Jodkaliumlösung. 33 g NaOH, 117 g Seignettesalz + 28 g Kaliumjodid in 1000 ccm dest. Wasser lösen. Man verwendet für 1 Liter Gas etwa 30 ccm dieser Lösung.
3. Konz. Salzsäure. Für 1 Liter Gas etwa 10 ccm.
4. n/10 Thiosulfatlösung + Stärkelösung als Indikator.



Zur Untersuchung wird eine etwa 5 Liter fassende Flasche verwandt, deren Inhalt vorher durch Auswägen mit Wasser festgestellt worden ist.

Man leitet das zu untersuchende Gas durch Hahn 2 in die vorher getrocknete Flasche und lässt es etwa 15 Minuten lang durch Hahn 1 ausströmen.

Nach dieser Zeit ist die Luft verdrängt, worauf beide Hähne geschlossen werden. Zum Temperatenausgleich bleibt die Flasche nach der Probenahme noch eine halbe Stunde in einem temperierten Raum stehen. Man liest jetzt den Barometerstand und an einem neben der Flasche aufgehängten Thermometer die Temperatur ab. Durch kurzes vorsichtiges Öffnen von Hahn 1 beseitigt man den Gasüberdruck in der Flasche und lässt durch den Hahn 2 die entsprechende Menge Manganchlorürlösung einfließen. Nach sorgfältigem Ausspülen des Aufsatzes auf Hahn 2 wird die notwendige Menge Jodkaliumlösung zugegeben, wobei unter Umständen Hahn 1 nochmals kurz gelüftet werden muß. Das ausgeschiedene Manganhydroxyd färbt sich schon nach kurzer Zeit je nach dem Sauerstoffgehalt des Gases hell bis dunkelbraun.

- 5 -

Zum vollständigen Ablauf der Reaktion ist es unbedingt erforderlich, daß der Flascheninhalt noch 2-3 Stunden geschüttelt wird.

Man gibt nun die entsprechende Menge Salzsäure durch den Trichteraufsatz zu und schüttelt solange, bis das Manganhydroxyd in Lösung gegangen ist. Die Lösung ist jetzt durch ausgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbt. Das Jod wird entweder direkt in der Flasche oder nach dem Ausspülen des Flascheninhalts in ein Becherglas mit n/10 Thiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator titriert.

Berechnung:

$$\text{Litergewicht O}_2 = 1,4290 \text{ g (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$$

$$\text{Mol. Vol. O}_2 = 22,394 \text{ Liter}$$

$$1 \text{ ccm n/10 Thiosulfat} = 0,8 \text{ mg O}_2 = 0,56 \text{ ccm O}_2 \text{ (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$$

$$\text{Vol.} \% \text{ O}_2 = \frac{\text{verbr. ccm n/10 Thiosulfat} \cdot 100 \cdot 0,56}{\text{angewandte Gasmenge (0}^\circ, 760 \text{ mm)}}$$

~~Es ist zu beachten, daß das Volumen der Manganchlorür- und der Kaliumjodidlösung von dem eigentlichen Volumen der Flasche abgezogen werden muß. Das Restvolumen muß auf 0°, 760 mm, trocken reduziert werden.~~

Beispiel:

$$\text{Volumen der Flasche} = 4520 \text{ ccm}$$

$$\text{Vol. der MnCl}_2\text{- und KJ-lösg.} = 180 \text{ ccm}$$

$$\text{Angewandte Gasmenge} = 4340 \text{ ccm}$$

$$\text{Barometerstand} = 755,0 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatur} = 18,0^\circ \text{ C}$$

$$\text{Wasserdampf-tension} = 15,5 \text{ mm bei } 18^\circ \text{ C}$$

$$V_0 = \frac{4340 \cdot (755 - 15,5) \cdot 273}{760 \cdot (273 + 18)} = 3961 \text{ ccm}$$

$$\text{Verbraucht: } 24,20 \text{ ccm n/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\text{Vol.} \% \text{ O}_2 = \frac{24,20 \cdot 0,56 \cdot 100}{3961} = 0,342$$

$$\text{O}_2 = 0,34 \text{ Vol.} \%$$