

Man füllt mit Wasser auf und photometriert sofort gegen Wasser mit Filter S 53.

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden Eichkurven mit Weins-Nickel-Lösungen (0,01—4,8% Ni) unter Benutzung folgender Küvetten hergestellt: 50-mm-Küvette für 0,01 bis 0,50% Ni, 30-mm-Küvette für 0,50—2,00% Ni, 20-mm-Küvette für 2,00—4,80% Ni.

Sämtliche Eichkurven verlaufen gradlinig bis auf das Kurvenstück von 0,01—0,15% Ni der 50-mm-Küvette, das eine geringfügige Krümmung aufweist. Für Nickel-Gehalte über 5% ist das Verfahren weniger gut geeignet.

Das Verfahren kann als ein sicheres Schnellverfahren angesprochen werden. Die Nickel-Bestimmung ist einschließlich Lösen und Abrauchen (5 $\frac{1}{2}$  min) in 12 min gut durchführbar.

Lfd. Nr.	Si %	Mn %	Cu %	Cr %	Mo %	V %	W %		Tabelle.	
									gefällt	% Ni photom.
1	0,24	0,38		1,38	0,29				4,03	4,02
2	0,73	0,68		20,5				Al	0,08	0,11
3	0,37	2,15		0,69		0,29			0,12	0,12
4	0,26	0,35	0,17	1,45	0,12		0,85		3,70	3,67
5	0,31	0,32		3,72	0,80	2,70	10,0		0,19	0,22
6	0,40	0,28		3,48	0,45	3,45	10,3	Co	0,26	0,30
7	0,65	0,65		4,60	0,63	1,80	12,0	Ta/Nb	0,21	0,20

Die vielseitige Anwendbarkeit und die guten Ergebnisse der photometrischen Nickel-Bestimmung sind aus den Beleganalysen der Tabelle (gekürzt) ersichtlich.

Eingeg. 26. Juli 1943. [A. 23.]

## Oxydimetrische Sauerstoff-Bestimmung in Gasen

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE

Analytisches Laboratorium eines Werkes der I. G.- Farbenindustrie A.-G.

In dieser Ztschr.<sup>1)</sup> wurde kürzlich ein neues Verfahren zur Bestimmung gelösten Sauerstoffs in Wasser beschrieben, das auf der Bindung des Sauerstoffs mit Eisen(II)-sulfat und Lauge und Rücktitration des unveränderten Eisen(II)-Ions mit KMnO<sub>4</sub> beruht. Im folgenden wird nun ein entsprechendes Verfahren zur Sauerstoff-Bestimmung in Gasen beschrieben. Die neue Methode leistet dasselbe wie die bisher übliche jodometrische Bestimmung<sup>2)</sup> und erspart somit auch hier den Verbrauch an jod-haltigen Chemikalien.

Die Übertragung der Arbeitsweise auf die Bestimmung in Gasen ergab anfänglich einige Schwierigkeiten. Der bei Zusatz von Kalilauge zur Eisen(II)-sulfat-Lösung ausfallende Niederschlag geht nach Aufnahme größerer O<sub>2</sub>-Mengen in eine in Säure nur schwer lösliche Form über. Fügt man aber vor dem Zusatz der Kalilauge ein Calcium-Salz zu, so löst sich der Niederschlag, der nun durch O<sub>2</sub>-Aufnahme graugrün und nicht rotbraun wird, in kalter verd. Schwefelsäure glatt auf. Ferner nimmt eine alkalische Suspension von Eisen(II)-hydroxyd den Sauerstoff etwas langsamer auf, als dieses beim jodometrischen Verfahren der Fall ist. Ein Zusatz von Weinsäure, der auch hier das Reduktionsmittel in Lösung halten würde, verbot sich wegen der anschließenden KMnO<sub>4</sub>-Titration. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme konnte aber durch einen schaumbildenden Zusatz erheblich beschleunigt werden, wobei sich Sulfonate gesättigter Fettalkohole bewährt haben.

Die Menge des zur Analyse abzumessenden Gases sowie die Art des Schüttelgefäßes richten sich nach dem zu erwartenden O<sub>2</sub>-Gehalt sowie nach der erforderlichen Genauigkeit. Beträgt der O<sub>2</sub>-Gehalt über 3% und sind Fehler von etwa 0,05 Einheiten (z. B. 3,05 statt 3,00% O<sub>2</sub>) noch zulässig, so werden in eine 100-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette 80—90 cm<sup>3</sup> Gas eingemessen. Liegt dagegen der O<sub>2</sub>-Gehalt unter 3% und soll auch die zweite Dezimale noch möglichst genau sein, so hat sich die Verwendung einer 500-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette als zweckmäßig erwiesen, in welche 500 cm<sup>3</sup> Gas eingefüllt werden. Die Eisen(II)-sulfat-Lösung muß mindestens in doppeltem Überschuß zugesetzt werden, so daß mehr als die Hälfte mit KMnO<sub>4</sub> zurücktitriert wird (1 cm<sup>3</sup> n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung entspricht 0,56 cm<sup>3</sup> Sauerstoff). Die Verwendung größerer Gefäße ist kaum jemals nötig und nicht zu empfehlen, da die Schüttelzeit dann wesentlich erhöht werden müßte.

### Arbeitsvorschrift.

In eine 100-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette werden 80—90 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand eingemessen. Hierauf saugt man das Sperrwasser ab und pipettiert durch den Trichter 10 cm<sup>3</sup> n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung (bei O<sub>2</sub>-Gehalten von über 10% 20 cm<sup>3</sup> und mehr n/5 FeSO<sub>4</sub>-Lösung) hinzu<sup>3)</sup>.

Man fügt ferner 1—2 cm<sup>3</sup> einer 30%igen CaCl<sub>2</sub>-Lösung sowie etwa 2 cm<sup>3</sup> einer 1%igen wäßrigen Lösung eines Schaummittels<sup>4)</sup> zu, spült mit wenig Wasser nach und setzt hierauf 3—4 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> W. Leithe, diese Ztschr. 56, 151 [1943].

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Lubberger u. Broche, Brennstoff-Chem. 15, 272 [1934], sowie Seebaum u. Hartmann, ebenda 16, 321 [1935].

<sup>3)</sup> Zur Herstellung einer n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung werden 28 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O mit einigen cm<sup>3</sup> verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und zum Liter aufgefüllt, zur n/5-Lösung 56 g. Der Titer muß täglich frisch gestellt werden.

<sup>4)</sup> Das zu verwendende Schaummittel muß kalk- und säurebeständig sein. Ferner dürfen 5 cm<sup>3</sup> der 1%igen Lösung nach dem Ausäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen Tropfen n/10 KMnO<sub>4</sub> nicht sofort, sondern erst nach langerem Stehen entfärbten; beim kräftigen Umschütteln der Absorptionsmischung muß ein ausgiebiger und ziemlich beständiger Schaum entstehen. Gut geeignet sind die als Feinwaschmittel im Handel befindlichen Sulfonate gesättigter Fettalkohole.

25%iger KOH zu. Man schüttelt 10 min in der Längsrichtung, wobei die Flüssigkeit unter starkem Schäumen kräftig hin- und hergeschleudert werden muß, was bei Anwendung einer Schüttelmaschine zu beachten ist. Hierauf werden durch den Trichter 10 cm<sup>3</sup> 30%iger Schwefelsäure zugesetzt, die Lösung aus der Bürette gespült, mit 5 cm<sup>3</sup> einer etwa 60%igen Phosphorsäure und 5 cm<sup>3</sup> 10%iger Mangan(II)-sulfat-Lösung versetzt und mit n/10-KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zur schwachen, einige sec beständigen Rosafärbung titriert.

Zur Titerstellung wird die FeSO<sub>4</sub>-Lösung mit CaCl<sub>2</sub> und Schaummittel versetzt, etwas verdünnt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und nach Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> wie oben titriert.

Beim Arbeiten mit der 500-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette wird auf gleiche Weise verfahren. Nur wird zur Steigerung der Schüttelwirkung die Absorptionsflüssigkeit mit ausgekochtem Wasser auf insgesamt etwa 50 cm<sup>3</sup> verdünnt, die Bürette zunächst kurze Zeit kräftig bis zur starken und beständigen Schaum- und Emulsionsbildung und hierauf etwa 30 min mäßiger von Hand oder auf einer wirklichen Schüttelmaschine in der Längsrichtung geschüttelt.

An Stelle von O<sub>2</sub>-freiem Wasser kann auch mit gewöhnlichem Wasser gearbeitet werden, wenn man den O<sub>2</sub>-Gehalt beim Blindversuch auf folgende Weise berücksichtigt: Die bei der Analyse verwendete Menge Eisen(II)-sulfat-Lösung sowie die CaCl<sub>2</sub>- und Schaummittel-Lösung werden in einem Körbchen mit der bei der Analyse angewandten Menge Wasser versetzt, hierauf die Luft aus dem Körbchen durch Aufblasen eines luftfreien Gases (H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) verdrängt, die Flüssigkeit mit der entsprechenden Menge KOH versetzt, das Körbchen verschlossen und etwa 1/2 min gelinde geschüttelt. Hierauf säuert man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und titriert die nunmehr luftbeständige Lösung nach Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> mit Permanganat. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß damit auch der in den Reagentien enthaltene Sauerstoff berücksichtigt wird.

### Berechnung:

$$\text{Vol.-% O}_2 = \frac{\text{cm}^3 \text{n/10 KMnO}_4 \text{ (Blindversuch)} - \text{cm}^3 \text{n/10 KMnO}_4 \text{ (Hauptversuch)}}{\text{cm}^3 \text{ Gasvol. (0}^\circ, 760 \text{ mm)}} \cdot 56$$

Ein Titrationsfehler von 0,1 cm<sup>3</sup> n/10-Lösung entspricht bei 90 cm<sup>3</sup> Probengas einem Fehler von  $\pm 0,06$ , bei 500 cm<sup>3</sup> Gas von  $\pm 0,01$  Einheiten der O<sub>2</sub>-Prozente.

Gase, die in Wasser löslich sind und KMnO<sub>4</sub>-Lösung entfärbten, müssen vor der Analyse entfernt werden, z. B. H<sub>2</sub>S. Ebenso müssen größere Mengen CO<sub>2</sub> vorher mit Lauge ausgewaschen werden, da sie KOH als Fällungsmittel verbrauchen (beides gilt naturgemäß auch für das jodometrische Verfahren).

Olefine stören auch in größerer Menge nicht, wenn man vor dem Zusatz des KMnO<sub>4</sub> das Zerplatzen des Schaumes abwartet und das Olefin durch Belüften des Körbchens entfernt.

### Tabelle. Vol.-% Sauerstoff.

Untersuchungsgas	100-cm <sup>3</sup> -Bür. %	500-cm <sup>3</sup> -Bür. %	Jodom.Verf. %
Wasserstoff		0,013	0,010
500 H <sub>2</sub> + 5,2 Luft (ber. 0,227% O <sub>2</sub> )		0,238	
Generatorgas		0,056	
500 Generatorgas + 5 Luft (ber. 0,262% O <sub>2</sub> )		0,24	
Kokereigas	2,24	0,08	0,09
Stickstoff, techn.	0,10	2,26	2,27
Propylen, techn.	20,9	20,9	20,8
Luft			

Die an verschiedenen technischen Gasen ausgeführten Analysenbeispiele (Tab.) lassen erkennen, daß die erzielbare Genauigkeit der des jodometrischen Verfahrens nicht nachsteht.

Eingeg. 22. Juli 1943. [A. 30.]