

Zwecke, bei denen es mit Salpetersäure in Berührung kommen könnte, ist das Aluminium nicht zu verwenden.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Über die Veränderung der specifischen Gewichte von Salpetersäuren durch einen Gehalt an Unteralpetersäure.

Von

G. Lunge und L. Marchlewski.

Die von dem Einen von uns mit Rey veröffentlichte Tabelle über die Volumgewichte von Salpetersäuren 1891, 165 d. Z. bezieht sich auf vollkommen reine Säuren. Zu diesem Zwecke wurden, wie a. a. O. erwähnt, ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewendet, um das Ausgangsmaterial nicht nur von den gewöhnlichen anderweitigen Verunreinigungen, sondern auch von niederen Oxyden des Stickstoffs so vollständig als möglich zu befreien. Zur Aufstellung einer grundlegenden Tabelle war natürlich ein anderes Verfahren nicht statthaft; die in der Praxis so ungemein wechselnden Verunreinigungen können in solchen Tabellen unmöglich berücksichtigt werden, und der Praktiker muss dies bei ihrer Benutzung stets in Rechnung ziehen.

Die für Schwefelsäure (Lunge und Isler, d. Z. 1890, 129) und für Salzsäure (Lunge u. Marchlewski, 1891, 133) gegebenen Tabellen sind trotzdem in den niederen Gliedern ohne erhebliche Fehler auch für technische Säuren brauchbar, und nur bei den höchsten Gliedern bewirken die Verunreinigungen der Fabriksäuren grössere Abweichungen, deren Betrag aber immerhin in so mässigen Grenzen bleibt, dass man ihn für die meisten Zwecke vernachlässigen kann. Ganz anders ist es bei den Salpetersäuren. Der in jeder rohen Salpetersäure vorkommende Gehalt an niedrigeren Stickstoffoxyden (meist als Unteralpetersäure in Rechnung gestellt) ist wohl stets so gross, dass er ganz erhebliche Fehler in der Gehaltsbestimmung nach dem specifischen Gewicht verursacht, und manchmal werden diese Fehler ganz unerträglich. Wie schädlich die Vernachlässigung dieses Umstandes sein muss, haben schon Loring Jackson u. Wing (Chem. Ztg. 1887 Rep. 273) und R. Hirsch (das. 1888, 911) hervorgehoben, ohne jedoch einen Weg zur Abhülfe gezeigt zu haben; denn die zu der Mittheilung von Hirsch gemachte

Annahme, dass 1 Proc. HNO_3 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist, wie am besten aus Folgendem erhellit, ganz unstatthaft.

Unsere vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke ausgeführt, die bestehende Lücke auszufüllen, d. h. den Fabrikanten und Verbraucher von Salpetersäure in Stand zu setzen, sich des specifischen Gewichtes zur Gehaltsbestimmung der Salpetersäure zu bedienen, auch wenn dies Unteralpetersäure enthält, wenn man nur den Gehalt an letzterer kennt. Es wird dadurch die, gerade bei concentrirten, rauchenden Salpetersäuren sehr missliche, Bestimmung des Gesamt-säuregehaltes erspart, und man braucht nur die Chamäleontitrirung auszuführen. Weiter zu gehen, ist natürlich unmöglich; zur Ermittelung von zwei Unbekannten wird die eine Bestimmung des specifischen Gewichts nie genügen können.

Wir stellten unsere Versuche mit drei verschiedenen reinen Salpetersäuren an, welche sich den im Handel vorkommenden Stärken anschliessen. Bei der ersten, stärksten Säure ergaben sich durchaus befriedigende Verhältnisse, welche uns zur Aufstellung einer für praktische Zwecke brauchbaren Tabelle instand setzen. Bei den beiden schwächeren Säuren (1,4509 und 1,4018 spec. Gew.) waren doch die Ergebnisse zu wenig regelmässig, um etwas Ähnliches zu ermöglichen — augenscheinlich wegen der theilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Unteralpetersäure in Salpetersäure und Salpetrige Säure. Wir halten daher diese Versuche zunächst zurück, um den Gegenstand noch genauer zu studiren, und veröffentlichen zunächst nur, mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, die mit starker Säure gewonnenen Ergebnisse. Die Ausgangssäure (vom spec. Gew. 1,4960 bei $\frac{150}{40}$) wurde mit verschiedenen Mengen von reiner, durch Erhitzen von Bleinitrat in bekannter Weise dargestellter Unteralpetersäure vermischt und so die Versuchssäuren No. 1 bis 5 erhalten.

Die Ermittelung der specifischen Gewichte erfolgte mittels eines Pyknometers bester Construction in der bei früheren Mittheilungen aus diesem Laboratorium öfters beschriebenen Art, wobei die Stickstoffoxyde allerdings erhebliche Schwierigkeiten machten und so manchen Versuch zum Misslingen brachten. In der Praxis wird man sich dafür wohl stets der Aräometer bedienen. Um die Ausdehnungscoefficienten zu gewinnen und zugleich den Bestimmungen grössere Sicherheit zu geben, wurden die spec. Gew. bei 15° , 17° , 19° und 21° beobachtet.

Die Ermittelung des Gehaltes an Unteralpetersäure geschah in folgender Weise. Die Säure wurde aus einer genau calibrirten, engen, in $1/20$ cc getheilten Bürette, welche man mittels eines Kugelschwimmers mit Sicherheit auf 0,01 cc ablesen konnte, nach und nach in ein bestimmtes Volum auf 40° erwärmerter, etwa halbnormaler Chamäleonlösung einlaufen gelassen, bis zum Verschwinden der Färbung. Vor der Titration liess man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hatte, was sich durch Constanze ihres Volums in der Bürette kennzeichnete. Die Anzahl der cc Säure, welche zur Entfärbung des Chamäleons erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multiplizirt, ergab das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus in bekannter Weise der Gehalt an N_2O_4 berechnet wurde. Der Titer des Chamäleons war auf doppeltem Wege, nämlich mittels der Eisenmethode und mit Wasserstoffsuperoxyd im Nitrometer gestellt worden; die beiden Methoden ergaben bis auf $1/2000$ übereinstimmende Resultate.

Die Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes machte in diesem Falle ganz erhebliche Schwierigkeiten, welche es um so wünschenswerther machen, diese Operation in den Fabriken unterlassen zu können. Was sonst das Richtigste ist, nämlich das

directe Abwägen der zur Titirung kommenden Säuremenge, war hier nicht thunlich; selbst die Anwendung der sonst so nützlichen Kugelhahnpipette (1891, 165 d. Z.) gab keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend massenhaft aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden (jedenfalls NO) auszuwaschen waren. Es musste also doch zu der folgenden Methode greifffen werden. 10 cc der Säure wurden aus der oben beschriebenen Bürette langsam in eiskaltes Wasser eintropfen gelassen, auf 100 cc aufgefüllt und ein aliquoter Theil zur Titirung verwendet, wobei eine auf's Genauste eingestellte Natronlauge zur Anwendung kam. Methylorange konnte natürlich hier nicht als Indicator dienen, da es durch salpetrige Säure zerstört wird; nach speciellen Versuchen kann man diesen Indicator noch ganz gut bei den gewöhnlichen Schwefelsäuren verwenden, bis zu einem Gehalte derselben von 0,5 Gew.-Proc. N_2O_3 , wenn man 2 Theile H_2SO_4 auf 100 Wasser verdünnt, aber bei unseren so stark N_2O_4 -haltigen Säuren war Methylorange natürlich völlig ausgeschlossen, und musste daher auf Lackmus, mit heißer Titirung in Bechergläsern aus Kaliglas, zurückgegriffen werden. Die Genaugkeit der Mittelresultate ist $\pm 0,1$ Proc. HNO_3 anzunehmen; wir glauben nicht, dass im vorliegenden Falle mehr zu erreichen gewesen wäre.

Tabelle I. Beobachtungsergebnisse.

	Proc. N_2O_4			Proc. HNO_3 (Gesammtacidität)			Spec. Gew. bei $15/4^{\circ}$ (luftl. Raum)			Änderung des spec. Gew. für jeden Tempe- raturgrad
	I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel	
Spec. Gew. der Ausgangssäure: 1,4960 bei $15/4^{\circ}$ im luftleeren Raum.										
1.	1,04	1,04	1,04	93,29	93,22	93,25	1,49856	1,49870	1,49863	$\pm 0,00136$
2.	2,93	2,93	2,93	93,47	93,67	93,57	1,50731	1,50757	1,50744	0,00141
3.	5,81	5,82	5,82	94,50	94,60	94,55	1,51990	1,51990	1,51990	0,00142
4.	7,53	7,52	7,53	95,09	95,09	95,09	1,52615	1,52605	1,52610	0,00144
5.	12,70	12,70	12,70	97,76	97,79	97,77	1,54445	1,54455	1,54450	0,00145

Tabelle II.

a Gehalt an N_2O_4 Proc.	b HNO_3 entspre- chend dem Ge- halt an N_2O_4 Proc.	c Gesamtsäure berechnet als HNO_3 Proc.	d Wirklicher Geh. an HNO_3 , nach Abzug der dem N_2O_4 ent- sprechenden Proc.	e Geh. an HNO_3 nach Abzug der Hälfte der dem N_2O_4 ent- sprechenden Proc.	f Gefundenes spec. Gewicht bei $15/4^{\circ}$ im luftl. Raum	g Spec. Gewicht entsprechend der wirklichen vorhandenen HNO_3 (Spalte d)	h Spec. Gewicht entsprechend der nach Spalte e angegeben. HNO_3	i Scheinbarer Geh. an HNO_3 , entsprechend d. gefundenen spec. Gewichts	j Änderung des spec. Gewichts der vorh. HNO_3 durch die vorh. N_2O_4 Proc.	k Änderung des spec. Gew. für je 1 Proc. N_2O_4

Spec. Gewicht der Ausgangssäure: 1,4960 bei $15/4^{\circ}$ im luftleeren Raum.

1,04	1,42	93,25	91,83	92,54	1,4986	1,4954	1,49688	93,38	0,0032	0,00817
2,93	4,02	93,57	89,55	91,56	1,5074	1,4899	1,49495	97,28	0,0175	0,00599
5,82	7,97	94,55	86,58	90,56	1,5199	1,4816	1,49242	99,66	0,0383	0,00658
7,53	10,32	95,09	84,77	89,93	1,5261	1,4760	1,49085	—	0,0501	0,00663
12,70	17,40	97,77	80,37	89,07	1,5445	1,4613	1,48860	—	0,0832	0,00654

Tabelle I gibt die directen Beobachtungsresultate wieder, woraus der Genauigkeitsgrad derselben ersehen werden kann. Aus den Versuchsmitteln wurde nun die Tabelle II berechnet, um die vorhandenen Beziehungen klarzulegen. Spalte a bis d dieser Tabelle sind durch die Überschriften genügend erklärt. Spalte d zeigt also z. B. den Wirkungswert der Säure in den Fällen, wo die Untersalpetersäure überhaupt gar nicht zur Wirkung kommt. Spalte e zeigt den Wirkungswert der Säure für den Fall, dass die Hälfte des Stickstoffs der N_2O_4 zur Wirkung kommt, indem ja diese Verbindung, das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrige Säure, durch Alkalien wie auch durch concentrirte Schiefersäure in ihre beiden Componenten gespalten wird. Spalten g und h zeigen, um wie viel geringer das spec. Gewicht der untersuchten Säure ausgefallen sein würde, wenn sämmtliche N_2O_4 , bez. der in salpetrige Säure übergehende Theil derselben hinweggedacht bez. durch Wasser ersetzt gedacht wird. Spalte i, welche sich bei No. 4 und 5 überhaupt gar nicht ausfüllen liess, zeigt, wie groben Täuschungen man sich aussetzt, wenn man das gefundene spec. Gewicht ohne Rücksicht auf Spalte a nach den Tabellen auf HNO_3 berechnet. Spalte k zeigt die Gesamtänderung des spec. Gewichts im vorliegenden Falle durch die N_2O_4 , endlich Spalte l die Änderung des spec. Gew. für je 1 Proc. N_2O_4 .

Tabelle II zeigt, dass die Annahme von Hirsch, man könne allgemein für je 1 Proc. NO_2H eine Zunahme des spec. Gewichtes von 0,01 setzen, durchaus unstatthaft ist. Trägt man die Zahlen der Spalte k auf ein Curvennetz auf, so findet man allerdings von der ersten bis zur letzten Beobachtung eine asteigende regelmässige von einer Geraden sehr wenig abweichende Curve, welche aber natürlich für verschiedene Prozentgehalte von N_2O_4 bzw. NO_2H ganz verschiedene Abweichungen des spec. Gewichtes anzeigt.

Da nun die Hoffnung auf Auffindung eines ganz einfachen Zahlenverhältnisses für den vorliegenden Zweck aufgegeben werden musste, so blieb nichts anderes übrig, als eine Tabelle (III) zu construiren, welche aus der Original-Curventafel auf graphischem Wege abgeleitet wurde. Wir haben dadurch für die stärkste käufliche Säure das Mittel gewonnen, nach einfacher Bestimmung der Untersalpetersäure (mittels Chamäleontitration) für jeden Gehalt an N_2O_4 bis zu 12 Proc. in Zwischenräumen von je 0,25 Proc. den Abzug zu

Tabelle III. Spec. Gew. der Ausgangssäure: 1,4960 bei $15/4^0$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proc.	Änderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Änderung des spec. Gew. durch N_2O_4
0,25	0,00050	6,75	0,04475
0,50	0,00075	7,00	0,04650
0,75	0,00150	7,25	0,04720
1,00	0,00300	7,50	0,05000
1,25	0,00475	7,75	0,05165
1,50	0,00675	8,00	0,05325
1,75	0,00775	8,25	0,05500
2,00	0,01050	8,50	0,05660
2,25	0,01250	8,75	0,05825
2,50	0,01425	9,00	0,06000
2,75	0,01625	9,25	0,06160
3,00	0,01800	9,50	0,06325
3,25	0,01985	9,75	0,06500
3,50	0,02165	10,00	0,06600
3,75	0,02350	10,25	0,06815
4,00	0,02525	10,50	0,06975
4,25	0,02690	10,75	0,07135
4,50	0,02875	11,00	0,07300
4,75	0,03050	11,25	0,07450
5,00	0,03225	11,50	0,07600
5,25	0,03365	11,75	0,07750
5,50	0,03600	12,00	0,07850
5,75	0,03775	12,25	0,08050
6,00	0,03950	12,50	0,08200
6,25	0,04175	12,75	0,08350
6,50	0,04300	,	

ermitteln, welchen man von dem spec. Gewicht machen muss, um dann mittels der von Lunge und Rey aufgestellten grossen Tabelle den wahren Gehalt an Salpetersäure zu finden. Dieser Abzug gilt für den Fall, dass man sämmtliche Untersalpetersäure als unwirksam annimmt; will man aber die Hälfte derselben als wirksam annehmen (nach der Formel $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$), was ja für manche Fälle das Richtigere sein mag, so müsste ein viel kleinerer Abzug gemacht werden, für den eine besondere Tabelle construirt werden musste, wozu unsere Beobachtungen ebenfalls das Material ergeben. Wir unterlassen das, da man bei den Verwendungen der stärksten Salpetersäure für Nitrirungszwecke die gesamte N_2O_4 als unwirksam anzusehen pflegt.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

*) Ich habe mich nicht entschliessen können, in der letzten Tabelle neben den specifischen Gewichten auch die Bruchtheile von Baumé-Graden aufzuführen. Seitdem es ganz hoffnungslos geworden ist, Übereinstimmung darüber, was ein Baumé-Grad ist, zu erreichen, und selbstverständlich auch keine Aussicht besteht, amtlich geachte Baumé-Spindeln zu bekommen, sehe ich es für das einzige Wünschenswerthe an, mit den Baumé'schen und allen ähnlichen Aräometern ganz aufzuräumen und nur Spindeln zu gebrauchen, welche das wirkliche specifische Gewicht anzeigen, sei es in Bruchtheilen oder in ganzen Zahlen, wie es das Fleischer'sche Densimeter oder das Twaddell'sche Hydrometer thun.