

Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft

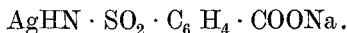
Von

GHEORGHE CIUHANDU

Mit 3 Textabbildungen

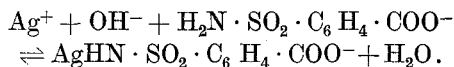
(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Erkennung und Bestimmung des in der Luft vorhandenen Kohlenoxyds bleibt wegen der Giftigkeit des Gases sowie seiner Verbreitung in der Atmosphäre der Industriegegenden ständig aktuell^{4, 5, 6}. Der Verfasser hat bereits früher als CO-Reagens die Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure folgender Struktur empfohlen²:

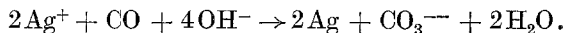


Diese Verbindung gibt in alkalischer Lösung mit dem Gas eine intensive Braunfärbung, welche auf die Bildung eines stabilen Silbersols zurückzuführen ist.

Die Herstellung der alkalischen Reagenslösung erfolgt unmittelbar vor der Verwendung durch Mischen der Komponenten p-sulfamidbenzoesaures Natrium, Silbernitrat und Natriumhydroxyd in den Konzentrationen 0,1 m, 0,1 m bzw. 1 m. Die Verbindung entsteht gemäß der Reaktion



Das Gleichgewicht ist stark nach rechts verschoben, doch enthält die Lösung außer den komplexen Anionen auch noch Silberkationen, welche durch J^- , Br^- , SCN^- , CN^- oder Cl^- nachgewiesen werden können und deren Konzentration durch einen Überschuß an OH^- -Ionen zurückgedrängt werden kann. Das Kohlenmonoxyd wirkt vermutlich auf die Silberkationen, die zu Metall reduziert werden:



Die Reaktion ermöglicht die Erkennung des in der Luft vorhandenen Kohlenmonoxyds bis zu Konzentrationen von 0,0001%².

Wenn die zu untersuchende Luft durch eine alkalische Lösung von silber-sulfamidbenzoesaurem Natrium geleitet wird, so erfolgt der Farbumschlag nach Gelb um so eher, je höher die Konzentration des Gases in der Luft ist. Wird die Luft vorher durch eine 20%ige Natrium-

hydroxydlösung gewaschen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, so kann der Kohlenoxydgehalt aus dem Volumen der durch die Indicatorlösung geleiteten Luft bestimmt werden³.

In einer anderen Arbeit¹ wurde gezeigt, daß die alkalische Lösung des silber-sulfamidbenzoesauren Natriums (SSB) auch zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenmonoxyds in der Luft verwendet werden kann. Zu diesem Zwecke läßt man nach der früher gegebenen Vorschrift¹ die zu untersuchende Luft in einem Literkolben 22—24 Std mit 10 ml der Reagenslösung in Berührung und photometriert oder colorimetriert das entstandene Silbersol. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von 0,001—0,2% CO. Die erhaltenen Extinktionskoeffizienten des entstandenen Silbersols sind für dieselbe Gaskonzentration gut reproduzierbar. Das Gas wird von der alkalischen SSB-Lösung nicht quantitativ absorbiert¹.

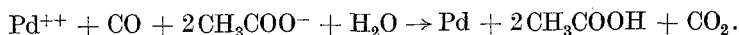
Um einen genaueren Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse zu erhalten, führten wir vergleichende Bestimmungen über die Absorption von CO durch Palladium(II)-chloridlösung und SSB-Lösung* aus. Gearbeitet wurde in 600 ml fassenden Kolben mit 0,1% CO enthaltender Luft. Bei 20° C und normalem Druck ergaben sich für die Absorption des Kohlenmonoxyds die in Tab. 1 zusammengefaßten Werte.

Tabelle 1

Lauf. Nr.	Reagenslösung	Berührung Stunden	CO-Absorption %
1.	10 mg Pd in 10 ml 0,05 n HCl + 0,25 g CH ₃ COONa · 3H ₂ O	4	95
2.	10 mg Pd in 10 ml 0,1 n HCl	4	95
3.	10 mg Pd in 10 ml 0,1 n HCl	24	99
4.	1,5 mg Pd in 10 ml 0,02 n HCl. . . .	24	95
5.	1,5 mg Pd in 10 ml 0,02 n HCl. . . .	6	47
6.	10 ml SSB-Lösung*	4	4
7.	10 ml „	8	10
8.	10 ml „	24	20
9.	10 ml „	30	26
10.	10 ml „	48	36

* 4 ml 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium + 4 ml 0,1 m Silbernitratlösung + 2 ml 1 m Natriumhydroxydlösung.

Die Zugabe von Alkaliacetat begünstigt die Reduktion von PdCl₂-Lösung durch Binden von Wasserstoff-Ionen:



Die Absorption des Gases wird jedoch nicht beeinflusst (Proben 1 und 2). Es ist ebenfalls ersichtlich (Proben 3 und 4), daß bei genügend langem Kontakt keine Proportionalität zwischen der Pd-Menge und dem absorbierten Gas zu verzeichnen ist. Die Absorption des CO ist somit unter

den gegebenen Bedingungen unabhängig von der Acidität der Lösung und der PdCl_2 -Menge. Diese Feststellung führt zur Schlußfolgerung, daß nicht die Lösung, sondern das sich abscheidende feinverteilte Metall die eigentliche Absorption verursacht, worauf die Reduktion der Lösung seitens des absorbierten Gases erfolgt.

Die Absorption verläuft mit der SSB-Lösung langsamer, aber ziemlich gleichmäßig, was auf eine Verteilung des Kohlenmonoxyds zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase schließen läßt, gefolgt von der Reaktion zwischen SSB und dem gelösten Gas. Desgleichen ergibt es sich, daß das entstandene Silbersol nicht in merklichem Maße die Absorption beeinflusst. Da die Reaktion also nur mit einem Bruchteil der in der Luft vorhandenen Kohlenmonoxydmenge stattfindet, ist es offenbar günstiger, die zu analysierende Luft und die Indicatorlösung in kleineren Gefäßen in Kontakt zu bringen.

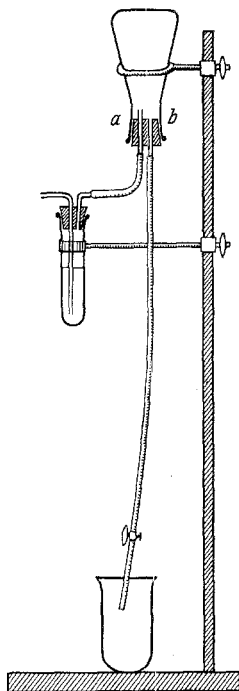


Abb. 1. Anordnung zur CO-Bestimmung in Luft

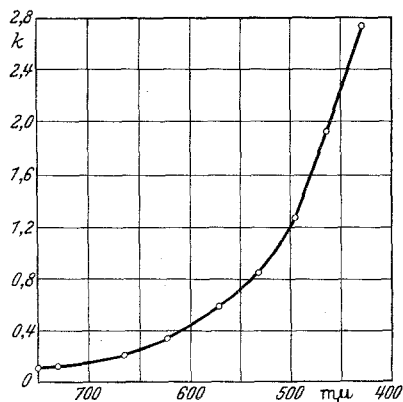


Abb. 2. Lichtabsorptionskurve des Silbersols (für 0,1% CO)

Man verwendet demnach einen 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben als Reaktionsgefäß (Abb. 1). Die Luft-Kohlenmonoxydgemische werden durch die Öffnung *a* in den mit Wasser gefüllten Kolben unter schwachem Überdruck eingeleitet. Der Kolben wird dabei mit dem Hals nach unten gedreht, das Wasser fließt durch *b* ab (Abb. 1). Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und nach Entfernung der letzten Wasserreste werden durch *a* mit Hilfe einer Pipette mit langem Rohr 10 ml SSB-Indicatorlösung eingeführt. Nachher wird der Kolben 24 Std stehen gelassen, ab und zu umgeschwenkt und am nächsten Tag wird das entstandene Silbersol colorimetriert.

Um zu untersuchen, wie weit die Absorption des Kohlenmonoxyds unter diesen Bedingungen geht, wurde der gasförmige Inhalt zweier in Serie geschalteter Kolben

nach 24 Std in einen dritten mit Wasser gefüllten Erlenmeyer-Kolben übergeführt, in welchem man dann auf etwa anwesendes Kohlenmonoxyd mit SSB-Lösung prüfte.

Es wurde festgestellt, daß selbst in diesem Fall die alkalische SSB-Lösung das Kohlenmonoxyd nicht quantitativ absorbiert. Bei einer Konzentration von 0,1% CO, werden etwa $\frac{2}{3}$ des mit Luft vermischten Gases absorbiert. Trotzdem erhält man schon bei 0,001% CO eine colorimetrierbare Gelbfärbung, die mit steigender Konzentration des Gases intensiver wird, jedoch langsamer als in den früher verwendeten 1000 ml-Kolben. Die Arbeit in 100 ml-Erlenmeyer-Kolben weist den Vorteil auf, daß man den Kohlenoxydgehalt bis zu Konzentrationen von 0,5% verfolgen kann.

Die Lichtabsorptionskurve des unter diesen Bedingungen für 0,1% CO entstandenen Silbersols, die mit einem PULFRICH'schen Photometer bestimmt wurde, zeigt den in Abb. 2 dargestellten Verlauf.

Die Farbe des Silbersols ist braun. Die Lichtabsorption steigt ständig von Rot nach Violett.

Die beim Verdünnen erhaltenen Extinktionskoeffizienten sind praktisch proportional der Konzentration. Die größten Abweichungen wurden, wie aus Tab. 2 ersichtlich, im Blau (Filter S 47) im Bereich von 465 m μ , beobachtet:

Tabelle 2

Konz. des Sols c	S 57		S 53		S 50		S 47		S 42	
	k	k/c	k	k/c	k	k/c	k	k/c	k	k/c
1	0,568		0,840		1,266		1,950		2,750	
0,75	0,450	0,60	0,640	0,85	0,936	1,25	1,341	1,79	2,043	2,72
0,50	0,292	0,58	0,408	0,82	0,620	1,24	0,882	1,76	1,376	2,75
0,10	0,060	0,60	0,081	0,81	0,130	1,30	0,179	1,79	0,277	2,77
0,05	0,029	0,58	0,040	0,80	0,063	1,26	0,088	1,76	0,140	2,80

Die bei verschiedenen Schichtdicken gemessenen Extinktionskoeffizienten weisen keine besonderen Abweichungen auf. Die Bestimmungen des bei 0,06% CO erhaltenen Sols sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3

Küvette	S 61	S 57	S 53	S 50	S 47	S 42
2 cm	0,181	0,315	0,498	—	—	—
1 cm	0,183	0,310	0,499	0,828	1,229	—
0,3035 cm . . .	—	0,318	0,501	0,843	1,242	1,654
0,108 cm . . .	—	—	—	—	1,268	1,639

Aus all diesen Daten geht hervor, daß die nach 24stündigem Kontakt zwischen 10 ml Indicatorlösung und der zu analysierenden Luft erhaltenen Sole, sich gut zur colorimetrischen Bestimmung eignen.

Die Reaktionslösung, die zur Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft notwendig ist, wird vor Gebrauch aus folgenden Komponenten dargestellt: 1 Vol 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium, 1 Vol 0,1 m Silbernitratlösung, 0,5 Vol m Natriumhydroxydlösung.

Wie früher gezeigt wurde¹, ist es notwendig, das Gemisch der ersten zwei Reagentien vor dem Alkalisieren gut zu schütteln, da die im gebildeten Niederschlag (Silberverbindung der Sulfamidbenzoesäure) eingeschlossenen Spuren von Silbernitrat die Eigenschaften des erhaltenen Sols beeinflussen.

Um etwa auftretende Differenzen beim Erneuern der Lösungen zu vermeiden, ist es ratsam, diese aus reinen Reagentien herzustellen. Die angeführten Ergebnisse wurden mit 0,1 m Silbernitrat- und 1 m Natriumhydroxydlösung (von Faktor 1) erhalten. Die Lösungen wurden aus Reagentien „pro analysi“ hergestellt. Die 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium wurde durch Lösen von 20,119 g der reinen Säure in der äquivalenten Menge molarer Natriumhydroxydlösung erhalten, worauf die neutrale Lösung auf 1000 ml verdünnt wurde.

Die p-Sulfamidbenzoesäure wurde durch Oxydieren von p-Toluolsulfonamid mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise hergestellt. Die erhaltene Säure wurde zwecks Reinigung in das Natriumsalz verwandelt, dessen Lösung im Vakuum konzentriert und das Salz mit Alkohol ausgefällt. Die reine Säure wurde aus der wäßrigen Lösung des so gereinigten Natriumsalzes durch Fällern mit Salzsäure in der Wärme und nachfolgendes Umkristallisieren aus Wasser erhalten.

Die Bestimmung des Gases

Man fängt die zu analysierende Luft in 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben auf, die man vorher gewaschen und entfettet hat. Enthält die Luft auch Schwefelwasserstoff, so wird sie während der Probenahme durch eine 20%ige Kaliumhydroxydlösung geleitet.

Zu diesem Zwecke füllt man den Kolben (Abb. 1, S. 323) mit Wasser; die Öffnung bei *a* wird mittels eines kurzen Gummischlauches an eine kleine Waschflasche angeschlossen, aus welcher man vorher die Raumluft durch Ansaugen der zu analysierenden Luft entfernt hat. Das Waschgefäß kann unter Umständen aus einem kleinen Reagensglas hergestellt werden. An Öffnung *b* des Kolbens wird ein genügend langer Gummischlauch angeschlossen (etwa 50 cm lang), der dem Wasserabfluß dient und zu dessen Regelung mit einem Quetschhahn versehen ist. Aus dem umgestülpten Kolben fließt das Wasser ab, wobei gleichzeitig die Luft angesaugt wird.

Für die später auszuführende Berechnung des ursprünglichen Kohlenoxydgehaltes in Milligramm/Liter, wird die Temperatur und der Druck vermerkt.

Die aufgefangene Probe wird etwa 1 Std bei Zimmertemperatur (18–20°C) stehen gelassen. Dann entfernt man die letzten Wassertropfen und führt durch *a* mittels einer ausgezogenen Pipette 10 ml Reagenslösung ein. Man läßt das Reagens mit der zu analysierenden Luft in Berührung und schüttelt von Zeit zu Zeit den Kolben, um das Ansetzen des in der Kontaktzone zwischen Flüssigkeit und Gas sich konzentrierenden, reduzierten Silbers an den Glaswänden zu verhindern. Am nächsten Tage öffnet man den Kolben und bestimmt photometrisch den Extinktionskoeffizienten des gebildeten Silbersols gegen Wasser, oder colorimetriert das Sol nach entsprechender Verdünnung im Vergleich mit einem Farbstandard.

Die unter diesen Bedingungen mit bekannten Luft-Gasgemischen bei normalem Druck und 20°C ausgeführten Bestimmungen, ergaben die in Tab. 4 (S. 326) angeführten Extinktionskoeffizienten.

Trägt man die erhaltenen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxydgehalt der Luft auf, so erhält man die in Abb. 3 dargestellten Kurven.

Tabelle 4

CO Vol-%	S 50	S 47	S 42	CO Vol-%	S 50	S 47	S 42
0,5	7,85	9,55	13,9	0,05	0,63	0,96	1,32
0,4	6,00	7,45	10,9	0,01	0,107	0,193	0,280
0,3	4,60	5,70	7,95	0,005	0,055	0,109	0,145
0,2	3,00	3,90	5,40	0,001	0,014	0,024	0,035
0,1	1,41	1,93	2,69				

Die erhaltenen Kurven erlauben selbstverständlich die Bestimmung nur unter Einhaltung derselben Bedingungen. Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, ist es angezeigt, den Kontakt zwischen der zu analysierenden Luft und dem Reagens womöglich bei der gleichen Temperatur (18—20° C) durchzuführen. Desgleichen

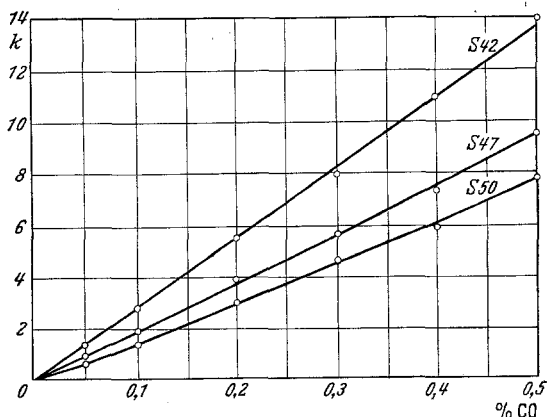


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten vom CO-Gehalt der Luft

sollen gleichdimensionierte Kolben verwendet werden. Benützt man größere Kolben, steigen die Extinktionskoeffizienten des Sols rascher mit der Gaskonzentration.

Der Erlenmeyer-Kolben soll vor dem Auffangen der Luft mit kaltem Wasser gefüllt werden. Durch längeres Stehen des Kolbens bei Zimmertemperatur dehnt sich das Volumen der aufgefundenen Luft aus und der Gasüberschuß wird beim Einführen der SSB-Lösung entfernt, ohne daß sich dabei das Volumenverhältnis zwischen Gas und Luft ändert.

Zieht man in Betracht, daß das in einem Liter Luft enthaltene Volumen Kohlenmonoxyd (in ml) durch die Gleichung

$$v = 10 \cdot c_{\text{CO}}$$

gegeben ist, wo c_{CO} die colorimetrisch ermittelte Konzentration des Gases in Volumenprozenten darstellt, und daß die Luft bei dem Druck p und bei Temperatur t aufgefangen wird, so nimmt das Gas bei 0° C und 760 mm das Volumen

$$v_0 = 10 \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot c_{\text{CO}}$$

ein. Daraus geht hervor, daß das Gewicht des Gases, welches sich in

einem Liter der unter den angegebenen Bedingungen aufgefangenen Luft befindet, durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird.

$$\text{CO mg/l} = 10 \cdot \frac{28}{22,4} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot c_{\text{CO}}$$

Zusammenfassung

Es wird ein photometrisches Verfahren der CO-Bestimmung beschrieben, das auf der Absorption des Gases in einer alkalischen Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure beruht. Die Silberverbindung wird zu metallischem Silber reduziert, das in kolloider Verteilung bleibt. Die Extinktion dieses Silbersols wird gemessen. Sie ist unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift im Bereich von 0,001—0,5% CO der Konzentration des Kohlenmonoxyds proportional. Bei Wellenlängen unterhalb 500 m μ nimmt die Extinktion stark zu. Die Messungen werden deshalb zweckmäßig im kurzwelligen Licht durchgeführt. Mit Zeiss-Filter S 42 wird z. B. nahezu die doppelte Meßempfindlichkeit erreicht wie mit Filter S 50. Die Durchführung der CO-Bestimmung wird genau beschrieben.

Literatur

- ¹ CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Chimie, III, Nr. 3—4, S. 243 (1955). — ² CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Chimie, IV, 1956 (im Druck). — ³ CIUHANDU, GH.: Studii Cercetări Ştiinţ, II, Nr. 1—4, S. 133 (1955). — ⁴ Depart. Scient. Ind. Res., Carbon Monoxide Leaflet, Nr. 7, 1950; durch Arch. ind. Hyg., occupat. Med. 4, 410 (1951). — ⁵ SHEPHERD, M.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 77 (1947). — ⁶ SHEPHERD, M., S. SCHUHMAN and M. V. KILDAY: Analyt. Chemistry 27, 380 (1955).

Dr. GH. CIUHANDU, Timişoara IV, str. Văcărescu 9 (Rumänien)

Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the
Cultivation of Science, Calcutta-32, India

Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part II*

Gravimetric Estimation of Copper and Nickel and their Separation from other Metals

By

SAILENDRA NATH PODDAR

(Eingegangen am 24. September 1956)

From the study of the reactions of ortho-hydroxy acetophenone oxime with various metallic ions (cf. part I), it has been observed that with this reagent copper and nickel are quantitatively precipitated at p_H 2.1—8.0

* Part I: Z. analyt. Chem. 154, 254 (1957).