ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

IWO POLLO

Katedra Technologii
Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

UWAGI O METODACH ANALIZY GAZÓW NITROZOWYCH UZYSKIWANYCH W WYŁADOWANIACH ELEKTRYCZNYCH

Jako ostateczny produkt reakcji między tlenem i azotem przebiegającej w wyładowaniach elektrycznych świetlących bądź łukowych otrzymuje się mieszaninę dwutlenku i tlenku azotu. Ponieważ o efektywności warunków procesu świadczy sumaryczna ilość azotu związanego w postaci nadającej się do dalszego przerobu na kwas azotowy, przeto celowy jest wybór metody analitycznej pozwalającej na sumaryczne oznaczenie obu tlenków. Jest to uproszczeniem, które niekiedy może powodować pewne trudności, a nawet nieporozumienia. Przykładem tego mogą być prace Cottona [1], który wychodząc z założenia, że dostatecznie długie przewody łączące odbieralnik z reaktorem zapewnią całkowite dotlenienie tlenku azotu do dwutlenku nadmiarem tlenu, dwutlenek zaś ulega ilościowej adsorpcji na węglu aktywnym, użył adsorpcji dla ilościowego oznaczenia stopnia przereagowania mieszaniny azotowo-tlenowej w wyładowaniach elektrycznych, tzw. krzyżowych. Próby powtórzenia wyników tego autora nie powiodły się, przy czym wykazano [2], że główne źródło błędów tkwi w niewłaściwie ustawionej metodzie analitycznej.

Powszechnie znana jest metoda polegająca na alkalicznej absorpcji tlenków azotu w wodorotlenku sodowym lub potasowym. Ma ona poważne wady, m.in. wymaga wprowadzenia do pipety gazowej roztworu ługu, który atakuje szkło i przyczynia się zarazem do zatarcia kurków. Metoda ta jest ponadto dość żmudna, wymaga dwukrotnego odmierzania miano wanych roztworów: przy wprowadzaniu roztworu wodorotlenku

oraz przy odmiareczkowywaniu jego nadmiaru. Możliwość popełnienia błędów zatem rośnie.

Bardziej interesująca jest znana również szeroko [3] absorpcja tlenków azotu w roztworze nadtlenku wodoru. Uzyskuje się roztwór kwasu azotowego, który już bezpośrednio odmiareczkowuje się mianowanym roztworem zasady. Do istotnych wad tej metody zaliczyć można trudność miareczkowania wobec wskaźników organicznych przy równoczesnej obecności tak silnego utleniacza, jakim jest woda utleniona. Nawet wskaźniki stanowiące związki chlorowcopochodne nie są dość odporne na działanie tego utleniacza. Doświadczalnie stwierdzono, że 5-8 minutowe ogrzewanie roztworu przed miareczkowaniem do wrzenia w obecności spirali platynowej powoduje kataliczny rozkład nadtlenku wodoru i umożliwia przeprowadzenie miareczkowania nawet w obecności oranżu metylowego lub wskaźnika Tashiro.

Sposobem, który pozwala na uniknięcie tak kłopotliwej operacji, jest metoda opracowana w laboratorium Gazowej Elektrochemii Uniwersytetu Moskiewskiego [4]. Polega ona na dotlenieniu tlenków azotu ozonem czerpanym bezpośrednio z ozonatora do pięciotlenku, a następnie rozpuszczenie otrzymanego produktu w wodzie. Przez ogrzanie roztworu do wrzenia usuwa się nadmiar ozonu, a następnie miareczkuje roztwór kwasu azotowego nie zawierający żadnych szkodliwych czy utrudniających analizę domieszek.

Opracowując metodykę analizy gazów nitrozowych powstających w wyładowaniach świetlących przeprowadzono doświadczenia przy zastosowaniu wszystkich wymienionych tu metod. Błędność pierwszej została już wskazana, jak również omówiono niedogodności drugiej. Przeprowadzenie szeregu pomiarów porównywawczych przy zastosowaniu metody z użyciem nadtlenku wodoru dla dotlenienia tlenków azotu oraz ozonu wykazało, że uzyskiwane wyniki w obu przypadkach zawarte są w tych samych granicach.

Stosowanie metody z użyciem ozonu wymaga zbudowania ozonatora dającego produkt o zawartości 10-15% O_3. Bardzo dobrze nadaje się do tego celu ozonator typu Filipowa pracujący pod napięciem 7-10 kV prądu zmiennego 500c/sec i stosujący czysty tlen. Jest celowe, by dotlenianie prowadzone było pod pewnym podciśnieniem w stosunku do ciśnienia atmosferycznego. Dotlenianie i rozpuszczanie tlenków azotu można wówczas prowadzić w pipecie stanowiącej

element aparatury do syntezy. W przeciwnym przypadku konieczne jest pobranie próbki do osobnej pipety, w której poprzednio wytworzono próżnię.

LITERATURA

[1] Cotton W.J.: Trans. Electrochemical Soc. 91, 407 (1947).

[2] Moczałow K.N.: Żurn.Fiz.Chim. 24, 508 (1950).

[3] Błażennowa A.N., Ilinskaja A.A., Rapoport F.M.: Analiz gazow a chimiczeskoj promyszlennosti, Moskwa 1954.

[4] Eremin E.N., Malcew A.N.: informacja prywatna.

[5] Wendiłło W.P., Jemelianow J.M., Filipow J.W.: Żurn. Fiz.Chim. 34, 1145 (1960).