

28. Bestimmung kleiner Ammoniakmengen im Gas.

Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine Vorlage von Schwefelsäure und titriert entweder die nicht verbrauchte Säure mit Natronlauge zurück oder bestimmt das Ammoniak in der Schwefelsäure auf kolorimetrischem Wege. Dies hat den Vorteil, daß das Ammoniak mit einer spezifischen Reaktion nachgewiesen werden kann. Außerdem ist die Bestimmung bei sehr geringen Mengen NH_3 (z.B. $1 \text{ g}/100^3 = 0,001 \text{ Vol.}\%$) genauer.

Als Absorptionsgefäße benützt man entweder zwei Spiralwaschflaschen von Greiner-Friedrichs oder besser zwei Schott'sche Gaswaschflaschen Nr. 101a G1 ($\varnothing 6 \text{ cm}$, $h 20 \text{ cm}$), sofern der Vordruck des Gases genügend groß ist. Zur vollständigen Absorption des Ammoniaks sind zwei Waschflaschen erforderlich. So findet man z.B. bei einem NH_3 -gehalt des Gases von $50 \text{ mg}/100^3$ und einer Strömungsgeschwindigkeit von $40 \text{ Ltr.}/h$ in der ersten Waschflasche 90% des Ammoniaks, in der zweiten 10% .

1. Titrimetrische Methode.

Man leitet das zu untersuchende Gas (Ström. Geschw. $40-50 \text{ Ltr.}/h$) durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen, die mit einer genau gemessenen Vorlage von $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ beschickt sind, und mißt das Gas in einer nachgeschalteten Gasuhr.

Füllung einer Spiralwaschflasche $25 \text{ ccm } n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$,
 $50 \text{ ccm dest. Wasser}$,

Füllung einer Schott'schen Gaswaschflasche
 $25 \text{ ccm } n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$,
 $100 \text{ ccm dest. Wasser}$.

Jede Vorlage versetzt man mit einigen Tropfen Methylorange. Bei der Untersuchung trockener Gase muß man das verdunstete Wasser in der ersten Vorlage von Zeit zu Zeit ersetzen. Schwefelwasserstoff muß vorher durch zwei Trockentürme mit Gasreinigungsmasse entfernt werden. Die Masse des ersten Turmes wird erneuert, sobald ^{sich} die Masse des zweiten Turmes schwarz zu färben beginnt, worauf dieser als erster geschalt

tet wird. Die Menge des zur Untersuchung verwendeten Gases richtet sich nach dem Ammoniakgehalt des Gases, man wendet etwa 1-2 m³ an.

Nach Beendigung der Bestimmung spült man den Inhalt der beiden Waschflaschen in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit n/10 NaOH bis zum Farbumschlag zurück.

Berechnung: 1 ccm n/10 H₂SO₄ = 1,7 mg NH₃

$$\text{NH}_3 = \frac{\text{verbr. ccm H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,7 \cdot 100\,000}{\text{angew. Liter Gas}} \text{ mg/100 m}^3$$

Beispiel: Vorlage: 50,00 ccm n/10 H₂SO₄ (2 · 25,00 ccm)

Zurücktitriert: 48,95 ccm n/10 NaOH

Verbraucht: 1,05 ccm n/10 H₂SO₄

Angewandte Gasmenge: 1570 Liter.

$$\text{NH}_3 = \frac{1,05 \cdot 1,7 \cdot 100\,000}{1570} = 113,7$$

$$\text{NH}_3 = 114 \text{ mg/100 m}^3$$

2. Kolorimetrische Methode.

Eine äquivalente Menge des Inhaltes der beiden Waschflaschen wird mit Nefflers Reagens versetzt und die dabei auftretende Färbung mit einer unter gleichen Bedingungen hergestellten, aber nicht mit Gas behandelten Lösung verglichen, ~~der man soviel einer Vergleichslösung von bekanntem Ammoniakgehalt hinzusetzt, bis derselbe Farbton erreicht ist.~~

Herstellung des Neffler'schen Reagens.

Literatur: G. Frerichs & E. Mannheim, Apoth.Ztg. 29, 972 (1914)
O. v. Friedrichs, Arch. d. Pharm. 259, 158 (1921)
P. Vasterling, Pharm. Ztg. 73, 311 (1928).

Man löst 35 g fein zerriebenes Quecksilberjodid in einer Auflösung von 25 g Jodkalium in etwa 50 cm³ dest. Wasser unter kräftigen Umschütteln, setzt 150 g reines Kaliumhydroxyd, in 750 ccm dest. Wasser gelöst, hinzu und verdürt nach einiger Zeit mit Wasser auf ein Liter. Nach eintägigem Stehen filtriert man durch Asbest in eine braune Flasche, die durch einen Gummistopfen gut verschlossen wird. Das Reagens ist, vor Licht und Luft geschützt, gut haltbar. Falls sich im Laufe der Zeit ein Bodensatz abscheidet, hebt man die oben stehende klare Flüssigkeit ab oder filtriert wieder durch Asbest.

Zur kolorimetrischen Ammoniakbestimmung verwendet man eine verdünnte Lösung des Reagens, wobei man 100 ccm mit reinstem Wasser auf 1 Liter verdünnt. 10 ccm dieser verdünnten Reagenslösung enthalten 1 ccm Originalreagens.

Herstellung der Ammoniakvergleichslösung.

Die Vergleichslösung wird aus Ammoniumchlorid so hergestellt, daß 1 ccm dieser Lösung 0,1 mg NH_3 entsprechen

$$\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3 = X : 1, \quad X = \frac{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1}{\text{NH}_3} = \frac{53,496}{17,031} = 3,141$$

Man löst danach 3,1411 g chemisch reines bei 105°C getrocknetes Ammoniumchlorid in 1000 ccm reinstem dest. Wasser und verdünnt 100 ccm dieser Lösung (entspr. 0,3141 g NH_4Cl oder 0,1 g NH_3) mit Wasser auf 100 ccm. Von dieser zweiten Verdünnung entspricht 1 ccm 0,1 mg NH_3 .

Ausführung.

Man leitet das zu untersuchende Gas mit einer Ström. Geschw. von 40-50 Ltr./h durch zwei hinter einander geschaltete Waschflaschen und mißt die Gasmenge in einer nachgeschalteten Gasuhr.

Füllung einer Spiralwaschflasche: 75 ccm verd. H_2SO_4

" " Schott'schen Gaswaschflasche: 125 ccm verd. H_2SO_4

Das verdunstende Wasser muß bei trockenen Gasen von Zeit zu Zeit ersetzt werden. H_2S wird mit Gasreinigungsmasse entfernt, weil sich sonst schwarzes HgS bilden würde. Der Indikatorzusatz unterbleibt hierbei natürlich. Im übrigen vgl. die titrimetrische Methode.

Der Inhalt der beiden Waschflaschen wird nach beendetem Versuch quantitativ in einem 1000 ccm Meßkolben gespült und bis zum Sieden erhitzt, worauf unter der Wasserleitung wieder abgekühlt und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Von dieser Auffüllung verwendet man je nach dem Ammoniakgehalt eine äquivalente Menge (z.B. 50 ccm, vgl. Anmerk.), die man in ein größeres Reagensglas (\varnothing 30 mm, h 200 mm) gibt, (bei kleineren Mengen mit dest. Wasser auf ein Volumen von 50 ccm bringt) und mit 10 ccm 20 % Kalilauge und darauf mit 10 ccm verd. Neßler'schen Reagens versetzt.

In ein zweites Reagensglas aus gleichem Glase und von derselben Größe bringt man eine äquivalente Menge verd.

Schwefelsäure (in obigem Beispiel bei 50 ccm Auffüllung z. B. 12,5 ccm verd. H_2SO_4), verdünnt mit reinstem dest. Wasser auf 50 ccm und setzt 10 ccm 20 % Kalilauge und dann 10 ccm verd. Neflers Reagens zu. Nun versetzt man aus einer Mikrobürette (Inhalt 10 ccm, Einteilung 0,05 ccm) tropfenweise mit soviel Ammoniakvergleichslösung, bis der Farbton dieselbe Stärke wie im ersten Reagensglas erreicht hat. Die Bürette kann auf 0,05 ccm genau abgelesen werden, $1/100^{ccm}$ schätzt man. Bei dieser Konzentration kann man eine Färbung, die 0,05 ccm Vergleichslösung hervorrufen, noch eben gut erkennen. Bei Zusatz von mehr als 0,6 ccm wird der Farbton zum Kolorisieren zu dunkel. Die Färbungen vergleicht man bei gutem Tageslicht vor einer Mattscheibe gegen das Licht.

Berechnung: 1 ccm Vergleichslösung = 0,1 mg NH_3

$$NH_3 = \frac{\text{verbr. ccm Vergl.-lösg.} \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 100}{\text{verbr. ccm Gas angew. ccm Auffüllg.}} \text{ mg}/100 \text{ m}^3$$

Beispiel: Angewandt: 50 ccm der Auffüllung der Waschflaschen auf 1000 ccm.

Gasmenge: 1780 Liter = 1,78 m^3 .

Verbraucht: 0,34 ccm Vergleichslösung.

$$NH_3 = \frac{0,34 \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 100}{1,78 \cdot 50} = 38,2$$

$$NH_3 = 38 \text{ mg}/100 \text{ m}^3$$

Will man den Ammoniakgehalt in Vol.% angeben, so multipliziert man den Gehalt mit dem Faktor

$$\frac{1,2974 \cdot 100}{100 \cdot 000 \cdot 000} = 0,000013,$$

da 1 ccm NH_3 (0° , 760 mm) = 0,7708 g (Litergewicht) und
 1 mg NH_3 (0° , 760 mm) = 1,2974 ccm ist. Hierbei kann natürlich die Reduktion des Gasvolumens auf den Normal-Zustand unterbleiben. In obigem Beispiel entspricht daher
 $3 \text{ mg } NH_3/100 \text{ m}^3 = 0,00005 \text{ Vol.}\%$

Anmerkung.

Von der 1000 ccm Auffüllung wird eine äquivalente Menge zum Kolorisieren angewandt, worüber nachstehende Tabelle Anhaltspunkte gibt:

177
217

- 5 -

Gasdurchgang etwa 1,5 m³.

ccm Auffüllung anzuwenden	NH ₃ -gehalt des Gases mg/100 m ³		
50	20	bis	80
25	80	"	150
10	150	"	400
5	400	"	1000

Gehalte unter 1 g/100 m³ gibt man besser in mg/100 m³ an. Steigt der NH₃-gehalt über 1 g/100 m³, so verdünnt man entweder die erste Auffüllung entsprechend weiter oder man verwendet weniger Gas zur Probenahme. Sinkt der NH₃-gehalt andererseits unter 20 mg/100 m³ (d.h. auf weniger als 0,0003 Vol.-%!), so sind mindestens 2-3 m³ Gas durchzuleiten.

Zur kolorimetrischen Festimmung sind die reinsten Reagenzien zu verwenden und vorher auf ihren NH₃-gehalt zu prüfen. Außerdem ist zu beachten, daß für beide Vergleichsgläser dieselben Reagenzien und Mengen verwendet werden.