

Gasanalytische Methoden zur Bestimmung des Kohlenoxydes neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff

Von

ALFONS KLEMENC, RAOUL WECHSBERG und GEORG WAGNER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium, Anorganische Abteilung,
der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingelangt am 21. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1935)

In einer vorangegangenen Arbeit haben wir das Verhalten des Kohlenoxydes beschrieben, welches besonders bei hoher Temperatur beobachtet werden kann. Seine Polymerisation, die beachtenswerte thermische Spaltung sind durch Entbindung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd begleitet. Zur näheren Kenntnis dieser Vorgänge waren deshalb analytische Methoden auszuarbeiten, um in einer Mischung dieser drei Gase die Bestandteile quantitativ zu ermitteln. Es hat sich auch als dringend notwendig erwiesen, einen Einblick zu gewinnen in die schwere Trennung des Kohlendioxydes von Kohlenoxyd.

1. Bestimmung von wenig Kohlendioxyd neben viel Kohlenoxyd. Man verwendet ein Gefäß von der nebenstehenden Form.

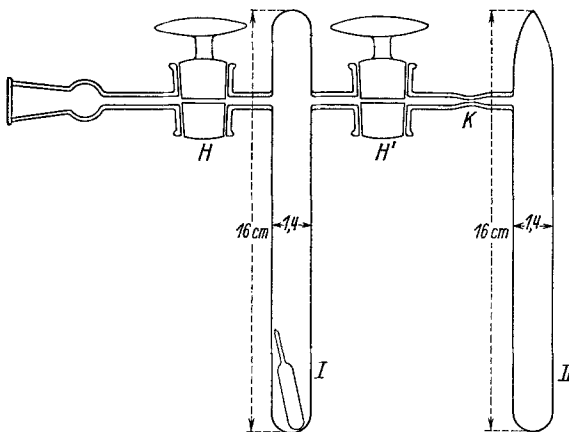


Fig. 1.

Der Schliffansatz vermittelt die Verbindung an die Abnahmestelle für die Gasmischung. In das Kölbchen I bringt man ein kleines, dünnwandiges Kügelchen (Fassungsraum etwa 1 cm^3), welches mit kohlenstoffsaurem Wasser gefüllt ist. Sobald das Gefäß bei geöffnetem

Hahn vollkommen evakuiert ist, kühlt man I mit flüssiger Luft und friert das abgemessene Gas darin aus. Es zerspringt dabei das Kügelchen, und nach Wegnahme der flüssigen Luft reagiert das Kohlenoxyd

mit Wasser. Es bildet sich die unflüchtige Malonsäure. Man läßt bei 20° C einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen. Nun kühlt man II mit flüssiger Luft, öffnet *H'* und friert das gesamte Kohlendioxyd und einen Teil des Wassers hier aus, die Verengung wird abgeschmolzen und II abgezogen. In I bestimmt man durch Titration die Malonsäure¹ mit 0·01 *n* Barytlauge, in II die Kohlensäure. Diese ist durch Vergleich der Trübung ermittelt worden, die ein bestimmtes Volumen *A* klarer Barytlauge erzeugt. Man läßt diese durch die abgezogene Kapillare *k* hineinfließen, indem man über dieselbe einen Vakuumschlauch schiebt, mit der Barytlaugenburette verbindet und die Spitze der Kapillare im Schlauch abbricht.

Man vergleicht die Trübung nun mit einer Reihe gemachter Testkölbchen von genau gleicher Form. Sie haben ein bekanntes Volumen, sind mit einer Gasmischung $N_2 + CO_2$ von bekanntem Kohlensäuregehalt gefüllt und gleich, wie eben beschrieben, mit demselben Volumen *A* einer klaren Barytlauge versetzt. Die Spitze ist dann zugeschmolzen. Das Testkölbchen und das zu vergleichende sind zur Schätzung der Trübung gut durchzuschütteln.

Diese Methode ist durch besondere Versuche aufgefunden worden. Es werden gestellte Lösungen von Malonsäure und Natriumbikarbonat verwendet. In I wird zuerst eine bestimmte Menge der Natriumbikarbonatlösung hineingegeben und dazu die Malonsäurelösung, die sich im geschlossenen Kügelchen befindet. Das ganze wird mit flüssiger Luft ausgefroren und dann Hochvakuum erzeugt. Der weitere Vorgang war dann der gleiche, wie oben beschrieben.

Nach dieser Methode kann man einen Kohlendioxydgehalt von 0·03 bis 0·25% auf $\pm 0\cdot002$ Einheiten sicher bestimmen.

Beispiele:

Natriumbikarbonat cm^3 . . .	1·00	1·21	0·45
Volumen (cm^3) des Kölbchens	44·71	45·72	45·72
Prozent CO_2	0·164	0·194	0·072
„ CO_2 , gef.	0·16—0·17	0·19—0·20	0·070—0·075

In allen Versuchen wurde 1 cm^3 Lösung, 0·453 g Malonsäure enthaltend, angewendet. 1 cm^3 der Natriumbikarbonatlösung enthält 0·000275 g $NaHCO_3$.

Ist die Kohlensäuremenge größer, so titriert man sie nach PETTENKOFFER² mit 0·01 *n* Barytlauge. Es wird dann so viel Wasser mit abdestilliert, daß es genügt, die Kohlensäure weitgehend zu lösen. Bei der Titration muß unbedingt die Kohlensäure der Luft ausgeschlossen werden. Es wird die abgeschmolzene Spitze *k* des Gefäßes II etwas

¹ Siehe unten I. c.

² PETTENKOFFER, Z. anal. Chem. 1, 1862, S. 492.

angeritzt und darüber ein Gummischlauch geschoben, der über geeignete Wasch- und Trockenvorrichtungen mit einer Stickstoffstahlf Flasche verbunden ist. Die angeritzte Spitze wird nun im Schlauch abgebrochen und das Gefäß mit Stickstoff gefüllt. Nun wird das obere Ende der Röhre II aufgeschnitten und nach Zugabe von Bariumchlorid und Phenolphthalein im Stickstoffstrom bis zur Entfärbung titriert.

Beispiele:

Gr. Kohlensäure, ber.:	0·001118	0·001126	0·001126	0·001126
„ „ gef.:	0·001126	0·001142	0·001131	0·001137

2. Allgemeine Trennung von Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff. Man leitet die Gase durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäß. Kohlensuboxyd und Kohlensäure werden ausgefrozen und nach 1. bestimmt, Kohlenoxyd und Sauerstoff mit der TOEPLER-Pumpe abgepumpt.

a) Diese Analyse war mit Gasmen gen von höchstens 1—2 cm^3 auszuführen. Aus diesem Grunde wurde die TOEPLER-Pumpe besonders modifiziert. Ihre Form und die entsprechende Anordnung zeigt die Figur 2.

Wie man sieht, wird die Auffangröhre *a* für das geförderte Gas mit der Pumpe direkt verbunden. In dem Bereich von *H* bis *b* ist *a* in Zentimeter-Millimeter eingeteilt und der Inhalt, durch Auswägen mit Quecksilber genau bestimmt. Er betrug in unserem Fall 8 cm^3 . Die Dimensionen sind in der Skizze angegeben. Auch die zweckentsprechenden Anordnungen, Luftfallen *F* und andere Einzelheiten können genügend genau derselben entnommen werden.

Während des Pumpens wird das Quecksilber bloß 10 cm über die Biegung gestellt, damit das Gas, welches die Fallröhre heruntergeleitet, leicht in den rechten Schenkel gelangt. Die Ausmessung des abgepumpten Gases kann auf zwei Wegen erfolgen. Ist viel Gas vorhanden,

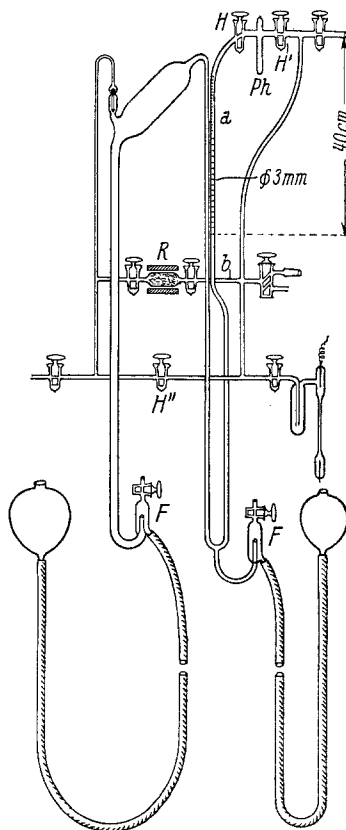


Fig. 2.

so läßt man in die TOEPLER-Pumpe Luft bis zu Atmosphärendruck hinein und liest ab, wenn durch Heben des Niveaugefäßes das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Fallröhre und Abmeßröhre sind eng nebeneinandergestellt. Bei kleinen Gasmengen liest man unter vermindertem Druck ab, wobei natürlich stets in der TOEPLER-Pumpe der Druck 0 herrscht. Zur Entlastung der Pumparbeit ist das ganze System an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschlossen. Der Höhenunterschied zeigt bei der Ablesung direkt den Druck in Millimetern. Auf diese Art lassen sich kleine Gasmengen mit großer Genauigkeit bestimmen. Es zeigt z. B. in unserer Anordnung bei 750 *mm* Druck der Raum zwischen zwei Teilstrichen 0.074 cm^3 an, demnach bei 75 *mm* 0.0074 cm^3 usw. Da man noch die Zehntelteilstriche schätzt, kann man leicht 0.8 cm^3 (0° C , 760 Hg) auf $\pm 0.1\%$ genau bestimmen.

Für die Trennung des Kohlenoxyds von Sauerstoff ist dann noch die kleine Phosphorpipette *Ph* angebracht, in der der Sauerstoff absorbiert wird. Sie enthält am Boden einige kleine Phosphorstangen, welche in einige Tropfen Wasser eintauchen. Bei geschlossenem *H* kühlt man die Phosphorpipette mit flüssiger Luft und erzeugt Hochvakuum über *H'*, der dann geschlossen, während *H* vorsichtig geöffnet wird. Man hebt das Quecksilber bis *H*; wenn möglich, füllt man die Hahnbohrung damit aus und läßt den Sauerstoff nach Schließung von *H* und Entfernung der flüssigen Luft absorbieren. Man kühlt dann das Phosphorkölbchen abermals mit flüssiger Luft aus und pumpt über *H'* und *H''* das unverändert gebliebene Kohlenoxyd in die Meßröhre. Aus der Kenntnis der Summe $\text{CO} + \text{O}_2$ und der des Kohlenoxydvolumens, bestimmt man die Zusammensetzung der Mischung. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß sich an Stelle von Kohlenoxyd auch Stickstoff oder Wasserstoff in der genannten Mischung ermitteln läßt. Zur weiteren Bestimmung, im Falle Wasserstoff vorhanden ist, kann derselbe im Quarzröhrchen *R* über Kupferoxyd verbrannt werden.

Als Testversuche mit dieser Anordnung fügen wir einige Luftanalysen an, die den Angaben entsprechend gemacht worden sind.

Sauerstoff, gef.: 20.80, 20.81, 21.03, 20.96 %.

b) Die Kohlensäuretitration läßt sich genau bei Mengen kleiner als 0.1 cm^3 Kohlendioxyd nicht mehr durchführen. Man kann aber leicht solche Mengen und noch kleinere bestimmen, wenn die TOEPLER-Pumpe als Hilfsmittel herangezogen wird. Die Reaktion des Kohlensoxyds mit Wasser zu Malonsäure wird unverändert ausgeführt. Die

Trennung des Kohlendioxyds von der Malonsäure muß so gemacht werden, daß man das trockene Gas abtrennt und es, nicht wie bei der Methode auf S. 2, mit Wasser vermischt läßt. Dies gelingt durch Kühlung des Absorptionsgefäßes nach beendeter Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Wasser auf -40° bis -50° C. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck des Wassers zu vernachlässigen, während sich das Kohlendioxyd leicht mit der TOEPLER-Pumpe abpumpen und abmessen läßt. Wie gut sich diese Analyse bewährt hat, zeigen die folgenden Testversuche. Diese wurden wieder so ausgeführt, daß eine bestimmte Menge Natriumbikarbonatlösung genau wie früher mit einem Überschuß reiner Malonsäure versetzt und der Kohlensäuregehalt ermittelt wurde.

Fraktionierungstemperatur:	-48°	-42°	-50°	-40°
Kubikzentimeter Kohlendioxyd, ber.:	0·5457	1·091	0·0381	0·0762
" " gef.:	0·5451	1·092	0·0379	0·0759

c) Trotz der Genauigkeit dieser Methoden konnten wir nicht mit ihnen allein auskommen. Wir waren nämlich im Verlaufe der Versuche vor die Notwendigkeit gestellt, Kohlensuboxyd und Kohlendioxyd zu trennen, ohne ersteres zu zerstören. Hier konnte nur ein Weg zum Ziele führen. Die Umstände, die die Trennung beider Gase bei der Darstellung so erschweren, fallen hier durch günstigere absolute und relative Mengenverhältnisse weg. Es ist bei Einhaltung einer Temperatur von -125 bis -130° C möglich, in annehmbarer Zeit die genügende Genauigkeit zu erzielen. Es ist nur notwendig, die Temperatur streng einzuhalten und bei einer Erwärmung und einer folgenden Abkühlung der Gasmischung lange genug zu warten, bis die Mischung wieder die tiefe Temperatur angenommen hat. Am besten verbindet man das Kölbchen mit einem Manometer und beobachtet den Druck. Die Ausführung der Analyse ist einfach: Nach der üblichen Trennung Unkondensierbares—Kondensierbares wird das Gasgemisch, welches sich in den Ausführkölbchen befindet, auf -125° bis -130° C gekühlt und mit der TOEPLER-Pumpe das bei dieser Temperatur flüchtige Kohlendioxyd abgepumpt. Hat man sich überzeugt, daß kein Kohlendioxyd mehr abgegeben wird, mißt man dieses ab. Nach der Entfernung des Kohlendioxyds pumpt man in gleicher Weise das inzwischen auf Zimmertemperatur erwärmte Kohlensuboxyd in die Meßröhre und mißt ebenfalls ab. Besser noch wird nach dem Abpumpen der Kohlensäure der Druck des Kohlensuboxyds in einer passend angebrachten Manometerröhre direkt abgemessen, wobei das Volumen des entsprechenden toten Raumes bekannt sein muß. Dies empfiehlt sich deshalb, weil die Gefahr besteht, daß sich beim Pumpen

das Suboxyd polymerisiert. Diese Art der Analyse hat große Vorteile. Erstens werden beide Gase vollkommen unverändert getrennt, so daß man sie nach der Analyse noch quantitativ zur Verfügung hat und weiterbehandeln kann, und zweitens wird bei der tiefen Temperatur während der beträchtlichen Dauer der Analyse keine Veränderung mehr stattfinden.

Beispiele :

Abgemessen Kubikzentimeter, 0° C, 760 mm Hg gefunden	{	Kohlensuboxyd	5·83	4·56	4·56	12·92	12·92	2·65	2·65
		Kohlendioxyd .	6·64	4·23	0·79	1·12	3·48	2·81	2·99
		Kohlendioxyd. . . .	6·64	4·26	0·79	1·11	3·47	2·81	2·91

Bei der Anwendung dieser Methode ist jedoch *strenge* zu beachten, daß die Mischung *fest* ist, man also so viel mit der Temperatur heruntergehen muß, bis dies der Fall ist. Diese Temperatur hängt natürlich von der Zusammensetzung der Mischung ab. So gibt eine Mischung von 9·6 cm^3 Kohlensuboxyd und 2·07 cm^3 Kohlendioxyd bei $-120^\circ C$ keine quantitative Trennung (man erhält nur etwa 1·2 cm^3 Kohlendioxyd), kühlt man auf $-130^\circ C$ ab, so kann man die Trennung ausführen.

Aus diesem Verhalten ergeben sich zwei Folgerungen: a) Eine Trennung der Kohlensäure von Kohlensuboxyd ist, solange flüssige Phase vorliegt, nicht möglich, weil die Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander *sehr groß* ist. Da bei der Bildung des Kohlensuboxyds sowohl aus der Malonsäure und Diazetylweinsäureanhydrid stets auch sehr viel Kohlendioxyd entsteht, ist eine Trennung nur unter Berücksichtigung des oben Angeführten möglich. b) Phasentheoretisch ergibt sich, daß im festen Zustande der Mischung Kohlensuboxyd + Kohlendioxyd eine *vollkommene Entmischung* erfolgt, das System demnach aus drei Phasen besteht.

In den angegebenen Versuchen ist nur der gefundene Kohlendioxydgehalt angegeben. Die Bestimmung des Kohlensuboxyds erfolgt in allen Fällen als Malonsäure. Wir haben in sehr zahlreichen Versuchen bestätigen können, daß sich das Suboxyd nach wenigen Stunden in Wasser quantitativ zu Malonsäure umsetzt, diese läßt sich sehr genau titrieren³.

³ J. K. PHELPS und L. H. WEED, Z. anorg. Chem. 59, 1908, S. 114.