Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak in Gasmischungen

YRJÖ KAUKO und SAADET DÖGER*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität, Ankara, Türkei

Es wurde eine exakte potentiometrische Methode zur Ermittlung des Druckes von Ammoniak, p_{NH_3} ($< 10^{-3}$ Atm) in Gasmischungen ausgearbeitet. Die Bestimmung von p_{NH_3} wird als eine pH-Messung in einer NH_4Cl -Lösung, in Gleichgewicht mit dem unbekannten p_{NH_3} , ausgeführt. Zur Eichung wurde ein Gas mit bekanntem $p_{\text{NH}_3}^b$ benutzt. Die Messgenauigkeit ist gut.

Ammoniak wird in Gasmischungen bekanntlich dadurch bestimmt, dass das Gas in Chlorwasserstoff absorbiert und die überschüssige Säure zurücktitriert wird ¹. Die Bestimmung des gelösten Ammoniaks kann man auch kolorimetrisch oder konduktometrisch nach verschiedenen Methoden ausführen ^{2,3}. Das Ammoniak kann durch verschiedene Oxydationsmittel zu Stickstoff oxydiert und dieser volumetrisch bestimmt werden ⁴.

Es lässt sich leicht feststellen, dass die Bestimmung von Ammoniak in Gasmischungen bis zu einem Druck von 10^{-3} Atm nach den obigen Methoden analytisch durchzuführen ist. Bei kleineren Gas-Konzentrationen aber müssen grosse Gasmengen und niedrige Durchströmungsgeschwindigkeiten angewandt werden. Deshalb wird die für die Analyse erforderliche Zeit lang und die Genauigkeit gering. Wenn man nämlich verdünnte Gase durch Flüssigkeiten leitet, ist eine ausserordentlich lange Zeit erforderlich zur vollständigen Diffusion der letzten Reste der Gase ⁵ aus der Gasphase in die flüssige Phase.

Airola ⁶ hat vorgeschlagen auf Grund des Gleichgewichtes zwischen gasförmiger und flüssiger NH_3 -Phase aus dem pH-Wert der wässrigen Lösung den Ammoniakgehalt der Gasmischung zu ermitteln. Pekkarinen ⁷ hat festgestellt, dass zwar im Verlauf von etwa 5 Stunden ein Gleichgewicht zwischen den wässrigen und gasförmigen Phasen des Ammoniaks entsteht, dass aber die Methode in dieser Form praktisch kaum zu verwerten ist.

* Die Versuche dieser Arbeit wurden von Saadet Döger vorgenommen und als Doktorarbeit an der Universität Ankara in den *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara* 1955 veröffentlicht.

THEORETISCHER TEIL

Ammoniak ist in Wasser leicht löslich (59 M/Atm bei 25°C)^{8,9}. Der Übergang des Gases in die wässrige Phase nimmt eine verhältnismässig lange Zeit in Anspruch. Die Löslichkeit von Ammoniak kann durch Temperaturerhöhung und durch Anwendung von konzentrierten Ammoniumchloridlösungen herabgesetzt werden.

Das letztgenannte kann auf folgende Weise anschaulich gemacht werden. (Alle Molekelgattungen ausser $\text{NH}_3(\text{g})$ sind in wässriger Lösung, $[]$ Konzentration, $\{\}$ Aktivität.) Nach den bekannten Gesetzen des Gleichgewichtes ist

Aus diesen Gleichungen kann abgeleitet werden:

$$K_{pb} = K_p \cdot K_b \quad (4)$$

Wenn wir nun annehmen, dass der Aktivitätskoeffizient für alle einwertige Ionen denselben Wert f_1 hat, erhalten wir unter Heranziehung der Gleichungen der Elektroneutralität für die Ammoniumchloridlösung:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

$$[\text{NH}_3]_t = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = (\{\text{OH}^-\} + \{\text{Cl}^-\} - \{\text{H}^+\}) \cdot (\{\text{OH}^-\} \cdot K_b^{-1} + f_1^{-1}) \quad (6)$$

$$[\text{NH}_3]_t = K_{pb} \cdot \{\text{OH}^-\}^{-1} \cdot (\{\text{OH}^-\} \cdot K_b^{-1} + f_1^{-1}) \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (7)$$

Die Konstanten K_p und K_b entnehmen wir der Literatur^{8,9} und berechnen K_{pb} .

$$K_p(25^\circ) = 59 \text{ M Atm}^{-1} \quad K_p(40^\circ) = 29,4 \text{ M Atm}^{-1}$$

$$K_b(25^\circ) = 1,81 \times 10^{-5} \text{ M} \quad K_b(40^\circ) = 1,98 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{pb}(25^\circ) = K_p K_b = 1,07 \times 10^{-3} \text{ M}^2 \text{Atm}^{-1} \quad K_{pb}(40^\circ) = K_p K_b = 0,582 \times 10^{-3} \text{ M}^2 \text{Atm}^{-1}$$

Diese Werte sind auch mit Hilfe der thermodynamischen Daten der Reaktionskomponenten kontrolliert worden¹⁰.

In der graphischen Darstellung der Fig. 1 haben wir als Freiheiten des Systems den totalen Ammoniakgehalt $[\text{NH}_3]_t$ und das pH der Lösung gewählt. Für Gleichung (6) wurde Konzentration bzw. Aktivität der Ammoniumchloridlösung als Parameter benutzt und für (7) der Druck von Ammoniak in der Lösung. Aus der Fig. 1 ergibt sich, dass für $p_{\text{NH}_3} < 10^{-3} \text{ Atm}$ der $[\text{NH}_3]_t$ -Gehalt der Lösung in den konzentrierten NH_4Cl -Lösungen eine schwache Abhängigkeit, pH dagegen eine starke Abhängigkeit von p_{NH_3} zeigt. In den konzentrierten NH_4Cl -Lösungen dürfte deswegen die Einstellung des Gleichgewichtes schnell vor sich gehen und infolgedessen die Empfindlichkeit der Methode gross sein.

Fig. 1.

Für die praktische Anwendung lässt sich die Gleichung (3) auf folgende Weise schreiben, weil praktisch $[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-]$ ist:

$$\begin{aligned} \log p_{\text{NH}_3} &= -\log [\text{H}^+] + \log C \\ C &= K_w \cdot K_{\text{pb}}^{-1} \cdot f_1 \cdot [\text{Cl}^-] \end{aligned} \quad (8)$$

Wenn das gemessene "pH" mit einem (konstanten) Fehler Δ versehen ist

$$\text{"pH"} = -\log [\text{H}^+] + \Delta$$

so gilt

$$\begin{aligned} \log p_{\text{NH}_3} &= \text{pH} + \log C' \\ \log C' &= \log C - \Delta \end{aligned} \quad (9)$$

C und C' sind für eine bestimmte NH_4Cl -Lösung konstant. Durch Eichung mit einer Gasmischung mit bekanntem $p_{\text{NH}_3}^b$ kann man die Konstante C' bestimmen.

Wir erhalten schätzungsweise ¹¹

$$f_1 = 0,58 \quad \text{für } [\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$$

Es berechnet sich folglich für $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{bei } 25^\circ\text{C} \quad \log C(25^\circ) &= -11,3 \pm 0,1; & \log p_{\text{NH}_3} &= \text{pH} - 11,3 \\ \text{bei } 40^\circ\text{C} \quad \log C(40^\circ) &= -10,53 \pm 0,08; & \log p_{\text{NH}_3} &= \text{pH} - 10,53 \end{aligned} \quad (10)$$

Die Bestimmung des NH_3 -Druckes wird folglich auf die pH-Messungen in der folgenden Kette zurückgeführt:

Glaselektrode / 1 M NH_4Cl , $\text{NH}_3(\text{g})$, H^+ / Bezugselektrode

EXPERIMENTELLER TEIL

Nach diesen Prinzipien haben wir Luft durch eine Ammoniaklösung, dessen $[\text{NH}_3]_t$ titrimetrisch genau bestimmt wurde, durch mehrere nacheinanderfolgende Waschflaschen im Ölthermostat geleitet. Das — mit NH_3 -Druck der Lösung — gesättigte Gas ging zum Schluss durch eine NH_4Cl -Lösung, deren pH beobachtet wurde. Dass das pH konstant blieb, auch bei zunehmender Anzahl der Waschflaschen war ein Kennzeichen dafür, dass sich das Gleichgewicht sowohl zwischen den Gas- und Ammoniakphasen wie zwischen NH_3 -Gas und NH_4Cl -Lösung eingestellt hatte.

Die pH-Messungen wurden mit Hilfe einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und mit einem Beckmann-Elektrometer (G-Model) von der Empfindlichkeit $\pm 0,01$ pH ausgeführt. Der erhaltene pH-Wert wurde mit bekannten Pufferlösungen geeicht und noch mit einer Chinhydronelektrode in der *Veibelschen* Lösung (0,01 M HCl + 0,09 M KCl) mit angenommenem pH = 2,08 kontrolliert.

Aus der Konzentration der NH_3 -Lösung wird $p_{\text{NH}_3}^b$ mit (1) errechnet und mit Hilfe des gemessenen "pH"-Wertes der obigen NH_4Cl -Lösung wird mit (9) ein Wert für C' erhalten.

Um das Gleichgewicht schnell herzustellen, haben wir kleine Mengen (0,2 bis 0,6 ml) NH_4Cl -Lösung in der Elektrode angewandt. Aus demselben Grunde werden die Flüssigkeit und das Gas durch dieselbe Kapillare von 1 m Länge und 0,3 mm Durchmesser (Fig. 2a) mit Geschwindigkeiten von 0,04 ml/St. und 25 ml/Min durchgeleitet. Es stellt sich schon in der Kapillare das Gleichgewicht ein, aber der Gasdruck ist jetzt nicht mehr derjenige der ursprünglichen Mischung. Aus diesem Grunde wurde nach einer Weile, etwa 20 Minuten, der Zustrom der Flüssigkeit abgestellt, und die vorhandene Elektrodenflüssigkeit mit dem Gas nachgesättigt, wonach das pH gemessen wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. An Hand der Tabelle stellen wir fest, dass sich das Gleichgewicht schnell einstellt, falls beim Durchleiten des Gases der pH-Wert zunimmt (Kolonne 8 II). Dies wird erreicht, wenn die NH_4Cl -Lösung mittels Durchleiten von Luft zuerst sauer gemacht wurde (Vgl. Fig. 1). Das Gleichgewicht wird in weniger als einer halben Stunde bei 25°C erreicht. Das endgültige Gleichgewicht stellt sich bei 40°C sehr schnell (in Minuten) sogar in der Kapillare ein. Die Anwendung von zwei Kapillaren hintereinander hatte keine nennenswerte Bedeutung.

In Kolonne 9 werden die $\log C'$ -Werte, die aus den $p_{\text{NH}_3}^b$ und pH-Werten errechnet wurden, wiedergegeben. Die Werte aus den verschiedenen Versuchen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Fig. 2a.

Fig. 2b.

Tabelle 1.

A. 25°C. p_{NH_3} der Ammoniaklösung aus der Gleichung $[\text{NH}_3] \times p_{\text{NH}_3}^{-1} = 59,1 \text{ M Atm}^{-1}$ berechnet.
pH aus der Kette: Glaselektrode / $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_3(\text{g}), \text{H}^+$ / Kalomelektrode erhalten.

a) mit einer Kapillare

1	2		3	4	5	6	7	8		9
Ver- suchs- nummer	NH ₃ -Konzentr. Mol / l		pNH ₃ , 10 ⁻³ Atm	Geschwin- digkeit der Lösung ml/St	Geschwin- digkeit der Gase ml/Min	Nach- sätti- gungs- zeit Min	An- fangs pH	Gleich- gewichts pH		-log C
	Mittelwert							I	II	
5	0,0605	0,061	1,03	2,0	25	125	8,63	8,45	8,13	11,12
6	0,0595	0,060	1,02	0,4	23	25	8,63	8,17	8,11	11,10
7	0,0592			0,4	23	30	8,63	8,21		
9	0,0613	0,061	1,03	0,2	25	40	5,33	8,09	8,10	11,09
10	0,0610			0,2	25	6	5,33	8,09		

b) mit zwei Kapillaren

1	0,0605	0,061	1,03	1,4	30	10	6,20	8,04	8,09	11,08
2	0,0563	0,057	0,964		33	110	8,63	8,37	8,13	11,15
4	0,0577			0,5	50	8,63	8,21			

Mittelwert: $-\log C$ (25 °C) = $11,11 \pm 0,04$

B. 40°C. p_{NH_3} der Ammoniaklösung aus der Gleichung $[\text{NH}_3] \times p_{\text{NH}_3}^{-1} = 29,4 \text{ M Atm}^{-1}$

a) mit einer Kapillare

19	0,0611	0,061	2,07	0,7	25	0	8,50	7,97	7,96	10,64
20	0,0609			0,4	23	0	8,50	7,95		
21	0,0578	0,057	1,97	3,0	25	45	8,50	8,25	7,96	10,66
23	0,0570			0,5	25	10	8,50	8,04		
24	0,0602	0,060	2,04	0,3	25	0	5,55	7,95	7,95	10,64
25	0,0600			0,3	25	0	5,55	7,93		

b) mit zwei Kapillaren

11	0,0594	0,061	2,07	1,4	26	25	5,98	7,73	7,88	10,62
12	0,0592			0,5	30	0	5,98	7,86	7,88	
13	0,0589			0,8	27	20	5,98	7,87	7,94	
14	0,0615	0,059	2,01	1,8	30	0	5,98	7,94	10,65	
15	0,0604			0,6	30	0	5,98	7,86		7,86
16	0,0588			0,4	30	70	8,50	8,04		7,95
17	0,0579	0,3	34	0	8,50	7,97				

Mittelwert: $-\log C$ (40 °C) = $10,64 \pm 0,02$

Die praktische Ausführung der Bestimmung von p_{NH_3}

Die zu untersuchende, Ammoniak enthaltende Gasmischung wird bei 25°C bzw 40°C durch eine 1 M NH_4Cl -Lösung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geleitet und das pH durch Messung der folgenden Kette bestimmt:

Glas-Elektrode / 1 M NH_4Cl , p_{NH_3} , H^+ / Besugselektrode

Der Ammoniakdruck p_{NH_3} (in Atm ausgedrückt) ergibt sich aus der Tabelle 1 wie folgt

$$\begin{aligned}\log p_{\text{NH}_3} (25^\circ) &= \text{pH} (25^\circ) - 11,11 \\ \log p_{\text{NH}_3} (40^\circ) &= \text{pH} (40^\circ) - 10,64\end{aligned}\quad (11)$$

Um das Gleichgewicht in der Elektrode schnell zu erreichen, werden etwa 0,2 ml 1 M NH_4Cl mit einer Geschwindigkeit von 0,6 ml/St. durch eine Kapillare (1 m lang, 0,3 mm Diameter) und das Gas mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/Min in die Elektrode geleitet. Der Zustrom der Flüssigkeit wird eingestellt, die im Elektrodengefäß gesammelte Flüssigkeit mit dem Gasstrom nachgesättigt und pH bestimmt. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Wenn das pH der NH_4Cl -Lösung am Anfang vermittle Durchleiten von Luft auf pH 6 eingestellt wird, nimmt die Bestimmung bei 25°C etwa eine halbe stunde in Anspruch. Bei 40°C kann die Bestimmung in einer noch kürzeren Zeit ausgeführt werden.

DISKUSSION

Durch das beschriebene Verfahren wird in Wirklichkeit das Verhältnis $p_{\text{NH}_3}^b$ ermittelt. Die folgende Kette wurde gemessen, wobei das Diffusionspotential vernachlässigt werden kann¹³:

Der erzielte p_{NH_3} ist insofern richtig wie $p_{\text{NH}_3}^b$ richtig ist. Der Vergleich zwischen den thermodynamisch berechneten C -Werten in Gleichung (10) mit den experimentell gefundenen C' in Gleichung (11) zeigt Differenzen von nur 0,2 bzw 0,1, obwohl der thermodynamische Wert unsicher ist, weil der Aktivitätskoeffizient approximativ ist, und weiter die gemessenen Werte etwaige prinzipielle Fehler von $p_{\text{NH}_3}^b$ und von pH enthalten.

Aus Gleichung (11) errechnet man z. B. für eine 1 M NH_4Cl -Lösung bei 25°C $\log p_{\text{NH}_3} = -5,11$ für pH=6 und $\log p_{\text{NH}_3} = -3$ für pH = 8,11.

Nur ein Druck von 10^{-3} Atm lässt sich nach den analytischen Methoden einigermaßen bestimmen. Kleinere Werte sind ohne sehr umständliche Versuchsanordnungen nicht kontrollierbar¹⁴.

LITERATUR

1. Treadwell, F. P. and Hall, W. T. *Analytical Chemistry*, IX Ed. New York 1943.
2. Snell, F. D. and Snell, C. T. *Colorimetric methods of analysis*, III Ed. 1949.
3. Kolthoff, I. M. and Stenger, V. A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7** (1935) 79.
4. Hendricks, R. H. and Thomas, M. D. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14** (1942) 23.
5. Kauko, Y. and Carlberg, J. J. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **33** (1935) 223.
6. Airola, A. *Svensk Kem. Tidskr.* **53** (1941) 123.
7. Pekkarinen, A. *Teknillisen Korkeakoulun Tutkimuksia* No. 1. 1949 (Finland).
8. Gmelin's *Handbuch der Anorganischen Chemie*, VIII Aufl. **23** (1936) 74.
Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen* Hw. II 22, Eg. IIIc 2106, Eg. I. 649; *International Critical Tables* **7** (1930) 240.
9. Hough, O. A. *Metallurgia* **32** (1925) 704.
Galingaert, F. E. and Huggins, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 916.
Klarman, E. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **139** (1923) 290.
Scheffer, F. E. G., de Wijs, H. *Rec. Trav. Chim.* **44** (1925) 658.
Scherwood, T. K. *Ind. Eng. Chem.* **17** (1925) 746.

10. Nikus, J. *Persönliche Mitteilung*.
11. Landolt-Börnstein: *Physikalisch Chemische Tabellen* Eg. IIIc 2151, IIb 1125.
12. MacInnes, D. A. and Belcher, D. J. *Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 2630.
13. Airola, A. *Über das Diffusionspotential der chemischen Ketten*, Akad. Abh. Helsinki, Finland.
14. Kauko, Y. and Yli-Uotila, T. *Z. Anorg. u. allgem. Chem.* **229** (1936) 352.

Eingegangen am 24. Oktober 1956.