

# Über eine nach exakter gasanalytischer Methode durchführbare Bestimmung der Mischung Stickstoffdioxyd—Stickoxyd

Von

A. KLEMENC und W. NEUMANN

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 10. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Nach den Methoden der exakten Gasanalyse kann die quantitative Bestimmung einer Mischung  $\text{NO}_2$ - $\text{NO}$  nicht erfolgen. Eine Fraktionierung der beiden Gase ist wegen der Bildung des Stickstofftrioxydes auch nicht möglich. Wie in diesen Zeilen gezeigt wird, kann man die Mischung analysieren, wenn man eine bestimmte Sauerstoffmenge im Überschuß hinzufügt, das gebildete Stickstoffdioxyd ausfriert und den Überschuß des Sauerstoffes abpumpt. Der Verbrauch an Sauerstoff gibt die Menge des vorhandenen Stickoxydes an. Da die Reaktion nach der Gleichung  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  erfolgt, entspricht  $1\text{ cm}^3$  Sauerstoff  $2\text{ cm}^3$  Stickoxyd<sup>1</sup>. Die Schwierigkeit in der Anwendung dieser Methode liegt beim Transport des Quecksilber angreifenden Gases. Sie läßt sich aber mit Hilfe von Silicagel vollkommen umgehen.

In der Fig. 1 ist die ganze Vorrichtung angegeben, mit welcher die Brauchbarkeit der angegebenen Methode genau durchgeprüft werden konnte. Es sollen hier nicht alle Handgriffe angeführt werden, die für die Herstellung bekannter Mischungen von Stickstoffdioxyd—Stickoxyd notwendig waren und die, welche zur quantitativen Bestimmung derselben in allen Einzelheiten anzuwenden wären. Aus der Zeichnung lassen sich die folgenden Ausführungen leicht ergänzen. Für die Durchführung der Bestimmungen ist eine Hochvakuum-Quecksilberdampfstrahlpumpe und eine Toeplerpumpe notwendig. Die in der Zeichnung zum Ausdruck gebrachte Form derselben ist von Dr. E. PATAT angegeben worden. Die beiden großen Kolben enthalten den Vorrat an reinstem Stickoxyd und Sauerstoff. In der Meßburette  $B_1$ ,

<sup>1</sup> Nur in erster Näherung richtig. Bei den in Betracht kommenden Drucken sind die Molekularvolumina nicht gleich.

die drei Marken ( $0,998$ ,  $3,99$ ,  $10,3 \text{ cm}^3$ ) enthält, wurden die beiden Gase bei bekannter Temperatur und bei bekanntem verminderten Druck (abgelesen an der Meßburette selbst, bei Berücksichtigung des Barometerstandes) abgemessen und in dem Ausfriergefäß *AG* zuerst das Stickoxyd, dann der Sauerstoff adsorbiert. War die Menge des abgemessenen Sauerstoffes kleiner, als die des Stick-

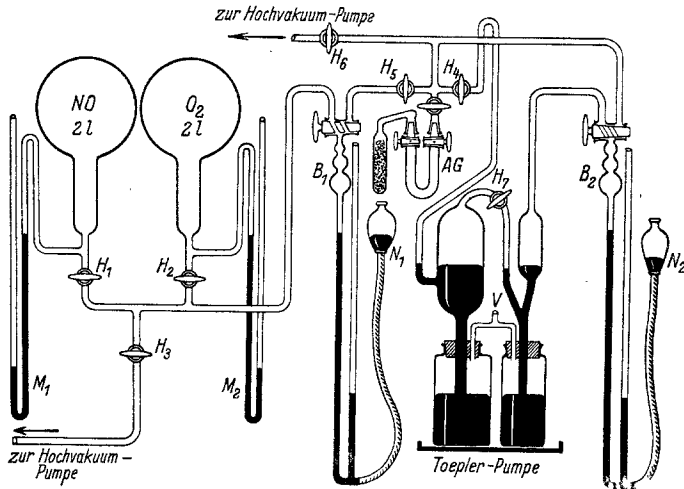


Fig. 1.

Die Bewegung des Quecksilbers in der Toeplerpumpe erfolgt mit einer Wasserstrahlpumpe, welche bei *V* angeschaltet ist. Die bei den Buretten *B*<sub>1</sub> und *B*<sub>2</sub> vorhandenen Maßstäbe sind nicht gezeichnet.

oxydes, so hatte man im Silicagel eine bekannte Menge der Mischung  $\text{NO}_2$ - $\text{NO}$  von bekannter Zusammensetzung. Um ganz sicher vollständigen Verbrauch des Sauerstoffes zu erreichen, ist der Silicagel-Teil auf  $100^\circ$  erhitzt worden, währenddem das U-Gefäß mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Mißt man nun neuerdings eine bekannte Menge von Sauerstoff ab und bringt diesen mit der Mischung im Silicagel zusammen, so bildet sich Stickstoffdioxid, wenn das Gel etwa Zimmertemperatur hat. Man läßt das System etwa 15' stehen. Kühlt man nun das Silicagel mit flüssiger Luft, so wird sofort das ganz eventuell im Gasraum vorhandene Stickstoffdioxid mit dem restlichen Sauerstoff adsorbiert. Nun wird die flüssige Luft vom Silicagel entfernt und die U-Röhre damit gekühlt, der Teil aber, in welchem das Silicagel vorhanden ist, in einem Wasserbade erwärmen gelassen. Der Sauerstoff wird durch die Toeplerpumpe abgesaugt und in der Meßburette *B*<sub>2</sub> (welche gleich wie *B*<sub>1</sub> gebaut ist) abgemessen.

Das Ausfriergefäß hatte die Form, welche aus der Zeichnung deutlich ersichtlich ist. Länge der Schenkel 12 cm, Inhalt der Röhre mit Silicagel etwa 30 cm<sup>3</sup>.

Selbstverständlich muß für die Versuche das Silicagel des Absorptionsgefäßes im Hochvakuum vollständig entgast sein. Im Laufe einer Versuchsserie jedoch braucht es weiter nicht besonders behandelt werden, doch immer dann, wenn es mit der Atmosphäre in Berührung kommt.

In der folgenden Zusammenstellung sieht man die Brauchbarkeit der vorgebrachten Methode.

Vers. Nr.	cm <sup>3</sup> NO verwendet	cm <sup>3</sup> NO gefunden	
1	2'84	2'88	+ 0'04
2	1'54	1'56	+ 0'02
3	2'29	2'30	+ 0'005
4	2'65	2'65	—
5	4'77	4'78	+ 0'01

In dem U-Gefäß bleibt das Stickstoffdioxyd ausgefrozen. Man kann es in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat direkt in dem Gefäß titrieren<sup>2</sup>.

Nach den Ausführungen ergibt sich ohne weiteres, wie die Analyse einer Mischung, bestehend aus Stickstoffdioxyd und Stickoxyd nach exakter gasanalytischer Methode bestimmt werden kann. Man wird eine entsprechende Menge der Gasmischung, die weiter *nicht bekannt sein braucht*, im Silicagel, absorbieren. Dann wird mit einem Sauerstoffüberschuß der Verbrauch desselben bestimmt und schließlich nach dem angegebenen Vorgang der Gesamtstickstoff mit einer 1/10 *n*-Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Es beträgt *x*, *y* das Volumen (cm<sup>3</sup>, 0°, 760 mm Hg) des Stickstoffdioxydes bzw. des Stickoxydes. Der gemessene Verbrauch an Sauerstoff ist  $v_{O_2}$  cm<sup>3</sup> (0°, 760 mm Hg), der Verbrauch an *n* normaler Kaliumpermanganatlösung *V* cm<sup>3</sup>. Man hat nun die Gleichungen:

$$y = 2v_{O_2}$$

$$x + y = 22'4 \cdot V \cdot n,$$

welche die Zusammensetzung des Gases zu berechnen gestatten.

<sup>2</sup> A. KLEMENC u. W. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.