

10. Ausblasegas.

Als Ausblasegas bezeichnet man das Gas, das bei der Entspannung des hoch komprimierten Ammoniaks (800 atü) aus der Ammoniaksynthese auf Niederdruck (15 atü) frei wird und im flüssigen Ammoniak gelöst gewesen ist. Dieses Gas enthält neben größeren Mengen an gasförmigem Ammoniak hauptsächlich Wasserstoff und Stickstoff. Das Verhältnis Wasserstoff:Stickstoff hat sich gegenüber dem Synthesegas auf Kosten des Wasserstoffs etwas verschoben. Ferner enthält das Gas geringe Mengen an Methan.

Das Ausblasegas wird durch Auswaschen mit Wasser in einer Waschkolonne von Ammoniak befreit und dann der Koks gaszerlegung wieder zugeführt.

I. Ausblasegas vor der Waschkolonne.

- 1. Ammoniak
 - a. A-Wert-Methode
 - b. Flaschenmethode
- 2. Wasserstoff - Stickstoff
 - a. Orsatanalyse nach NH₃-absorption
 - b. Flaschenmethode
- 3. Methan
Verbrennung über CuO

1. Ammoniak.

a) Die genauesten Werte erhält man nach der Methode zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Ammoniak-Luftgemisch, wie es zur katalytischen Oxydation an Platinkontakten benutzt wird (vgl. Bestimmung des „A-Wertes“ a.a.O. S. 4-8). Daher sei hier auf die nähere Beschreibung verzichtet. Es muß aber beachtet werden, daß man infolge des höheren Ammoniakgehaltes des Ausblasegases eine entsprechend größere Vorlage an n/1 H₂SO₄ verwenden muß.

Berechnung:

Man berechnet das zur Analyse angewandte Ammoniak und Restgas (H₂ + N₂)-Volumen, worauf sich der Ammoniakgehalt aus der Beziehung:

$$NH_3 = \frac{100 \cdot NH_3\text{-Vol}}{NH_3\text{-Vol} + \text{Restgas-Vol.}} \text{ Vol.}\% \text{ ergibt.}$$

- 2 -

Wenn a = verbr. ccm n/1 H₂SO₄
 b = Barometerstand
 t = Temperatur in der Flasche, °C
 z = Wasserdampftension bei t°
 p = Über- bzw. Unterdruck in der Flasche in mm Hg
 4 000 = ccm abgelaufene Wassermenge ist,

dann ist:

$$\text{NH}_3\text{-Vol.} = a \cdot 22,095 \text{ ccm } (0^\circ,760)$$

(log 22,095 = 1,34430)

$$\text{Restgas-Vol. (H}_2\text{+N}_2\text{)} = \frac{4000 \cdot 273 \cdot (b-p-z)}{760 \cdot (273+t)} \text{ ccm } (0^\circ,760).$$

$$\text{Faktor: } \frac{4000 \cdot 273}{760} = 1436,8 \text{ (log Faktor = 3,15741 a.a.O.S.7).}$$

$$\text{NH}_3 = \frac{100 \cdot \text{ccm NH}_3}{\text{ccm NH}_3 + \text{ccm Restgas}} \text{ Vol.}\%$$

Beispiel: Vorlage: 100,00 ccm n/1 H₂SO₄
 zurücktitriert: 36,25 ccm n/1 NaOH
 verbraucht: 63,75 ccm n/1 H₂SO₄

$$b = 770,5 \text{ mm}$$

$$t = 23,5^\circ \text{ C}$$

$$z = 21,7 \text{ mm}$$

$$p = +31 \text{ mm H}_2\text{O} = +2,3 \text{ mm Hg}$$

$$\text{NH}_3\text{-Vol.}\% = 63,75 \cdot 22,095 = 1408,6 \text{ ccm}$$

$$\text{Restgas-Vol.} = \frac{4000 \cdot 273 \cdot (770,5+2,3-21,7)}{760 \cdot (273+23,5)} = 3639,9 \text{ ccm}$$

$$\text{NH}_3 = \frac{100 \cdot 1408,6}{1408,6+3639,9} = 27,90 \text{ Vol.}\%$$

$$\text{NH}_3 = 27,9 \text{ Vol.}\%$$

b) Andererseits erhält man den Ammoniakgehalt auch bei der Analyse des Wasserstoff-Stickstoffgemisches nach der Flaschenmethode (s. 2b).

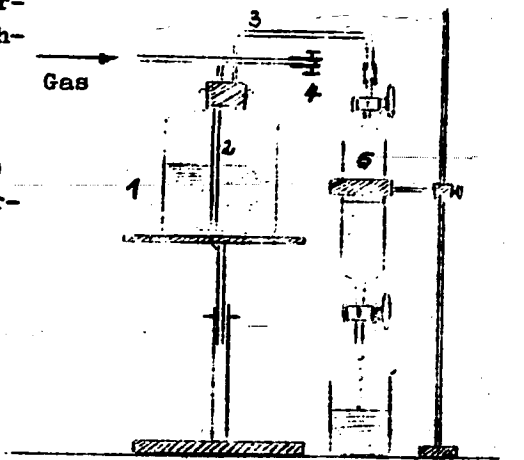
2. Wasserstoff-Stickstoff.

a) Man leitet das Ausblasegas durch eine Vorlage mit starker Schwefelsäure zur Absorption des Ammoniaks und fängt das Restgas in einem größeren Aspirator oder in einer Gasmaus auf, je nach der Zeit, über die man die Probenahme

ausdehnen will, vgl. Abb.

1 ist eine 1-Liter-Pulverflasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, in dem ein T-Stück mit Einleitungsrohr (2) sowie ein Gasableitungsrohr (3) befestigt ist. Die Pulverflasche ist mit etwa 30 % iger Schwefelsäure zur Hälfte gefüllt.

Man bläst das Gas zunächst durch das T-Stück ins Freie aus und drosselt dann mittels Gummischlauch und Klemmschraube (4) den Gasaustritt so weit ab, daß das



Gas durch die Schwefelsäure entweicht und durch das Ableitungsrohr (3) austritt. Die Zufuhr von Frischgas soll dabei so bemessen sein, daß stets noch überschüssiges Gas durch das T-Stück entweicht. Jetzt schließt man den Aspirator oder den Gassammler (5) an und läßt das Sperrwasser (gesättigte Kochsalzlösung) langsam ablaufen. Der Gasraum über der Schwefelsäure sowie im Ableitungsrohr (3) soll zur Vermeidung eines toten Gasvolumens möglichst klein sein. Ferner ist noch zu beachten, daß man, nachdem man durch Rohr 3 ausgeblasen und das Auffanggefäß für die Gasprobe angeschlossen hat, mit Klemmschraube 4 wieder regulieren und etwas entlüften muß, damit der Druck in der Apparatur nicht ansteigt.

Die Untersuchung des ammoniakfreien Gasrestes (Wasserstoff-Stickstoff) erfolgt in der üblichen Weise im Orsatapparat.

Hat man den Ammoniakgehalt auf andere Weise ermittelt, so rechnet man nach folgenden Gleichungen auf ammoniakhaltiges Gemisch um:

$$\begin{aligned} \% \text{H}_2 &= a) \\ \% \text{N}_2 &= b) \end{aligned} \text{ Orsatanalyse (a + b = 100 \%)}$$

dann ist:

$$\% \text{H}_2 = \frac{(100 - \% \text{NH}_3) \cdot a}{100}$$

$$\% \text{N}_2 = \frac{(100 - \% \text{NH}_3) \cdot b}{100}$$

Beispiel: Die Orsatanalyse ergab:

a = 73,4 % H₂

b = 26,6 % N₂

NH₃ = 27,9 Vol.% (Methode 1.a)

Dann ist:

$$\% \text{H}_2 = \frac{(100 - 27,9) \cdot 73,4}{100} = 52,9$$

$$\% \text{N}_2 = \frac{(100 - 27,9) \cdot 26,6}{100} = 19,2$$

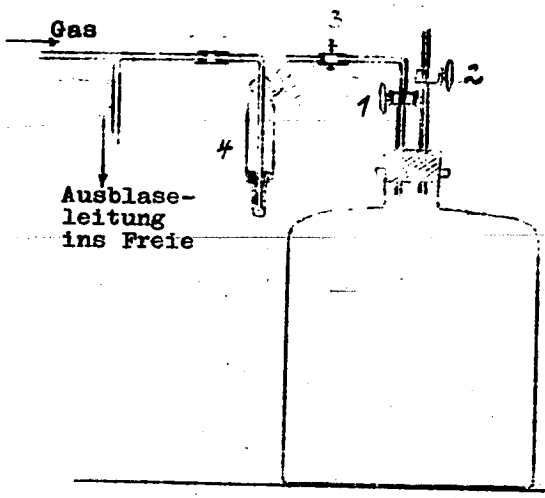
Also:

NH ₃	=	27,9 Vol.%
H ₂	=	52,9 "
N ₂	=	19,2 "

b) Flaschenmethode. (NH₃, H₂, N₂)

Man zieht das Gas in eine evakuierte 10-Literflasche, die mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure gefüllt ist, misst das Gasvolumen vor und nach dem Versuch und bestimmt die Zusammensetzung des Gases aus der Analyse des Wasserstoff-Stickstoffgemisches im Orsatapparat und der Schwefelsäure, die nach der Formalinmethode auf Ammoniak untersucht wird.

Zu diesem Zwecke bedient man sich einer 10-Literflüssigkeitsflasche mit angeschliffenem Hals, in den ein doppelt durchbohrter Gummistopfen mit zwei Kapillarröhren (1 + 2) gasdicht eingepasst ist. Hahn 1 ist mit einem kleinem Blasen-zähler (4), der mit Quecksilber gefüllt ist, verbunden. Vor dem Blasen-zähler wird die Hauptmenge des Ausblasegases, das untersucht werden soll, durch ein T-Stück abgeblasen. Man reguliert durch den Schraubenquetschhahn (3) nur einen Teil-strom in die Flasche ab. Der Blasen-zähler dient zur Beobach-tung der Gasgeschwindigkeit, so daß man die Probenahme bis zu 24 Std. ausdehnen kann. Alle Schlauchverbindungen müssen aus gutem Vakuumschlauch bestehen, wie überhaupt auf die Dichtigkeit der Apparatur gegen Luft der größte Wert zu legen ist



Vor dem Versuch wird zunächst die Flasche leer und mit Wasser gefüllt gewogen, um das Volumen festzustellen (vgl. Bestimmung der Verbrennungsausbeute bei der katalytischen Ammoniakoxydation, S.12). Dann füllt man 200 ccm 2n-Schwefelsäure + 300 ccm dest. H₂O (mit Meßzylinder eingemessen) in die Flasche ein und verdrängt die Luft durch einstündiges Durchleiten von Synthesegas, wobei man das Gas mittels eines langen Rohres bis auf den Boden der Flasche leitet, die Flasche auf die Seite legt und öfter hin und her bewegt. Darauf schließt man die Flasche rasch mit dem mit Glycerin etwas eingeriebene-
nem Gummistopfen und evakuiert sie bis zu einem Unterdruck von etwa 700 mm. Nach dem Temperatúrausgleich in einem temperierten Raume liest man Barometerstand und Temperatur ab und misst den Unterdruck in der Flasche.

Jetzt bläst man die Probeleitung durch das Röhrchen 4 gut aus, schließt die Flasche mit Hahn 1 an das Blasen-
zähler-
röhrchen an und reguliert die Gaszufuhr durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes 1 so ein, daß der Unterdruck in der Flasche innerhalb der vorgesehenen Zeitdauer der Probenahme verschwunden ist. Nach Beendigung des Versuchs wird Hahn 1 geschlossen worauf nach dem Temperatúrausgleich Barometerstand, Temperatur und Unterdruck in der Flasche notiert werden. Man drückt nun mittels destillierten Wassers etwa Gas aus der Flasche in die Orsatbürette und bestimmt in der üblichen Weise Wasserstoff und Stickstoff. Will man die Säure nicht

unnötig verdünnen, obgleich das ohne Gefahr geschehen kann, so zieht man etwas Gas mit Hilfe eines starken Quecksilberunterdrucks aus der Flasche z.B. in ein Nitrometerrohr und drückt es von hier aus in den Orsatapparat. (vgl. Untersuchung der Brüden des Montansalpetersättigers S. 3).

Der Schwefelsäure setzt man zweckmäßig schon vor dem Beginn des Versuchs etwas Methylorange zu, um einen während des Versuchs etwa auftretenden Verbrauch der Säure erkennen zu können. In diesem Falle kann man sich dadurch helfen, daß man bei genügend starkem Unterdruck noch nachträglich eine gemessene Menge ziemlich starker Schwefelsäure in die Flasche einsaugen läßt und das überschüssige Ammoniak neutralisiert. Natürlich muß diese Menge Schwefelsäure bei der Volumenberechnung berücksichtigt werden.

Man öffnet nun die Flasche, spült die Flüssigkeit in einen 1000 ccm Meßkolben, füllt diesen mit dest. Wasser bis zur Marke auf und bestimmt in einem aliquoten Teil das gebundene Ammoniak nach der Formalinmethode (vorher sorgfältig neutralisieren!).

Berechnung:

Ist das durch Auswägen mit Wasser bestimmte Volumen der Flasche = v, dann ist das beim Evakuieren in der Flasche gebliebene Gasvolumen vor dem Versuch

$$v_1 = \frac{(v - 500) \cdot 273 \cdot (b - p - \tau)}{760 \cdot (273 + t)} \text{ ccm } (0^\circ, 760) \text{ (Gl. 1.)}$$

und das Volumen nach dem Versuch

$$v_2 = \frac{(v - 500) \cdot 273 \cdot (b' - p' - \tau')}{760 \cdot (273 + t')} \text{ ccm } (0^\circ, 760) \text{ (Gl. 2.)}$$

wenn

	<u>Vor dem Versuch</u>	<u>Nach dem Versuch</u>
Barometerstand mm Hg	b	b'
Raumtemperatur	t	t'
Unterdruck mm Hg	p	p'
Wasserdampfension bei t°	τ	τ'
Partialdruck des trockenen Gases	P = b - p - τ	P' = b' - p' - τ'

ist.

Die aufgenommene Gasmenge ist dann

$$v_3 = v_2 - v_1$$

oder:

- 7 -

$$v_3 = \frac{273}{760} \cdot \left[\frac{(v-500) \cdot P'}{273 + t'} - \frac{(v-500) \cdot P}{273 + t} \right] \text{ ccm } (0^\circ, 760), \text{ bzw.}$$

$$v_3 = \frac{273 \cdot (v-500)}{760} \cdot \left[\frac{P'}{273 + t'} - \frac{P}{273 + t} \right] \text{ ccm } (0^\circ, 760),$$

und da $F = \frac{(\text{Volumen der Flasche} - 500) \cdot 273}{760} = \text{Faktor d.Fl.}$

bedeutet, ist die

aufgenommene Gasmenge:

$$v_3 = F \cdot \left(\frac{P'}{273 + t'} - \frac{P}{273 + t} \right) \text{ ccm } (0^\circ, 760 \text{ mm}) \quad (\text{Gl. 3})$$

Anmerk. Ist das Volumen der Flasche = v, so ist der Flaschenfaktor bei einer Füllung der Flasche mit 500 ccm:

$$F = \frac{(v - 500) \cdot 273}{760};$$

Ist der Faktor einer Flasche mit 100 ccm Füllung-F(100),

so ist der Faktor der Flasche bei einer Füllung mit 500 ccm:

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

vgl. Bestimmung der Verbrennungsausbeute a.a.O. S.12.

Aufgenommene Ammoniakmenge:

Gesamtaufüllung: a ccm

Davon zur NH_3 Bestimmung b ccm
angewandt:

1 ccm n/1 NaOH = 22,095 ccm NH_3 (0° , 760 mm)

verbr. ccm n/1 NaOH = c.

$$\text{Dann ist: } \text{NH}_3 = \frac{a \cdot c \cdot 22,095}{b} \text{ ccm } (0^\circ, 760 \text{ mm}) \quad (\text{Gl. 4})$$

Orsatanalyse:

$$h = \% \text{H}_2$$

$$n = \% \text{N}_2$$

$$h + n = 100 \%$$

(Gl. 5)

Zusammensetzung des Ausblasegases:

$$\text{NH}_3 = \frac{\text{NH}_3\text{-Vol.} \cdot 100}{(\text{NH}_3\text{-Vol.} + v_3)} \text{ Vol.}\% \text{ (nach Gleichg. 3 + 4) (Gl. 6)}$$

$$\text{H}_2 = \frac{h \cdot (100 - \% \text{NH}_3)}{100} \text{ Vol.}\% \text{ (nach Gleichg. 5 + 6) (Gl. 7)}$$

$$\text{N}_2 = \frac{n \cdot (100 - \% \text{NH}_3)}{100} \text{ Vol.}\% \text{ (nach Gleichg. 5 + 6) (Gl. 8)}$$

- 8 -

Es ist zu berücksichtigen, daß man bei dieser Berechnung die Annahme zu Grunde legt, daß das in der Flasche nach dem Evakuieren zurückbleibende Gas ($=v_1$) dieselbe Zusammensetzung hat wie das aufgenommene Gas ($=v_2$). Das trifft nicht ganz zu, doch ist der Fehler nicht groß, weil die Zusammensetzung beider Gase nicht sehr verschieden und vor allem die Menge des Gasrestes in der Flasche gegenüber der aufgenommenen Menge klein ist.

Beispiel: Volumen der Flasche $v = 10\ 385$ ccm.

	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
Barometerstand	$b = 754,1$	$b' = 762,5$
Temperatur	$t = 19,5^\circ$	$t' = 20,0^\circ$
Über- bzw. Unterdruck in der Flasche	$p = -705,0$	$p' = -3,5$
Wasserdampfension	$\tau = 17,0$	$\tau' = 17,5$
Partialdruck des trockenen Gases	$P = 754,1 - 705,0 - 17,0 = 32,1$	$P' = 762,5 - 3,5 - 17,5 = 741,5$

$$v_1 = \frac{(10385 - 500) \cdot 273 \cdot 32,1}{760 \cdot 292,5} = 390 \text{ ccm } (0^\circ, 760) \quad (\text{Gl. 1})$$

(S. 6)

$$v_2 = \frac{(10385 - 500) \cdot 273 \cdot 741,5}{760 \cdot 293} = 8986 \text{ ccm } (0^\circ, 760) \quad (\text{Gl. 2})$$

(S. 6)

$$v_3 = 8986 - 390 = 8596 \text{ ccm}$$

~~Aufgenommene Gasmenge = 8596 ccm (0°, 760 mm, trocken)~~

$$\text{oder: } v_3 = \frac{(10385 - 500) \cdot 273}{760} \cdot \left(\frac{741,5}{293} - \frac{32,1}{292,5} \right) =$$

$$3550,8 \cdot (2,5307 - 0,1096) = 8597 \text{ ccm } (\text{Gl. 3})$$

(S. 7)

Gesamtaufüllung: $a = 1000$ ccm

Angewandt davon: $b = 250$ ccm

Verbr. n/1 NaOH: $c = 37,63$ ccm

$$\text{NH}_3 = \frac{1000 \cdot 37,63 \cdot 22,095}{250} = 3325,8 \text{ ccm } (\text{Gl. 4})$$

(S. 7)

$$\text{NH}_3 = 3326 \text{ ccm } (0^\circ, 760 \text{ mm})$$

Orsatanalyse: $h = 73,4\% \text{ H}_2$ Gl. 5, S. 7)

$n = 26,6\% \text{ N}_2$

$h+n = 100,0\%$

- 9 -

Zusammensetzung des Ausblasegases. (Gl. 6, 7, 8, S. 7)

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= \frac{3326 \cdot 100}{(3326 + 8596)} = 27,90 \text{ Vol.}\% \\ \text{H}_2 &= \frac{73,4 \cdot (100 - 27,90)}{100} = 52,9 \text{ Vol.}\% \\ \text{N}_2 &= \frac{26,6 \cdot (100 - 27,90)}{100} = 19,2 \text{ Vol.}\% \end{aligned}$$

<u>Ergebnis:</u>	$\text{NH}_3 = 27,9 \text{ Vol.}\%$	$\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 2,76$
	$\text{H}_2 = 52,9 \text{ "}$	
	$\text{N}_2 = 19,2 \text{ "}$	

Sollte die Orsatanalyse einen geringen Sauerstoffgehalt des Gases ergeben, was auf eine Undichtigkeit der Flasche vor oder bei dem Versuch schließen läßt, so kann man, falls man auf die Auswertung der Analyse nicht lieber verzichten will, den Sauerstoffgehalt auf Luft umrechnen und diesen Wert folgendermaßen berücksichtigen:

Orsatanalyse: $\text{O}_2 = 1,4 \%$
 $\text{H}_2 = 68,5 \%$
 $\text{N}_2 = 30,1 \%$

$$\text{Luft} = \% \text{O}_2 + \frac{79,1 \cdot \% \text{O}_2}{20,9} = 1,4 + \frac{79,1 \cdot 1,4}{20,9} = 6,7 \text{ \% Luft}$$

$$\text{Reststickstoff} = \% \text{N}_2 - \frac{79,1 \cdot \% \text{O}_2}{20,9} = 30,1 - 5,3 = 24,8 \text{ \% N}_2$$

Orsatanalyse umgerechnet:

$\text{H}_2 = 68,5 \text{ Vol.}\%$
$\text{N}_2 = 24,8 \text{ "}$
$\text{Luft} = 6,7 \text{ "}$

Hat man also vorher gefunden

für v_3 (aufgenommene Gasmenge) = 9213 ccm
 NH_3 (aus der Titration) = 3326 ccm
dann sind von v_3 erst 6,7 % Luft = $\frac{9213 \cdot 6,7}{100} = 617$ ccm
abzuziehen: $9213 - 617 = 8596$ ccm, wenn man das luftfreie Ausblasegas erhalten will. NH_3 , H_2 + N_2 ergeben sich aus der Gleichung:

$$\text{H}_2 = \frac{\% \text{H}_2 (\text{Orsat}) \cdot (100 - \% \text{NH}_3)}{(100 - \% \text{Luft})} = \frac{68,5 \cdot (100 - 27,9)}{(100 - 6,7)} = 52,9 \%$$

$$\text{N}_2 = \frac{\% \text{N}_2 (\text{Orsat}) \cdot (100 - \% \text{NH}_3)}{(100 - \% \text{Luft})} = \frac{24,8 \cdot (100 - 27,9)}{(100 - 6,7)} = 19,2 \%$$

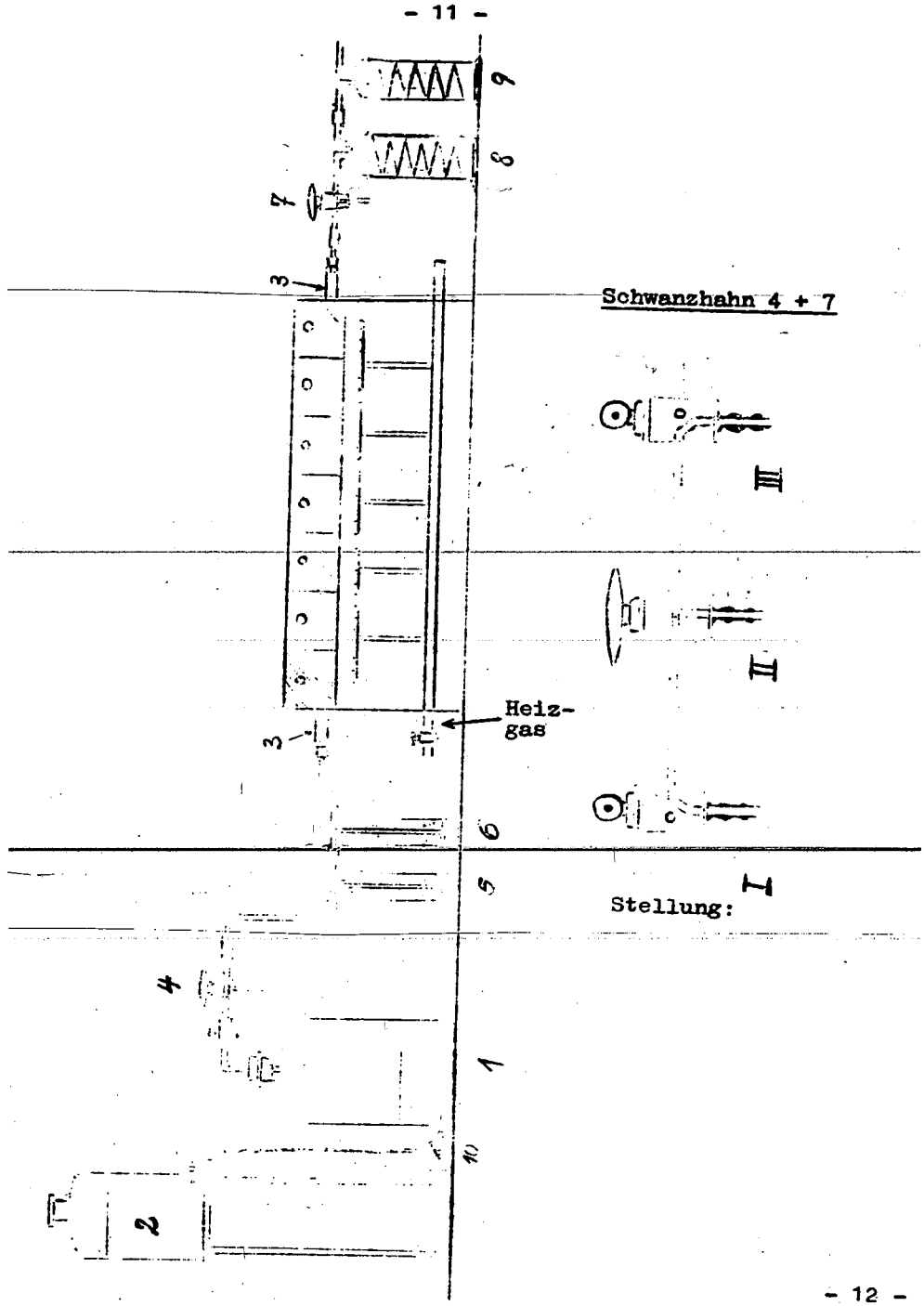
$$\text{NH}_3 = \frac{\text{NH}_3 \text{ ccm} \cdot 100}{\text{NH}_3 \text{ ccm} + (v_3 - \text{Luft})} = \frac{3326 \cdot 100}{3326 + 9213 - 617} = 27,9 \%$$

Methangehalt. Da die Bestimmung kleiner Mengen Methan neben viel Wasserstoff im Orsatapparat ungenau ist, wurde der Methangehalt des Ausblasegases bei obigen Analysen-beispielen unberücksichtigt gelassen. Zur genauen Bestimmung des Methangehaltes dient die im folgenden beschriebene Methode.

3. Methan. (Verbrennung über CuO).

Die Apparatur zur Methanbestimmung besteht im wesentlichen aus einem Verbrennungsofen, wie er bei der organischen Elementaranalyse benutzt wird, mit einem mit Kupferoxyd gefüllten Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, zwei Spiralwaschflaschen zur Aufnahme des Barytwassers, zwei gewöhnlichen Waschflaschen zur Reinigung des zu untersuchenden Gases und der Gassammelflasche mit der Gasprobe. Statt des Glasrohres kann man auch ein Rohr aus durchsichtigem Quarz verwenden, doch ist von Porzellan- oder Pythagorasrohren wie bei allen ähnlichen Verbrennungen abzuraten, weil man bei ihnen die Verbrennungsvorgänge (z.B. Temperatur, Reduktion und nachfolgende Oxydation des Kupferoxyds) nicht beobachten kann.

Die zu untersuchende Gasprobe wird in einem größeren Aspirator (1) über mit Kochsalz gesättigtem Sperrwasser aufgefangen, wobei das Ammoniak gleichzeitig entfernt wird, wie es bei der Untersuchung des Gases auf Wasserstoff-Stickstoff (Nr. 2a, S.2) beschrieben wurde. Nachdem die Flasche (auf 1 g genau) gewogen worden ist, wird sie in der durch die Abb. angedeuteten Weise unter Ausschluss von Luftblasen mit einer hochgestellten, mit Sperrwasser gefüllten Tubusflasche (2) verbunden. Vorher hat man die übrige Apparatur in folgender Weise für den Versuch vorbereitet: Das Verbrennungsrohr (3) wird mit grobem Kupferoxyd (in Drahtform) gefüllt und allmählich auf dunkle Rotglut erhitzt. Gleichzeitig leitet man einen Luftstrom durch die Apparatur, der durch den Hahn 4 (Stellung I) eintritt, dann die Waschflasche 5 (konz. KOH) und 6 (konz. H₂SO₄) passiert und durch Hahn 7 (Stellung III) aus dem Rohr wieder austritt. Die Aspiratorflasche 1 wird während des Versuches durch Asbestplatten gegen Wärmestrahlung geschützt. Jetzt schließt man an den Hahn 7 zwei Spiralwaschflaschen (8+9) an, die mit je 50 ccm n/10 Ba(OH)₂ und etwas dest. kohlenstoffsaurem Wasser unter Zusatz von etwas Phenolphthalein beschickt sind, bringt Hahn 4+7 in Stellung II und reguliert



durch vorsichtiges Öffnen der Klemmschraube 10 den Wasserzufluß aus der Tubusflasche 2 so ein, daß die Gasblasen nur ganz langsam die Barytwasservorlagen passieren. Wegen der ziemlich langsamen Verbrennung des Methans ist auch ein schnellerer Gasdurchgang nicht zu empfehlen. Wasserstoff und Methan verbrennen zu Wasser und Kohlendioxyd, das in der Barytwasservorlage unter Abscheidung von Bariumcarbonat absorbiert wird, während der Stickstoff das Rohr unverändert passiert. Da das Gas unter Volumenverminderung verbrennt, muß auch die Gasgeschwindigkeit der Gasblasen in den Waschflaschen 5+6 größer sein als in den Waschflaschen 8+9.

Die Bestimmung des zur Analyse angewandten Gasvolumens erfolgt durch Auswägen mit Wasser, wobei das Gasvolumen auf Normalbedingungen reduziert wird. Fehlermöglichkeiten sind bedingt durch das spez. Gew. des zugeführten Sperrwassers aus Flasche 2 sowie durch Druckschwankungen in der Aspiratorflasche zu Beginn und am Ende des Versuchs.

Um diese Fehler möglichst auszuschalten, verwendet man eine nur mäßig konzentrierte Salzlösung als Sperrwasser. Ferner zieht man die Gasprobe bei der Probenahme so in den Aspirator ein, daß das Gas noch unter einem gewissen Überdruck steht, den man nach längerem Temperatúrausgleich erst kurz vor Beginn des Versuchs durch kurzes Öffnen des Verschlusses ~~beseitigt. Außerdem sorgt man dafür, daß sich die Temperatur in der Flasche während des Versuchs nur unwesentlich ändert.~~ (Asbestschutz). Bei diesen Vorsichtsmaßnahmen können die dann noch bleibenden Fehlerquellen für die meisten Zwecke vernachlässigt werden, da außerdem das Methanvolumen im Verhältnis zum Gesamtgasvolumen sehr klein ist. Bei genauen Analysen kann man aber das durch das höhere spez. Gewicht des Sperrwassers bedingte kleinere Volumen berücksichtigen und außerdem den Über- bzw. Unterdruck in der Flasche durch Anschließen eines wassergefüllten U-rohres messen.

Nun liest man Barometerstand und Temperatur (Thermometer neben der Flasche!) zu Beginn des Versuchs ab und beendet den Versuch, wenn sich ein genügend großer Niederschlag von Bariumcarbonat in den Vorlagen gebildet hat. Man unterbricht den Zufluß des Sperrwassers bei 10, wartet noch einige Minuten, bis sich der Druck in der Flasche ausgeglichen hat,

bringt Hahn 4 in Stellung I und treibt jetzt das in der Apparatur befindliche Gas mit Stickstoff durch die Vorlagen. Dann titriert man den Überschuß des Barytwassers mit n/10 HCl bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurück und oxydiert das Kupferoxyd durch Einleiten von Sauerstoff bei Hahn 4. Die Apparatur ist damit für einen neuen Versuch vorbereitet.

Barometerstand und Temperatur sind auch bei Beendigung des Versuchs abzulesen.

Berechnung:

Man setzt für die Reduktion des angewandten Gasvolumens den mittleren Barometerstand und die mittlere Temperatur während des Versuchs ein. Ist also

	<u>Vor dem Versuch</u>	<u>Nach dem Versuch</u>
Barometerstand	b ₁	b ₂
Temperatur	t ₁	t ₂
Wasserdampfension	z ₁	z ₂
Gewicht der Flasche	g ₁	g ₂

so ist das angewandte Gasvolumen:

$$v_0 = \frac{(g_2 - g_1) \cdot 273 \cdot \left(\frac{b_1 + b_2}{2} - \frac{z_1 + z_2}{2}\right)}{760 \cdot \left(273 + \frac{t_1 + t_2}{2}\right)} \text{ ccm } (0^\circ, 760)$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } n/10 \text{ Ba(OH)}_2 &= 0,0022 \text{ g CO}_2 \\ &= 0,0008016 \text{ g CH}_4 \\ &= 1,1183 \text{ ccm CH}_4 (0^\circ, 760) \\ & \text{ (Litergewicht CH}_4 = 0,7168 \text{ g } (0^\circ, 760)) \end{aligned}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{\text{ccm } n/10 \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 1,1183 \cdot 100}{v_0 + \text{ccm } n/10 \text{ Ba(OH)}_2 \cdot 1,1183} \text{ Vol.}\%$$

Beispiel:

	<u>Vor d. Vers.</u>	<u>Nach d. Vers.</u>
Barometerstand	758,3mm	759,1mm
Temperatur	18,5°	19,5°
Wasserdampfension	15,97mm	17,00mm
Gewicht der Flasche	1567g	4971g

$$= \frac{(4971-1567) \cdot 273 \cdot \left[\frac{758,3+759,1}{2} - \frac{15,97+17,00}{2}\right]}{760 \cdot \left(273 + \frac{18,5 + 19,5}{2}\right)}$$

$$= \frac{3404 \cdot 273 \cdot (758,7 - 16,5)}{760 \cdot (273 + 19)} = 3108.$$

Angewandtes Gasvolumen: v₀ = 3108 ccm (0°, 760).

	Flasche 8	Flasche 9	
Vorgelegt:	50,00	50,00	ccm n/10 Ba(OH) ₂
Zurücktitriert:	22,80	48,95	ccm n/10 HCl
Verbraucht:	27,20	1,05	ccm n/10 Ba(OH) ₂
Gesamt:		28,25	ccm Ba(OH) ₂

$$CH_4 = \frac{28,25 \cdot 1,1183 \cdot 100}{3108 + 28,25 \cdot 1,1183} = \frac{3159}{3140} = 1,006$$

$$\underline{\underline{CH_4 = 1,01 \text{ Vol.}\%}}$$

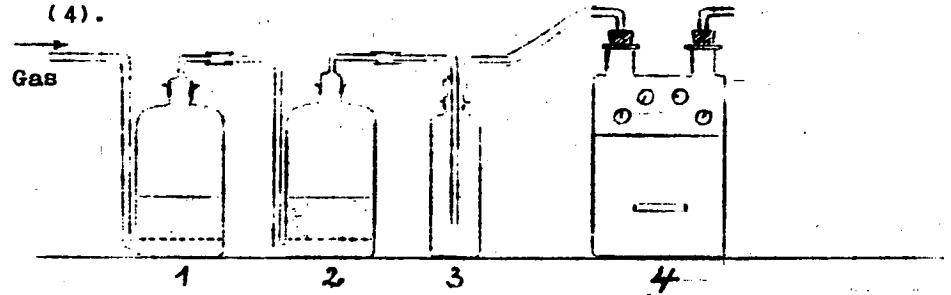
II. Ausblasegas nach der waschkolonne.

1. Ammoniak
2. Wasserstoff - Stickstoff
3. Methan

1. Ammoniak

Das Ausblasegas nach der waschkolonne ist praktisch frei von Ammoniak. Die geringen Mengen an Ammoniak, die es noch enthält, treten volumenmäßig gegenüber der Gesamtgasmenge ganz zurück. Daher kommt der Volumenmessung der zur Analyse angewandten Gasmenge keine so große Bedeutung zu wie in den ~~im vorhergehenden beschriebenen Beispielen.~~

Man leitet das Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 - 200 Liter/Std. durch 3 Waschflaschen (1-3) und misst die Gasmenge in einer dahinter geschalteten Trockenuhr (4).



Waschflasche 1+2 werden mit 2n-Schwefelsäure gefüllt, während die Flasche 3 leer bleibt und nur als Sicherheitsflasche dient. Beiden Vorlagen setzt man etwas Methylorange zu, um einen Verbrauch der Säure rechtzeitig erkennen zu können.

Nach dem Versuch bringt man den Inhalt der beiden Waschflaschen quantitativ in einen Erlenmeyerkolben, neutralisiert unter Zusatz von Phenolphthalein genau mit Natronlauge (zuletzt mit n/10 NaOH) und bestimmt dann das Ammoniak nach der Formalinmethode.

Berechnung: 1 ccm n/1 NaOH = 0,017 g NH₃

$$\text{NH}_3 = \frac{\text{verbr. ccm n/1 NaOH} \cdot 0,017 \cdot 100\,000}{\text{Liter angew. Gasmenge}} \text{ g/100 m}^3$$

Beispiel: Verbraucht: 2,95 ccm n/1 NaOH

Angewandt: 4632 Liter in 24 Std., d.h. 193 Ltr./Std.

$$\text{NH}_3 = \frac{2,95 \cdot 0,017 \cdot 100\,000}{4632} = 1,083$$

$$\text{NH}_3 = 1,1 \text{ g/100 m}^3$$

Anm. Das Resultat wird in g NH₃/100 m³ Gas auf die erste Dezimale genau angegeben. Man hat zu berücksichtigen, daß so geringe Mengen Ammoniak bei der Auswaschung mit nur einer Schwefelsäurevorlage, zumal bei hoher Strömungsgeschwindigkeit, nicht quantitativ absorbiert werden. Doch sind die in der zweiten Vorlage absorbierten Mengen Ammoniak so gering, daß sie vernachlässigt werden können. Die zweite Waschflasche dient nur als Sicherheit für den Fall, daß plötzlich für kurze Zeit größere Mengen Ammoniak durchschlagen.

2+3. Wasserstoff - Stickstoff - Methan.

Bestimmung nach der Methode: Ausblasegas vor der Waschkolonne Nr. 2a + 3 (Seite 2+10).

Man leitet das Gas auch bei diesen Bestimmungen während der Probenahme durch Schwefelsäure um etwa vorhandene geringe Ammoniakmengen zu absorbieren.
