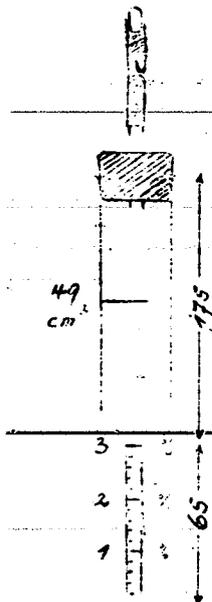


19. Untersuchung von flüssigem und gasförmigem Ammoniak.

I Flüssiges Ammoniak.

1. Bestimmung des Rückstandes.

Literatur: K. Bunte und P. Eitner, J.f.Gasbel. 40, 174(1897);
 C. 1897, I, 770.
 A. Lange und J. Hertz, Z. angew. Chemie 10, 223,
 (1897); C. 1897, I, 943.
 K. Urban, Chem. Ztg. 21, 720(1897);
 C. 1897, II, 807.
 J. Bronn, Verfl. Ammoniak als Lösungsmittel,
 Berlin 1905, s. 23.
 Lunge-Berl, Chem. techn. Unters.-Meth.
 I, 1020, 7. Aufl. (1921)
 A. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden der
 anorg. Chemie, II, 1370 (1925).



Für technische Zwecke genügt der nebenstehend abgebildete einfache Apparat, der von der Ges.-f. Lindes Fismaschinen eingeführt und von Lange und Hertz (a.a.O.) etwas abgeändert wurde. Ein etwa 28 mm weites Glasrohr, das etwa 100 ccm faßt, ist in seinem unteren Teil zu einer schmalen 5 mm weiten, unten geschlossenen Röhre von 1,1 ccm Fassungsvermögen ausgezogen. Den Verschluss bildet ein Gummistopfen mit kurzem Glasrohr und Bunsenventil. Das Glasrohr trägt bei 49 ccm eine Marke, der untere schmale Teil ist in 15 Teile eingeteilt, von denen jeder Teilstrich 0,2 Gew. % der Flüssigkeit entspricht.

Bei der Probenahme von fl. Ammoniak aus Stahlflaschen legt man die Flasche so um, daß das Ventil schräg nach unten gerichtet ist, und läßt mittels eines an das Ventil angeschraubten Stahlröhrchens das flüssige Ammoniak in das Rohr laufen, das man bis zur Marke 49 ccm füllt und sofort mit dem Gummistopfen verschließt. Dies muß recht schnell geschehen, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit möglichst auszuschließen.

Bei der Untersuchung von fl. Ammoniak aus Rohrleitungen bedient man sich zweckmäßig ebenfalls eines dünnen Stahlröhr-

chens, das an Rohrstützen oder Ventile angeschraubt wird und nach unten gerichtet sein soll.

Nun überläßt man den Inhalt der freiwilligen Verdunstung, die nach etwa 3 Stunden beendet ist. Durch Einstellen des dünnen Rohrteiles in Wasser läßt sich diese Zeit ohne Gefahr auf etwa 1/2 Stunde abkürzen. Wenn die entstandene Eisschicht abgetaut ist und aus dem engen Rohr keine Gasblasen mehr aufsteigen, wird die Menge des Rückstandes am unteren Rohr abgelesen. Jeder Teilstrich zeigt 0,2 % an. Der Gehalt wird auf 0,1 % genau angegeben.

Berechnung:

spez. Gew. des fl. Ammoniaks bei -38° = 0,68

spez. Gew. des Rückstandes = 0,9

100 ccm fl. NH_3 = 68 g

49 ccm " " = 33,3 g

1,1 ccm Rückstand = 0,99 g

1 Teilstrich = $\frac{1,1}{15}$ ccm " = 0,066 g

Also: 33,3 g fl. NH_3 = 0,066 g Rückstand

1 Teilstrich = $\frac{1,1 \cdot 0,9 \cdot 100 \cdot 100}{15 \cdot 49 \cdot 68} = 0,1982 \%$

1 Teilstrich = 0,2 Gew. %

Die Methode gibt etwas zu hohe Resultate. Bei der Probenahme verdampft etwas Ammoniak, gleichzeitig gelangt etwas kondensierte Luftfeuchtigkeit in die Flüssigkeit. Die Verunreinigungen reichern sich damit an. Weiter bleibt bei stark wasserhaltigem Ammoniak etwas Ammoniak im Rückstand gelöst. Kompensiert werden diese Fehler zum Teil dadurch, daß beim Verdunsten des Ammoniaks ein Teil der Verunreinigungen verflüchtigt wird.

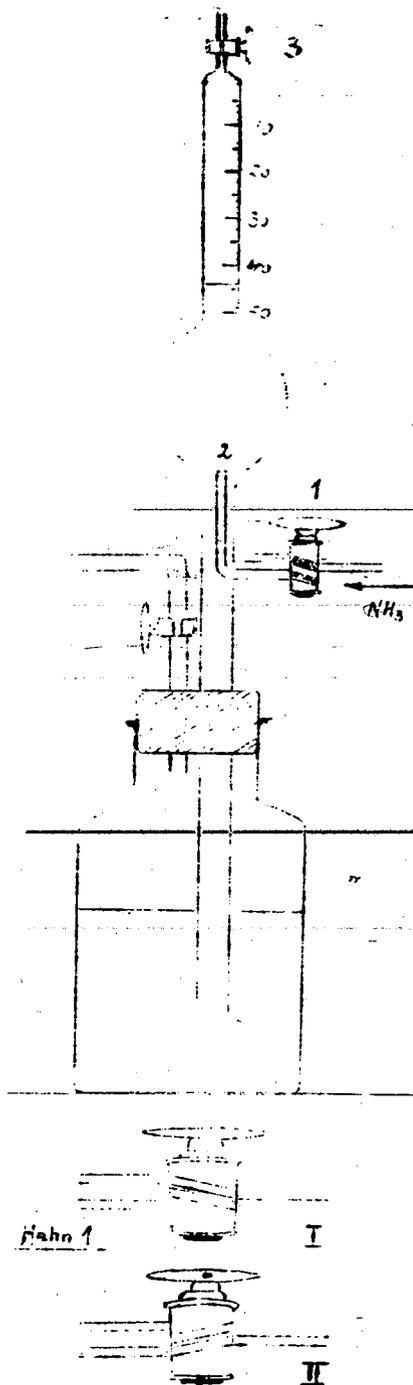
Da die Hauptmenge der Verunreinigungen aus Wasser besteht, kann man diese Bestimmung als Wassergehalt angeben.

2. Bestimmung der gasförmigen Fremdbestandteile.

Literatur: Lunge-Berl, 7. Aufl. (1921) I, 1018 (mit weitere Literaturangaben).

Treadwell, 9. Aufl. (1921) II, 716.

A. Larson und Ch. Black, Ind. and Eng. Chem. 17, 715 (1925); C. 1925, II, 1729.



Der Apparat besteht aus einer Pulverflasche von $\frac{3}{4}$ - 1 Liter Fassungsvermögen, in die ein doppelt durchbohrter Gummistopfen dicht eingepasst ist. Das eigentliche Absorptionsrohr ist in der Mitte birnenförmig erweitert und in seinem oberen Teil bis zu etwa 50 ccm in 0,2 ccm geteilt. Die Birne fasst etwa 150-200 ccm Flüssigkeit. Das flüssige Ammoniak wird durch den Hahn (1), dessen Verwendungsmöglichkeit aus den unten angegebenen Stellungen I + II ersichtlich ist, und die Düse (2) eingeführt.

Zunächst füllt man das Absorptionsrohr durch Saugen bei geöffnetem Hahn (3) ganz mit etwa 3-4 fach normaler Schwefelsäure an, worauf 3 geschlossen wird. Man verwendet eine ausgekochte Schwefelsäure, die man nach dem Abkühlen durch Einleiten eines Gemisches von Wasserstoff-Stickstoff (Synthesegas) mit diesem Gas gesättigt hat. Darauf füllt man durch Saugen an dem rechten Ansatzrohr des Hahnes 1 (Stellung II) das Einleitungsrohr bis zur Hahnbehmung mit Schwefelsäure, bringt Hahn 1 in Stellung I und schließt nun das rechte Ansatzrohr möglichst kurz an die Entnahmestelle des fl. Ammoniaks an. Nachdem man einige Zeit durch das linke obere Ansatzrohr ausgeblasen hat, bringt man Hahn 1 wieder in Stellung II. Das Ammoniak tritt durch die Düse 2 in die Schwefelsäure ein und wird von dieser absorbiert, während sich das nicht absorbierbare

Da ferner 1 ccm n/1 NaOH (Formalinmethode)
 = 0,017031 g NH₃
 = 22,095 ccm NH₃ (normal) ist, so ist:

$$m = \frac{a \cdot 22,095 \cdot 2000}{b} \text{ ccm angewandte Menge NH}_3.$$

Also Fremdgasgehalt: $\frac{100 \cdot v_0}{m}$ Vol.% oder:

$$\text{Fremdgas: } \frac{v_0 \cdot b \cdot 100}{a \cdot 22,095 \cdot 2000} \text{ Vol.}\%$$

=====

Darinbedeutet: a = verbr. ccm NaOH, n/1
 b = angewandte ccm der Auffüllung auf 2000 ccm.

Beispiel:

Gasvolumen in der Bürette: v = 23,7 ccm

spez. Gew. der Ammonsulfat-
 lösung nach dem Versuch s₀^o = 1,135

Höhe der Flüssigkeitssäule h = 406 mm

dann ist p = $\frac{406 \cdot 1,135}{13,5955}$ mm; p = 33,9 mm Hg.

Auffüllung: 2000 ccm b = 768,0 mm

Angewandte Menge: 50 ccm t = 19^o

Verbraucht: 37,10 ccm n/1 NaOH. z = 16,5 mm

p = 33,9 mm

$$v_0 = \frac{23,7 \cdot 273 \cdot (768 - 16,5 - 33,9)}{760 \cdot (273 + 19)} \text{ ccm}$$

$$v_0 = 20,92 \text{ ccm (normal)}$$

$$\text{Fremdgas} = \frac{20,92 \cdot 50,0 \cdot 100}{37,10 \cdot 22,095 \cdot 2000} = 0,0638 \text{ Vol.}\%$$

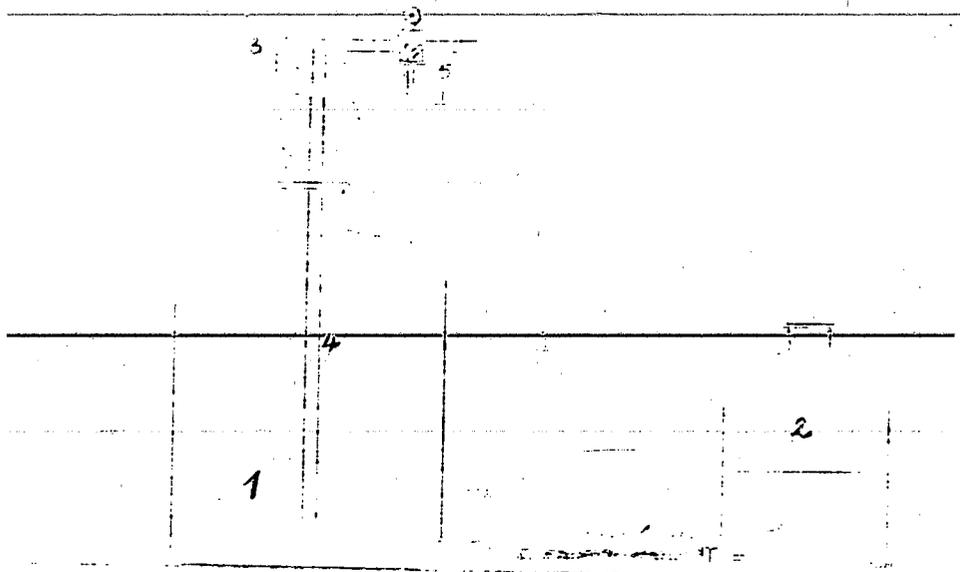
$$\text{Fremdgas} = 0,064 \text{ Vol.}\%$$

=====

Anmerkung. Man wird diese Apparatur im allgemeinen nur bei einem etwas größeren Fremdgasgehalt als er im obigen Beispiel angegeben ist, benutzen können. Denn um ein nicht zu kleines Gasvolumen zu erhalten, muß man viel Ammoniak absorbieren, wozu aber die Schwefelsäurekonzentration zu gering ist. Andererseits ist bei Erhöhung der Säurekonzentration die Neutralisationswärme zu groß.

Allerdings lässt sich durch Vergrößerung der Erweiterung an der Absorptionsbürette auch die Menge der Schwefelsäure noch steigern. In diesem Falle wird man auch eine größere Auffüllung wählen müssen. Da sich aber mit so kleinen Gasmengen keine genaue Gasanalyse mehr ausführen lässt, bedient man sich zur Fremdgasbestimmung, zumal für Betriebszwecke, der im folgenden beschriebenen Apparatur.

Die Apparatur besteht aus einer tubulierten 10- + 5-Literflasche (1+2), die durch einen Gummischlauch miteinander verbunden sind. In den Hals der 10 Literflasche ist ein Kopfstück eingeschliffen, an dem ein senkrecht aufsteigendes Glasrohr (3) (\varnothing 8 mm) und ein Gaseinleitungsrohr (4) mit Schwanzhahn (5) befestigt ist. Das Glasrohr 3 ist durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen.



5
 3
 5
 Stellung



Man stellt für die Füllung der Flaschen zunächst etwa 13 Liter 25-30 %ige Schwefelsäure her, die man auskocht und nach dem Erkalten mit Synthesegas sättigt. Nun füllt man die 10-Literflasche und eine bei 3 aufgesetzte Gasmeßbürette von 100 ccm Inhalt, die in 0,2 ccm eingeteilt ist, so weit mit Schwefelsäure, daß die Luft völlig verdrängt ist und die Säure bis zur Hahnbohrung von Hahn 5 reicht (Stellung I). Hierzu hebt man Flasche 2 entsprechend weit hoch, bringt Hahn 5 in Stellung III, bis etwas Schwefelsäure austritt, und führt ihn dann in Stellung I zurück. Dann läßt man die Säure bei geöffnetem Hahn der Bürette in dieseraufsteigen, bis die Luft entwichen ist, schließt den Bürettenhahn und senkt Flasche 2 wieder, so daß in der Apparatur jetzt ein geringer Unterdruck besteht. Die Bürette darf mit Flasche 1 nicht durch ~~einen Hahn verbunden sein, weil sich sonst das Gas nicht in der Bürette sammeln kann.~~

Man schließt das freie Ende des Schwanzhahnes jetzt an die Ammoniakleitung an, bläst erst eine Zeit lang Ammoniak durch den Hahn (Stellung I) aus und dreht ihn dann in Stellung II, wobei das Ammoniak in die Schwefelsäure eintritt und hier absorbiert wird, während das frei werdende Gas aufsteigt und sich in der Meßbürette ansammelt. Man setzt der Säure etwas Methylorange als Indikator zu, um den Verbrauch der Säure rechtzeitig beobachten zu können. Beide Flaschen stehen in einer geräumigen, mit Ablauf versehenen Wanne, da Flasche 1 während des Versuchs gut mit Wasser gekühlt werden muß.

Man bricht den Versuch ab, wenn sich etwa 90-100 ccm Gas angesammelt haben, wobei Hahn 5 in Stellung I gebracht und dann die Klemmschraube bei 3 zuge dreht wird. Die Bürette bringt man nun in einen temperierten Raum, verbindet das Ende unter Ausschluss von Luftblasen mit einer kleinen Niveauflasche, liest nach einiger Zeit Barometerstand, Temperatur (Thermometer neben der Bürette) und Gasvolumen ab und führt das Gas dann in den Orsatapparat über, wo man es in der üblichen Weise analysiert.

Die schwefelsaure Lösung aus der Bürette gießt man in Flasche 2 zurück und bringt nun den Inhalt beider Flaschen in eine 15-20 Liter Flasche, wobei die Menge der Flüssigkeit

mittels eines 2-Liter-Meßkolbens gemessen wird. Der letzte Meßkolben, der nicht mehr ganz voll wird, wird mit dest. Wasser, das man zuvor nochmals zum Ausspülen der Flaschen 1+2 verwendet hat, bis zur Marke aufgefüllt. Nun schüttelt man die saure Ammonsulfatlösung kräftig durch, entnimmt ihr einen aliquoten Teil, verdünnt nochmals und bestimmt das Ammoniak in einer Teilprobe nach der Formalinmethode.

Bei größeren Gasmengen, z.B. 1-2 Liter, läßt man das Gas bei geschlossener Klemmschraube an Glasrohr 3 sich in dem oberen Teil der Flasche sammeln. Dann zieht man es nach Beendigung des Versuchs mit Hilfe eines größeren Gassammlers („Gasmaus“) in diesen hinein, wobei Flasche 2 hochgestellt wird. Man stellt auch ^{hier} mittels einer Niveauflasche auf Atmosphärendruck ein und bestimmt das Gasvolumen nach dem Anbringen einer Marke durch nachträgliches Ausmessen mit Wasser.

Bei einem Gehalt von 0,1 Vol.-% Fremdgas und einem absoluten Volumen von etwa 1 Liter Gas und 1000 Liter Ammoniak genügt es, das Gasvolumen auf etwa 5 ccm und das Flüssigkeitsvolumen auf 100 ccm genau zu bestimmen, eine Genauigkeit, die man aber selbst bei dieser etwas rohen Volumenmessung gut erreichen kann.

Zweckmäßig ist es, das Gas auf jeden Fall erst in der großen Flasche aufzufangen und dann erst in eine wassergefüllte Bürette oder Gasmaus überzuführen. In diesem Falle ist die Wasserdampftension, die man bei der Reduktion des Gasvolumens berücksichtigen muß, gleich der Tension über reinem Wasser, während man für die Wasserdampftension über verdünnter Schwefelsäureeinen entsprechend kleineren Wert einsetzen muß (s. Landolt-Börnstein 5. Aufl. (1923) II, S.1394).

Berechnung:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } n/1 \text{ NaOH} &= 0,017031 \text{ NH}_3 \\ &= 22,095 \text{ ccm NH}_3 \text{ (normal)} \end{aligned}$$

$$v_0 = \frac{v \cdot 273 \cdot (b - \gamma)}{760 \cdot (273 + t)} \text{ ccm (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$$

- v = gef. Gasmenge in ccm
 b = Barometerstand
 t = Temperatur
 γ = Wasserdampftension bei t°

$$m = \frac{a \cdot 22,095 \cdot c}{b} \text{ ccm angewandte Menge NH}_3$$

Also Fremdgas: $\frac{100 \cdot v_0}{m}$ Vol.% oder!

Fremdgas: $\frac{v_0 \cdot b \cdot 100}{a \cdot c \cdot 22,095}$ Vol.%

- Darin bedeutet :
- a = verbr. ccm n/1 NaOH
 - b = angew. ccm der Auffüllung der sauren Lösung
 - c = Gesamtmenge der sauren Lösung in ccm

- Orsatanalyse:
- a₁ = Vol.% O₂
 - b₁ = Vol.% H₂
 - c₁ = Vol.% CH₄
 - d₁ = Vol.% N₂

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

$$\text{Luft} = a_1 + \frac{79,1 \cdot a_1}{20,9} \text{ Vol.}\%$$

$$\text{Rest-N}_2 = d_1 - \frac{79,1 \cdot a_1}{20,9} \text{ Vol.}\%$$

Den Gehalt der einzelnen Gasbestandteile erfährt man dann durch Multiplikation des Gehaltes (Orsatanalyse) mit dem Faktor

$$f = \frac{\text{Vol.}\% \text{ Fremdgas}}{100}, \text{ also z.B.}$$

$$H_2 = \frac{b_1 \cdot v_0 \cdot b \cdot 100}{100 \cdot a \cdot c \cdot 22,095} \text{ Vol.}\%$$

(im Fremdgas)

usw.,

während man die aufgefangene absolute Gasmenge nach der Gleichung

$$\frac{v_0 \cdot \text{Vol.}\%(\text{Orsatanalyse})}{100} \text{ ccm (normal)}$$

berechnet, z.B. $H_2 = \frac{v_0 \cdot b_1}{100} \text{ ccm}$

Beispiel:

Aufgefangene Gasmenge

v = 765 ccm

b = 764,2 mm

t = 20,0°

r = 17,5 mm

Verbrauch: a = 31,10 ccm n/1 NaOH

Angewandt: b = 10,0 ccm Originallösung

$\frac{100}{1000/100} =$

Gesamtmenge der sauren Lösung $c = 16\ 000\ \text{ccm}$

| | | | | | |
|---------------|-----------------|------|-------|---|----------------|
| Orsatanalyse: | O ₂ | 2,3 | Vol.% | = | a ₁ |
| | H ₂ | 55,3 | " | = | b ₁ |
| | CH ₄ | 2,7 | " | = | c ₁ |
| | N ₂ | 39,7 | " | = | d ₁ |

$$v_0 = \frac{765 \cdot 273 \cdot 746,5}{760 \cdot 293} = 700,1\ \text{ccm (0}^\circ, 760, \text{tr.)}$$

Aufgefangenes Gasvolumen = 700,1 ccm (0°, 760 mm, trocken).

$$\text{NH}_3 = \frac{31,10 \cdot 16\ 000 \cdot 22,095}{10} = 1\ 099\ 460\ \text{ccm NH}_3 \\ = 1\ 099,5\ \text{Ltr. (0}^\circ, 760, \text{tr.)}$$

$$\text{Fremdgas} = \frac{700,1 \cdot 10 \cdot 100}{31,10 \cdot 16\ 000 \cdot 22,095} = 0,0637\ \text{Vol.}\%$$

$$\text{Fremdgas} = 0,064\ \text{Vol.}\%$$

$$\text{Luft} = 2,3 + \frac{79,1 \cdot 2,3}{20,9} = 2,3 + 8,7 = 11,0\ \text{Vol.}\%$$

$$\text{Reststickstoff} = 39,7 - \frac{79,1 \cdot 2,3}{20,9} = 39,7 - 8,7 = 31,0\ \text{Vol.}\%$$

Gaszusammensetzung:
(Orsatanalyse)

| | | | |
|-----------------|---|------|-------|
| H ₂ | = | 55,3 | Vol.% |
| CH ₄ | = | 2,7 | " |
| N ₂ | = | 31,0 | " |
| Luft | = | 11,0 | " |

Also Gehalt an: H₂ = 55,3 · f = 0,035 Vol.%

CH₄ = 2,7 · f = 0,002 "

N₂ = 31,0 · f = 0,020 "

Luft = 11,0 · f = 0,007 "

Sa. = 100,0 % = 0,064 Vol.%

Absolute Gasmenge: - - -

$$\text{H}_2 = \frac{55,3 \cdot 700,1}{100} = 387,2\ \text{ccm (normal)}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{2,7 \cdot 700,1}{100} = 18,9\ \text{ccm}$$

$$\text{N}_2 = \frac{31,0 \cdot 700,1}{100} = 217,0\ \text{ccm}$$

$$\text{Luft} = \frac{11,0 \cdot 700,1}{100} = 77,0\ \text{ccm}$$

700,1 ccm (0°, 760 mm, tr.)

II. Gasförmiges Ammoniak.

Bestimmung der gasförmigen Fremdbestandteile.

Zur genauen Bestimmung der einzelnen Bestandteile dient die auf S. 6 beschriebene Methode, die man in gleicher Weise natürlich auch auf gasförmiges Ammoniak anwenden kann. Will man nur den Gesamtgasgehalt feststellen, so kann man die zuerst (S.2) beschriebene Methode anwenden. Für Schnellbestimmungen, zumal bei einem größeren Gehalt an Fremdgas, eignet sich folgendes Verfahren:

Zwei in Eisenfüßen eingegipste Büretten (1+2) sind durch einen 3/4 m langen Gummischlauch mit einander verbunden. Bürette 1, mit einem Fassungsvermögen von 100 ccm und einer Einteilung in 0,2 ccm, ist oben durch einen einfachen Kapillarahahn (3) sowie unten durch einen Schwanzhahn (4) verschlossen, der drei verschiedene Stellungen (s. Abb.) ermöglicht. Die zweite, oben offene Bürette besteht nur aus einem weiten Glasrohr, das als Niveauröhr dient. Man trocknet zunächst die erste Bürette durch Ausspülen mit Alkohol und Durchblasen von Luft aus und füllt das zweite Rohr (Hahn 4 in Stellung III) mit 2-3 fach normaler Schwefelsäure, der man etwas Methylorange zugesetzt hat, bis die Luft aus der Schlauchverbindung verdrängt ist und die Säure aus dem Hahn austritt. Jetzt bringt man Hahn 4 in Stellung II, schließt das Schwanzende an die Ammoniakleitung an und bläst Rohr 1 mit dem zu untersuchenden Ammoniakgas gut aus. Wenn die Luft aus der Bürette verdrängt ist, schließt man gleichzeitig Hahn 3 und bringt Hahn 4 in Stellung I, wobei die Schwefelsäure infolge Absorption des Ammoniaks rasch in dem Rohr aufsteigt, bis nur noch ein kleiner, nicht absorbierbarer Gasrest zurückbleibt. Durch nochmaliges Hin- und Herneigen der Bürette bringt man den Gasrest in innige Berührung mit der Säure und liest schließlich das Gasvolumen in der Bürette ab, wobei man das Niveau der Säure in beiden Röhren in gleiche Höhe bringt. Durch Öffnen von Hahn 3 und Hochstellen der Bürette läßt man die Säure wieder in das Niveauröhr zurücklaufen (Vorsicht wegen Luftblasen), die letzten ccm bläst man mittels Hahnstellung II seitlich aus. Die Bestimmung läßt sich mit derselben Säure mehrmals wiederholen, ohne daß die

Bürette ausgetrocknet zu werden braucht, doch muß man das Ausblasen der Bürette mit Ammoniak jetzt auf einige Minuten ausdehnen, um die an den Wandungen haftende Säure zu neutralisieren.

Das abgelesene Gasvolumen gibt direkt den Gehalt des Ammoniaks an Fremdgas in Vol. % an.

Die Differenz 100 - Vol. % Fremdgas bedeutet den Reinheitsgrad des Ammoniaks.

Ammoniakhaltige Gase (z.B. Ausblasegas oder Zirkulationsgas der Synthesen) analysiert man nicht nach dieser Methode. Vgl. dazu die speziellen Analysenvorschriften.

