

17. Untersuchung des Reaktionsgases bei der Verbrennung  
von Ammoniak zu Salpetersäure.

(Vgl. die Bestimmung der Verbrennungsausbeute bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure.)

Das Verbrennungsgas scheidet bei der Abkühlung das Reaktionswasser und einen großen Teil der Nitrose als Salpetersäure ab; das Restgas wird in Turmkammern mit Wasser, bzw. verd. Salpetersäure ausgewaschen und verläßt den Turm als Endgas mit einem geringen Gehalt an Nitrose.

Das Gas wird in evakuierte 10-Liter Flaschen, die noch 100 ccm Wasser enthalten, eingesaugt, wobei sich die nitrosen Gase mit dem überschüssigen Sauerstoff zu Salpetersäure umsetzen und in Wasser lösen. Das Resultat wird angegeben in  $g \text{ HNO}_3 / m^3 \text{ Gas}$ .

1. Reaktionsgas nach den Öfen.

Diese Untersuchung wird so ausgeführt, wie sie für die Bestimmung des B-wertes (s. Verbrennungsausbeute a.a.O. S. 10 ff.) bereits beschrieben worden ist, nur daß die durch Titration mit n/1 NaOH ermittelte Menge Salpetersäure auf  $g/m^3 \text{ Gas}$  umgerechnet wird, während sie dort auf das entsprechende Volumen an NO umgerechnet und dieses zu dem Restgasvolumen in Beziehung gebracht wurde.

Berechnung:

~~F = Faktor der 10-Liter Flasche =  $\frac{273}{760} \cdot (\text{Volumen} - 100)$~~

Es bedeutet:

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometerstand	b	b'
Temperatur	t	t'
Unter- bzw. Überdruck i.d. Flasche	p	p'
Wasserdampf-tension	$\tau$	$\tau'$
Partialdruck des trockenen Gases	P	P'
	$b + p - \tau$	$b' + p' - \tau'$

Dann ist das Luftvolumen vor dem Versuch:

$$v_0 = F \cdot \frac{P}{273+t} \text{ ccm (normal)}$$

und das Gesamtvolumen nach dem Versuch:

$$v'_0 = F \cdot \frac{P'}{273+t'} \text{ ccm (normal)}$$

und demnach das Restgasvolumen:

- 2 -

$$= v'_0 - v_0 = F \cdot \frac{P'}{273+t'} - F \cdot \frac{P}{273+t} \text{ ccm (normal).}$$

$$\text{oder: Restgasvolumen} = F \cdot \left( \frac{P'}{273+t'} - \frac{P}{273+t} \right) \text{ ccm (normal)}$$

Da ferner 1 ccm n/1 NaOH = 0,063016 g HNO<sub>3</sub> ist, so ist der Gehalt an HNO<sub>3</sub> im Gas:

$$\text{HNO}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 0,063016 \cdot 1\,000\,000}{\text{ccm Restgasvolumen (normal)}} \text{ g/m}^3$$

oder:

$$\text{HNO}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 63,016}{\text{Liter Restgasvolumen (normal)}} \text{ g/m}^3$$

### Berechnung eines Beispiels:

Volumen der Flasche (mit Wasser ausgewogen):

$$v = 10492 \text{ ccm.}$$

$$\text{Faktor } F = \frac{273 \cdot (10492 - 100)}{760} = 3733.$$

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometer	745,4	749,3
Temperatur	19,0°	21,0°
Unterdruck in mm Hg	-653,0	-154,0
Wasserdampf-tension	16,5	18,7
Partialdruck des trockenen Gases	75,9	576,6
	= 745,4 - 653,0 = 16,5	= 749,3 - 154,0 = 595,3

$$\text{Restgasvolumen} = 3733 \cdot \left( \frac{576,6}{294} - \frac{75,9}{292} \right) = 6351$$

$$\text{Restgasvolumen} = 6351 \text{ ccm (normal)}$$

Verbraucht: 43,15 ccm n/1 NaOH

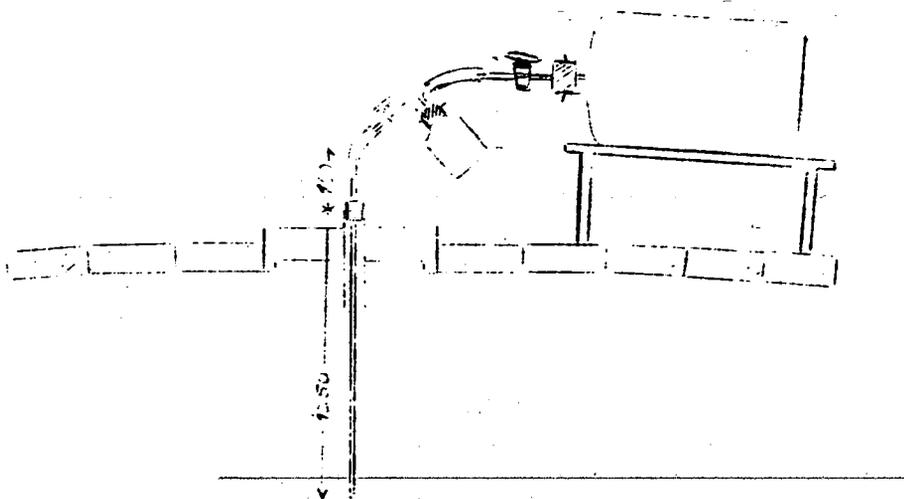
$$\text{HNO}_3 = \frac{43,15 \cdot 63,016}{6,351} = 428,14$$

$$\text{HNO}_3 = 428,1 \text{ g/m}^3$$

### 2. Reaktionsgas aus einer Turmkammer.

Das Gas nach den einzelnen Kammern des Säureturms wird auf dem Turm selbst untersucht. Ein Kapillarglasrohr (etwa 1-2 mm l.W.) wird durch einen Stutzen in dem Mannlochdeckel etwa 1,25 m tief in die Turmkammer eingeführt, worauf das Gas durch dieses Rohr in eine evakuierte 10-Liter Flasche eingezogen wird.

- 3 -



Eine 10-Liter Flasche, die mit 100 ccm dest. Wasser (Meßzylinder) gefüllt und in der üblichen Weise vorbereitet worden ist, wird an das herausragende Ende des Kapillarglasrohres angeschlossen, nachdem man mit Hilfe einer besonderen evakuierten Flasche („Vorziehflasche“) das Reaktionsgas durch das Kapillarrohr kräftig angesaugt hat. Nun öffnet man langsam den Hahn der Flasche und zieht die Turmgase an, bis der Unterdruck nach etwa 10 Minuten verschwunden ist. Dann wird der Hahn geschlossen, die Flasche zum Temperatenausgleich und zur Oxydation der nitrosen Gase mindestens 5 Stunden lang liegen gelassen (öfter umschütteln) und die gebildete Salpetersäure mit  $n/1$  NaOH und Methylrot zurücktitriert.

Es empfiehlt sich, eine zweite Probe unmittelbar hinterher zu ziehen, wobei man ein kleines Pulverfläschchen<sup>n</sup> etwa 50-100 ccm Inhalt in der durch die Abb. angedeuteten Weise dazwischen schaltet. In diesem Falle wird das Fläschchen vorher trocken und leer gewogen und mit Wasser austariert, um das Volumen festzustellen. Dann wird es wieder getrocknet und an die Flasche angeschlossen, worauf die ganze Apparatur evakuiert wird und auch bis zur Beendigung des Versuches verbunden bleibt.

Nach dem Versuch wird das Fläschchen nachdem der Unterdruck in der ganzen Apparatur gemessen worden ist, für sich gewogen und die kondensierte Säure mit  $n/10$  Natronlauge und

Methylrot titriert. Die Summe beider Werte für Salpetersäure (kleines Fläschchen und 10-Liter-Flasche) soll mit der ersten Probe annähernd übereinstimmen.

Berechnung eines Beispiels.

(Reaktionsgas nach der Turmkammer 3)

a) Ohne Zwischenflasche.

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometerstand	734,9	740,0
Temperatur	18,0°	19,0°
Unterdruck in der Flasche	-654,0	-13,0
Wasserdampfension	15,5	16,5
Partialdruck des trockenen Gases	65,4	710,5
	= 734,9 - 654,0 = 15,5	= 740,0 - 13,0 = 16,5

$$\text{Restgasvolumen} = F \cdot \left( \frac{P'}{273+t'} - \frac{P}{273+t} \right) \text{ ccm (normal)}$$

$$\text{HNO}_3 = \frac{\text{verb. ccm n/1 NaOH} \cdot 63,016}{\text{Liter Restgasvol.}} \text{ g/m}^3$$

Volumen der Flasche (mit Wasser ausgewogen):

$$v = 10409 \text{ ccm}$$

$$\text{Faktor } F = \frac{273 \cdot (10409 - 100)}{760} = 3703$$

$$\text{Restgasvolumen} = 3703 \cdot \left( \frac{710,5}{292} - \frac{65,4}{291} \right) \text{ ccm}$$

~~$$= 3703 \cdot (-2,4332 - 0,2248) = -8178$$~~

$$\text{Restgasvolumen} = 8178 \text{ ccm (normal)}$$

$$\text{Verbraucht} = 10,60 \text{ ccm n/1 NaOH}$$

$$\text{HNO}_3 = \frac{10,60 \cdot 63,016}{8,178} = 81,68$$

$$\text{HNO}_3 = 81,7 \text{ g/m}^3$$

b) Mit Zwischenflasche.

Volumen der Flasche (mit Wasser ausgewogen):

$$v = 10478 \text{ ccm}$$

Volumen des kleinen Fläschchens (mit Wasserausgewogen):

$$v' = 57 \text{ ccm}$$

$$\text{Volumen der Gesamtapparatur: } 10478 + 57 = 10535 \text{ ccm}$$

$$\text{Faktor } F = \frac{273 \cdot (10535 - 100)}{760} = 3748$$

- 5 -

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometerstand	734,9	740,0
Temperatur	18,0°	19,0°
Unterdruck in der Apparatur	-654,0	- 6,0
Wasserdampf-tension	15,5	16,5
Partialdruck des trockenen Gases	65,4	717,5
	= 734,9 - 654,0 - 15,5	= 740,0 - 6,0 - 16,5
Fläschchen nach dem Versuch (mit Kondensat)	26,462 g	
" vor dem Versuch (leer)	26,288 g	
Kondensat.	0,174 g	

Zur Titration des Kondensats verbraucht: 10,00 ccm n/10 NaOH

HNO<sub>3</sub> im Fläschchen:  $10,00 \cdot 0,0063016 = 0,063 \text{ g HNO}_3$  (absolute Menge)

$$\text{Restgasvolumen} = 3748 \cdot \left( \frac{717,5}{292} - \frac{65,4}{291} \right) \text{ ccm}$$

$$= 3748 \cdot (2,4572 - 0,2248) = 8367$$

$$\text{Restgasvolumen} = 8367 \text{ ccm (normal)}$$

$$\text{Verbraucht:} \quad 9,80 \text{ ccm n/1 NaOH.}$$

$$\text{HNO}_3 = \frac{9,80 \cdot 63,016}{8,367} = 73,81 \text{ g/m}^3 \text{ (ohne Zwischenflasche)}$$

$$+ \text{HNO}_3 = \frac{0,063 \cdot 1000}{8,367} = 7,53 \text{ g/m}^3 \text{ (Zwischenflasche)}$$

$$\text{Sa. } 81,34 \text{ g/m}^3$$

$$\text{HNO}_3 = 81,3 \text{ g/m}^3 \text{ (mit Zwischenflasche).}$$

Die im Fläschchen aufgefangene Säure würde nach der Formel:  
 $\frac{100 \cdot 0,0063016 \cdot 10,00}{0,174}$  einer 36,2 %igen Salpetersäure entsprechen.

### 3. Reaktionsgas nach dem letzten Turm (Endgas).

Vorbereitung und Aufarbeitung der zur Probenahme verwendeten evakuierten 10-Liter Flasche in der üblichen Weise. Füllung: 100 ccm dest. Wasser. Nach dem Versuch mindestens 5 Stunden lang zur Beendigung der Oxydation liegen lassen. Titration der gebildeten Salpetersäure mit n/10 NaOH und Methylrot als Indikator. Die Probenahme der Endgase erfolgt auch hier mittels eines Glaskapillarrohres von 1-2 mm

- 6 -

l.W., das bis etwa zur Hälfte in das Abzugsrohr der Endgase hineinreicht. Vor der eigentlichen Probenahme zieht man mit Hilfe der „Vorziehflasche“ zunächst das Gas durch das Kapillarrohr an; dann erst verbindet man die Versuchsflasche mit der Kapillare und beendet die Probenahme in etwa 10 Minuten.

Berechnung eines Beispiels:

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometerstand	752,6	756,5
Temperatur	22,0°	24,0°
Unterdruck in der Flasche	-681,0	-13,0
Wasserdampf-tension	19,8	22,4
Partialdruck des trockenen Gases	752,6 - 19,8 = 51,8	756,5 - 22,4 = 721,1
	681,0 - 19,8 = 51,8	13,0 - 22,4 = -9,4

Volumen der Flasche (mit Wasser ausgewogen):

$$v = 10629 \text{ ccm}$$

$$\text{Faktor } F = \frac{273 \cdot (10629 - 100)}{760} = 3782$$

$$\text{Restgasvolumen} = F \cdot \left( \frac{P'}{273+t'} - \frac{P}{273+t} \right)$$

$$= 3782 \cdot \left( \frac{721,1}{297} - \frac{51,8}{295} \right)$$

$$= 3782 \cdot (2,4279 - 0,1756) = 8518$$

$$\text{Restgasvolumen} = 8518 \text{ ccm (normal)}$$

Verbraucht: 9,80 ccm n/10 NaOH zur Titration der gebildeten  $\text{HNO}_3$  (Methylrot).

$$\text{HNO}_3 = \frac{\text{Verbr. ccm n/10 NaOH} \cdot 0,0063016 \cdot 1000000}{\text{ccm Restgasvolumen (normal)}} \text{ g/m}^3$$

$$\text{oder } \text{HNO}_3 = \frac{\text{Verbr. ccm n/10 NaOH} \cdot 6,3016}{\text{Liter Restgasvolumen}} \text{ g/m}^3$$

$$\text{HNO}_3 = \frac{9,80 \cdot 6,3016}{8,518} = 7,25$$

$$\text{HNO}_3 = 7,3 \text{ g/m}^3$$

Umrechnung von:

$\text{HNO}_3$  auf N

N auf  $\text{HNO}_3$

Multiplikation mit Faktor:

$$f = 0,2223 \text{ (log } 0,34693-1)$$

$$f = 4,4985 \text{ (log } 0,65307)$$

- 7 -

Anmerkung: Die Ergebnisse bei den in diesem Abschnitt erwähnten Untersuchungen werden angegeben als

$g \text{ HNO}_3 / \text{m}^3 \text{ Gas,}$

d.h. <sup>die</sup> Salpetersäuremenge wird auf das nach beendigter Reaktion noch verbleibende Restgas als Einheit bezogen. Das Gesamtgasvolumen, das während des Versuchs erfasst wurde, ist in Wirklichkeit größer, nämlich um das Volumen <sup>schon</sup> der gebildeten Salpetersäure und das Volumen an nitrosen Gasen (NO, NO<sub>2</sub> usw.) einschließlich des zur Oxydation bis zur Salpetersäure nötigen Sauerstoffs.

Auf die Berechnung dieser Größen muß in diesem Zusammenhang verzichtet werden.

---

4.