

218. Gabriel Klinger: Gasanalytische Bestimmung von Stickoxyd und Sauerstoff, beruhend auf der glatten Bildung von Salpetrigsäure-anhydrid aus diesen Gasen.

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Stickstofftrioxyd entsteht, wenn Stickoxyd mit Sauerstoff oder Luft in Berührung kommt. Es tritt dabei zunächst kein Stickstoffperoxyd auf, weil dieses erst aus dem Stickstofftrioxyd durch weitere Einwirkung von Sauerstoff gebildet wird. Bei der Entstehung des Stickstofftrioxyds in Anwesenheit von Kalihydrat wird es von letzterem glatt unter Bildung von Kaliumnitrit absorbiert. Das Stickstofftrioxyd ist als Anhydrid der salpetrigen Säure zu betrachten. Als solches ist es auch sehr hygroskopisch. Wenn selbst nur Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, so bildet sich salpetrige Säure, welche, da sie in konzentriertem Zustande unbeständig ist, durch das überschüssige Stickstofftrioxyd zu Salpetersäure oxydiert wird, wobei das Stickstofftrioxyd zu Stickoxyd reduziert wird. Um dies zu verhindern, muß das Kalihydrat wie auch das Stickoxyd und der Sauerstoff oder die Luft ganz trocken sein.

Diese Reaktion wurde zu einer Sauerstoff- und Stickstoff-Bestimmungsmethode ausgearbeitet.

Die Idee, den Sauerstoff-Gehalt eines Gases mittels Stickoxyd zu bestimmen ist schon sehr alt.

Den Sauerstoff der atmosphärischen Luft wollte man zu allererst mit dieser Methode bestimmen. Die Versuche dazu sind von Priestley im Jahre 1772 ausgeführt worden und auch Cavendish hatte sich mit dieser Methode befaßt. Beide wollten den Sauerstoff der Luft mit einem gemessenen Volumen Stickoxyd über Wasser in salpetrige Säure bzw. Salpetersäure überführen, und aus der Kontraktion, welche das Gasgemisch erleidet, den Sauerstoffgehalt berechnen. Da sie die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd und das Verhalten der gebildeten Stickstoffoxyde gegenüber Wasser nicht genau kannten, so konnten sie natürlich keine richtigen Resultate erhalten.

Berthelot¹⁾ und Lunge²⁾ haben sich auch mit dieser Methode beschäftigt, aber ihre Resultate waren sehr ungleichartig und wenig befriedigend.

Sehr eingehend hat sich mit dieser Frage de Coninck befaßt. Seine Arbeiten bestätigten die Resultate derjenigen von Winkler³⁾, welcher umgekehrt über die Bestimmung des Stickoxyds mit Luft oder Sauerstoff Versuche angestellt hat, worüber er sagt:

»Mannigfaltige Versuche, das Stickoxydgas in anderer Weise zu bestimmen, ergaben ein mehr oder minder ungenügendes Resultat. So wurde z. B. ein bestimmtes Volumen Stickoxyd in einer Hempelschen Bürette abgemessen,

¹⁾ C. r. 77, 1448.

²⁾ B. 18, 1376 [1885].

³⁾ Winkler, Anlg. chem. Unters. industr. Gase, II, 313.

sodann aus einer zweiten derartigen Bürette ein zur Oxydation mehr als ausreichendes Volumen Luft oder Sauerstoff zugefüllt, welches vorher ebenfalls genau gemessen worden war, und die gebildete Untersalpetersäure entweder durch Schütteln mit dem Sperrwasser oder in einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionspipette entfernt. Die eintretende Kontraktion, mit $\frac{2}{3}$ multipliziert, hätte dem vorhanden gewesenen Stickoxyd entsprechen müssen, doch war das Ergebnis stets ein abweichendes, wie denn auch die Konstanz der erhaltenen Zahlen zu wünschen übrig ließ».

Mit derselben Methode haben sich auch J. A. Wanklyn und W. J. Cooper¹⁾ befaßt; sie kamen zu dem Resultat, daß die gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs durch Stickoxyd nicht nur als genau, sondern selbst als eine der am meisten befriedigenden der bisher bekannten Analysenmethoden zu bezeichnen ist.

Die Resultate ihrer spärlichen Versuche, auf welche die Brauchbarkeit gestützt ist, sind folgende:

	I.	II.
Angewendet reiner Sauerstoff	30.0 ccm	40.0 ccm
Gefunden Sauerstoff . . .	30.6 »	39.27 »
Differenz	+ 2.0 %	- 1.8 %.

Die Differenz der beiden Analysen ist also 3.8 % (2.0 + 1.8 = 3.8). Dieses Resultat kann natürlich nicht befriedigend sein. De Coninck²⁾ hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß diese Methode zu falschen Resultaten führt.

Nachdem die intermediäre Bildung von Stickstofftrioxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd bewiesen und sein Verhalten Kaliumhydroxyd gegenüber klargelegt wurde, ist es jetzt eine Leichtigkeit, Sauerstoff mittels Stickoxyds und auch umgekehrt Stickoxyd mittels Sauerstoffs oder Luft zu bestimmen. Das Stickoxyd, die Luft oder der Sauerstoff und besonders die Kalistangen müssen trocken sein. Letztere kann man so benutzen, wie sie käuflich sind, nur soll man sie beim Füllen der Pipette, nicht zu lange der Feuchtigkeit der Luft aussetzen. Man soll die Kalistangen auch möglichst oft erneuern. Das Stickoxyd kann man nicht ganz vollständig mit Calciumchlorid-Stangen trocknen. Es ist deshalb besser, das Stickoxyd durch konzentrierte Schwefelsäure zu leiten, wobei zugleich die eventuell vorhandenen Spuren von N_2O_3 absorbiert werden.

Man mißt zuerst das eine Gas ab und bringt es in eine Pipette, in welcher sich die Kalistangen befinden und aus welcher die Luft mit Quecksilber verdrängt worden ist. Dann mißt man das andere Gas ab und bringt es ebenfalls in die Pipette. Gewöhnlich wurde zuerst das Stickoxyd und dann die Luft in die Pipette ge-

¹⁾ Chem. N. 62, 155 und 179.

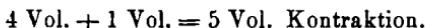
²⁾ Z. Ang. 1891, 78.

bracht, wenn man umgekehrt arbeitet, bekommt man aber auch dieselben Resultate. Man muß nur achtgeben, daß die beiden Gase in Anwesenheit von trocknem Kali zusammentreffen, damit das gebildete N_2O_3 sofort Gelegenheit hat, sich an jenes zu binden, bevor es sich weiter oxydieren kann. Die Bildung von N_2O_3 und die Absorption durch KOH ist in einigen Sekunden vollendet. Man kann somit schon nach kurzer Zeit den Gasrest abmessen.

Zieht man den Gasrest von der Summe beider Gase (NO enthaltendes und O_2 enthaltendes) ab, so erhält man die Kontraktion



Das N_2O_3 wird an KOH gebunden.



Also $\frac{4}{5}$ der Kontraktion entsprechen dem Stickoxyd, $\frac{1}{5}$ dem Sauerstoff. Wendet man den Sauerstoff oder die Luft im Überschuß an, so verschwindet alles Stickoxyd, und dadurch ist das Stickoxyd bestimmbar. Wird dagegen Stickoxyd im Überschuß angewendet, so verschwindet aller Sauerstoff und dadurch ist letzterer bestimmbar. Zur Stickoxyd-Bestimmung kann man natürlich statt Sauerstoff Luft benutzen, nur muß man den CO_2 -Gehalt der Luft abrechnen, oder man entfernt zuerst die Kohlensäure, indem man die Luft in der KOH-Pipette stehen läßt.

Die Stickoxyd-Bestimmung wurde auch schon früher veröffentlicht¹⁾). Es muß dort berichtigt werden, daß die Kalistangen vollständig trocken sein müssen, und ferner, daß beim Versuch mit Sauerstoff die NO_2 -Bildung nicht vom Sauerstoffüberschuß, sondern von der Feuchtigkeit verursacht wird.

Es folgen hier einige Beispiele. Zuerst zwei NO-Bestimmungen, die erste mittels Luft, die zweite mit Sauerstoff, wobei letzterer in zehnfachem Überschuß zur N_2O_3 - und in fast sechsfachen Überschuß zur NO_2 -Bildung vorhanden war.

1. NO (97.45 % enthaltend) . . .	15.54 ccm
Luft (CO_2 frei)	48.25 •
	58.79 ccm
Nach der Absorption mit Kali	39.85 >
Kontraktion K	18.94 ccm

$$NO = \frac{K \times 4}{5} = \frac{18.94 \times 4}{5} = 15.16.$$

$$NO = 15.16 \text{ ccm.}$$

15.54 ccm Gas enthält 15.16 ccm NO oder 97.55 % NO.

¹⁾ B. 45, 3231 [1912].

2. NO	14.92 ccm
O ₂	<u>40.65</u> »
	55.57 ccm
Nach der Absorption mit Kali	<u>37.42</u> »
Kontraktion K	18.15 ccm

$$NO = \frac{K \times 4}{5} = \frac{18.15 \times 4}{5} = 14.52.$$

$$NO = 14.52 \text{ ccm.}$$

14.92 ccm Gas enthalten 14.52 ccm NO oder 97.31 % NO.

Sauerstoff-Bestimmungen: Ich habe dazu die Luft des Laboratoriums benutzt.

	3.	4.
NO	44.32 ccm	42.36 ccm
Luft (CO ₂ frei)	<u>18.45</u> »	<u>17.62</u> »
	62.77 ccm	59.98 ccm
Nach Absorption	<u>43.82</u> »	<u>41.84</u> »
Kontraktion	18.95 ccm	18.14 ccm
O ₂ = $\frac{K}{5} = \frac{18.95}{5} = 3.79 \text{ ccm}$	O ₂ = $\frac{K}{5} = \frac{18.14}{5} = 3.63 \text{ ccm}$	

18.45 ccm Luft enthalten 3.79 ccm O₂ oder 20.54 %

17.62 ccm Luft enthalten 3.63 ccm O₂ oder 20.60 %

Die Einwirkung von Feuchtigkeit kann man am leichtesten folgendermaßen zeigen:

Man bestimmt wie oben den Luftsauerstoff, nur sollen jetzt die Kali-stangen etwas feucht sein. Da sich neben N₂O₃ auch NO₂ bildet, verbraucht der Sauerstoff weniger NO und verursacht dadurch eine kleinere Kontraktion. Wenn man aus dieser Kontraktion den Sauerstoff berechnet, so erhält man ein falsches Resultat, welches von der Feuchtigkeit verursacht worden ist.

Luft-Sauerstoff-Bestimmungen mit feuchtem KOH.

1. 17.3 %	5. 17.75 %	9. 17.6 %	13. 19.0 %	17. 19.6 %
2. 17.8 »	6. 17.5 »	10. 18.3 »	14. 19.3 »	18. 19.4 »
3. 18.2 »	7. 17.1 »	11. 18.5 »	15. 19.5 »	19. 19.8 »
4. 17.94 »	8. 18.3 »	12. 18.3 »	16. 19.0 »	20. 17.9 »

Anhang: Im Bull. Soc. Chim. de France¹⁾ haben Koehn und Marqueyrol in ihren Abhandlungen »Bemerkungen über die Bestimmung des Stickoxyds« die Meinung ausgesprochen, daß die Methode in einem Gasgemisch von NO, N₂O, N, CO₂ und CO nicht anwendbar ist, weil das anwesende CO₂ durch KOH ebenfalls absorbiert wird. Koehn und Marqueyrol haben dabei übersehen, daß man das CO₂

¹⁾ Bl. [4] 13, 69—72, 20/1.

zuerst in derselben Kalipipette absorbieren muß, und somit zugleich auch bestimmen kann, und dann erst wird die NO-Bestimmung ausgeführt. Dagegen führt die CO₂-Bestimmung, wie sie Koehen und Marqueyrol angegeben haben, zu falschen Resultaten, denn wenn man das CO₂ von 50-proz. KOH-Lösung absorbieren läßt, so wird ein Teil des anwesenden N₂O ebenfalls gelöst, und die Resultate für CO₂ und N₂O werden deshalb ganz falsch sein, wie es Treadwell¹⁾ nachgewiesen hat. Die Analyse obigen Gases läßt sich mit der neuen Methode entgegen den Anschauungen von Koehen und Marqueyrol glatt durchführen.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

**219. W. Ipatiew und O. Rutala:
Polymerisation des Äthylens bei hoher Temperatur und
Druck in Gegenwart von Katalysatoren.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 5. Mai 1913.)

Die Untersuchung der Polymerisation des Äthylens²⁾ bei 350—380° und bei hohem Drucke zeigte, daß die Produkte dieser Reaktion aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen mit Sicherheit Grenzkohlenwasserstoffe, Äthylen- und Polymethylen-Kohlenwasserstoffe abgeschieden worden sind. In den niedrigeren Fraktionen sind neben den Äthylen-Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe enthalten, in den höheren Fraktionen überwiegen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe. Um den Einfluß der Katalysatoren auf den Polymerisationsvorgang beim Äthilen aufzuklären, wurde ein Polymerisationsversuch des Äthylens in Gegenwart von Tonerde angestellt, wobei sich erwies, daß, obgleich dieselben Kohlenwasserstoffe, wie in Abwesenheit dieses Katalysators entstehen, die Menge der gebildeten, höher als 280° siedenden Produkte beinahe um das Doppelte größer ist. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluß zweier Katalysatoren, des Zinkchlorids und Aluminiumchlorids, auf die Polymerisation des Äthylens zu studieren. Wie aus der Arbeit von O. Aschan³⁾: »Über die Bildung der Naphthene und der Naphthensäuren« bekannt ist, hat derselbe bei der Untersuchung der Äthylen-Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlichem Drucke negative Resultate erhalten. Die von uns angestellten Versuche zeigten, daß

¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie, Bd. II, 5. Aufl., S. 662.

²⁾ B. 44, 2978 [1911].

³⁾ A. 324, 23 [1902].