

Zur Kenntnis der Salpetersäure. X*.

Methoden zur Gasanalyse im System
 $\text{N}_2\text{—NO—NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4\text{—N}_2\text{O}_3\text{—HNO}_2\text{—HNO}_3$.

Von

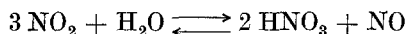
A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Die singuläre Stellung, welche die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der Anorganischen Chemie und Chemischen Technologie einnehmen, rechtfertigt es, einmal zusammenfassend das im Titel genannte System in besonderer Hinsicht zu behandeln. Es ist darüber zwar eine reiche Literatur vorhanden, die jedoch kritisch noch nicht verarbeitet ist. Dieses weite Gebiet kann mit Erfolg vorerst nur innerhalb eines engen Rahmens behandelt werden; es wird das Zweiphasengebiet Lösung-Gas gewählt. Wir wollen dies, ausgehend vom Vorgang



in Angriff nehmen. Diese Reaktion führt zu einem Gleichgewicht

$$K = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Zur Ermittlung von K braucht man die Partialdrucke p_{HNO_3} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$; man umgeht ihre Bestimmung, indem man K für niedrige Partialdrucke von p_{NO} und p_{NO_2} ermittelt. Dann läßt sich nämlich K durch das Produkt $K = K_1 \cdot K_2$ ausdrücken, wenn der Reihe nach für

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

gesetzt wird. Man muß nur durch Einleiten von Stickstoffdioxid in eine vorgegebene wäßrige Salpetersäurelösung *bekannter* Konzentration das

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

Gleichgewicht herstellen, wobei man die Lösungsmenge so groß wählt, daß keine nennenswerte Änderung in der Konzentration eintritt. Von der angewendeten Salpetersäure ist die Konzentration und damit p_{HNO_3} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bekannt. Im Gleichgewicht hat man dann im Gas die Partialdrucke p_{NO} und p_{NO_2} zu bestimmen, wonach alles für die Ermittlung von K bekannt ist. (Etwas anders geht man nach Methode III vor.) Wie man zur thermodynamischen, vom Druck und Konzentration unabhängigen Konstante K kommt, ist in der Arbeit von *Abel, Schmidt* und *Stein*¹ ausgeführt.

Die Löslichkeit des Stickstoffdioxids in der Salpetersäure ist sehr groß, sie ist sogar etwas größer als die des Ammoniaks in Wasser². Es ist daher verständlich, daß bei höheren p_{NO_2} -Partialdrucken im Gleichgewicht im Gas ein höherer p_{HNO_3} -Partialdruck vorhanden sein wird, als bei gleicher Temperatur der reinen wäßrigen Lösung der Salpetersäure entspricht. Ferner hat die Salpetrige Säure einen Dampfdruck³, der besonders bei niedrigen Konzentrationen der Salpetersäure (bis etwa 5 n) HNO_3 einen deutlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Gasanalyse ausüben muß; hier ist sicher $p_{\text{HNO}_3} > p_{\text{NO}_2}$.

Man hat, sobald man zu höheren Konzentrationen der Salpetersäure übergeht, im Gas auf alle möglichen Molekelarten Rücksicht zu nehmen; das sind NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , HNO_3 , HNO_2 , und N_2 , mithin gerade Systeme von erheblichem technischem Interesse. Hier sind die Partialdrucke p_{HNO_3} und p_{NO_2} sicher nicht mehr voneinander unabhängig. Wie es mit p_{HNO_2} steht, ist noch unbekannt. Das Produkt $K = K_1 \cdot K_2$ hat aus diesem und anderen Gründen keine exakte Bedeutung mehr, auch wenn man die Konzentration der im Gleichgewicht befindlichen Salpetersäure genau kennen würde. Man hat zur Zeit keine direkte Methode, um in einer Gasmischung neben den verschiedenen Stickstoffoxyden den Gehalt an Salpetersäure und Salpetriger Säure zu bestimmen.

Bevor jedoch auf diese Angelegenheiten eingegangen werden kann, ist es vorerst von Interesse, die bisher in der Literatur angegebenen Methoden zur Gasanalyse im betrachteten System etwas übersichtlich zu besprechen; es sind deren drei. Schließlich wird eine vierte Methode ausgeführt, die ich in Gemeinschaft mit *C. Bunzl*, *K. Muha* und *E. Hajek*⁴ ausgearbeitet habe. Wir haben sie in ausgedehnten Arbeiten verwendet,

¹ *E. Abel, H. Schmidt* und *M. Stein*, Z. Elektrochem. **36**, 692 (1930); siehe Bemerkungen weiter unten.

² *A. Klemenc* und *J. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 51 (1930); siehe ferner über die Lösungskurve des Systems $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—NO}_2$: *A. Klemenc* und *Th. Spies*, Mh. Chem. **77**, 216 (1946).

³ *E. Abel* und *E. Neusser*, Mh. Chem. **52/53**, 855 (1929).

⁴ a) *A. Klemenc* und *C. Bunzl*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 315 (1922). — b) *A. Klemenc* und *K. Muha*, *ibid.* **134**, 208 (1924). — c) *A. Klemenc* und *E. Hajek*, *ibid.* **186**, 131 (1930).

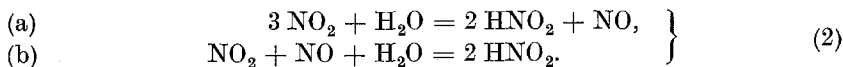
aber bisher noch nicht vollständig und zusammenhängend veröffentlicht; sie ist allgemeiner anwendbar, als dies in den vorerst zu besprechenden drei Methoden der Fall ist.

I. Absorption der Gase in alkalischer Lösung. *Prinzip.* Es liegt eine Gasmischung vor, Gehalt an Mol $(\text{NO}) = c$, an Stickstoffdioxid $(\text{NO}_2) = r$. Man ermittelt azidimetrisch Ac entsprechend den gebildeten Molen Salpetersäure und Salpetrige Säure durch Absorption der Gase in alkalischer Lösung. Sind (HNO_3) und (HNO_2) die entsprechenden Mole, so ist in Stickstoffäquivalenten (die zugleich Säureäquivalente sind) ausgedrückt

$$\text{Ac} = (\text{HNO}_2) + (\text{HNO}_3). \quad (1)$$

Der Nitritgehalt wird durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt und ergibt den Wert P_{HNO_2} ; ausgedrückt in Molen Salpetrige Säure ist dann $P_{\text{HNO}_2} = (\text{HNO}_2)$.

Die für die Reaktion der Gase in verdünnter Lauge zugrunde liegenden Gleichungen sind:



Es sind drei Fälle möglich: 1. $r > c$; 2. $r = c$; 3. $r < c$.

1. $r > c$. Es beträgt die im Gasraum als Distickstofftrioxyd (N_2O_3) reagierende Molzahl r und als Stickstoffdioxid $(r - c)$. Bei der Lösung des Stickstoffdioxyds Gl. (a) bildet sich c' Mol Stickoxyd, und zwar 1 Mol NO_2 gibt $1/3$ Mol NO ; das gebildete Stickoxyd bindet das im Überschuß vorhandene Stickstoffdioxid als $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$, womit eine *Zunahme* an dieser Molekelart für die Reaktion (b) und eine *Abnahme* an Stickstoffdioxid für die Reaktion (a) verbunden ist.

$$c' = 1/3 (r - c - c') = (r - c)/4. \quad (3)$$

Die schließliche Molzahl ($\text{NO} \cdot \text{NO}_2$), die nach Gl. (b) reagieren muß, ist

$$(\text{NO} \cdot \text{NO}_2) = r + c' = r + (r - c)/4 \quad (4)$$

und die gleichzeitig vorhandene Molzahl (NO_2) beträgt

$$(\text{NO}_2) = (r - c) - (r - c)/4 = 3/4 (r - c). \quad (5)$$

Die Mole (HNO_3) und (HNO_2) , welche nun gebildet werden, betragen nach Gl. (a) bzw. Gl. (b)

$$(\text{HNO}_3) = \frac{3}{2} \frac{3}{4} (r - c), \quad (6)$$

$$(\text{HNO}_2) = \frac{1}{2} \left(r + \frac{r - c}{4} \right) = \frac{5r - c}{8}. \quad (7)$$

Es ist dann

$$\text{Ac} = \frac{7r - 5c}{4}, \quad (8)$$

$$P_{\text{HNO}_2} = \frac{5r - c}{8}. \quad (9)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich

$$r = 2/9 (10P_{\text{HNO}_2} - \text{Ac}), \quad (10)$$

$$c = 2/9 (14P_{\text{HNO}_2} - 5 \text{Ac}). \quad (11)$$

$$2. \quad r = c; \quad \text{Ac} = 1/2 c = 1/2 r; \quad P_{\text{NO}_2} = 1/2 r = 1/2 c. \quad (12)$$

3. $r < c$; es beträgt die im Gasraum als N_2O_3 reagierende Molzahl r und $(c - r)$ Mole Stickoxyd bleiben übrig; diese mit Sauerstoff oxydiert, geben $(c - r)$ Mole Stickstoffdioxyd; die Absorption in Lauge erfolgt bei Gegenwart von Sauerstoff ($2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = 2 \text{HNO}_3$), das heißt, es entsteht nur Nitrat.

$$\text{Ac} = (\text{HNO}_3) + (\text{HNO}_2),$$

$$(\text{HNO}_3) = (c - r) = \text{Ac} - P_{\text{HNO}_2}, \quad (13)$$

$$(\text{HNO}_2) = r/2 = P_{\text{HNO}_2}, \quad (14)$$

$$\text{Ac} = (c - r) + r/2 = c - r/2, \quad (15)$$

$$r = 2 P_{\text{HNO}_2}, \quad (16)$$

$$c = \text{Ac} + P_{\text{HNO}_2}. \quad (17)$$

Diese Analysenmethode ist von *Burdick* und *Freed*⁵ verwendet worden. Ich habe sie ihrem Arbeitsvorgang entsprechend dargestellt. Sie sagen: „it is evident that $3/2$ the nitrate plus $1/2$ nitrite the first absorption train is a measure of the nitrogen peroxide (in mols NO_2) and the total nitrate and nitrite expressed in equivalents, minus the nitrogen peroxide (in mols as NO_2) is a measure of the nitric oxyde absorbed from the original gas“. Das ist, wie die Gl. (10), (11) bzw. (16) und (17) zeigen, nicht richtig. So kommt es, daß z. B. die Werte für das Verhältnis der Partialdrucke $p_{\text{NO}_2}/p^3_{\text{NO}_2}$, die in die Berechnung der Gleichgewichtskonstante eingehen, bei den genannten Autoren um fast das dreifache zu niedrig sind im Vergleich zu den nach richtigen Methoden bestimmten Werten von *Abel*, *Schmidt* und *Stein*¹ und *Chambers* und *Sherwood*⁶.

Man sieht, diese analytische Methode verlangt je nach der Zusammensetzung des Gases einen anderen Weg. Es ist ferner in der Ableitung stillschweigend die Annahme gemacht, daß die Absorption von $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ sehr viel rascher als die von NO_2 erfolgt. Zwar spricht dafür die allgemeine Erfahrung, daß dies der Fall ist, doch sind mir keine diesbezüglichen genauen Untersuchungen bekannt. Man wird deshalb diese Methode für exakte Messungen stets mit gebührender Vorsicht verwenden; ein

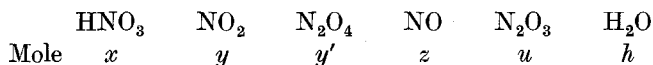
⁵ *Ch. L. Burdick* und *E. St. Freed*, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 518 (1921).

⁶ *F. S. Chambers* und *T. K. Sherwood*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 316 (1937).

Stickstoffgehalt des Gases kann nach dieser Methode, ohne besondere zusätzlichen Anordnungen, überhaupt nicht bestimmt werden.

II. *Prinzip.* Es werden dem Gleichgewichtssystem mit Hilfe evakuierter gewogener Glaskugeln beim Gleichgewichtsdruck Gasproben entnommen und dann abermals gewogen. In der einen Kugel erfolgt die Oxydation der Stickstoffoxyde bei Sauerstoffüberschuß und Titration der gebildeten Salpetersäure. In der zweiten Kugel wird durch Oxydation der Stickstoffoxyde zu Salpetersäure durch den Verbrauch an Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung ermittelt.

Befinden sich im Gasraum die folgenden Molekelarten und diesen entsprechenden Molzahlen



Es wird vorerst $u = 0$ gesetzt. Es beträgt das Gewicht G_1 des in der Kugel 1 abgewogenen Gases

$$63 x + 46 y + 92 y' + 30 z = G_1, \quad (1)$$

$$63 (x + y + 2 y' + z) = S G_1 \text{ azid. titr. Gramm Salpetersäure.} \quad (2)$$

Da Wägung der Kugel, die etwas Wasser enthält, erfolgt, ist h nicht zu berücksichtigen.

In der Kugel 2, die eine schwach angesäuerte Permanganatlösung enthält, ist G_2 das Gewicht des Gases. Da das Volumen der Kugel 2 verschieden von dem der Kugel 1 ist, wird eine andere Anzahl von Molekel aufgenommen, was durch Unterstreichung angezeigt ist.

$$63 \underline{x} + 46 \underline{y} + 92 \underline{y'} + 30 \underline{z} = G_2. \quad (3)$$

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung gibt

$$\frac{1}{3} \underline{y} + \frac{2}{3} \underline{y'} + \frac{3}{3} \underline{z} = P, \quad (4)$$

wenn P in Molen KMnO_4 ausgedrückt ist.

Aus Gl. (1) und (3) erhält man

$$y + 2 y' = \frac{G_1}{16} - \frac{15}{8 \cdot 63} \frac{S}{G_1} - \frac{33}{16} x. \quad (5)$$

Aus Gl. (4) und (5)

$$\underline{y} + 2 \underline{y'} = \frac{G_2}{36} - \frac{15}{18} P - \frac{63}{60} \underline{x}. \quad (6)$$

Ist p_{HNO_3} der Druck der reinen Salpetersäure im Gleichgewicht bei $T^\circ\text{K}$ und ist V_e das Volumen der entnommenen Gasprobe, so ist allgemein $x = p_{\text{HNO}_3} \cdot V_e / R \cdot T$.

Da in beiden Fällen das bekannte Gleichgewicht $p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4} = K'$ vorhanden sein muß,

$$\frac{y^2}{y'} = \frac{\underline{y}^2}{\underline{y}'} = K' \frac{V}{RT} \quad (7)$$

kann man sowohl nach der Analyse des Inhaltes der Kugel 1 oder Kugel 2 die Zusammensetzung des Gases mit Hilfe Gl. (5) bzw. (6) finden; und dann die Werte für z oder \underline{z} nach Gl. (2) bzw. (4). Es muß das Volumen V und die Temperatur T der im Gleichgewicht befindlichen Gasmischung bekannt sein, der die Gasprobe entnommen wird.

Zu dieser Bestimmung ist zu sagen, daß eine Gaswägung vorgenommen wird; eine seltene analytische Ausführung. Wenn man z. B. eine 200 ccm fassende Kugel verwendet, so beträgt die Gewichtszunahme beim angegebenen Druck eines Versuches rund 0,0300 g, das ist relativ wenig und Wägungsfehler kommen hier schon zur Geltung, zumal man es mit aggressiven Gasen zu tun hat, die Hahnfett angreifen. *Chambers* und *Sherwood*⁶, die diese Methode verwendeten, haben sie ausgezeichnet ausgeführt, da ihre Messungen mit den exakten Werten von *Abel*, *Schmidt* und *Stein*¹ sehr gut (allerdings innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches 35 bis 55% HNO_3) übereinstimmen. Daß man auf zwei verschiedenen Wegen, Oxydation mit Sauerstoff oder Oxydation mit Permanganat, zu gleichen Ergebnissen kommen muß, bedeutet einen besonderen Vorteil dieser analytischen Methode. Ein Stickstoffgehalt des Gases ließe sich, nach Änderung der Arbeitsmethoden, leicht bestimmen.

Es beträgt pro 1 g abgewogene Gasmenge Mole HNO_3 in der Kugel 1

$$\frac{S_{G_1}}{G_1} = \frac{x + y + 2y' + z}{63x + 46(y + 2y') + 30z} \quad (8)$$

in der Kugel 2

$$\frac{3P}{G_2} = \frac{y + 2y' + 3z}{63x + 46(y + 2y') + 30z} \quad (9)$$

Die Autoren (*Ch.* und *Sh.*) sagen: „in accordance with the theory the equivalents of nitric acid per gramm of sample formed in the first bulb were a third of the equivalents of permanganate per gramm of sample reduced in the second“. Das ist angenähert, wie man aus den Gl. (8) und (9) sieht, nur dann richtig, wenn allgemein $y + 2y' \gg 3z$ und $y + 2y' \gg x$ ist, das heißt bei niedrigen p_{NO} - und p_{HNO_3} -Partialdrucken.

Ist die Bildung von Distickstofftrioxyd Molzahl u zu berücksichtigen, so hat man die folgenden Ausdrücke: In der Kugel 1

$$\left. \begin{aligned} 63x + 46(y + 2y') + 30z + 76u &= G_1, \\ 63(x + y + 2y' + z + 2u) &= S_{G_1}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

In der Kugel 2:

$$\left. \begin{aligned} 63\underline{x} + 46(\underline{y} + 2\underline{y}') + 30\underline{z} + 76\underline{u} &= G_2, \\ \frac{1}{3}\underline{y} + \frac{2}{3}\underline{y}' + \frac{3}{3}\underline{z} + \frac{4}{3}\underline{u} &= P. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Daraus findet man die Gl. (5) und (6) entsprechenden Gleichungen:

$$y + 2 y' + u = \frac{G_1}{16} + \frac{15}{8 \cdot 63} S_{G_1} - \frac{33}{16} x, \quad (5')$$

$$\underline{y} + 2 \underline{y}' + \underline{u} = \frac{G_1}{36} - \frac{15}{18} P - \frac{63}{36} \underline{x}. \quad (6')$$

Zu diesen kommen die Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten K' und $K'' = p_{N_2O_3}/p_{NO} \cdot p_{NO_2}$. Man hat dann z. B. die Gleichungsfolge

$$\left. \begin{aligned} y' + 2 y' + u &= \frac{G_1}{16} - \frac{15}{8 \cdot 63} S_{G_1} - \frac{33}{16} x, \\ \text{nach Gl. (10)} \quad z + y + 2 y' + 2 u &= S_{G_1}/63 - x, \\ y^2/y' &= K' \cdot R T/V, \\ u/z y &= K'' V/R T. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Aus diesen vier Gleichungen lassen sich y , y' , z und u berechnen.

III. *Prinzip*. Es wird das Absorptionsspektrum des Gleichgewichtsgases mit dem eines reinen NO_2 -Gases von entsprechendem Druck verglichen. Man mißt den Gesamtdruck p

$$p = p_{NO} + p_{NO_2} + p_{N_2O_4} + p_{N_2O_3} + p_{HNO_2} + p_{HNO_3} + p_{H_2O}.$$

Im Bereich 1 bis 2,5 n HNO_3 ist die Summe der Drucke $p_{N_2O_3} + p_{HNO_2} + p_{HNO_3}$ im Verhältnis zu p_{NO} klein, so daß man mit einer entsprechend kleinen Korrektur (etwa 4 Torr) an p auskommen kann⁷. Im reinen Vergleichsgas mißt man $p' = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$, dessen Spektrum mit dem des Gleichgewichtsgases bei gleicher Temperatur übereinstimmt. Aus der Kenntnis $K' = p^2_{NO_2}/p_{N_2O_4}$ findet man p_{NO_2} und $p_{N_2O_4}$, also $p_{NO} = p - p'$.

Diese Methode haben *Abel*, *Schmidt* und *Stein*¹ verwendet. Die Konzentration der im Gleichgewicht befindlichen Salpetersäure wird bestimmt, indem die vorhandene Salpetrige Säure nach der eleganten Methode von *Fischer* und *Steinbach*⁸ mit Methylalkohol als Methylester ausgeblasen wird. Die Berechnung der thermodynamischen Konstante K zeigt, wegen ihrer Übereinstimmung mit dem auf ganz anderem Weg aufgefundenen Wert von *H. Pick*⁹, daß sie im System der verdünnten Salpetersäure richtige Werte liefert. Genannte Autoren haben die Untersuchungen des Systems bis 14 n HNO_3 ausgedehnt. Leider kann man nach den mitgeteilten Versuchen kein Urteil gewinnen, inwieweit die Bildung der Molekelarten $HNO_3 \cdot NO_2$, von denen oben die Rede ist,

⁷ Für p_{H_2O} kann der Dampfdruck des reinen Wassers eingesetzt werden.

⁸ *W. M. Fischer* und *N. Steinbach*, *Z. anorg. allg. Chem.* **78**, 134 (1912).

⁹ *H. Pick*, *Z. Elektrochem.* **26**, 182 (1920).

im Vergleich der Absorptionsspektren einen Einfluß ausüben. Daß die Molekel $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ gefärbt sein wird, ist natürlich außer Zweifel.

Diese Methode ist rein physikalisch; sie erfaßt das System, soweit es notwendig ist, um die thermodynamische Konstante K zu bestimmen. Nach dem Wert der Konstante

$$p_{\text{N}_2\text{O}_3}/p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2} \approx 0,7 \quad (25^\circ, \text{Atm.})$$

sieht man, daß ansteigend bis 5 n HNO_3 , $p_{\text{N}_2\text{O}_3}$ tatsächlich noch gering ist. Obgleich in diesem Gebiete $p_{\text{HNO}_2} > p_{\text{NO}_2}$ ist, macht dies wenig aus, da p_{HNO_2} nicht in K enthalten ist. In einer 13 n HNO_3 z. B. ist $p_{\text{N}_2\text{O}_3} \approx \approx 50$ Torr, beträgt bei 1 Atm. Gesamtdruck also bereits 7%. Für eine Ermittlung des $p_{\text{N}_2\text{O}_3}$ -Partialdruckes ist diese Methode nicht geeignet; man kann ihn nach der Methode II bestimmen.

IV. *Prinzip*. A. Es wird die gezogene Gasprobe mit Bromat in saurer Lösung oxydiert und der übrigbleibende Stickstoff abgemessen. Der Verbrauch an Bromat ist ein Maß für die vorhandenen Stickstoffoxyde und salpetrige Säure, die zu Salpetersäure oxydiert werden. In der gebildeten Lösung wird der Gesamtstickstoff nach *Schlösing* oder im Nitrometer bestimmt. B. In Fällen, wo ein großer Überschuß an Stickstoffoxyd vorhanden ist, wird der Gehalt an Stickstoffdioxid durch Absorption mit konz. Schwefelsäure direkt bestimmt; verbleibende Gase Stickoxyd und Stickstoff werden nach A bestimmt.

Wenn in den folgenden Ausführungen etwas eingehend der Vorgang bei der Analyse des Gleichgewichtsgases ausgeführt wird, so geschieht dies deshalb, weil sie immerhin eine länger dauernde Arbeit betrifft; in den Einzelheiten macht sie gar keine Schwierigkeiten. Die zugrunde liegenden Methoden sind in den angegebenen Abhandlungen enthalten⁴.

A.

1. Gasgefäß, wie in Anm. 4, c, S. 197, ausgeführt, wird in einem evakuierten Gefäß von bekanntem Volumen V aus dem im Gleichgewicht befindlichen System Gas entnommen.

2. Gasrest. Nach der Oxydation des N^{II} bis N^{IV} mit Bromat zu N^{V} verbleibt ein Gasrest v , der in einer Quecksilberbürette trocken (Anm. 4, c, S. 198) bestimmt wird. Es ist dies reiner Stickstoff: $(\text{N}_2) + (\text{N}_2)_\text{L}$ Mol.

3. Bestimmung des Bromatverbrauches. Die verbleibende Lösung (nach 2) wird in einem Meßkolben V_K aufgefüllt und davon bestimmte Mengen verwendet, erstens für die Rücktitration des Bromats und zweitens für die Bestimmung des Gesamtstickstoffes.

Der Verbrauch des Bromats gibt (Anm. 4, b, S. 218) den Wert für den im Gas vorhandenen Gesamtstickoxyd $[\text{NO}]$ und Gesamtstickstoffdioxid $[\text{NO}_2]$, und zwar $3[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$.

4. Ermittlung des Gesamtstickstoffes nach *Schlösing* oder im Nitrometer. Hier erhält man in gleicher Bezeichnungsweise $[\text{NO}] + [\text{NO}_2] + (\text{HNO}_3)$. Die Bestimmung nach *Schlösing* ist bekanntlich nicht ganz genau; man erhält immer zu niedrige Werte. Wir haben daher von Zeit zu Zeit es unternommen, mit bekannten Gewichtsmengen Kaliumnitrat und bestimmten Mengen HCl-haltigem Eisen-II-Chloridlösungen „Eichanalysen“ durchzuführen. Mit den so gefundenen Fehlern wurden die weiteren Bestimmungen korrigiert, solange die gleiche Lösung verwendet wurde. Es wurde bei allen Versuchen die gleiche Dauer der Analyse, die gleiche Temperatur des Wassers in der Wanne usw. streng eingehalten. So war es sicher, einen schon sehr genauen Wert zu bekommen, der dem im Nitrometer gefundenen gleich war. Zuweilen wurde nämlich der gesamte Stickstoffgehalt auch im Nitrometer bestimmt: eine entsprechende Teilung der Lösung im Kolben V_K wurde schwach alkalisch gemacht, bis auf einige Kubikzentimeter eingengt und dann das Stickoxyd bestimmt; der Bromatgehalt stört nicht.

Beispiel:

1. Gasgefäß $V = 0,10191$, $t = 16,0$, $p = 20,6$ Torr, die im Gasgefäß vorhandene Luft beträgt $1,16 \cdot 10^{-4}$ Mol. Dem entsprechen Mole Stickstoff bzw. Sauerstoff: $92 \cdot 10^{-6} = (\text{N}_2)_L$, $24 \cdot 10^{-6} = (\text{O}_2)_L$.

2. Gasrest $v = 12,4$ ccm, $p = 730$ Torr, $t = 16,0$, $(\text{N}_2) + (\text{N}_2)_L = 502 \cdot 10^{-6}$, daher $(\text{N}_2) = 410 \cdot 10^{-6}$.

3. Bromattitration (Anm. 4 b, S. 218): $V_K = 303,1$ Thiosulfatlösung, $9,751 \cdot 10^{-5}$ Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/\text{ccm}$. Zur Oxydation werden 15,0 ccm Bromatlösung verwendet, dieser entsprechen 156,7 ccm der Thiosulfatlösung. Es werden 99,5 ccm im Meßkolben enthaltenen Lösung titriert und 22,0 ccm Thiosulfat verbraucht, demnach $z = 22,0 \cdot 303,1/99,5 = 67,0$, also (Anm. 4 b, S. 218) $A = 3 [\text{NO}] + [\text{NO}_2] = \frac{5}{6} 89,7 \cdot 9,751 \cdot 10^{-5} = 7295 \cdot 10^{-6}$ Mol.

4. Gesamtstickstoff, Bestimmung nach *Schlösing*. Es werden 75,0 ccm Lösung verwendet (Anm. 4 b, S. 218). Bei der Ablesung in der Eudiometer-röhre: Barometer $b = 743$, $t = 16,6$, $v = 28,4$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 14$ (Tension des Wassers bei t°), demnach beträgt der Gesamtstickstoff

$$B = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + (\text{HNO}_3) = \frac{(b - p_{\text{H}_2\text{O}}) 28,4 \cdot 303,1}{760 (273 + 16) 10^3 \cdot 0,082 \cdot 75} = 4645 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}$$

Die Korrektur für die Ablesung beträgt $+2,5\%$, demnach $B = 4756 \cdot 10^{-6}$ Mol. Über die Genauigkeit der erhaltenen Werte ist in Anm. 4 b, S. 219, etwas gesagt. Da ein Fehler $\pm 20 \cdot 10^{-6}$ Mol für Stickoxyd möglich ist, werden die Prozentfehler für Stickstoffoxyd und -dioxid etwa ± 2 bis 3% betragen. Stickstoff wird direkt bestimmt, hier ist der Fehler bedeutend kleiner. Wird die Bestimmung im Nitrometer gemacht, so hat sich unter den Bedingungen unserer Versuche gezeigt, daß man richtige Werte bekommt, wenn für die Löslichkeit des Stickoxyds in der Schwefelsäure der *doppelte* Wert verwendet wird, wie er von *Lubarsch* angegeben wird (Anm. 4 b, S. 211).

Der Gesamt-N-Gehalt beträgt:

$$(\text{NO}) + 2(\text{N}_2\text{O}_3) + (\text{NO}_2) + (\text{HNO}_2) + (\text{HNO}_3) = B,$$

$$\text{da } \begin{cases} [\text{NO}] = (\text{NO}) + (\text{N}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2}(\text{HNO}_2), \\ [\text{NO}_2] = (\text{NO}_2) + (\text{N}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2}(\text{HNO}_2), \end{cases}$$

ergibt sich $[\text{NO}] + [\text{NO}_2] + (\text{HNO}_3) = B$.

Aus den Gleichungen für A und B ist $[\text{NO}]$ und $[\text{NO}_2]$ zu berechnen, wenn (HNO_3) in der Summe für B vernachlässigt wird.

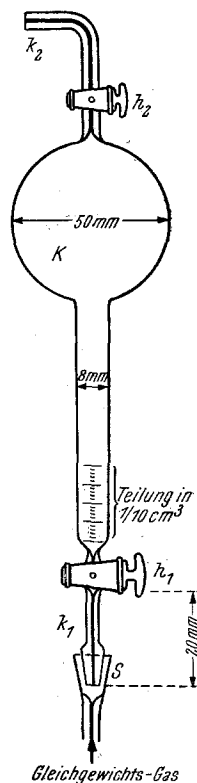
B.

1. Direkte Bestimmung des (NO_2) -Gehaltes. In Fällen, wo ein großer Überschuß an Stickoxyd vorhanden ist, bestimmt man beide Gase direkt.

Prinzip. Ein NO — NO_2 enthaltendes Gas $(\text{NO}) \gg \gg (\text{NO}_2)$ wird mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, das Stickstoffdioxyd wird als N_2O_3 absorbiert und dieses im Nitrometer als $(\text{NO})_n$ bestimmt; $\frac{1}{2}(\text{NO})_n = (\text{NO}_2)$. Das im Gas verbleibende Stickoxyd $(\text{NO}) - \frac{1}{2}(\text{NO})_n$ wird mit Bromat titriert und der zurückbleibende Stickstoff abgemessen.

Im folgenden ist nicht besonders Rücksicht genommen auf die im Gasraum vorhandenen Molekelarten N_2O_3 , HNO_2 und HNO_3 ; ihr Einfluß auf das Ergebnis der Analyse kann aus den Ausführungen zur Methode II abgeleitet werden.

Abb. 1. Kugelbürette zur Trennung von Stickstoffdioxyd von in großem Überschuß vorhandenem Stickoxyd. Mit Hilfe der evakuierten Bürette entnimmt man bei der Schlifffanordnung S über Hahn h_1 dem Gleichgewichtsgefäß das zu analysierende Gas. Nach Kühlung der Kugel K mit Eis—Kochsalz, läßt man über die Kapillare k_2 , Hahn h_2 konz. Schwefelsäure (2—3 ccm) einfließen und bestimmt deren Menge genau an der Teilung. Nach dem Schütteln ist das ganze Stickstoffdioxyd als Distickstofftrioxyd gelöst. Man läßt eine bestimmte Menge in ein Nitrometer ausfließen; die Menge selbst kann wieder an der Teilung abgelesen werden. Das im Nitrometer gefundene Stickoxyd entspricht dem doppelten Gehalt des Stickstoffdioxydes¹⁰. Vor der Abmessung muß die Kapillare k_1 mit der zu analysierenden Säure über h_1 gefüllt werden!



Im Gas vorhandene Salpetersäure und Salpetrige Säure löst sich in der Schwefelsäure, wodurch der Wert von (NO_2) zu hoch gefunden werden kann.

Es wird ein Kugelgefäß von bekanntem Volumen verwendet, dessen Form die Abb. 1 angibt.

¹⁰ Man kann, wenn notwendig, ein Nitrometer für kleine Gasmengen verwenden: A. Klemenc und E. Hayek, Z. anorg. allg. Chem. 165, 157 (1927).

2. Das im Kugelgefäß zurückbleibende Gas enthält nur noch Stickoxyd und Stickstoff. Das Gasvolumen V' wird mit einer Quecksilberbürette gemessen (Arbeitsweise Anm. 4, b, S. 210).

3. Es muß nun der Gehalt an Stickoxyd in diesem Gas bestimmt werden, was nach der hier besonders wertvollen Bromatmethode durchgeführt wird: Aus der Quecksilberbürette wird mit Hilfe eines evakuierten Gefäßes (Form Anm. 4 b, S. 210) eine bestimmte Gasmenge entnommen, Bromatlösung in diese eintreten gelassen und dann nach α entsprechend entsprechend gearbeitet. Nun ist alles bestimmt, um die Zusammensetzung des Gases anzugeben. \downarrow

Beispiel:

1. Volumen des Kugelgefäßes 122,6 ccm. Nach dem Evakuieren $p = 4,9$ Torr, $t = 19,5^\circ$, noch vorhanden im Gefäß $3,30 \cdot 10^{-5}$ Mol Luft. Mole $(O_2)_L = 6,9 \cdot 10^{-6}$; $(N_2)_L = 26 \cdot 10^{-6}$.

Eingelassene Menge Schwefelsäure 3,50 ccm; verwendet 2,27 ccm zur Bestimmung im Nitrometer. Hier erhält man 2,5 ccm Stickoxyd. $t = 20,3$, $p = 734$ Torr, demnach ist die gesamte Molzahl Stickoxyd

$$\frac{734 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5}{760 \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 2,27} = 155 \cdot 10^{-6} \text{ Mol.}$$

Nun hat man zu beachten, daß 1 Mol Stickoxyd $\frac{1}{2}$ Mol Stickstoffdioxyd entspricht. Wenn man die Korrektur berücksichtigt, daß im evakuierten Gefäß $(O_2)_L$ Mol Sauerstoff vorhanden waren, die weiteres Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd oxydierten, so erhält man den Gehalt an

$$\begin{aligned} (NO_2) + \frac{1}{2} (HNO_3) + \frac{1}{2} (HNO_2) &= \frac{1}{2} \cdot 155 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 6,9 \cdot 10^{-6} = \\ &= 63,7 \cdot 10^{-6} \text{ Mol.} \end{aligned}$$

2. Die im Kugelgefäß vorhandene Gasmenge $V' = 112,8$ ccm, $p = 734$ Torr, $t = 20,5$. Es ist

$$(NO) + (N_2) + (N_2)_L = \frac{734 \cdot 0,1128}{760 \cdot 293,5 \cdot 0,082} = 4524 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}$$

oder

$$(NO) + (N_2) = 4524 \cdot 10^{-6} - 26 \cdot 10^{-6} = 4498 \cdot 10^{-6}.$$

3. Volumen des evakuierten Gefäßes 137,0 ccm, $p = 4,8$, $t = 19,1$, demnach Molzahl $(O_2)_L = 7,55 \cdot 10^{-6}$, $(N_2)_L = 28,4 \cdot 10^{-6}$. Für die Analyse wurden 47,6 ccm verwendet. Zur Oxydation des Stickoxyds sind 10,0 ccm Bromatlösung verwendet worden und entsprechen 93,9 ccm einer Thiosulfatlösung, die 0,1016 Mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ pro Liter enthält. Die Lösung wurde nach Oxydation und Vertreiben des Broms in einem Meßkolben, Inhalt 304,8 ccm, eingefüllt. Es verbrauchten 100,0 ccm dieser Lösung bei der Rücktitration des Bromats 14,6 ccm. Für die ganze Lösung $14,6 \cdot 3,048 = 44,5 = z$. Demnach der Gesamtverbrauch der Thiosulfatlösung: $93,9 - 44,5 = 49,4$ ccm, folglich

$$3 (NO) = \frac{5}{6} 49,4 \cdot 0,1016 \cdot 10^{-3} \frac{112,8}{47,6} = 9908 \cdot 10^{-6} \text{ Mol.}$$

Zu den Molen Stickoxyd ist das Stickoxyd zu addieren, das bei der Absorption des Stickstoffdioxyds als N_2O_3 nach (1) gebunden wurde. Ferner die nach

Oxydation durch den restlichen Sauerstoffgehalt gebildete Menge Stickstoffdioxid. Demnach:

$$(9908 + 2 \cdot 7,55 + \frac{1}{2} 155) 10^{-6} = 10000 \cdot 10^{-6},$$

$$(\text{NO}) = 3333 \cdot 10^{-6}.$$

Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgases in 122,6 ccm:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{N}_2) = 4498 \cdot 10^{-6} - 3333 \cdot 10^{-6} = 1165 \cdot 10^{-6} \\ (\text{NO}) = 3333 \cdot 10^{-6} \\ (\text{NO}_2) + \frac{1}{2} (\text{HNO}_3) + \frac{1}{2} (\text{HNO}_2) = 63,7 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \text{Mol.}$$

Wie in Anm. 4, b, S. 219, ausgeführt, ist der Fehler im Stickstoffdioxid klein. Er ist sicher kleiner als nach der unter A angeführten Arbeitsweise. Da im Gleichgewicht kleine NO_2 -Partialdrucke bei niedrigen Konzentrationen von Salpetersäure vorkommen, werden Molmengen (HNO_3) klein sein und neben (NO_2) nicht besonders ins Gewicht fallen¹¹.

Man sieht, sowohl nach A als auch nach B lassen sich die im Gasraum befindlichen Mole (HNO_3) und (HNO_2) analytisch direkt nicht bestimmen.

Zusammenfassung.

Es werden vier Methoden zur Analyse einer Gasmischung N_2 — NO — NO_2 — N_2O_4 — N_2O_3 — HNO_2 besprochen und ihre Bedeutung für die Bestimmung der einzelnen Molekelarten kritisch auseinandergesetzt. Nach keiner der Methoden kann man den Gehalt an Salpetriger Säure und Salpetersäure neben den Oxyden des Stickstoffes auffinden. Aus diesem Grunde ist die Analyse der genannten Gasmischung nach den vier Methoden allgemein nicht genau durchführbar.

¹¹ Anders steht es mit (HNO_2); siehe oben Abschn. III.