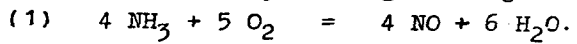


16. Bestimmung der Verbrennungsausbeute bei der katalytischen Ammoniakoxydation an Platinkontakten.

Dem Vorgang der Ammoniakverbrennung am Platinkontakt liegt folgende Oxydationsgleichung zu Grunde



Auf dieser Gleichung beruht eine Bestimmung der Verbrennungsausbeute, bei der die Ammoniakkonzentration im Ammoniak-Luftgemisch vor der Verbrennung und das bei der Verbrennung gebildete NO nach der Absorption als Salpetersäure bestimmt werden.

Führt man das eingesetzte NH_3 sowie die erhaltene HNO_3 rechnerisch in NO über, so ergibt sich die Ausbeute auf Grund folgender Beziehung:

$$\frac{\text{erhaltene NO-Konzentration}}{\text{mögliche NO-Konzentration}} \cdot 100 = \% \text{ Ausbeute}$$

oder unter Einsatz der reziproken Werte

$$(2) \quad \frac{\text{mögliche NO-Konzentration}}{\text{erhaltene NO-Konzentration}} \cdot 100 = \% \text{ Ausbeute}$$

Die mögliche NO-Konzentration, d.h. unter der Voraussetzung, daß das eingesetzte NH_3 im Sinne der Gleichung 1 quantitativ verbrennt, lässt sich zu der ursprünglichen NH_3 -Konzentration in Beziehung setzen, wenn man berücksichtigt, daß bei der Verbrennung ein dem NH_3 -Volumen gleiches NO-Volumen entsteht, sich andererseits aber der Anteil des Sauerstoffs um $5/4$ des NH_3 -Anteils vermindert. Stellt demnach

$$\text{Luft Vol.} + \frac{\text{NH}_3 \text{ Vol.}}{\text{NH}_3 \text{ Vol.}}$$

den reziproken Wert der NH_3 -Konzentration vor der Verbrennung dar, so ergibt sich der reziproke Wert für die mögliche NO-Konzentration zu

$$(6) \quad \frac{\text{Luft Vol.} + \text{NO Vol.} - 5/4 \text{ NO Vol.}}{\text{NO Vol.}} \text{ oder } =$$

$$\frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NO Vol.}} + 4/4 \frac{\text{NO Vol.}}{\text{NO Vol.}} - 5/4 \frac{\text{NO Vol.}}{\text{NO Vol.}} =$$

$$\frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NO Vol.}} = 0,25$$

In diesen Gleichungen bedeutet NO Volumen nur das bei quantitativer Verbrennung mögliche (theoretisch berechnete) Volumen des verbrannten NH_3 .

Es ist also $\frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NO Vol.}} = \frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NH}_3 \text{ Vol.}}$

Für das Verhältnis Luftvolumen zu Ammoniakvolumen wird A gesetzt, in folgendem mit A-wert bezeichnet. Es ist also

(3) $\frac{1}{\text{mögliche NO-Konzentration}} = A - 0,25$

In ähnlicher Weise lässt sich der Nenner in Gleichung 2, d.h. der reziproke Wert der nach der Verbrennung erhaltenen NO-Konzentration, aus der gebildeten Salpetersäure umrechnen. Der Sauerstoffanteil in dem Gasgemisch nach der Verbrennung erhöht sich, wenn man die gebildete HNO_3 nach der Gleichung $4 \text{ HNO}_3 = 4 \text{ NO} + 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

~~wieder auf NO zurückrechnet, um 3/4 des NO-Anteils, sodaß man, wenn der Ausdruck $\frac{\text{Restgas Vol.} + \text{NO Vol.}}{\text{NO Vol.}}$~~

den reziproken Wert der NO-Konzentration nach der Verbrennung darstellt, für den reziproken Wert der tatsächlich erhaltenen NO-Konzentration

(7) $\frac{\text{Restgas Vol.} + \text{NO Vol.} + 3/4 \text{ NO Vol.}}{\text{NO Vol.}}$ findet.

oder: $\frac{\text{Restgas Vol.}}{\text{NO Vol.}} + \frac{1 - \text{NO Vol.} + 3/4 \text{ NO Vol.}}{\text{NO Vol.}} =$

$\frac{\text{Restgas Vol}}{\text{NO Vol.}} + 1,75$

In diesen Gleichungen bedeutet das NO-Volumen das aus der tatsächlich erhaltenen Menge HNO_3 umgerechnete NO-Volumen. Setzt man nun für den Ausdruck

$\frac{\text{Restgas Vol.}}{\text{NO Vol.}}$ B ein, im folgenden

als B-wert bezeichnet, wodurch also $\frac{1}{\text{erhaltene NO-Konzentration}} = B + 1,75$ wird, so erhält man unter Einsatz dieser A u. B-Werte (Gl. 3u4) in Gleichung 2 für die Ausbeuteberechnung folgende Gleichung:

$\frac{\frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NH}_3 \text{ Vol.}} - 0,25}{\frac{\text{Restgas Vol.}}{\text{NO Vol.}} + 1,75} \cdot 100 = \% \text{ Ausbeute oder}$

(5) $\frac{A - 0,25}{B + 1,75} = \% \text{ Ausbeute.}$

$$A = \frac{\text{Luftvolumen}}{\text{NH}_3 \text{ Vol. vor d. Verbr.}} ; B = \frac{\text{Restgas Vol. nach d. Verbr.}}{\text{NO Vol. nach der Verbr.}}$$

Die Berechnung der Ausbeute läuft also auf eine Ermittlung des A- u. B-Wertes hinaus, also auf die Bestimmung der Ammoniakkonzentration im Ammoniak-Luftgemisch und der Konzentration des NO im Reaktionsgas nach der Verbrennung.

Beispiel für obige Berechnung der Ausbeute:

Gegeben A-Wert = 10,00

B-Wert = 9,08

$$\text{Ausbeute} = \frac{10,00 - 0,25}{9,08 + 1,75} \cdot 100 = \frac{9,75 \cdot 100}{10,83} = 90,0 \%$$

A-Wert. Nach der Definition ist $A = \frac{\text{Luft Vol.}}{\text{NH}_3 \text{ Vol.}}$

Da Luft Vol. + NH₃ Vol. = 100 ist, so ergibt sich das NH₃-Vol. aus der Gleichung

$$A = \frac{100 - x}{x} \text{ oder } x = \frac{100}{A+1}$$

$$A = 10; \text{NH}_3 = \frac{100}{10+1} = 9,09 \text{ Vol.}\%$$

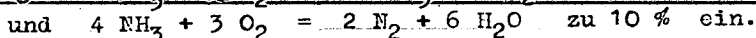
$$\text{Luft} = 90,91 \text{ Vol.}\%$$

Ausgangsgas: NH₃ = 9,09 Vol.%

$$\text{O}_2 = 19,09 \text{ Vol.}\%$$

$$\text{N}_2 = 71,82 \text{ Vol.}\%$$

Bei einer Ausbeute von 90 % tritt der Umsatz nach den



$$9,09 \text{ Vol. NH}_3 = 8,18 \text{ Vol. (90 \%)} + 0,91 \text{ Vol. (10 \%)}.$$

$$8,18 \text{ Vol. NH}_3 \text{ brauchen } 2 \cdot 8,18 = 16,36 \text{ Vol. O}_2$$

$$0,91 \text{ Vol. NH}_3 \text{ " } \frac{3}{4} \cdot 0,91 = 0,68 \text{ " "}$$

$$9,09 \text{ Vol. NH}_3 \text{ " } = 17,04 \text{ " "}$$

$$\text{Es bleibt an O}_2: 19,09 - 17,04 = 2,05 \text{ Vol.}$$

$$0,91 \text{ Vol. NH}_3 \text{ liefern } 0,46 \text{ Vol. N}_2$$

$$\text{Es bleibt an N}_2: 71,82 + 0,46 = 72,28 \text{ Vol. N}_2.$$

Es wird also aus:

$$\text{NH}_3 = 9,09 \text{ Vol.}, \quad \text{NO} = 8,18 \text{ Vol.}$$

$$\text{O}_2 = 19,09 \text{ " } \rightarrow \text{O}_2 = 2,05 \text{ "}$$

$$\text{N}_2 = 71,82 \text{ " } \rightarrow \text{N}_2 = 72,28 \text{ "}$$

$$\text{Gleich. 6. } \frac{(71,82 + 19,09) + 9,09 - 5/4 \cdot 9,09}{9,09} = \frac{88,62}{9,09} = 9,75 \text{ oder}$$

- 4 -

$$\frac{(71,82+19,09)}{9,09} - 0,25 = 10 - 0,25 = 9,75$$

$$A - 0,25 = 9,75$$

$$\frac{(72,28+2,05)+8,18+\frac{3}{4} \cdot 8,18}{8,18} = \frac{88,55}{8,18}$$

B-wert. Nach Gleichung 7:

$$10,84 \text{ oder } \frac{(72,28 + 2,05)}{8,18} + 1,75 = \frac{74,33}{8,18} + 1,75 = 9,09 + 1,75 = 10,84$$

$$B + 1,75 = 10,84$$

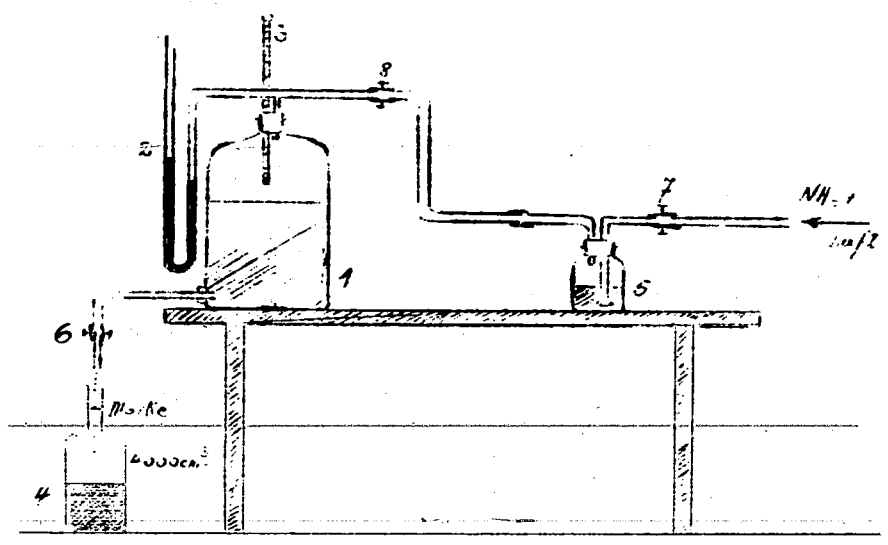
Ausbeute: $\frac{9,75}{10,84} \cdot 100 = \frac{9,75}{10,84} = 89,9 \%$

Die Übereinstimmung zwischen dem aus obigen Formeln abgeleiteten Wert und dem aus den Volumenveränderungen errechneten Wert ist gut. Die geringe Differenz im B-Wert (9,08 gegen 9,09) ist auf die nur angenähert angegebenen Volumina (z.B. 2,05 Vol. O₂ statt 2,047 Vol.) zurückzuführen.

Bestimmung des A-Wertes

A-Wert	=	$\frac{\text{Luftvolumen}}{\text{NH}_3 \text{ Volumen}};$
Vol. % NH ₃	=	$\frac{100}{A+1};$
Vol. % Luft	=	$100 - \text{Vol. \% NH}_3.$

Die Apparatur zur Ermittlung des A-Wertes besteht aus einer 5-Liter-Tubusflasche als Aspirator (1) mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, der ein T-Stück trägt, an dessen einem Schenkel ein Manometer (2) befestigt ist, sowie ein Thermometer (3), das bis in die Mitte der Flasche hineinragt und die Temperatur auf 0,5°C genau abzulesen gestattet. Als Manometerflüssigkeit verwendet man je nach dem Vordruck des Ammoniak-Luftgemisches Wasser oder Quecksilber. Das Wasser aus dem Aspirator läuft durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Schlauch und Klemmschraubenverschluss ab und wird in einem 4-Liter-Meßkolben (4) aufgefangen, dessen Hals zur Vermeidung größerer Meßfehler möglichst eng sein soll. Durch das ablaufende Wasser wird das Ammoniak-Luftgemisch angesaugt. Vor dem Aspirator befindet sich eine Waschflasche (5) mit n/1 Schwefelsäure, durch die das Gas mittels



eines gut wirkenden Verteilers durchgeleitet und von NH_3 quantitativ befreit wird.

Vor einer Bestimmung wird zunächst der Aspirator soweit mit Wasser gefüllt, daß die Luft beim Aufsetzen des Gummistopfens aus dem Flaschenhals verdrängt wird. Dann wird die Waschflasche 5 mit genau 20 ccm n/1 H_2SO_4 und etwa 150 ccm dest. Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Methylorange als Indikator beschickt und an den Aspirator angeschlossen. (Klemmschraube 6 u. 7 geschlossen, 8 offen). Bei sehr niedrigen A-Werten, d.h. bei einem hohen NH_3 -Gehalt des Gemischgases vor der Verbrennung, ist eine entsprechend größere Vorlage von n/1 H_2SO_4 anzuwenden.

Durch vorsichtiges Öffnen der Klemmschrauben 6 u. 7 läßt man jetzt den Gasstrom in die Waschflasche eintreten und reguliert den Wasserablauf so ein, daß das Manometer stets leichten Überdruck (etwa 10-20 mm Wassersäule) anzeigt und der Meßkolben in 10 - 15 Minuten gefüllt ist. Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit wird das Ammoniak von der vorgelegten Schwefelsäure quantitativ absorbiert, ohne daß NH_3 -verluste zu befürchten wären. Ist der Meßkolben bis zum Halsansatz gefüllt, drosselt man den Gasstrom langsam ab und

dreht Klemmschraube 6 zu, sobald der Wasserspiegel die 4 Ltr.-Marke erreicht hat. Dann werden auch die Klemmschrauben 7 u 8 geschlossen, worauf die Waschflasche abgenommen und beiderseitig mittels kleiner Schlauchstücke mit Glasstöpseln oder in ähnlicher Weise verschlossen wird. Man liest jetzt die Temperatur in der Flasche auf $0,5^{\circ}\text{C}$ genau sowie den Über- bzw. Unterdruck in der Flasche am Manometer (Millimeterpapier o.ä.) ab und notiert ausserdem den Barometerstand zur Zeit des Versuchs. Durch Zurückgießen des Wassers wird der Aspirator wieder aufgefüllt und für einen neuen Versuch vorbereitet.

Man verwendet zur Füllung des Aspirators zweckmäßig nur Wasser, das mindestens zwei Stunden lang vor Beginn des Versuches im Raum gestanden hat. Das Thermometer darf natürlich nur soweit in die Flasche hineinragen, daß seine Kugel nach beendigtem Auslauf des Wassers die Wasseroberfläche nicht mehr berührt.

Nunmehr nimmt man den Waschflascheneinsatz heraus, spült die Rohre innen und außen mit dest. Wasser sorgfältig aus und titriert den Überschuss an Schwefelsäure mit $n/1$ NaOH bis zum Umschlag zurück.

Aus den auf diese Weise ermittelten Faktoren, nämlich

1) Ammoniakmenge (= verbr. ccm $n/1$ H_2SO_4)

~~2) Gasmenge (-4000-ccm = abgelaufene Wassermenge)~~

3) Barometerstand

4) Temperatur

5) Über- bzw. Unterdruck } des Gases

wird der A-Wert = $\frac{\text{Luftvolumen}}{\text{NH}_3 \text{ Volumen}}$ folgendermaßen berechnet:

Um Luftvolumen (4000 ccm) und NH_3 Volumen (ccm $n/1$ H_2SO_4) zu einander in Beziehung setzen zu können, muß das Luftvolumen auf Normalvolumen (0° , 760 mm) umgerechnet werden, da man bei der Berechnung des NH_3 Volumens aus der Anzahl verbrauchter ccm $n/1$ H_2SO_4 das Normal- NH_3 Volumen (0° , 760 mm) erhält.

Berechnung des Ammoniakvolumens(normal).

1 liter NH_3 (0° , 760 mm) = 0,7708 (Litergew. des NH_3)

1 ccm $n/1$ H_2SO_4 = 0,017031 g NH_3

- 7 -

$$\text{NH}_3 \text{ Vol. (normal)} = \frac{\text{verbr. ccm n/1 H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,017031 \cdot 1000}{0,7708} \text{ ccm}$$

$$\text{oder } \text{NH}_3 \text{ Vol. (normal)} = \frac{\text{verbr. ccm n/1 H}_2\text{SO}_4 \cdot 22,095}{(\log 22,095 = 1,34430)}$$

Berechnung des Luftvolumens (normal):

Man kompensiert zunächst den Über- bzw. Unterdruck, unter dem das Gas in der Flasche steht, mit dem Barometerstand (bei Überdruck durch Addition, bei Unterdruck durch Subtraktion des auf mm Hg umgerechneten Wasserdrucks) und subtrahiert die Wasserdampfspannung, sodaß man den Partialdruck der trockenen Luft erhält:

$$P = b \pm p - \tau$$

wobei P = Partialdruck der trockenen Luft

b = Barometerstand

p = Über- bzw. Unterdruck in mm Hg

τ = Wasserdampfspannung in mm Hg bei $t^\circ \text{C}$.

Nach der Gasformel

$$V_0 = \frac{273 \cdot v \cdot P}{760 \cdot (273 + t_0)}, \text{ wobei}$$

V_0 = Luftvolumen (normal)

v = Luftvolumen feucht bei $t^\circ \text{C}$ (4000 ccm)

P = Partialdruck des trockenen Luftvolumens

t = Temperatur des Luftvolumens in der Flasche ist,

~~wird das Luftvolumen reduziert und man erhält~~

$$V_0 = \frac{273 \cdot 4000 \cdot P}{760 \cdot (273 + t_0)} \text{ oder}$$

$$V_0 = \frac{1436,8 \cdot P}{273 + t_0} \quad (\log 1436,8 = 3,15741)$$

Dann ist

$$A\text{-Wert} = \frac{\text{Luftvolumen (normal)}}{\text{NH}_3 \text{ Volumen (normal)}}$$

Aus dem A-Wert lässt sich der NH_3 -gehalt nach der Formel

$$\frac{100}{A+1} = \text{Vol.}\% \text{ NH}_3 \text{ berechnen.}$$

Berechnung eines Beispiels.

$$1) \text{ verbr. n/1 H}_2\text{SO}_4 = 15,15 \text{ ccm}$$

$$\text{NH}_3\text{-Vol. (normal)} = 15,15 \cdot 22,095 = 334,7 \text{ ccm (s. Tab. III)}$$

$$\text{NH}_3\text{-Volumen (normal)} = 334,7 \text{ ccm.}$$

2) Abgelaufene Wassermenge = 4000 ccm
 Barometer = b = 750,6 mm
 Druck in der Flasche = p = 5,3 mm Überdruck
 72 mm H₂O = 5,3 mm Hg (s. Tab. I)
 Temperatur in der Flasche t° = 34° C
 Wasserdampfension bei 34° z = 39,9 mm (s. Tab. II)
 Partialdruck der trockenen Luft = P = 750,6 + 5,3 - 39,9 = 716,0 mm
 $V_0 = 1436,8 \cdot \frac{716}{273+34} = 3351,1 \text{ ccm}$
Luftvolumen (normal) = 3351,1 ccm.

A-Wert = $\frac{3351,1}{334,7} = 10,01$

A-wert = 10,01
 =====

Das NH₃-Luftgemisch besteht also aus 1 Teil NH₃ und 10,01 Teilen Luft oder

$NH_3 = \frac{100}{A+1} = \frac{100}{11,01} = \underline{\underline{9,08 \text{ Vol.} \% NH_3}}$
 =====

~~Bei öfteren Untersuchungen empfiehlt es sich, für die Berechnung des A-Wertes Tabellen anzulegen, wodurch die Berechnung etwas abgekürzt, bzw. erleichtert werden kann.~~

Beispiele:

I. Umrechnungstabelle von mm Wasserdruck auf mm Quecksilberdruck.

Formel: mm Hg = $\frac{\text{mm H}_2\text{O}}{13,55}$

wasserdruck in mm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,7
10	0,7	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4
20	1,5	1,6	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,0	2,1	2,1
30	2,2	2,3	2,4	2,4	2,5	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9

usw.

II. Tabelle der Wasserdampfension in mm Quecksilber.

t° C	= mm Hg	t° C	= mm Hg
13,0	11,2	21,5	19,2
5	11,6	22,0	19,8
14,0	12,0	5	20,4
5	12,4	23,0	21,1
15,0	12,8	5	21,7
5	13,2	24,0	22,4
16,0	13,6	5	23,1
5	14,1	25,0	23,8
			usw.

III. Tabelle zur Bestimmung des NH₃-Volumens (normal)
aus der Anzahl der verbr. ccm n/1 H₂SO₄ bei 4000
ccm abgelaufener Wassermenge.

1 Liter NH₃ (0°, 760 mm) = 0,7708 g
 1 ccm n/1 H₂SO₄ = 0,017031 g NH₃
 NH₃-Vol.(normal) = verbr. ccm n/1 H₂SO₄ · 22,095
 (log 22,095 = 1,34 430)

verbr. ccm n/1 H ₂ SO ₄	NH ₃ -Vol. (normal)	log NH ₃ - Vol. norm.	verbr. ccm n/1 H ₂ SO ₄	NH ₃ -Vol. (normal)	log NH ₃ - Vol. norm.
15,00	331,4 ccm	2,52 039	19,85	438,6 ccm	2,64 206
15,05	332,5 "	2,52 184	19,90	439,7 "	2,64 315
15,10	333,6 "	2,52 328	19,95	440,8 "	2,64 421
15,15	334,7 "	2,52 471	20,00	441,9 "	2,64 531
usw.			usw.		

Eine weitere Abkürzung der Rechnung kann man auch in der Weise vornehmen, daß man das trockene Luftvolumen tabellarisch auf Normalvolumen reduziert.

Beispiel: Partialdruck der trockenen Luft bei 34° C = 716 mm.

$$V_0 = \frac{4000 \cdot 273 \cdot 716}{760 \cdot (273+34)} = 4000 \cdot f;$$

Der Faktor f kann aus der Tabelle IV abgelesen werden.

IV. Tabelle zur Reduktion des trockenen Luftvolumens
auf Normalvolumen bei 0°, 760 mm Hg.

mmHg	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717
33,0	0,831	0,832	0,833	0,835	0,836	0,837	0,838	0,839	0,841	0,842
33,5	830	831	832	834	834	836	837	838	840	841
34,0	828	830	831	832	833	834	835	837	838	839
34,5	827	828	830	831	832	833	834	835	836	838
35,0	826	827	828	829	830	832	833	834	835	836
35,5	824	825	826	828	829	830	831	832	833	834
usw.										

Bestimmung des B-Wertes.

$$B\text{-Wert} = \frac{\text{Restgas Volumen}}{\text{NO-Volumen}}$$

Zur Ermittlung des B-Wertes werden die Verbrennungsgase hinter dem Kontakt in eine evakuierte Flasche, die mit etwas Wasser gefüllt ist, hineingesaugt, worauf die nach der Gleichung $4 \text{ NO} + 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ HNO}_3$ gebildete Salpetersäure mit Methylrot als Indikator zurücktitriert wird. Aus dem bekannten Flascheninhalt und dem Anfangsvolumen (Luft) und Restgasvolumen (Rest der Verbrennungsgase nach der Absorption der gebildeten HNO_3 und der ursprünglichen Luft), das aus dem vor und nach dem Versuch gemessenen Unterdruck in der Flasche berechnet wird, wird das Verhältnis

$\frac{\text{Restgasvolumen}}{\text{NO-Volumen}}$ bestimmt.

Man verfährt im einzelnen folgendermaßen:

Für die Bestimmungen werden 10-Liter-Flüssigkeitsflaschen mit angeschliffenem Hals verwendet, in denen ein durchbohrter Gummistopfen gasdicht eingesetzt ist. Der Gummistopfen trägt einen einfachen Kapillarahahn, dessen einer Schenkel mit der Innenseite des Stopfens abschneidet. Man füllt in die Flasche zunächst 100 cm dest. Wasser (Meßzylinder!) ein und evakuiert sie auf etwa 700 mm Unterdruck (nicht mehr), schließt den Hahn und lässt die Flasche in einem gleichmäßig temperierten Raum mindestens 2 Stunden

lang liegen. Nach dieser Zeit wird die Raumtemperatur abgelesen und der Unterdruck in der Flasche durch Anschließen an ein Hg-Manometer gemessen. Gleichzeitig wird der Barometerstand notiert.

Man schließt nun die Flasche mittels eines geeigneten und möglichst kurzen Probestutzens an den Verbrennungsofen an und öffnet vorsichtig den Kapillarahn, worauf sich die Flasche unter Erwärmung langsam mit den angesaugten braunen Verbrennungsgasen anfüllt. Da die Ausbeute durch den A- u. B-Wert bestimmt wird, so ist es wichtig, daß man die Probenahme der Verbrennungsgase gleichzeitig mit der Bestimmung des A-Wertes vornimmt, d.h. man läßt die Flasche solange angeschlossen, daß sich der Unterdruck in etwa 10-15 Minuten ausgeglichen hat. Sollen zwei Parallelproben gezogen werden, so bleibt jede der Flaschen nur die Hälfte der Zeit angeschlossen, jedenfalls immer so, daß A- u. B-Werte gleichzeitig gezogen werden.

Nach beendigter Probenahme wird der Kapillarahn geschlossen und die Flasche in den temperierten Raum gebracht, wo sie zur vollständigen Absorption der Stickoxyde mindestens 5 Stunden liegen bleibt. Diese Zeit ist ausreichend, jedoch empfiehlt es sich, die Flasche öfter kräftig umzuschütteln. Darauf werden wiederum Raumtemperatur, Druck in der Flasche sowie Barometerstand notiert. Nach dem Öffnen des Hahnes wird der Gummistopfen abgenommen und mit dest. Wasser sorgfältig abgespült. Die gebildete HNO_3 titriert man direkt in der Flasche nach Zusatz von Methylrot als Indikator mit $n/1$ NaOH bis zur Gelbfärbung.

Zur Kontrolle des Sauerstoffgehaltes zieht man gleichzeitig noch eine besondere Probe in einem kleinen, mit Wasser gefüllten Gassammler, den man nicht ganz leer laufen läßt, um zur Absorption der Stickoxyde genügend Wasser zur Verfügung zu haben. Nach Absorption der Stickoxyde wird der Gasrest untersucht. Er muss noch überschüssigen Sauerstoff (einige Vol.%) enthalten, anderenfalls hat man damit zu rechnen, daß man infolge ungenügender Oxydation die Salpetersäure nicht quantitativ erfasst hat.

Berechnung:I. Bestimmung des Flascheninhalts und Flaschenfaktors.

Man wiegt zunächst die Flasche trocken und leer und darauf mit Wasser bis zum Gummistopfen gefüllt. Differenz = Volumen der Flasche. Die Korrektur für das verschiedene spez. Gewicht des Wassers bei höherer Temperatur kann wegfallen, doch sollte man zur Auswägung möglichst kaltes Wasser verwenden.

Beispiel:

Flasche mit Wasser gefüllt	=	13989 g
<u>Flasche leer und trocken</u>	=	<u>2530 g</u>
Wasser = Volumen der Flasche	=	11459 g
	=	11459 ccm.

Da man zur Analyse vorher jeweils 100 ccm einfüllt, so ist das Gasvolumen der Flasche nur $11459 - 100 = 11359$ ccm groß. Das nach dem Evakuieren noch in der Flasche zurückbleibende Luftvolumen wird nach der Formel

$$v_0 = \frac{273 \cdot v \cdot P}{760 \cdot (273+t)} \text{ berechnet.}$$

v = Gasvolumen der Flasche.

Handelt es sich um Serienbestimmungen oder macht man zur Analyse von Gasgemischen usw. von diesen Flaschen häufiger Gebrauch, so ist es zweckmäßig, den Ausdruck

$\frac{273 \cdot v}{760}$ als konstanten Wert zu berechnen (im folgenden als Flaschenfaktor F bezeichnet). Die einzelnen Flaschen werden mit Glasätztinte nummeriert. Es ist also:

$$\text{Flaschenfaktor } F = \frac{273}{760} \cdot \text{Gasvolumen der Flasche}$$

$$\text{und Gasvolumen der Flasche} = \frac{760}{273} \cdot F$$

(Umrechnung eines Faktors einer Flasche mit 100 ccm Wasserfüllung auf den Faktor derselben Flasche mit z.B. 500 ccm:

$$\text{Faktor (100 ccm)} = 4280$$

$$\text{Faktor (500 ccm)} = ?$$

$$x = 4280 + \frac{273 \cdot (100-500)}{760}$$

$$x = 4280 - 144 = 4136$$

Der Flaschenfaktor in obigem Beispiel ist:

$$v = \text{Gasvolumen der Flasche} = 11359 \text{ ccm.}$$

$$F = \frac{273}{760} \cdot 11359$$

- 13 -

$$\text{Faktor } F = 4080$$

II. Bestimmung des Luftvolumens (normal).

Gemessen: Barometerstand b mm

Unterdruck p mm

Raumtemperatur $t^{\circ} \text{C}$

Wasserdampf-tension bei t° z mm

Dann ist ^{der} Partialdruck der trockenen Luft: $P = b - p - z$

$$\text{Luftvolumen (normal) } V_0 = F \cdot \frac{P}{273 + t^{\circ}} \text{ ccm.}$$

III. Bestimmung des Restgasvolumens (normal)

Gemessen: Barometerstand b' mm

Unterdruck p' mm

Raumtemperatur $t'^{\circ} \text{C}$

Wasserdampf-tension bei t'° z' mm

Partialdruck des Luft- und Restgasvolumens:

$$P' = b' - p' - z'$$

Luft- + Restgas-Volumen (normal)

$$V'_0 = F \cdot \frac{P'}{273 + t'^{\circ}} \text{ ccm.}$$

Restgasvolumen (normal) = Luft- + Restgasvolumen - Luftvol.,
also $V'_0 - V_0$.

IV. Bestimmung des B-wertes.

1 Liter NO (0° , 760 mm) = 1,3402 g (Litergewicht des NO)

1 ccm n/1 NaOH = 0,030008 g NO

$$\text{NO-Vol. (normal) = } \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 0,030008 \cdot 1000}{1,3402} \text{ ccm}$$

$$\text{NO-Vol. (normal) = verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 22,391 \text{ ccm.}$$

(log 22,391 = 1,35 007)

$$B = \frac{\text{Restgasvolumen}}{\text{NO-Volumen}}$$

Berechnung eines Beispiels.

I. Flaschenfaktor = 4080. (bei 100 ccm H₂O-füllung).

II. Luftvolumen: b = 745,9 mm
 p = 698,2 mm
 t = 18° C
 z = 15,7 mm (bei 18°)

P = 745,9 - 698,2 - 15,7 = 32,0 mm

V₀ = 4080 · $\frac{32}{273+18}$ = 448,66 ccm

Luftvolumen (normal) = 448,7 ccm.

III. Restgasvolumen: b' = 756,7 mm
 p' = -120,0 mm
 t' = 16° C

z' = 13,6 mm (bei 16°)

P' = 756,7 - 120,0 - 13,6 = 623,1 mm

V'₀ = 4080 · $\frac{623,1}{273+16}$ = 8796,8 ccm

Restgasvolumen(normal) = 8796,8 - 448,7 = 8348,1 ccm.

IV. verbr. ccm n/1 NaOH = 41,40 ccm.

NO-Vol.(normal) = 41,40 · 22,391 = 926,98 (s. Tabelle V.)

NO-Volumen (normal) = 927 ccm

B = $\frac{8348,1}{927}$ = 9,006

B-Wert = 9,01.

Danach wäre die Ausbeute unter Einsatz der oben berechneten A- und B-Werte:

$\frac{A-0,25}{B+1,75} = \frac{10,01 - 0,25}{9,01 + 1,75} = \frac{9,76}{10,76} = 90,7 \%$

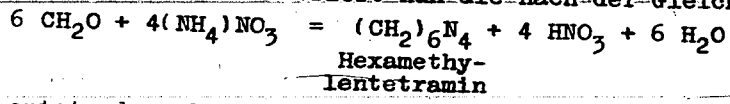
V. Tabelle zur Bestimmung des NO-Volumens (normal)

aus der Anzahl verbr. ccm n/1 NaOH.

verbr. ccm n/1 NaOH	NO-Volumen (normal)	log NO-Vol.	verbr. ccm n/1 NaOH	NO-Volumen (normal)	log NO-Vol.
30,05	672,8 ccm	2,82 791	41,35	925,9 ccm	2,96 655
10	674,0 "	82 864	40	927,0 "	96 707
15	675,1 "	82 936	45	928,1 "	96 759
20	676,2 "	83 008	50	929,2 "	96 812
25	677,3 "	83 080	55	930,3 "	96 864
usw.			usw.		

Der Umstand, daß geringe Mengen Ammoniak den Kontakt unverändert passieren, beeinflusst die Aubeute etwas. Denn diesem Ammoniak entspricht die äquivalente Menge Salpetersäure, die aber als Ammonnitrat vorliegt und als freie Säure bei der Analyse nicht erfasst wird. Will man also wissen, wieviel Salpetersäure tatsächlich gebildet worden ist, so muß man noch das Ammoniak bestimmen.

Man neutralisiert zu diesem Zwecke die bei der Bestimmung der B-Werte titrierte Flüssigkeit in der 10-Liter-Flasche mit einigen Tropfen n/10 H₂SO₄ bzw. NaOH unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator genau nach, setzt etwa 25 ccm Formalinlösung (30 %), die vorher mit n/10 NaOH und Phenolphthalein (wegen der Ameisensäure) sehr genau neutralisiert wurde, hinzu und titriert nun die nach der Gleichung



entstandene Salpetersäure mit n/10 NaOH bis zur Rotfärbung zurück.

Man kann das Ammoniak natürlich auch durch alkalische Destillation des titrierten Flascheninhalts (B-Wertbestimmung) bestimmen, wobei das Ammoniak in vorgelegter, titrierter n/10 H₂SO₄ aufgefangen und der Überschuss an letzterer mit n/10 NaOH zurückgenommen wird. Die Werte zeigen mit den nach der Formalinmethode erhaltenen Werten Übereinstimmung.

Berechnung: 1 ccm n/1 NaOH = 0,001 Mol HNO₃
 = 0,001 Mol NH₃

$$\text{Mol \% NH}_3 = \frac{0,1 \cdot \text{verbr. ccm n/10 NaOH} \cdot 100}{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} + 0,1 \cdot \text{verbr. ccm n/10 NaOH}}$$

d.h. dieser berechnete Wert gibt an, wieviel Mol NH₃ auf 100 Mol HNO₃ bei der Verbräunung unverändert geblieben sind bzw. wieviel % der insgesamt gebildeten Salpetersäure an Ammoniak gebunden ist.

Beispiel:

A-Wert	=	10,01
B-Wert	=	9,01

Bei der B-Wertbestimmung verbraucht: 41,40 ccm n/1 NaOH

Für NH₃ verbraucht: 3,50 ccm n/10 NaOH.

Will man die Gesamtausbeute an gebildeter Salpetersäure berechnen, so ist (s.S.14):

NO-Volumen (normal) = 41,75 · 22,391 = 934,82 ccm

- 16 -

$$\text{B-Wert} = \frac{8348,1}{934,82} = 8,93$$

$$\text{Die Ausbeute also: } \frac{10,01-0,25}{8,93+1,75} = \frac{9,76}{10,68} = \underline{\underline{91,}}$$

$$\text{Mol \% NH}_3 = \frac{0,1 \cdot 3,50 \cdot 100}{41,40 + 0,1 \cdot 3,50} = \frac{35}{41,75} = 0,84$$

$$\underline{\underline{\text{NH}_3 = 0,84 \text{ Mol \%}}}$$

d.h. auf 100 Mol HNO_3 sind 0,84 Mol NH_3 unverändert geblieben, bzw. 0,84 % der insgesamt gebildeten Salpetersäure ist an NH_3 gebunden.

$$\begin{array}{rcl} \text{Denn: } 1 \text{ ccm n/1 NaOH} & = & 0,063016 \text{ g HNO}_3 \\ 41,75 \text{ " " " " } & = & 2,631 \text{ g HNO}_3 \\ 0,35 \text{ " " " " } & = & 0,02206 \text{ g HNO}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,02206}{2,631} = 0,84 \text{ \% HNO}_3$$

Nachtrag.

Bestimmung der Verbrennungsausbeute bei der katalytischen Ammoniakoxydation an Platinkontakten.

Die Ausbeuteberechnung lässt sich auch aus der Beziehung

$$1 \quad \frac{\% \text{ NO}}{\% \text{ NH}_3} \cdot 100 = \% \text{ Ausbeute}$$

ableiten. Allerdings bedeutet hier % NO die NO-Konzentration in dem ursprünglichen Gasvolumen nach der Verbrennung, aber vor der Absorption der Stickoxyde. Es ist also

$$2 \quad \% \text{ NO} = \frac{\text{NO Vol.} \cdot 100}{\text{Restgas Vol.} + \text{verschwundenes Gasvolumen}}$$

Diese Formeln stehen mit der oben angegebenen Formel 5 (S.2) im Zusammenhang

$$3 \quad \frac{\text{Luft-Vol.} - 0,25}{\text{NH}_3\text{-Vol.}} : 100 = \% \text{ Ausbeute,}$$

$$\frac{\text{Restgas-Vol.}}{\text{NO-Vol.}} + 1,75$$

wie sich an einem Beispiel zeigen lässt.

Bei einem Versuch wurden folgende Zahlen gefunden:

- a = 9,08 Vol. % NH₃
- b = 8348,1 ccm Restgas Vol. (normal)
- c = 926,98 ccm NO-Vol. (normal)

Ausbeute = 90,8 %

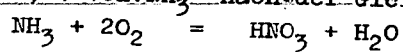
In dem Gemischgas von der Zusammensetzung

NH ₃	=	9,08 Vol.	
O ₂	=	19,09 "	(Luft = $\frac{21}{79}$ % O ₂)
N ₂	=	71,83 "	(Luft = $\frac{79}{79}$ % N ₂)

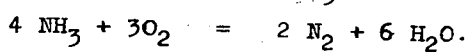
100,00 Vol.

reagieren bei einer Ausbeute von 90,8 %

$\frac{9,08 \cdot 90,8}{100} = 8,24 \text{ Vol. NH}_3$ nach der Gleichung



und $\frac{9,08 \cdot (100-90,8)}{100} = 0,84 \text{ Vol. NH}_3$ nach der Gleichung



Nach diesen Gleichungen brauchen

8,24 Vol. NH₃ = 16,48 Vol. O₂ (= 2 · 8,24)

0,84 " " = 0,63 " " (= $\frac{3}{4}$ · 0,84)

und aus 0,84 " " entstehen 0,42 " N₂ (= $\frac{1}{2}$ · 0,84)

Bilanz der Volumina:

Vorher:		Nachher:
NH ₃ = 9,08 Vol.	- 0,84 NH ₃	8,24 Vol. NO
O ₂ = 19,09 "	- 16,48 - 0,63 O ₂	1,98 " O ₂
N ₂ = 71,83 "	+ 0,42 N ₂	72,25 " N ₂
100,00 Vol.		82,47 Vol.

Es bleibt also ein Restgas von 74,23 Vol. (nach der Absorption der Stickoxyde). Auf die entstandenen 8,24 Vol. NO sind demnach $9,08 + 16,48 + 0,63 - 0,42 = 25,77$ Vol. verschwunden, d.h. bezogen auf ein NO-Volumen von c = 926,98 ccm

6 $= \frac{926,98 \cdot 25,77}{8,24} = 2899$ ccm verschwundenes Gasvolumen.

Eingesetzt in Gleichung 2:

7 % NO = $\frac{926,98 \cdot 100}{8348,1 + 2899} = 8,24 \text{ Vol. \%}$

8 Ausbeute = $\frac{8,24 \cdot 100}{9,08} = 90,8 \%$

- 18 -

Unter Berücksichtigung der veränderten Volumverhältnisse lassen sich Ausbeute und NO-Konzentration als Funktion

von $a = \% \text{NH}_3$ im Gemischgas
 $b =$ Restgas Vol. in ccm
 $c =$ NO Vol. in ccm darstellen.
 $x = \% \text{Ausbeute}$

$$\text{Nach Gleichung 1 ist: } \% \text{ NO} = \frac{a \cdot x}{100};$$

$$\frac{a \cdot x}{100} = \frac{100 \cdot c}{b + 2899}; \quad \text{Gleichung 7}$$

$$\frac{10\,000 \cdot c}{a \cdot x} - b = 2899; \quad 2899 = \frac{c \cdot 25,77}{8,24}; \quad \text{Gleichung 6}$$

$$8,24 = \frac{a \cdot x}{100}; \quad \text{Gleichung 4}$$

$$2899 = \frac{100 \cdot c}{a \cdot x} \cdot 25,77$$

$$\frac{10\,000 \cdot c}{a \cdot x} - b = \frac{100 \cdot c}{a \cdot x} \cdot 25,77;$$

$$100 - \frac{abx}{100 \cdot c} = 25,77;$$

$$25,77 = 9,08 + 16,48 + 0,63 - 0,42$$

$$16,48 = 2 \cdot 8,24 = 2 \cdot \frac{a \cdot x}{100}$$

$$0,63 = \frac{3}{4} \cdot 0,84 = \frac{3}{4} \cdot a \cdot \frac{100-x}{100}$$

$$0,42 = \frac{1}{2} \cdot 0,84 = \frac{1}{2} \cdot \frac{100-x}{100}$$

$$100 - \frac{abx}{100 \cdot c} = a + \frac{2ax}{100} + \frac{3a \cdot (100-x)}{400} - \frac{a \cdot (100-x)}{200}$$

$$100 - \frac{abx}{100 \cdot c} = \frac{500a + 7ax}{400};$$

$$100 - \frac{abx}{100 \cdot c} = 1,25a + \frac{7ax}{400}$$

$$7acx + 4abx = 400c \cdot (100 - 1,25a)$$

$$x = \frac{(100 - 1,25a) \cdot 4c - 100}{a \cdot (4b + 7c)}$$

$$x = \frac{\frac{100 - 1,25a}{a}}{\frac{4b + 7c}{4c}} \cdot 100$$

$$x = \frac{\frac{100-a}{a} - 0,25}{\frac{b}{c} + 1,75} \cdot 100 \quad \text{d.h.}$$

- 19 -

$$9 \quad \% \text{ Ausbeute} = \frac{\frac{\text{Luftvol.} - 0,25}{\text{NH}_3\text{-vol.}}}{\frac{\text{Restgasvol.}}{\text{NO-vol.}} + 1,75} \cdot 100;$$

$$\% \text{ NO} = \frac{\% \text{NH}_3}{100} \cdot \% \text{ Ausbeute} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$$= \frac{a}{100} \cdot \frac{(100 - 1,25a) \cdot 4c \cdot 100}{a \cdot (4b + 7c)}$$

$$= \frac{100 - 1,25a}{\frac{4b + 7c}{4c}} = \frac{100 - 1,25a}{\frac{b}{c} + 1,75} \quad \text{d.h.}$$

$$10 \quad \% \text{ NO} = \frac{100 - 1,25 \cdot \text{Vol.}\% \text{ NH}_3}{\frac{\text{Restgas-Vol.}}{\text{NO-Vol.}} + 1,75} ;$$

Im obigen Beispiel ist

$$\% \text{ NO} = \frac{100 - 1,25 \cdot 9,08}{\frac{8348,1}{926,98} + 1,75} = \frac{88,65}{10,76} = 8,24$$

$$\% \text{ Ausbeute} = \frac{8,24}{9,08} \cdot 100 = \underline{90,8 \%}$$

Auf dieser Beziehung

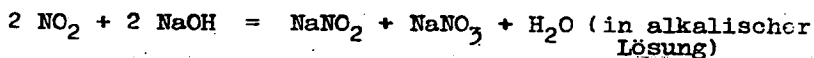
$$\frac{\% \text{ NO}}{\% \text{ NH}_3} \cdot 100 = \% \text{ Ausbeute}$$

beruht eine andere Bestimmung der Verbrennungsausbeute, die hier nur kurz angedeutet werden soll.

Zwei vollkommen trockene 1-Liter-Rundkolben, die einen Gummistopfen und einen mit zwei Hähnen versehenen trichterartigen Aufsatz tragen, werden leer und mit Wasser gewogen. Man erhält so den Kolbeninhalt, und aus dieser Zahl und dem Verhältnis von Unterdruck im Kolben und Atmosphärendruck das Gasvolumen, das der Kolben bei der Probenahme aufnehmen kann. Man lässt nun in beide Kolben, die vollkommen trocken sein müssen und auf einen bestimmten Unterdruck evakuiert worden sind, das Gemischgas vor dem Ofen und das Verbrennungsgas nach dem Ofen bis zum Druckausgleich einströmen. (Dauer etwa 1 Minute). In den ersten Kolben lässt man jetzt solange Wasser einfließen, bis alles Ammoniak absorbiert und Druckausgleich eingetreten ist. Durch Wägung erfährt man das im Kolben verbliebene Restgas, durch Titration der wässrigen Lösung mit $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und Methylorange den NH_3 -Gehalt und aus dem Verhältnis beider den Gehalt des Gemischgases an NH_3 .

- 20 -

In ähnlicher Weise absorbiert man im zweiten Kolben die Stickoxyde mit überschüssiger gemessener Natronlauge bis zum Druckausgleich, stellt durch Wägung das Restgasvolumen fest, ermittelt durch Zurücktitrieren mit $n/10$ H_2SO_4 den Verbrauch an $n/10$ $NaOH$ und damit den Gehalt an NO und bestimmt durch Titration der wässrigen Lösung mit $n/10$ $KMnO_4$ das Verhältnis des entstandenen Nitrits und Nitrats:



Durch Berechnung lässt sich aus diesen Zahlen feststellen, wie groß das ursprünglich vorhanden gewesene Gasvolumen (d. h. nach der Verbrennung, aber vor der Absorption der Stickoxyde) war. Damit erhält man gleichzeitig auch die Konzentration des NO im angesaugten Gas und nach der Gleichung

$$\frac{\% NO \cdot 100}{\% NH_3} = x \text{ die Ausbeute in \%}$$

Das Verfahren erscheint wenig empfehlenswert infolge der zahlreichen Hilfsbestimmungen und umständlichen Rechnungen die erforderlich sind. Außer dem bedingt das Ausgleichen des Unterdrucks durch Zugabe von Wasser, bezw. Lauge ein besonders sorgfältiges Arbeiten.
