

18. Untersuchung der Brüden des Montansalpetersättigers
und Bestimmung der Stickstoffverluste.

Die analytische Überwachung der bei der Montansalpeterherstellung aus dem Sättiger abziehenden Brüden ist zur Kontrolle der Arbeitsweise des Sättigers (Temperatur, Säuregrad, Belastung usw.) nicht weniger wichtig wie zur Bestimmung der Verluste. Im allgemeinen wird man sich, zumal für Betriebszwecke, darauf beschränken können, die dampfförmigen Brüden durch Abkühlung zu kondensieren und das Kondensat zu untersuchen. Will man jedoch auch die ^{nicht} kondensierbaren Bestandteile der Brüden (Gase) erfassen, so bedient man sich der im folgenden beschriebenen Versuchsanordnung.

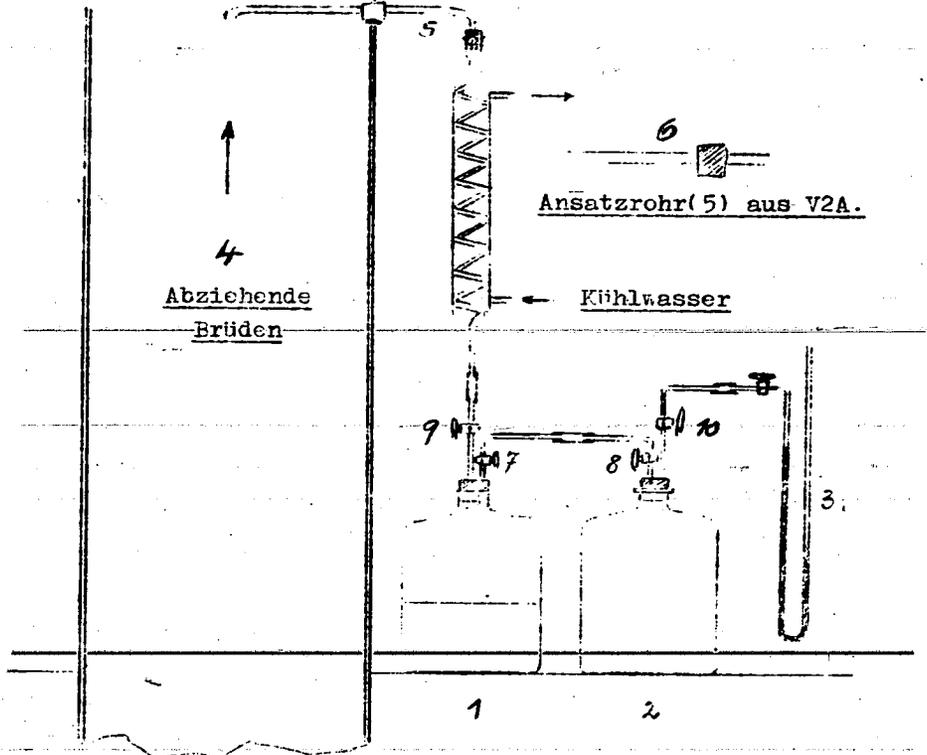
Zwei 10 Liter Enghalsflaschen (1+2) mit angeschliffenem Hals, die mit vollkommen dicht schließenden Gummistopfen (Vakuum!) und je zwei Hähnen versehen sind, werden in der nachstehend (s. Abb.) angedeuteten Weise durch ein Stück Druckschlauch eng miteinander verbunden. An Flasche 2 ist ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr (3) angeschlossen, während Flasche 1 mit einem Schlangenkühler verbunden ist. Der Anschluß an das Abzugsrohr für die Sättigerbrüden (4), das senkrecht aufsteigen soll, muß möglichst hoch über dem Sättiger liegen, um eine Beeinflussung der Probe durch emporgeschleuderte Schmelze o.ä. auszuschließen. Das Verbindungsstück (5) zwischen Brüdenrohr und Kühler, \varnothing mindestens 20 mm, besteht aus ~~Glas (besser ist V2A, nicht Eisen) und reicht im Brüdenrohr~~ bis zur Rohrmitte. Es ist hier etwas abwärts gebogen oder schräg nach unten abgeschnitten (6). Auf der anderen Seite soll die Verbindung mit dem Kühler so kurz sein, wie es die räumlichen Verhältnisse eben gestatten.

Vor dem eigentlichen Versuch werden die Flaschen 1 + 2, deren Volumen zuvor durch Auswägen mit (möglichst) kaltem Wasser auf 1 g genau bestimmt wurde, getrocknet und dann Flasche 1 mit Stopfen ^{und} Hähnen gewogen. Dann werden beide Flaschen auf etwa 700 mm Unterdruck evakuiert, worauf nach dem Temperaturengleich (1 Stunde im temperierten Raum) der Unterdruck gemessen wird. Gleichzeitig notiert man Barometerstand und Raumtemperatur.

Dann setzt man die Apparatur, wie die Abbildung zeigt, zusammen (Verbindung zwischen Hahn 9 und Kühler noch unterbrochen) und öffnet Hahn 7+8 (Hahn 9+10 geschlossen). - 2 -

- 2 -

Nachdem man jetzt an das Kühlerende eine dritte evakuierte Flasche angeschlossen hat, deren Unterdruck nicht besonders gemessen zu werden braucht (sogen. „Vorziehflasche“), zieht man mit Hilfe dieses Vakuums die Brüden kräftig an, bis reichlich viel Kondensat anfällt, und verbindet Hahn 9 mit dem Kühler.



Nun öffnet man Hahn 9 und reguliert mit ihm den Brüdenzufluß so ein, daß Kondensat und nicht kondensierbare Brüden schnell in die Flasche gelangen. Es ist falsch, das anfallende Kondensat nur tropfenweise abzuregulieren, weil dann die nicht kondensierbaren Bestandteile der Brüden nur sehr unvollkommen erfaßt werden. Der Kühler soll daher nicht zu lang sein.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ - $\frac{3}{4}$ Stunde prüft man durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes 10 das Vakuum in der Apparatur und beendet den Versuch erst dann, wenn das Manometer nur noch geringen Unterdruck anzeigt. Jetzt schließt man sämtliche Hähne, bringt die beiden Flaschen zum Temperatenausgleich in den temperier-

- 3 -

ten Raum zurück, misst den Druck in den Flaschen (unter Umständen erst nach mehreren Stunden, wenn das Kondensat sehr warm gewesen ist), notiert wieder Barometerstand und Raumtemperatur und wiegt Flasche 1 zurück. Die beiden Flaschen bleiben während des Ausgleichens durch die offenen Hähne 7+8 miteinander verbunden.

Analyse von Flasche 1 (Kondensat).

Die Gewichtszunahme der Flasche 1 ergibt die Menge des angefallenen Brüdenkondensats. Nach der Spindelung der Flüssigkeit, deren spez. Gewicht nur bei großem Gehalt an Stickstoffverbindungen von dem des reinen Wassers abweichen wird und in diesem Falle natürlich berücksichtigt werden muß:

$$\text{ccm Kondensat} = \frac{\text{g Kondensat}}{\text{spez. Gewicht}}$$

bestimmt man in der bekannten Weise den Gehalt des Kondensats an Ges-N₂, Nitrat-N₂, Ammoniak-N₂ und freiem NH₃ bzw. nicht gebundener Salpetersäure.

Analyse von Flasche 2 (Gas).

NH₃-Gehalt: Man zieht mit Hilfe eines starken Unterdrucks (mit Quecksilber gefüllte Buntebürette mit Niveaurohr) durch Tiefstellen des Niveaurohrs Gas aus der Flasche in die Meßbürette ein, liest nach einiger Zeit, wenn das Gas in der Bürette Raumtemperatur angenommen hat, die Gasmenge ab, indem man das Quecksilberniveau in beiden Röhren auf gleiche Höhe bringt, notiert Barometerstand und Temperatur (Thermometer neben Bürette) und leitet jetzt durch Hochheben des Niveaurohres und vorsichtiges Öffnen des Ausgangshahnes der Bürette das Gas durch eine Schraubenwaschflasche. Diese ist mit etwas dest. Wasser und einer gemessenen Menge n/10 H₂SO₄ (unter Zusatz von 3 Tropfen Methylorange als Indikator) beschickt worden. Ist alles Gas aus der Bürette verdrängt worden, dann zieht man durch Umstellen des Bürettenhahnes und Tiefstellen des Niveaurohres Luft in die Bürette ein und spült mit ihr die letzten Gasreste aus der Schlauchverbindung in die Waschflasche. Durch Zurücktitrieren mit n/10 NaOH bis zum Farbumschlag erhält man die Menge des im Gas vorhandenen Ammoniaks. Je nach dem Gehalt des Kondensats an freiem Ammoniak wird man die Vorlage von H₂SO₄ größer oder kleiner wählen müssen. Man kann statt der Schraubenwaschflasche auch vorteil-

haft eine Pulverflasche mit Gummistopfen verwenden, in die man ein Schott'sches Verteilerröhrchen aus gesintertem Glas gesetzt hat.

Gasrest: Darauf zieht man nochmals über 100 ccm Gas in die Bürette ein, führt es durch Hochstellen des Niveauröhres in die Orsatbürette über, leitet es zur Entfernung des Ammoniaks einmal durch Schwefelsäure und misst dann 100 ccm ab. Die anschließende Gasanalyse erfolgt in der üblichen Weise im Orsatapparat. Untersucht wird auf O₂, CO, H₂, N₂.

Berechnung:

Aus den Versuchszahlen lassen sich die Stickstoffverluste durch direkte Bestimmung des Stickstoffs im Kondensat sowie durch Ermittlung der Gaszusammensetzung und des Verhältnisses der Gasmenge zu angefallenem Kondensat berechnen. Zu diesem Zwecke berechnet man

- I. Zusammensetzung des Kondensats Fl. 1
- II. Zusammensetzung des Gases Fl. 2
- III. Menge der Bestandteile des Kondensats
- IV. Menge der Gasbestandteile
- V. Korrektur für den im flüssigen Ammoniak gelösten Stickstoff.

I. Zusammensetzung des Kondensats.

1.) Gesamtstickstoff (durch Reduktion mit Devarda'scher Legierung).

Angewandte Menge: a ccm Kondensat

Verbrauch: b ccm n/1 H₂SO₄

$$\text{Ges. -N}_2 = \frac{b \cdot 0,014 \cdot 1000}{a} \text{ g/Ltr.}$$

2) Ges.-Ammoniakstickstoff (durch Destillation mit Natronlauge)

Angewandte Menge: a ccm Kondensat

Verbrauch: b ccm n/1 H₂SO₄

$$\text{Ges. NH}_3\text{-N}_2 = \frac{b \cdot 0,014 \cdot 1000}{a} \text{ g/Ltr.}$$

3) Nitratstickstoff: Ges.-N₂ - Ges. NH₃-N₂ g/Ltr.

4) freier NH₃-N₂ (bzw. fr. HNO₃-N₂)

(Durch Titration mit n/1 H₂SO₄ bzw. n/1 NaOH)

Angewandte Menge: a ccm Kondensat.
 Verbrauch: b ccm n/1 H₂SO₄ (bzw. n/1 NaOH)
 fr. NH₃-N₂ (bzw. HNO₃-N₂) = $\frac{b \cdot 0,014 \cdot 1000}{a}$ g/Ltr.

II. Zusammensetzung des Gases.

- 1) NH₃. 1 ccm n/10 H₂SO₄ = 0,0017031 g NH₃
 = 2,2095 ccm NH₃ (0°, 760 mm)
 Litergewicht NH₃ = 0,7708 (0°, 760 mm)
 b = Barometerstand
 t = Temperatur °C
 z = Wasserdampfension bei t°C.
 v = Angewandte Gasmenge in ccm
 a = Ver. Menge n/10 H₂SO₄ in ccm

$$NH_3 = \frac{100 \cdot a \cdot 2,2095 \cdot 760 \cdot (273 + t)}{v \cdot 273 \cdot (b - z)} \text{ Vol.}\% \text{ (Gl.1)}$$

- 2) Gasrest. Durch Orsatanalyse bestimmt: a = Vol.% O₂
 b = Vol.% H₂
 c = Vol.% CH₄
 d = Vol.% N₂

Diese Zahlen werden durch Multiplikation mit dem Faktor

$$f = \frac{100 - \text{Vol.}\% NH_3}{100} \text{ auf } NH_3\text{-haltiges Gas umgerechnet.}$$

Man erhält dann die Gesamtgasanalyse:

- NH₃ = Gl.1 Vol.% (s.o.) (Gl.2)
 O₂ = f · a Vol.%
 CH₄ = f · c Vol.% H₂ = f · b Vol.%
 N₂ = f · d Vol.%

Der Sauerstoffgehalt wird mit dem Stickstoffgehalt auf Luft (20,9 % O₂ + 79,1 % N₂) umgerechnet, wobei ein Reststickstoffgehalt bleibt.

$$\text{Luft} = f \cdot a + \frac{79,1 \cdot f \cdot a}{20,9} \text{ Vol.}\% \text{ (Gl.3)}$$

$$\text{Rest } N_2 = f \cdot d - \frac{79,1 \cdot f \cdot a}{20,9} \text{ Vol.}\%$$

- 3) Gesamtgas. NH₃ = Gl.1 Vol.% (Gl.4)
 H₂ = f · b Vol.%
 CH₄ = f · c Vol.%
 N₂ = Rest N₂ = (Gl.3) Vol.%
 Luft = Gl.3 Vol.%

III. Menge der Bestandteile des Kondensats.

Ist M = Menge des Brüdenkondensats in g und sind N₁, N₂ usw. die Zahlen für den Gehalt des Kondensats an den einzelnen Stickstoffverbindungen (s. Nr. I, 1-4 in g/Ltr.), so sind die absoluten Mengen an Stickstoff im Kondensat:

Ges. N₂ = N₁ · $\frac{M}{1000}$ g (Gl.5)

Ges. NH₃-N₂ = N₂ · $\frac{M}{1000}$ g

NO₃-N₂ = Ges. N₂ - Ges. NH₃-N₂

fr. NH₃-N₂ = N₃ · $\frac{M}{1000}$ g

Will man das spez. Gewicht des Kondensats berücksichtigen, was aber in den seltensten Fällen nötig sein dürfte, so sind sämtliche Gleichungen 5 mit dem Faktor $\frac{1}{\text{spez.Gew.}}$ zu multiplizieren, z.B.

Ges. N₂ = N₁ · $\frac{M}{1000 \cdot \text{spez.Gew.}}$ g.

IV. Menge der Gasbestandteile.

Es sei auf ähnliche Berechnungen in der Anleitung zur Bestimmung der Verbrennungsausbeute bei der katalytischen Ammoniakoxydation an Platinkontakten (Seite 12-14) verwiesen. Verwendet man z.B. solche Flaschen, wie sie dort (a.a.O.S.12) benutzt werden und deren Faktor F = $\frac{v \cdot 273}{760}$ bekannt ist (bei Füllung der Flasche mit 100 ccm Wasser), so ergibt sich das Flaschenvolumen v_{F1} aus dem Flaschenfaktor F nach der Gleichung:

v_{F1} = $\frac{F \cdot 760}{273} + 100$ ccm

Anderenfalls wird das Flaschenvolumen durch Auswägung mit Wasser bestimmt (s.S.1).

Sämtliche Gasvolumina werden zunächst nach der Formel:

v₀ = $\frac{v \cdot 273 \cdot P}{760 \cdot (273+t)}$

auf Normalvolumen reduziert, wobei

P = b-p-τ ist.

- Dabei bedeutet v = Gasvolumen nicht reduziert
- b = Barometerstand
- p = Unterdruck in der Flasche
- τ = Wasserdampf-tension bei t°C
- t = Raumtemperatur

1) Gasmenge Flasche 1

- v_{Fl} = Flaschenvolumen
- v_1 = Luftvolumen vor dem Versuch
- v_2 = Gasvolumen nach dem Versuch
- M = angefallene Menge Brüdenkondensat in g (wegen des spez. Gewichts vgl. Bemerkung S. 3 + 6)
- v_3 = Während des Versuchs aufgenommene Gasmenge.

$$v_1 = \frac{v_{Fl} \cdot 273 \cdot (b-p-\tau)}{760 \cdot (273+t)} \text{ ccm}$$

$$v_2 = \frac{(v_{Fl}-M) \cdot 273 \cdot (b'-p'-\tau')}{760 \cdot (273+t')} \text{ ccm}$$

$$v_3 = v_2 - v_1$$

Aufgenommene Gasmenge:

$$v_3 = \frac{273}{760} \cdot \left[\frac{(v_{Fl}-M) \cdot P'}{273+t'} - \frac{v_{Fl} \cdot P}{273+t} \right] \text{ ccm} \quad (Gl.6)$$

wobei

	<u>Vor dem Vers.</u>	<u>Nach d. Vers.</u>
Barometerstand mm Hg	b	b'
Raumtemperatur	t° C	t'° C
Unterdruck mm Hg	p	p'
Wasserdampftension bei t°	τ	τ'
Partialdruck des trockenen Gases	P = b-p- τ	P' = b'-p'- τ'

ist.

2) Gasmenge Flasche 2

- v_{Fl} = Flaschenvolumen
- v_1 = Luftvolumen vor dem Versuch
- v_2 = Gasvolumen nach dem Versuch
- v_3 = während des Versuchs aufgenommene Gasmenge.

b, p, t, τ und P sowie b', p' usw. haben dieselbe Bedeutung wie bei Flasche 1 (s.o.). Natürlich sind hier die für Flasche 2 gemessenen Zahlen einzusetzen.

$$v_1 = \frac{v_{Fl} \cdot 273 \cdot P}{760 \cdot (273+t)} \text{ ccm}; \quad v_2 = \frac{v_{Fl} \cdot 273 \cdot P'}{760 \cdot (273+t')} \text{ ccm}$$

$$v_3 = v_2 - v_1 \text{ oder:}$$

Aufgenommene Gasmenge:

$$v_3 = \frac{273}{760} \cdot \left[\frac{v_{Fl} \cdot P'}{(273+t')} - \frac{v_{Fl} \cdot P}{(273+t)} \right] \text{ ccm} \quad (Gl.7)$$

- 8 -

3) Gesamtgasmenge (Fl. 1+2) und Gasbestandteile.

Gesamtgasmenge nach dem Versuch (Fl. 1+2):

$$V_{\Sigma} = V_2F_{11} + V_2F_{12}$$

Man berechnet zunächst aus der endgültigen Gaszusammensetzung (Gl.4) die absolute Menge der Gasbestandteile durch Multiplikation mit dem Faktor $f = \frac{V_2}{100}$, also z.B.

$$NH_3 = \frac{V_2}{100} \cdot \% NH_3 \text{ ccm usw.} \quad (Gl.8)$$

Berücksichtigt man nun das vor dem Versuch in den Flaschen vorhandene Luftvolumen $V_1F_{11} + V_1F_{12}$, so erhält man durch Subtraktion dieses Volumens von dem Gesamtvolumen in beiden Flaschen nach dem Versuch die während des Versuchs aufgenommene Luftmenge, während die nach Gl.8 berechnete Menge der einzelnen Gasbestandteile keine Korrektur mehr erfährt.

V. Korrektur für den im flüssigen Ammoniak gelösten Stickstoff.

Da im flüssigen NH_3 ausser Wasserstoff und Methan vor allem Stickstoff gelöst ist, der bei der Entspannung frei wird, so ist die auf diese Weise in den Sättiger gelangende Stickstoffmenge zu berechnen und muß von der absoluten Menge des gasförmigen Stickstoffs (Gl.8) subtrahiert werden. Die Stickstoffmenge, die dem Sättiger pro kg NH_3 zugeführt wird, erfährt man durch einen besonderen Versuch, der am besten gleichzeitig auszuführen ist (über Einzelheiten vgl. „Untersuchung von gasförmigem und flüssigem Ammoniak“).

Wegen der Korrekturberechnung vgl. das nachfolgende Beispiel, ebenso wegen der Bestimmung der Stickstoffverluste (Anhang).

Beispiel:I. Zusammensetzung des Kondensats. (S.4)

Angewandt: je 10 ccm Kondensat.

Verbraucht: 1) für Ges. N_2 5,50 ccm n/1 H_2SO_4
 2) für Ges. NH_3-N_2 5,02 ccm " "
 3) für fr. NH_3-N_2 4,50 ccm " "

$$\text{Dann ist: Ges. } N_2 = \frac{5,50 \cdot 0,014 \cdot 1000}{10} = 7,70 \text{ g/Ltr.}$$

- 9 -

$$\text{Ges. NH}_3\text{-N}_2 = \frac{5,02 \cdot 0,014 \cdot 1000}{10} = 7,03 \text{ g/Ltr.}$$

$$\text{NO}_3\text{-N}_2 = 7,70 - 7,03 = 0,67 \text{ "}$$

$$\text{fr. NH}_3\text{-N}_2 = \frac{4,50 \cdot 0,014 \cdot 1000}{10} = 6,30 \text{ "}$$

$$\text{geb. NH}_3\text{-N}_2 = 7,03 - 6,30 = 0,73 \text{ "}$$

Demnach: Gesamt-Stickstoff: 7,70 g/Ltr.

Nitrat-Stickstoff: 0,67 "

Geb. NH₃-Stickstoff: 0,73 "

fr. NH₃-Stickstoff: 6,30 "
(als NH₃)

II. Zusammensetzung des Gases. (S.5)

1) NH ₃ . b	=	763,5 mm	v	=	94,0 ccm Gas
t	=	18° C	a	=	1,45 ccm n/10 H ₂ SO ₄
r	=	15,5 mm			verbr.

$$\text{NH}_3 = \frac{100 \cdot 1,45 \cdot 2,2095 \cdot 760 \cdot (273 + 18)}{94,0 \cdot 273 \cdot (763,5 - 15,5)} \quad (\text{Gl.1}).$$

$$\text{NH}_3 = 3,69 \text{ Vol.}\%$$

2) Gasrest. Durch Orsatanalyse bestimmt:

a = 13,7 Vol.% O₂

b = 3,7 " H₂

c = 0,9 " CH₄

d = 81,7 " N₂

Umgerechnet auf NH₃-haltiges Gas:

(Gl.2)

$$a \cdot \frac{(100 - 3,69)}{100} = 13,7 \cdot \frac{96,31}{100} \text{ Vol.}\% \text{ O}_2 \text{ usw.}$$

Man erhält dann die Gesamtgasanalyse:

NH₃ = 3,69 Vol.% = 3,7 Vol.%

O₂ = 13,19 " = 13,2 "

H₂ = 3,56 " = 3,5 "

CH₄ = 0,87 " = 0,9 "

N₂ = 78,69 " = 78,7 "

Umrechnung von O₂- und N₂-gehalt auf Luft:

(Gl.3)

$$\text{Luft} = 13,2 + \frac{79,1 \cdot 13,2}{20,9} = 13,2 + 50,0 = 63,2 \text{ Vol.}\%$$

- 10 -

$$\text{Reststickstoff} = 78,7 - \frac{79,1 \cdot 13,2}{20,9} = 78,7 - 50,0 = 28,7 \quad \text{Vol.}\%$$

3) Gesamtgas.

NH ₃	=	3,7	Vol.%	(Gl.4)
H ₂	=	3,5	"	
CH ₄	=	0,9	"	
N ₂	=	28,7	"	
Luft	=	63,2	"	

III. Menge der Bestandteile des Kondensats. (S.6)

Spez. Gewicht des Kondensats = 1,001, (Gl.5)
 kann also vernachlässigt werden.

Angefallene Menge Kondensat: M = 4274 g.
 Dann ist: Ges.N₂ = N₁ · $\frac{M}{1000}$ g (s.S.6)

Absolute Mengen:

Gesamt-Stickstoff	=	7,70 · 4,274	=	32,91 g
Nitrat-Stickstoff	=	0,67 · 4,274	=	2,86 g
Geb.NH ₃ -Stickstoff	=	0,73 · 4,274	=	3,12 g
fr. NH ₃ -Stickstoff	=	6,30 · 4,274	=	26,93 g

IV. Menge der Gasbestandteile. (S.6)

Die Flaschenfaktoren (für Füllung mit 100 ccm Wasser) waren

Flasche 1 = 4080; Flasche 2 = 3901.

Dann ist das Flaschenvolumen

$$v_{Fl_1} = \frac{4080 \cdot 760}{273} + 100 = 11358 + 100 = 11458 \text{ ccm}$$

$$v_{Fl_2} = \frac{3901 \cdot 760}{273} + 100 = 10860 + 100 = 10960 \text{ ccm}$$

1) Gasmenge Flasche 1 (S.7)

$$v_{Fl} = 11458 \text{ ccm}$$

$$M = 4274 \text{ g}$$

$$v_1 = \frac{11458 \cdot 273 \cdot 29,0}{760 \cdot (273 + 20)} \text{ ccm}$$

$$v_2 = \frac{(11458 - 4274) \cdot 273 \cdot 661,7}{760 \cdot (273 + 20)} \text{ ccm}$$

$$v_3 = v_2 - v_1 \quad (Gl.6)$$

	Vor d. Vers.	Nach d. Vers.
b	= 758,5 mm	b' = 760,2 mm
t	= 20° C	t' = 20° C
p	= -712 mm	p' = -81 mm
r	= 17,5 mm	r' = 17,5 mm
P	= 758,5 - 712 - 17,5 = 29,0 mm	P' = 760,2 - 81 - 17,5 = 661,7 mm

Luftvolumen vor dem Versuch = $v_1 = 407$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)
 Gasvolumen nach dem Versuch = $v_2 = 5828$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)
 Aufgenommene Gasmenge = $v_3 = 5421$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)

2) Gasmenge Flasche 2 (S.7)

v_{Fl}	= 10960 ccm	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
v_1	= $\frac{10960 \cdot 273 \cdot 27,0}{760 \cdot (273 + 20)}$ ccm	$b = 758,5$ mm	$b' = 760,2$ mm
		$t = 20^\circ$ C	$t' = 20^\circ$ C
v_2	= $\frac{10960 \cdot 273 \cdot 660,7}{760 \cdot (273 + 20)}$ ccm	$p = -714$ mm	$p' = -82$ mm
		$z = 17,5$ mm	$z' = 17,5$ mm
v_3	= $v_2 - v_1$ (Gl.7)	$P = 758,5 - 714$ - 17,5 = 27,0 mm	$P' = 760,2 - 82$ - 17,5 = 660,7 mm

Luftvolumen vor dem Versuch = $v_1 = 363$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)
 Gasvolumen nach dem Versuch = $v_2 = 8877$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)
 Aufgenommene Gasmenge = $v_3 = 8514$ ccm ($0^\circ, 760$ mm, tr.)

3) Gesamtgasmenge (Fl.1 + Fl.2) und Gasbestandteile. (S.8)

$v_\Sigma = 5828 + 8877 = 14705$ ccm (normal)

Durch Multiplikation der einzelnen Bestandteile des Gesamtgas (Gl.4, S.10) mit dem Faktor $f = \frac{14705}{100}$ erhält man die absoluten Gas Mengen in beiden Flaschen, nämlich

NH_3	=	$147,05 \cdot 3,7$	=	544 ccm (normal)
H_2	=	$147,05 \cdot 3,5$	=	515 ccm "
CH_4	=	$147,05 \cdot 0,9$	=	132 ccm "
N_2	=	$147,05 \cdot 28,7$	=	4220 ccm "
Luft	=	$147,05 \cdot 63,2$	=	9294 ccm "

Sa. 14705 ccm (normal)

Luftvolumen vor dem Versuch (Fl.1 + Fl.2) =
 $407 + 363 = 770$ ccm (normal)

Gesamtgas nach dem Versuch (Fl.1 + Fl.2) =
 14705 ccm (normal)

Aufgenommene Gasmenge = $14705 - 770 = 13935$ ccm (normal)

Aufgenommene Luftmenge = $9294 - 770 = 8524$ ccm (normal)

Absolute Menge der aufgenommenen

Gase:	NH_3	=	544 ccm (normal)
	H_2	=	515 ccm "
	CH_4	=	132 ccm "
	N_2	=	4220 ccm "
	Luft	=	8524 ccm "

Sa. 13935 ccm (normal)

V. Korrektion für den im flüssigen Ammoniak gelösten Stickstoff. (S.8)

In einem gleichzeitig angesetzten Versuch hat man gefunden, daß z.B. einem Einsatz von 100 kg NH₃ im Sättiger im Durchschnitt 30,9 g gasförmiger Stickstoff entsprechen.

Ferner berechnet man aus den oben erhaltenen Versuchszahlen für

- Brüdenkondensatmenge M = 4274 g (ccm)
- Gasförm. Stickstoff = 4220 ccm
- Gasförm. Ammoniak = 544 ccm

und den Werten für

- Litergewicht N₂ = 1,250 g
- Litergewicht NH₃ = 0,7708 g,

daß einer Menge von 1 Liter Kondensat eine Menge von

$$\frac{4220 \cdot 1,250}{4274} = 1,235 \text{ g gasförm. Stickstoff und von}$$

$$\frac{544 \cdot 0,7708}{4274} = 0,098 \text{ g gasförm. Ammoniak entspricht.}$$

Kennt man jetzt die Menge Brüdenkondensat, die einem Einsatz von 100 kg Gesamtstickstoff entspricht, sowie den Anteil des Ammoniak- und Nitratstickstoffs am eingesetzten Gesamtstickstoff (Berechnung im Anhang), so erhält man den Stickstoffverlust, wie folgt:

Es entspricht einem Liter Brüdenkondensat die Menge von

- 0,67-g-Nitrat-N₂
- 0,73 g Geb.NH₃-N₂
- 6,30 g freiem NH₃-N₂
- 0,098gNH₃ · 14 = 0,08 g gasförm. NH₃-N₂
- + 1,235 g gasförm. N₂

Sa. = 9,015 g Gesamt-N₂

Da 100 kg einges. Ges.N₂ = 197,2 Liter Brüdenkondensat sind; so entsprechen 100 kg Ges.N₂: (S.15)

197,2 · 0,67 g = 132 g Nitrat-N₂ (Gl.9)

usw. 143 g Geb.NH₃-N₂

1242 g } freier NH₃-N₂

16 g }

+ 244-g-gasförm. N₂

1777 g Gesamt-N₂

- 13 -

100 kg Ges. N₂ = 74,75 kg NH₃-N₂ (S.15) = 90,8 kg NH₃
 Korrektur für den im Ammoniak gelösten Stickstoff:

100 kg NH₃ = 30,9 g gasförmiger Stickstoff,
 90,8 kg " = 28,1 g " "

Daher Verlust an gasförm. N₂ bzw. Ges. N₂ nur 244 - 28 g
 und 1777 - 28 g.

Gesamtverlust in den Brüden:

Nitratstickstoff:	0,132 kg	=	0,1 %
Geb. Ammoniakstickstoff:	0,143 kg	=	0,1 %
fr. Ammoniakstickstoff:	1,258 kg	=	1,3 %
gasförmiger Stickstoff:	0,216 kg	=	0,2 %
Gesamt-Stickstoff:	1,749 kg	=	1,7 %

Anhang:

Berechnung des eingesetzten Stickstoffs und des
 anfallenden Brüdenkondensats.

Während des Versuchs werden die eingesetzte Schwefel-
 und Salpetersäure sowie die auslaufende Schmelze untersucht.
 Als Mittelwert von mehreren Untersuchungen findet man z.B.

HNO ₃	=	48,45 %	<u>Salz:</u>	H ₂ O	=	2,2 %
H ₂ SO ₄	=	75,76 %		NH ₄ NO ₃	=	37,2 %
				(NH ₄) ₂ SO ₄	=	58,6 %
				Phonolithgehalt u. sonst. Verunr.		2,0 %
						100,0 %

d.h. Ges. N ₂	=	25,45 %
Nitrat-N ₂	=	6,51 %
Ammoniak-N ₂	=	18,94 %

Nun berechnet man aus diesen Analysenzahlen (% = kg) den
 Einsatz der einzelnen Faktoren, z.B.

$$a = \frac{\% \text{ Nitrat-N}_2 \cdot 63 \cdot 100}{\% \text{gehalt HNO}_3 \cdot 14} \text{ kg HNO}_3 (48,45 \%)$$

$$b = \frac{\% \text{ Nitrat-N}_2 \cdot 63}{14} \text{ kg HNO}_3 (100 \%)$$

$$c = a - b \text{ kg H}_2\text{O in der Salpetersäure.}$$

- 14 -

$$d = \frac{(\text{Ammoniak-N}_2 - \text{Nitrat-N}_2) \cdot 98,1 \cdot 100}{\% \text{ gehalt H}_2\text{SO}_4 \cdot 28} \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \quad (75,76 \%)$$

$$e = \frac{(\text{Ammoniak-N}_2 - \text{Nitrat-N}_2) \cdot 98,1}{28} \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \quad (100 \%)$$

$$f = d - e \text{ kg H}_2\text{O in der Schwefelsäure}$$

$$g = \frac{\text{Ammoniak-N}_2 \cdot 17}{14} \text{ kg}$$

Wenn ferner der Dampfzusatz zum Sättiger z.B. 0,31 kg für 1 kg eingesetzten Stickstoffs (besondere Dampfmenge!) ist, dann ist die eingesetzte Dampfmenge:

$$h = \% \text{ Ges. N}_2 \cdot 0,31 \text{ kg.}$$

Man erhält also folgende Werte:

$$a = \frac{6,51 \cdot 63 \cdot 100}{48,45 \cdot 14} = 60,5 \text{ kg HNO}_3 \quad (48,45 \%)$$

$$b = \frac{6,51 \cdot 63}{14} = 29,3 \text{ kg HNO}_3 \quad (100 \%)$$

$$c = a - b = 60,5 - 29,3 = 31,2 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$d = \frac{(18,94 - 6,51) \cdot 98,1 \cdot 100}{75,76 \cdot 28} = 57,4 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \quad (75,76 \%)$$

$$e = \frac{(18,94 - 6,51) \cdot 98,1}{28} = 43,5 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \quad (100 \%)$$

$$f = d - e = 57,4 - 43,5 = 13,9 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$g = \frac{18,94 \cdot 17}{14} = 23,0 \text{ kg NH}_3$$

$$h = 25,45 \cdot 0,31 = 7,9 \text{ kg H}_2\text{O}$$

und folgende Bilanz: (Zahlen in kg).

		Einsatz	Ausbringen	
			Salz	Brüdenkondensat
HNO ₃	48,45 %	60,5	37,2 Nitrat	31,2 Wasser
H ₂ SO ₄	75,67 %	57,4	58,6 Sulfat	13,9 "
NH ₃		23,0		
Dampf		7,9	2,2 Wasser	5,7 "
Phonolith etc.		2,0	2,0	
		150,8	100,0	50,8 "

Im Sättiger werden also auf 25,45 kg eingesetzten Stickstoff 50,8 kg Wasser verdampft, auf 100 kg also 199,6 kg (oder Liter) Wasser. Der Stickstoffeinsatz ist eigentlich um die in den Brüden enthaltene Stickstoffmenge zu vergrößern,

doch ist diese Korrektur im allgemeinen so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Allerdings ist es zweckmäßig, vor allem bei einem größeren Gehalt des Brüdenkondensats an freiem Ammoniak, diese Menge zu berücksichtigen. Wenn z.B. (S.12) einem Liter Brüdenkondensat die Menge von

6,30 g freiem NH_3 -Stickstoff und
0,08 g gasförm. " " entspricht, also zusammen
 6,38 g Ammoniakstickstoff, so ist die absolute Menge

bei 50,8 Liter anfallendem Brüdenkondensat:

$$50,8 \cdot 6,38 = 0,324 \text{ kg } \text{NH}_3\text{-N}_2$$

Korrektion:

$$(25,45 + 0,32) \text{ kg Einsatz-N}_2 = 50,8 \text{ Liter H}_2\text{O}$$

$$100 \text{ kg " " " " = 197,2 " H}_2\text{O}$$

Der eingesetzte Stickstoff besteht aus:

Nitrat-Stickstoff:	6,51 kg	=	25,25 %
Ammoniak-Stickstoff:	18,94 kg	=	} 74,75 %
	+ 0,32 kg	=	
	<u>25,77 kg</u>		

Ergebnis: 100 kg Stickstoff = 197,2 Liter Kondensat.
 Ges.- Stickstoff = 25,25 % Nitratstickstoff.
 + 74,75 % Ammoniakstickstoff.

H.v.