

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 7.

## Über die Reduction von nitroser Schwefelsäure durch Koks.

Von

G. Lunge.

Schon vor mehreren Jahren habe ich gezeigt (Chem. Ind. 1885 S. 2), dass bei Berührung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure mit Koks die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei mässig erhöhter Temperatur sehr schnell verschwindet und sich eine entsprechende Menge Nitrosylschwefelsäure bildet. Ich habe hierdurch die bis dahin unverständliche Thatsache erklärt, dass auch beim Eintreten von Stickstoffperoxyd,  $N_2O_4$ , in den Gay-Lussacthurm die abfliessende Nitrose in gewöhnlichen Fällen keine deutlich nachweisbaren Mengen von Salpetersäure enthält. Später habe ich (d. Z. 1889 S. 387) darauf hingewiesen, dass wohl die reducirende Wirkung des Koks noch weiter gehen und auch die Nitrose selbst noch angreifen könne. Um diese Frage zum Austrage zu bringen, habe ich durch Herrn E. Ruhoff eine Anzahl von Versuchen anstellen lassen, deren Ergebnisse hiermit folgen.

Zur Anwendung kam Nitrose in zwei Formen, nämlich als Auflösung von Kammerkrystallen in reiner Schwefelsäure von 1,8375 und in solcher von 1,7250. Der Koks wurde angewendet in vier Formen, nämlich Gaskoks in erbsengrossen Stücken, derselbe als grobes Pulver, Schmelzkoks in Stücken und eben solcher in Pulver. Die Versuche wurden angestellt bei Temperaturen von  $15^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $70^\circ$  und zum Theil bei  $100^\circ$ . Die Dauer der Einwirkung war bei  $15^\circ$  24 Stunden, bei den Temperaturen von  $40^\circ$  an immer je zwei Stunden.

Zur Ermittlung der entstandenen Einwirkung wurden die Nitrosen stets vor und (nach sorgfältiger Filtration durch Glaswolle und Asbestschnitzel) nach dem Versuche in der bekannten Weise durch Einlaufenlassen der Säure aus einer Bürette in verdünnte warme Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalte auf ihren Gehalt an  $N_2O_3$  untersucht. Jeder Versuch wurde doppelt angestellt und jede Titrirung ebenfalls doppelt

gemacht, so dass das Mittel aus vier Einzeltitrungen gezogen werden konnte. Die Versuche wurden in mit Bunsenventil verschlossenen Kolben angestellt, aus denen vorher die Luft durch trockene Kohlensäure verdrängt worden war. Bei den Versuchen mit stückigem Koks blieben die Kolben ruhig stehen, bei denen mit pulvrigem Koks wurden sie alle 10 Minuten geschüttelt.

Die unten folgende Tabelle zeigt deutlich, dass eine Einwirkung des Koks auf die Nitrose stattfand. Dass dabei Stickoxyd gebildet wurde (welches natürlich aus einem Gay-Lussacthurm ungenutzt entweichen würde), ist selbstredend, und zeigte sich dies auch zuweilen durch eine schwach violette Färbung, welche die Nitrose während des Versuches annahm. Ob etwa auch Stickoxydul oder gar Stickstoff gebildet wurde, muss dahingestellt bleiben; eine Nachweisung dieser Körper, die ja nur in sehr kleinen Mengen gebildet werden konnten, wurde bei den bekannten Schwierigkeiten des Gegenstandes nicht erst versucht. Dagegen wurde der Nachweis erbracht, dass aus dem Koks Kohlensäure entsteht, indem bei einem Versuche die Luft aus dem Apparate, statt durch Kohlensäure, durch trockenen reinen Stickstoff (entwickelt aus einem Gemenge von Natriumnitrit, Ammoniumnitrat und Kaliumchromat) verdrängt wurde, und der Apparat hinten durch eine mit Barytwasser abgeschlossene Flasche abgeschlossen wurde. Das Barytwasser trübte sich anfangs nicht, so lange man das Gas in der Kälte und ohne Schütteln durchleitete, wobei die Einwirkung eine sehr geringe ist; aber als man auf  $100^\circ$  erwärmte und den Kolben schüttelte, trat sofort starke Trübung des Barytwassers ein. Umstehendes sind die Resultate der Einzelversuche (Mittel aus je 4 Titrationen).

Wir können hieraus folgende Schlüsse ziehen. Koks wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend, d. h. zerstörend auf Nitrose ein, wobei Kohlensäure und Stickoxyd, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Vergrösserung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheren Gaskoks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei  $40^\circ$ , also einer im Gay-Lussacthurm wenigstens im

Material	Tempe- ratur o	Zeit (Stunden)	Ur- sprüngle Gehalt in g N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	Abnahme	
				in g N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	in Proc. des N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gehaltes
1. Nitrose vom spec. Gew. 1,8375.					
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
-	14	2	18,92	0,539	2,86
-	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke	15	24	19,30	0,285	1,48
-	40	2	18,92	0,362	1,91
-	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
-	40	2	18,92	0,858	4,54
-	70	2	16,22	0,903	5,57
-	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver	15	24	19,30	0,379	1,96
-	40	2	18,92	0,451	2,38
-	70	2	16,22	0,527	3,25
-	100	2	16,22	2,770	17,08
2. Nitrose vom spec. Gew. 1,725.					
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
-	40	2	19,50	0,574	2,94
-	70	2	19,50	0,891	4,57
-	100	2	19,50	3,410	17,49

Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proc. reduciren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proc. Reduction) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacthurm wohl nie, aber doch im oberen Theile des Gloverthurms vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz concentrirter, als bei solchen in mässig concentrirter Schwefelsäure.

Für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation dürfen wir aus Obigem jedenfalls auch einige Folgerungen ziehen. Ganz verwerflich ist jedes System, bei welchem Koks im Inneren der Schwefelsäurekammern zur Verwendung kommt, wo die Temperatur leicht über 70° ansteigen kann. Auch die noch öfter vorkommende Praxis, den obersten Theil des Gloverthurms mit Koks zu füllen, was übrigens von den meisten Fabriken längst aufgegeben worden ist, muss man verwerfen; man denitrirt dann die Säure zum Theil durch Koks, statt durch Schwefelsäure, was man doch wahrlich nicht beabsichtigt. Drittens aber zeigt sich, dass die heut noch fast ganz allgemeine Praxis, die Gay-Lussacsthürme mit Koks zu füllen, jedenfalls zu Verlusten führen muss; ein Theil der salpetrigen Säure wird hier in Stickoxyd übergehen und oben entweichen, und vermuthlich kommt ein Theil der sonst bisher nicht aufgefundenen Quellen von Salpeterverlusten auf diese Rechnung. Allerdings wird in Folge des Umstandes, dass man gerade für diese Zwecke den besten, härte-

sten Schmelzkoks wählt, dass man denselben in grösseren Stücken anwendet und dass die Säure nicht ganz concentrirt ist, die Wirkung nicht so stark wie bei den meisten der oben angeführten Versuche sein; daraus erklärt es sich auch, dass die Koksfüllung eines Thurmes ziemlich lange dauern kann, ehe sie soweit aufgezehrt ist, dass sie erneuert werden muss (was man bisher wohl nur einer Zerstörung der Textur des Kokes durch die Schwefelsäure zuschrieb, ohne an den gleichzeitig eintretenden Salpeterverlust zu denken). Immerhin darf man aus obigen Versuchen den Schluss ziehen, dass auch bei Gay-Lussacsthürmen die Füllung mit Koks besser vermieden, und durch eine solche aus ganz unangreifbarem Stoffe, wie z. B. in den Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürmen, ersetzt wird.

### Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmaier.

(Mittheilung aus der landw. Versuchsstation Bonn.)

### III.

Die genaue Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln, als Grundlage der Werthbestimmung in einem bedeutenden Industrie- und Handelszweige, ist eine solche Bedürfnissfrage für den Fabrikanten, sowie für den Interessen des Käufers vertretenden Chemiker, dass eine Stellungnahme dieser beiden letzteren gegenüber den bezüglichen Bestimmungsverfahren als fortdauernd nöthig erkannt wird. Seit den Verhandlungen des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen in Bonn 1888 (d. Z. 1889, 707) hat sich die Chemikerversammlung in Hannover (d. Z. 1889, 690 und 1890, 62) dementsprechend auch mit der „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung beschäftigt und beschlossen: „Die sog. Citratmethode ist für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate zulässig unter der Bedingung, dass dieselbe mit der Molybdänmethode gleiche Resultate liefert. Bei Schiedsanalysen ist nur letztere zulässig.“ Für die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure scheint der Antrag Güssefeld, dieselbe immer nach dem Molybdänverfahren auszuführen, angenommen worden zu sein. Die Verklausulirung des