

„durchgeschlagene“ Zählrohre werden ausgeheizt. Bei Photomultipliern stören die nach einer Bestrahlung der Photokathode mit Licht verzögert emittierten Elektronen. Durch Zusatz von Erdalkali-Metallen, Thallium oder Mangan zur Cesium-Antimon-Schicht konnte *Schaetti*⁴⁹⁾ die Nachemission um fast zwei Zehnerpotenzen verringern, ohne die Lichtempfindlichkeit herabzusetzen. Im Sprachgebrauch der Lumineszenz könnte man hier von einer „Killer“-Wirkung reden. Andere Elemente (Selen, Gold, Indium und Silber) dagegen erhöhten die Nachemission. Da die Photomultiplier in der modernen Physik und Technik eine große Bedeutung besitzen, ist diese Beobachtung von erheblichem Interesse.

Nachweis der Emission

Abschließend seien die Nachweismöglichkeiten der Emission kurz diskutiert. Als Detektoren sind die Photoplatte, das Zählrohr und der Elektronenvervielfacher (Multiplier) angeführt worden. Die Photoplatte hat eine aufsammlende Wirkung und dürfte von Interesse sein, wenn geringe Intensitäten bei Zimmertemperatur im Dunkeln nachzuweisen sind. Das Zählrohr üblicher Art benötigt eine besondere Füllung, die häufig aus 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol-Dampf besteht. *Kramer* benutzt einen

⁴⁹⁾ N. Schaetti, Z. angew. Math. Physik [Basel] 4, 449 [1953].

offenen Spitzenzähler, der Luft von normalem Druck enthält. Da Elektronen mit den Sauerstoffmolekeln der Luft negative Ionen bilden, die nur bei Überspannung Zählimpulse auslösen, ist dieser Detektor für quantitative Messungen nicht zu empfehlen. Überdies hängt bei einem Spitzenzähler der räumliche Zählbereich von der angelegten Spannung ab. Erfolg verspricht die Anwendung des Durchflußzählers⁵⁰⁾, eines Zählrohres, das von technischem Methan von Atmosphärendruck durchströmt wird und mehrere parallel geschaltete Zähldrähte enthalten kann. Die Untersuchungssubstanz wird z. B. auf einem Schieber in das Zählrohr eingeführt. Eine Pumpanlage ist nicht erforderlich. Für Messungen im Hochvakuum gibt es die Methode, die Elektronen elektrisch zu beschleunigen und durch eine dünne Folie in ein Zählrohr zu schießen⁸⁾. Die Beschleunigung ist notwendig, da die emittierten Elektronen im Mittel nur eine Energie von weniger als 1 eV besitzen. Eine genügend dünne Folie ist jedoch sehr empfindlich gegenüber Druckbeanspruchung. Daher ist ein Elektronenvervielfacher als Detektor^{35, 38)} vorzuziehen. Die Untersuchungssubstanz könnte etwa mit Hilfe einer Vakuumschleuse eingeführt werden. Für viele Untersuchungen dürfte jedoch der Durchflußzähler ausreichen.

Eingegangen am 12. November 1955 [A 704]

⁵⁰⁾ H. Fischbeck, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

Analytisch-technische Untersuchungen

Neue Methoden zur Analyse Nitrose-haltiger Gase

Von Prof. Dr. K. PETERS und Dr. H. STRASCHIL

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe der T. H. Wien

Es werden Verfahren zur Bestimmung des „gebundenen Stickstoffes“ und für den „Oxydationsgrad“ nitroser Gase in Gegenwart von Sauerstoff beschrieben, bei denen feste Substanzen (Silberpermanganat, Natriumchlorit, Natriumcarbonat) als Absorptionsmittel angewandt werden. Diese Methoden sind den bisherigen Verfahren an Genauigkeit und Schnelligkeit überlegen und eignen sich sowohl für exakte Analysen bei der Untersuchung der Kinetik von Gasreaktionen, an denen Oxyde des Stickstoffes beteiligt sind, als auch für industrielle Betriebsanalysen.

Einleitung

Torf oder jüngere Huminsäure-reiche Braunkohlen absorbieren unter bestimmten Bedingungen die höheren Stickstoffoxyde aus Abgasen der Salpetersäurefabrikation schnell quantitativ, nehmen das Stickstoffmonoxyd aber praktisch nicht auf¹⁾.

Da Stickstoffmonoxyd bei den vorhandenen hohen Verdünnungen nur sehr langsam oxydiert wird, wurde die katalytische Beschleunigung dieser Oxydation eingehend untersucht²⁾. Für kinetische Messungen waren die bekannten analytischen Methoden zur Bestimmung des „gebundenen Stickstoffs“ sowie des Oxydationsgrades entweder zu wenig exakt oder sonst ungeeignet. Daher war es notwendig, neue, besser geeignete Analysenverfahren auszuarbeiten.

I. Bestimmung des „gebundenen Stickstoffs“

Bekannte Arbeitsweisen

Als „gebundener Stickstoff“ sollen alle Sauerstoff-haltigen Stickstoff-Verbindungen bezeichnet werden, die in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser spontan in Salpetersäure übergehen, also:

¹⁾ Unveröffentl. Unters. von K. Peters u. H. Göller s. a. H. Göller, Diplomarbeit, T. H. Wien 1951.

²⁾ H. Straschil, Diplomarbeit u. Dissertation „Untersuchungen über die katalytische Oxydation von Stickoxyd“, T. H. Wien 1955.

Stickoxyd, Distickstofftrioxyd, Stickstoffdioxyd und Distickstoff-tetroxyd, in feuchten nitrosen Gasen auch die Dämpfe von salpetriger Säure und Salpetersäure sowie Distickstoffpentoxyd, das in nitrosen Gasen ebenfalls vorkommen soll³⁾. Nicht inbegriffen ist dagegen N₂O. In nitrosen Gasen liegt der „gebundene Stickstoff“ hauptsächlich als Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd oder als Gemisch dieser beiden Oxyde vor.

Während Stickstoffdioxyd leicht quantitativ absorbiert werden kann, läßt sich das reaktionsträgere Stickstoffmonoxyd analytisch schwer erfassen. Das verdünnte Gas wird von elementarem Sauerstoff nur sehr langsam oxydiert, während andererseits auch alle gasvolumetrischen Verfahren⁴⁾ zu ungenauen Resultate ergeben. Abgesehen davon bedürfen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und damit auch von Stickstoffdioxyd alle Analysenmethoden, die auf der Messung des Verbrauches an Reduktions- oder Oxydationsmittel beruhen, zusätzlicher, oft unsicherer Bestimmungen.

Bei den kolorimetrischen Spurenanalysen nitroser Gase⁵⁾ wird deren Oxydationsgrad sogar oft vernachlässigt, wodurch erhebliche Analysenfehler entstehen können.

Bei einer oft angewandten Betriebsanalyse, der „Flaschenprobe“, wird eine gemessene Menge Nitrose-haltiger Gase mit überschüssigem Sauerstoff in einer großen Flasche viele Stunden lang über wenig Wasser aufbewahrt. Die entstandene Salpetersäure wird dann acidimetrisch bestimmt. Diese Methode erfordert jedoch sehr viel Zeit.

³⁾ R. A. Ogg jr., J. chem. Physics, 18, 770 [1950].

⁴⁾ G. v. Knorre u. K. Arndt, Ber. Berl. Akad. 32, 2136 [1899].

⁵⁾ Vgl. P. Schuftan, Brennstoff-Chem. 13, 104 [1932]. A. Guyer u. R. Weber, ebenda 14, 405 [1933]. H. Seebaum u. E. Hartmann, ebenda 16, 41 [1935].

Absorption von Stickstoffoxyden in Lösungen von Salzen, die mit Stickoxyd Komplexe bilden, führt zu einem Gleichgewicht. Wir fanden, daß 200 cm³ einer 1-molaren, schwefelsauren Eisen(II)-sulfat-Lösung nur etwa zwei Millimol (60 mg) Stickoxyd quantitativ absorbieren. Der Stickstoff wurde mit Wasserstoffperoxyd zum Nitrat oxydiert, das nach *Devarda* bestimmt wurde. Die gleiche Lösung absorbierte auch Stickstoffdioxid bis zu zwei Millimol je 200 cm³.

Die Absorption von Stickoxyd in wäßrigen Lösungen starker Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Kaliumchromat oder -bichromat, Kaliumbromat, Natriumhypochlorit u. a. stellt auch bei konzentrierten Lösungen stets eine Zeitreaktion dar, die sich mit abnehmendem Stickoxyd-Gehalt des Gasraums erheblich verlangsamt. Vermutlich wird die Absorption von Stickoxyd in wäßrigen Lösungen durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und durch langsam ablaufende Diffusions- und Konvektionsvorgänge in der Flüssigkeit stark gehemmt⁶⁾.

Heute werden vielfach optische Methoden zur Stickoxyd-Analyse herangezogen. Doch sind wegen der kostspieligen Apparaturen und Meßinstrumente chemische Analysenverfahren vorzuziehen.

Feste Absorptionsmittel

Da es prinzipiell unmöglich ist, Stickoxyd rasch und quantitativ in Flüssigkeiten zu absorbieren, wurden feste Stoffe für die Analyse untersucht. Dies erschien nach den Beobachtungen an Torf und durch Erfahrungen mit katalytischen Gasreaktionen⁷⁾ aussichtsreich. An solche Absorptionsmittel für Stickoxyd waren folgende Forderungen zu stellen:

1.) Sie sollen Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxid sehr rasch und quantitativ binden.

2.) Der „gebundene Stickstoff“ muß einfach, sicher und genau bestimmbar sein.

Zwei feste Absorbentien, welche diese Forderungen erfüllen, werden hier beschrieben.

Festes Absorbens mit Silberpermanganat

Festes, fein verteiltes Kaliumpermanganat absorbiert Stickoxyd schneller als in wäßriger Lösung, aber nicht so rasch, daß geringe Mengen für die Absorption ausreichend wären. Silberpermanganat wird auch in kompakter Form bei Zimmertemperatur langsam von Stickoxyd angegriffen. Feinst verteiltes Silberpermanganat reagiert mit Stickoxyd außerordentlich rasch und wird dabei unter Braunfärbung zersetzt. Gleichzeitig anwesendes Stickstoffdioxid reduziert das Silberpermanganat augenscheinlich bis zum Mangan(II)-Salz, da die Substanz in diesem Falle entfärbt wird.

Als Trägersubstanz für das Silberpermanganat bewährte sich am besten aus Aluminat-Lösung hergestelltes Natronlauge-lösliches Tonerdehydrat⁸⁾:

Durch Auflösen von metallischem Aluminium in überschüssiger konz. Natronlauge wird eine Aluminat-Lösung hergestellt, filtriert und auf einen Gehalt von ca. 5 g Aluminium/l verdünnt. In diese Lösung wird bei 40 °C unter kräftigem Rühren Kohlendioxid eingeleitet, bis die Reaktion neutral ist. Der Niederschlag wird gut gewaschen und im Molverhältnis 10:1 mit frisch gefälltem und Nitrat-frei gewaschenem Silbercarbonat gut vermengt. Die Masse wird in einer Glassinternutsche trockengesaugt und im Vakuum bei 30 °C weiter getrocknet. Hierauf wird sie fein pulverisiert, mit feinst gepulvertem Kaliumpermanganat (1 Mol je 10 Mol Aluminium) gut verrieben und mit wenig Wasser, dem je Mol Aluminium 5 cm³ Eisessig zugefügt worden sind, angeteigt, wobei Gasentwicklung eintritt. Der Brei wird auf eine Glasscheibe aufgestrichen und im Vakuum bei 25 °C so weit getrocknet, bis die anfangs rotviolette Färbung in Hellrosa übergeht, aber noch nicht in Weiß. Dann wird die Masse abgeschabt und zerkleinert (Korndurchmesser 0,5 bis 2 mm).

⁶⁾ K. Peters, „Über eine Anwendung des Gegenstromprinzips in der Mikrogasanalyse“, Mikrochim. Acta, im Druck, s. a. W. Löffler, Diplomarbeit T. H. Wien 1954.

⁷⁾ K. Peters, M. Rudolf u. H. Voetter, Brennstoff-Chem. 36, 257 [1955]. Dort sind auch frühere Arbeiten zitiert.

⁸⁾ K. Peters u. S. Pajakoff, Unveröffentl. S. Pajakoff, Dissertation T. H. Wien 1953.

1 g der frischen Substanz absorbiert ca. 0,6 Millimol (15 cm³) Stickoxyd oder 1 Millimol (25 cm³) Stickstoffdioxid.

Während der Herstellung ist der Zutritt von Ammoniak, Stickstoffoxyden, Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfen, reduzierenden Gasen, Dämpfen oder Schwebestoffen, sowie die Berührung mit organischen Substanzen oder Metallen zu vermeiden. Das fertige Absorptionsmittel muß gut verschlossen und lichtgeschützt aufbewahrt werden. Trotzdem ist es im Laboratorium nur einige Monate haltbar. Es ist besonders empfindlich gegen Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff.

Bestimmung des „gebundenen Stickstoffs“: Eine abgemessene Menge des Probegases wird durch ein mit dem gekörnten Absorptionsmittel gefülltes, möglichst vertikal stehendes Röhrchen geleitet, wobei die deutlich sichtbare Grenze zwischen verbrauchter und unverbrauchter Substanz das Fortschreiten der Reaktion anzeigt. Dann spült man mit einem inerten Gas und leert den Inhalt des Röhrchens quantitativ in einen Destillationskolben, wo man ihn nach Zugabe der für die darauffolgende Stickstoff-Bestimmung nach *Devarda* nötigen Menge starker Natronlauge unter Erhitzen bis zum beginnenden Sieden zerfallen läßt. Der absorbierte „gebundene Stickstoff“ liegt nun in Lösung als Nitrat vor. Dieses wird nach Abkühlen und Verdünnen der Lösung wie üblich mit *Devardascher* Legierung reduziert und als Ammoniak destilliert und bestimmt. Da die Reduktion zu Beginn – wahrscheinlich durch den katalytischen Einfluß von Silber – sehr stürmisch verläuft, verwendet man günstig etwas weniger konzentrierte Lauge. Die Destillation ist so weit wie möglich zu treiben, da der Niederschlag im Kolben Ammoniak hartnäckig zurückhält. Eine Blindwert-Bestimmung mit dem Absorptionsmittel ist unerlässlich.

Festes Absorbens mit Natriumchlorit

Wegen der großen Empfindlichkeit, der etwas langwierigen Herstellung und der relativ hohen Kosten des Silberpermanganat-Absorbens wurde nach einer für die praktische Verwendung besser geeigneten Substanz gesucht.

Wir beobachteten, daß Natriumchlorit bereits bei Zimmertemperatur heftig mit Stickoxyd reagiert. Dabei wird ein braungelbes Gas von stechendem Geruch entwickelt, das mit unverbrauchtem Natriumchlorit Chlor ergibt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist derzeit noch ungeklärt.

Zur Verwendung als Absorptionsmittel wird Natriumchlorit ebenfalls auf Tonerdehydrat verteilt, um einer lokalen Überhitzung bei der Reaktion vorzubeugen. Bei der Reaktion mit Stickoxyden tritt keine sichtbare Verfärbung auf. Deshalb wurde ein Indikator zur Sichtbarmachung der Reaktion zugesetzt. Kaliumchromat erwies sich dafür als besonders gut geeignet; es verfärbt sich bei der Absorption von Stickoxyd von Gelb nach Orange und wird bei der Absorption von Stickstoffdioxid graugrün. Ist es unwichtig, zwischen reinem Stickoxyd und einem Stickstoffdioxid-haltigen Gasgemisch zu unterscheiden, so kann man auch Alizarin oder einen anderen organischen Farbstoff, der gegen Natriumchlorit beständig ist, als Indikator verwenden. Die organischen Indikatoren werden entfärbt; die Entfärbung ist deutlicher zu erkennen als die Farbänderung des Chromats.

Die Herstellung des Absorptionsmittels mit Natriumchlorit ist einfach:

Das Aluminiumoxydhydrat wird wiederum durch Einleiten von Kohlendioxid aus Aluminat-Lösung gefällt, aber nicht ganz neutral gewaschen, sondern leicht alkalisch belassen. Ein Gewichtsteil der getrockneten und pulverisierten Substanz (hier kann bei 80 °C unter Normaldruck getrocknet werden) wird mit einer Lösung aus 0,3 Gewichtsteilen käuflichem 80proz. Nitrat-freiem Natriumchlorit und 0,02 Gewichtsteilen Kaliumchromat (oder 0,005 Gewichtsteilen Alizarin oder einem anderen geeigneten Farbstoff) in einem Gewichtsteil Wasser zu einer Paste verrührt,

die bei 50 °C im Vakuum getrocknet und auf eine Körnung von 0,5 bis 2 mm zerkleinert wird. Ein geringer Feuchtigkeitsrest im Absorptionsmittel ist erwünscht.

1 g dieses Absorptionsmittels nimmt ca. 1 Millimol (25 cm³) Stickoxyd oder 2 Millimol (50 cm³) Stickstoffdioxid auf, wobei Chlor entwickelt wird. Das entstandene Chlor kann man durch Nachschalten eines zweiten Absorptionsröhrchens (z. B. Natriumthiosulfat auf Silicagel oder Tonerdehydrat mit Kaliumjodid-Stärke als Indikator) einfach aus dem Gasstrom entfernen.

Die Analyse gelingt in der bereits beschriebenen Weise. Die Reduktion nach *Devarda* wird durch die starken Oxydationsmittel Natriumchlorit und Kaliumchromat nicht ungünstig beeinflusst. Da ohnehin stets ein Überschuß an *Devardascher* Legierung verwendet wird, braucht der gewohnte Analysengang nicht geändert zu werden.

Genauigkeit der Bestimmung

Beide Absorptionsmittel erfassen den „gebundenen Stickstoff“ quantitativ. Fehler müssen daher auf die Nitrat-Bestimmung nach *Devarda* zurückgeführt werden. Wenn man sehr sorgfältig arbeitet und die aus mehreren Proben ermittelten durchschnittlichen Blindwerte für die *Devardasche* Legierung und für das Absorptionsmittel berücksichtigt, beträgt der mittlere Fehler bei Verwendung einer 0,02-n-Säure $\pm 0,002$ Millimol.

Absorptionsmittelmenge, Destillationsapparatur und die zur Bestimmung verwendete Meßlösung können der jeweiligen Menge an nitrosen Gasen in weiten Grenzen angepaßt werden. Sie eignet sich auch für Halbmikro- und Mikro-Bestimmungen sowie für die Spurenanalyse. (Entsprechende Arbeitsvorschriften werden ausgearbeitet). Mit Natriumchlorit wird im allgemeinen eine größere Genauigkeit erzielt als mit Silberpermanganat. Anscheinend beeinflusst Silberpermanganat die Bestimmung nach *Devarda* etwas, während Natriumchlorit nicht stört.

Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der neuen Methode

Mit den festen Absorptionsmitteln lassen sich nitrose Gase in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf rasch und absolut quantitativ absorbieren und bestimmen. Natriumchlorit kann sogar in Gegenwart reduzierender Gase wie Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd, z. B. zur Bestimmung von Stickoxyd in Koks-Ofengas und anderen Industriegasen verwendet werden.

Gegenüber der derzeit üblichen „Flaschenprobe“ hat diese Methode folgende Vorteile:

1.) Geringerer Zeitbedarf. Das Ergebnis der Analysen liegt etwa 2 h nach der Probenahme vor und ist mindestens ebenso genau wie das der Flaschenprobe.

2.) Einfachere Handhabung. Für Betriebsanalysen wird am besten eine Gaszuteil- und Meßvorrichtung (z. B. eine *Mariottesche* Flasche) an jeder Anzapfstelle fest montiert, so daß zur Probenahme nur das gefüllte Absorptionsröhrchen mitgebracht werden muß.

3.) Größere Anwendungsbreite.

4.) Entnahme echter Durchschnittsproben. Dazu wird ein konstanter Gasstrom längere Zeit (z. B. 12 h) durch ein entsprechend dimensioniertes Absorptionsröhrchen geleitet und dann in ein zweites, vorbereitetes Röhrchen umgelenkt. Es kann auch ein aliquoter Teil der klaren Lösung von Natriumchlorit-Absorbens in Natronlauge zur Bestimmung verwendet werden.

II. Bestimmung des Oxydationsgrades nitroser Gase in Gegenwart von Sauerstoff

Der meist in Prozenten angegebene Oxydationsgrad nitroser Gase bezeichnet das Verhältnis der molaren analytischen Konzentration an Stickstoffdioxid zur molaren Gesamtkonzentration an „gebundenem Stickstoff“. Liegt dieser in einem Gas ausschließlich als Stickoxyd vor, so ordnet man ihm den Oxydationsgrad Null zu, enthält das Gas aber den gesamten „gebundenen Stickstoff“ vierwertig, also als Stickstoffdioxid, so spricht man von 100proz. oxydiertem Gas.

Zur Bestimmung des Oxydationsgrades ist die Kenntnis der zu analysierenden Gasmenge nicht nötig. Wenn die zur Probe verwendete Gasmenge bekannt ist, so stellt die Bestimmung des Oxydationsgrades gleichzeitig eine Gesamtbestimmung des „gebundenen Stickstoffs“ dar.

Theoretisch sind mindestens zwei Einzelbestimmungen nötig, um den Oxydationsgrad zu ermitteln. Es ist jedoch chemisch nicht möglich, Stickoxyd und Stickstoffdioxid gesondert zu bestimmen, da diese beiden Gase mit Distickstofftrioxyd im reversiblen Gleichgewicht stehen. Durch partielle Absorption („Primärabsorption“) kann lediglich schwer absorbierbares Stickoxyd von einem höher, aber nicht 100proz. oxydierten Anteil getrennt werden; dieser besteht aus Stickstoffdioxid, das mit wechselnden Mengen Stickoxyd vermischt ist. Man muß also Zusammensetzung und Menge des primär absorbierten Anteils bestimmen, und überdies durch „Sekundärabsorption“ die Menge des reinen Stickoxyds ermitteln, die das erste Absorptionsmittel passiert hat.

Der Oxydationsgrad nitroser Gase wird in der Praxis vor allem zur Verfolgung der Oxydation und Absorption in den einzelnen Phasen der Salpetersäurefabrikation bestimmt. Dabei ist immer Sauerstoff zugegen, der bei der Analyse berücksichtigt werden muß. Außerdem muß man nicht nur die Zusammensetzung des Gases, sondern auch den entsprechenden Zeitpunkt genau feststellen, weil durch die spontane Oxydation des Stickoxyds der Oxydationsgrad ständig verändert wird. Für genaue Resultate müssen die höher oxydierten Anteile möglichst rasch absorbiert werden, und zwar um so rascher, je schneller die spontane Oxydation des Stickoxyds unter den gegebenen Verhältnissen vor sich geht.

Eine dritte Einzelbestimmung ist bei rein chemischen Methoden z. Z. noch nicht entbehrlich, weil eine vollständige und rasche Absorption nitroser Gase in einer titerbeständigen Substanz bisher nicht möglich ist. Weder Silberpermanganat noch Natriumchlorit eignen sich als Titer-substanzen, während Kaliumpermanganat oder andere titerbeständige Oxydationsmittel weder in Lösung noch in fester Form rasch genug mit Stickoxyd reagieren.

Durch rasche Primärabsorption wird der Oxydationsgrad zu einem definierten Zeitpunkt festgehalten. Der Rest, der die Primärabsorption passiert hat, ist stets als zweiwertiger Stickstoff zu betrachten. Er muß durch „Sekundärabsorption“ quantitativ erfaßt werden. Aus diesen drei Bestimmungen ergibt sich der Oxydationsgrad.

Primärabsorption in alkalischen Flüssigkeiten

Die Primärabsorption ist für die Richtigkeit der Bestimmung ausschlaggebend. Sie wird am einfachsten in Alkalien vorgenommen, aber auch konz. Schwefelsäure wurde vorgeschlagen⁹⁾. Die benutzte Substanz muß dreiwertigen Stickstoff binden.

Zunächst wurde geprüft, ob durch Alkalien zweiwertiger und höherwertiger Stickstoff vollkommen getrennt wer-

⁹⁾ J. W. Juszmanow, Sawodskaja Lab. 5, 1182 [1936].

den. Testanalysen mit Sauerstoff-freien und Sauerstoff-haltigen nitrosen Gasen bekannter Zusammensetzung be- weisen, daß dies tatsächlich möglich ist. Auch bei Stick- stoffdioxid-Überschuß verläßt ausschließlich reines Stick- oxyd die verdünnte Natronlauge und alle höheren Stick- stoffoxyde werden festgehalten, sofern das Gas mit der Flüssigkeit genügend Berührung hat und die Verweilzeit nicht zu kurz bemessen wird. Wenn verdünnte Lauge für konzentrierte, hochgradig oxydierte nitrose Gase benutzt wird, entweicht mitunter mehr Stickoxyd als vor der Ab- sorption im Gas enthalten war. Die Differenz entsteht durch örtliche Disproportionierung von Stickstoffdioxid und Wasser zu Salpetersäure und Stickoxyd. In solchen Fällen wird bei der Analyse der Lauge mehr Nitrat als Nitrit gefunden. Es ergibt sich dann rein formell ein ne- gativer Wert für das in der Lauge absorbierte Stickoxyd, der Oxydationsgrad wird aber richtig erhalten (vgl. Tab. I Versuch 3 und 5).

Ob demnach Stickstoffdioxid oder Distickstofftetroxyd rascher von wäßriger Lauge absorbiert wird als Distick- stofftrioxyd, was der vorherrschenden Ansicht widerspräche, mag dahingestellt bleiben. Immerhin ist in der Gas- phase die Konzentration an Distickstofftetroxyd meist weit höher als die an Distickstofftrioxyd.

Die Absorption in Natronlauge verläuft um so rascher, je verdünnter die Lauge ist. Durch zu konzentrierte Lauge wird u. U. die Absorption der höheren Oxyde unvoll- ständig. Andererseits muß vermieden werden, daß während der Absorption die Flüssigkeit sauer wird. Am besten eignet sich für die Primärabsorption eine etwa n_{10} Lauge, sofern man nicht feste Absorbentien vorzieht.

Der Nitrit-Gehalt der Lauge wird am besten durch Ti- tration mit Kaliumpermanganat, der Gesamtstickstoff durch Reduktion nach *Devarda* bestimmt. Der Nitrat- Gehalt ergibt sich als Differenz zwischen dem Gesamt- stickstoff-Gehalt der Lauge und deren Nitrit-Gehalt.

Unter Umständen kann der Gesamtstickstoff in der Lauge auch acidimetrisch titriert werden, aber nur, wenn das Probegas frei von Kohlensäure war und bei Carbonat- freier Lauge. In diesem Fall wird die eingemessene Ab- sorptions-Lauge mit Säure auf p_H 7 zurücktitriert. Als Indikator eignet sich eine Mischung aus Bromthymolblau und Methylrot (Endpunkt: gelbgrün) oder aus Bromthymolblau und Neutralrot (Endpunkt: graubraun). Bei po- tentiometrischer Titration wird durch die Hydrolyse des Nitrits im sauren Bereich die Kurve nach dem Neutral- punkt merklich verflacht.

Primärabsorption an festen Substanzen

Zweckmäßiger als Lauge sind feste Absorptionsmittel, die bei sehr kurzen Verweilzeiten der Gase quantitativ trennen, wenn sie als oberflächenaktive Substanzen geeig- neter Zusammensetzung vorliegen. Es war jedoch zu be- achten, daß Substanzen mit allzu hoher Oberflächenaktivi- tät selbst dann, wenn sie von Stickstoffdioxid zerstört werden, die Oxydation von Stickoxyd katalytisch beschleu- nigen. Als Trägersubstanz wurde auch hier Aluminium- oxydhydrat gewählt, das jedoch „vergiftet“ werden mußte, um Fehler durch Katalyse auszuschalten:

Aus Aluminat-Lösung wird Tonerdehydrat durch Einleiten von Kohlendioxid bei 45 °C gefällt, die Zufuhr von Kohlensäure wird aber bereits bei p_H 9 unterbrochen. Der Niederschlag wird ab- gesaugt und ohne Waschen bei 80 °C getrocknet. 50 g der trocken- pulverisierten Masse werden mit 25 g wasserfreier Soda und 50 ml Wasser zu einer Paste verrührt, die an der Luft nur so weit getrocknet wird, daß sie noch plastisch bleibt (Trocknen bei er- höhter Temperatur ist unbedingt zu vermeiden) und auf eine Korngröße 0,5 bis 1 mm Durchmesser zerkleinert. Das Absorp- tionsmittel muß gut verschlossen gehalten werden.

1 g dieser Substanz nimmt ca. 1 Millimol (25 cm³) Stick- stoffdioxid auf und erfüllt einen Raum von ca. 1,5 cm³. Die zu verwendende Menge richtet sich nicht nur nach dem Stickstoffdioxid-Gehalt, sondern auch nach der Strö- mungsgeschwindigkeit des Gases, denn die quantitative Absorption erfordert einige zehntel Sekunden.

Die Verweilzeit des Gases im Kontakt mit dem festen Absorptionsmittel läßt sich sehr genau berechnen; sie ist so gering, daß sie nur für besonders rasch oxydierende Gas- gemische oder für Präzisionsanalysen berücksichtigt wer- den müßte. Für eine Berechnung können die von *Boden- stein*¹⁰⁾ angegebenen Werte der kinetischen Konstanten zugrunde gelegt werden.

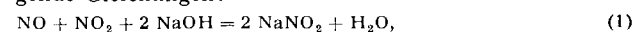
Zur Bestimmung des Nitrit- und Nitrat-Gehaltes wird das Absorptionsmittel durch Erhitzen in etwas 10proz. Natronlauge klar gelöst, abgekühlt und in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Zur Gesamtstickstoff-Bestimmung nach *Devarda* und zur Nitrit-Bestimmung mit Kaliumpermanganat werden aliquote Teile der Lösung verwendet. Sowohl in Bezug auf den Stickstoff-Gehalt als auch auf das Reduktionsvermögen gegenüber Kaliumpermanganat sind Blindproben des Absorp- tionsmittels nötig.

Die Sekundärabsorption

Der gebundene Stickstoff, der durch die Primärabsorp- tion nicht erfaßt worden ist, muß nicht unbedingt rasch, unter allen Umständen aber quantitativ absorbiert wer- den. Er liegt im Restgas nach der Primärabsorption aus- schließlich zweiwertig, und zwar meist in sehr geringer Kon- zentration vor. Am besten benutzt man eines der im ersten Abschnitt beschriebenen festen Absorptionsmittel, die in allen Fällen sichere Ergebnisse gewährleisten.

Auswertung der Analysen

Der in der Lauge absorbierte „gebundene Stickstoff“ findet sich dort als Nitrit und Nitrat. Nitrat wird auch dann in der Lauge gefunden, wenn der Oxydationsgrad des untersuchten Gases geringer war als 50%. Es gelten fol- gende Gleichungen:



Für 1 Mol Nitrit werden nach (1) je $\frac{1}{2}$ Mol Stickoxyd und $\frac{1}{2}$ Mol Stickstoffdioxid verbraucht. Nach (2) entsteht pro Mol überschüssiges Stickstoffdioxid zusätzlich $\frac{1}{2}$ Mol Nitrit, für 1 Mol Nitrit sind also nach (2) 2 Mol überschüssiges Stickstoffdioxid nötig. Bezeichnet man den Gehalt des Gases an Stickoxyd mit x Mol, den an Stickstoffdioxid mit y Mol, den Gehalt der Lauge an Nitrit mit a Mol und den an Nitrat mit b Mol, so erhält man aus (1):

$$a_1 = 2x, \quad (3)$$

da ja gleiche Mengen Stickoxyd und Stickstoffdioxid zur Bildung von Nitrit nötig sind, und aus (2):

$$a_2 = \frac{y-x}{2}, \quad (4)$$

denn es steht nur der Rest von $(y-x)$ Molen Stickstoffdioxid für die Reaktion nach Gleichung (2) zur Verfügung. Die Gesamt- menge an Nitrit (a) ergibt sich daraus zu:

$$a = \frac{3x+y}{2}. \quad (5)$$

Nitrat wird nur nach Gleichung (2) gebildet, und zwar entsteht bei der Absorption des überschüssigen Stickstoffdioxids ebenso- viel Nitrat wie Nitrit, also:

$$b = \frac{y-x}{2}. \quad (6)$$

Durch Auflösen von (5) und (6) nach x und y erhält man:

$$x = \frac{a-b}{2} \quad (7) \quad \text{und} \quad y = \frac{a+3b}{2}. \quad (8)$$

Der Rest an Stickoxyd, das die Primäroxydation passiert hat, werde mit d bezeichnet; er ergibt zusammen mit x und y den „gebundenen Stickstoff“. Der Oxydationsgrad, hier als echter Bruch angegeben, ist im Sinne der am Anfang dieses Abschnittes gebrachten Definition:

$$\omega = \frac{y}{x+y+d}; \quad (9)$$

¹⁰⁾ M. Bodenstein u. F. Boes, Z. physik. Chem. 100, 68 [1922].

in den Größen a und b ausgedrückt, lautet er:

$$\omega = \frac{a + 3b}{2(a + b + d)} \quad (10)$$

Setzt man an Stelle von (a + b) den nach Devarda bestimmten Gesamtstickstoff-Gehalt der Lauge c, so erhält man die Form

$$\omega = \frac{3c - 2a}{2(c + d)} \quad (11)$$

Genauigkeit

Die erreichbare Genauigkeit kann durch die Fehlerrechnung ermittelt werden. Der mittlere Fehler jeder Einzelbestimmung sei mit $\pm 0,002$ Millimol (das entspricht $0,1 \text{ cm}^3$ einer n_{50} Maßflüssigkeit) angenommen. Legt man der Rechnung die Formel (11) für den Oxydationsgrad zugrunde und nimmt man an, daß 2 Millimol für eine Bestimmung verwendet werden, so erhält man als mittleren Fehler $\pm 0,0023$, also etwa $\frac{1}{4}\%$ absolut.

Experimentelle Prüfung

Die neue Methode der Oxydationsgrad-Bestimmung läßt exaktere Resultate erwarten als alle bisherigen analytischen Methoden. Die Zusammensetzung der Testgase wurde durch eine sehr genaue Mischung der reinen Einzelgase ermittelt. Als Testgemische wurden sowohl Sauerstoff-freie als auch Sauerstoff-haltige Gase verwendet. Im ersten Falle wurde der Oxydationsgrad nach genügend langer Oxydationszeit aus den verwendeten Stickoxyd- und Luftmengen stöchiometrisch berechnet, im zweiten Falle wurde die Zusammensetzung der Probegasmische nach genau definierter Reaktionszeit mit Hilfe der von Bodenstein¹⁰⁾ angegebenen kinetischen Konstanten theoretisch ermittelt.

Für diese Versuche diente eine Apparatur, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde²⁾. Dabei wurde das Stickoxyd in einem Kippsehn aus Natriumnitrit („Merek“ pro analysi) und verd. Schwefelsäure (1:6) entwickelt, mit 5proz. Natronlauge gewaschen, zum Vortrocknen durch Phosphorpentoxyd-haltige, konz. Phosphorsäure geleitet und in einem Gasbehälter mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gesammelt. Eine mechanische Einrichtung ermöglichte die Entnahme des Stickoxyds aus dem Gasbehälter unter streng konstantem Druck. Zur Feinstreinigung wurde das Stickoxyd in einer Ausfrierfalle mittels flüssiger Luft kondensiert und fraktioniert verdampft, wobei nur die konstant siedende Mittelfraktion in den Gasbehälter zurückgeleitet wurde.

Der Sauerstoff wurde als Luft zugeführt, die durch Natronkalk von Kohlendioxyd befreit und mit Silicagel getrocknet wurde. Der als Verdünnungs- und Spülgas verwendete Stickstoff wurde zunächst durch ammoniakalische Kupfer(I)-chlorid-Lösung (mit Kupferdrahteinlage) von der Hauptmenge des Sauerstoffs befreit und dann bei 450°C über Kupferdrahtspiralen und anschließend bei 300°C über Aktivkupfer geleitet, um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Schließlich ging auch der Stickstoff über Natronkalk und Silicagel.

Die Gase wurden mit Differenzdruckströmungsmessern gemessen, die mit Silconöl gefüllt waren. Luft und Stickstoff wurde von Schlitzhähnen zugeteilt. Stickoxyd (25 bis 500 cm^3 /Stunde) wurde durch wahlweise einschaltbare Kapillaren zugeführt, wobei die Feineinstellung durch größere oder geringere Belastung der Glocke des Gasometers bewirkt wurde. Die Gase wurden so in einer Düse gemischt, daß das Stickoxyd zuerst mit Stickstoff verdünnt und dann erst mit Luft in Berührung gebracht wurde. An die Düse schloß sich ein zylindrischer Reaktionsraum bekannten Volumens an, der durch Wasser aus einem Umlaufthermostaten bei 20°C gehalten wurde. Aus der Raumgeschwindigkeit der Gase konnte die Verweilzeit des Probegasmisches im Reaktionsraum berechnet werden. Unmittelbar hinter dem Reaktionsraum konnten über eine Kapillare die Absorptionsröhrchen angeschlossen werden. Bei der Probenahme wurde der Druck durch einen Aspirator (Mariottesche Flasche) stets so eingestellt, daß er an der Verbindungsstelle zwischen Reaktionsraum und Absorptionsröhrchen dem Außendruck gleich war, so daß durch das Anschließen der Absorptionsröhrchen die Gasdosierung nicht beeinflußt wurde.

Für Sauerstoff-freie Probegase-Gemische wurden Stickoxyd, Luft und Stickstoff in verschiedenen Verhältnissen so gemischt, daß der Sauerstoff zur völligen Oxydation des Stickoxyds nicht ausreichte. Je eine Probe dieser Gasmische wurde 24 h verschlossen aufbewahrt und dann mit Reinstickstoff durch die bei-

den Absorptionsröhrchen gespült. Der Endgehalt des Gases an Stickoxyd und Stickstoffdioxyd wurde stöchiometrisch berechnet; die Analyse dieser Gasproben zeigt Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Mol.-%		Prim.-Abs.		Sek.-Abs. NO	Summe mMol	% Oxydationsgrad		
	NO	NO ₂	NO ₂	NO ₃			gef.	ber.	Diff.
1	3,85	0,82	0,587	0,059	1,402	2,048	18,6	18,2	+ 0,4
2	2,38	2,47	1,419	0,253	0,454	2,126	51,1	50,9	+ 0,2
3	0,46	4,27	0,868	0,958	0,249	2,075	90,1	90,3	- 0,2
4	0,65	0,87	0,451	0,101	0,113	0,665	56,6	57,2	- 0,6
5	1,44	8,43	1,520	1,960	0,848	4,328	85,5	85,4	+ 0,1
6	9,43	0,60	0,459	0,020	3,919	4,398	5,9	6,0	- 0,1

Tabelle 1. Analyse Sauerstoff-freier Gasproben

Zur Analyse Sauerstoff-haltiger Gasproben mit definiertem Oxydationsgrad wurden die Absorptionsröhrchen unmittelbar hinter dem Reaktionsraum angebracht. Die Gase wurden genau dosiert, gemischt, durch den Reaktionsraum und von dort vor und nach der Probenahme in den Abzug geleitet, während einer genau bemessenen Absorptionszeit aber durch die vorher mit Stickstoff gespülten Röhrchen. Die Dauer der Probenahme wurde so gewählt, daß stets etwa zwei Millimol Stickstoff-oxyde absorbiert wurden. Es wurden Gasmische mit einem Nitrose-Gehalt von 1 bis 10 % und einem Sauerstoff-Gehalt von 2,5 bis 15 % analysiert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt und mit den nach Bodenstein berechneten Werten verglichen.

Versuchs-Nr.	Mol.-%		Reakt.-Zeit min	Probenahme		% Oxydationsgrad		
	NO	O ₂		min	mMol	gef.	ber.	Diff.
1	1,00	2,50	0,265	60	2,084	9,2	9,0	+ 0,2
2	1,00	5,00	0,265	60	2,088	16,8	16,4	+ 0,4
3	1,00	10,00	0,265	60	2,086	27,9	28,2	- 0,3
4	1,00	15,00	0,265	60	2,083	36,9	36,8	+ 0,1
5	2,00	15,00	0,265	30	2,085	53,7	53,7	$\pm 0,0$
6	5,00	15,00	0,265	12	2,089	72,7	73,0	- 0,3
7	10,00	10,00	0,265	6	2,092	74,5	74,0	+ 0,5
8	0,50	5,00	0,1325	60	2,084	4,5	4,7	- 0,2
9	5,00	10,00	0,1325	6	2,088	48,1	47,6	+ 0,5

Tabelle 2. Analyse Sauerstoff-haltiger Gasproben

Bei allen Analysen wurden sowohl für die Primär- als auch die Sekundärabsorption feste Absorptionsmittel benutzt. Zur Sekundärabsorption wurde das Natriumchlorit-Absorbens herangezogen.

Die Beleg-Analysen zeigen etwas größere Abweichungen von den berechneten Werten, als sich nach der Fehlerrechnung ergeben hätten. Sie sind wahrscheinlich durch die Versuchsanordnung bedingt, die von vornherein mehr Fehlerquellen aufweist als die Analysenmethode. Doch kann die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den analytisch ermittelten Ergebnissen als durchaus befriedigend betrachtet werden.

Zusammenfassung

1.) Die Absorption nitroser Gase gelingt an einigen festen Absorptionsmitteln rasch und quantitativ.

2.) Die Herstellung und Anwendung solcher fester Absorbentien werden beschrieben, und zwar: a) Silberpermanganat auf aktiver Tonerde, b) Natriumchlorit auf aktiver Tonerde zur quantitativen Absorption aller Stickoxyde und c) Natriumcarbonat auf aktiver Tonerde als Träger zur quantitativen Absorption aller Stickoxyde mit Ausnahme des Stickstoff-monoxys (Primärabsorption).

3.) Zuverlässige und exakte chemische Methoden zur Bestimmung des gebundenen Stickstoffs, des Stickstoff-monoxys, der höheren Stickoxyde und des Oxydationsgrades nitroser Gase werden beschrieben und durch Beleg-Analysen gestützt, die in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten stehen.

Wir danken der Direktion der Österreichischen Stickstoffwerke A.G. für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen, die im Rahmen eines Forschungsauftrages ausgeführt wurden.

Eingegangen am 3. Januar 1956 [A 717]