

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 113—120

Aufsatzteil

11. Mai 1920

## Über die Gewinnung konzentrierter Salpetersäure aus nitrosen Gasen.

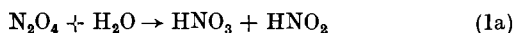
Von F. FOERSTER, TH. BURCHARDT und E. FRICKE.

(Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

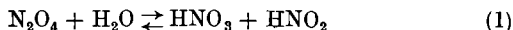
(Eingeg. 18./2. 1920.)

### A. Einleitung.

Der primäre Vorgang bei der Einwirkung nitroser Gase auf Wasser

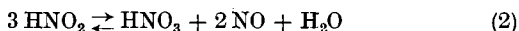


führt, wie die Erfahrung lehrt, zu einem Gleichgewichte, wenn die Konzentration der Salpetersäure eine gewisse Höhe erlangt hat. Denn man weiß, daß rote rauchende Salpetersäure durchaus beständig ist, auch wenn sie noch einen beträchtlichen Wassergehalt aufweist, und daß schon die konzentrierte, etwa 68% ige Salpetersäure des Handels sich am Lichte braun färbt, indem Stickstoffperoxyd in ihr auftritt. In stärkerer Salpetersäure, etwa von einer 50% igen an, wird also in merklichem Maße das Gleichgewicht

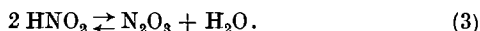


sich herstellen.

Die hierbei auftretende salpetrige Säure tritt ihrerseits in die Gleichgewichte:



und



Endlich stellen sich in der Gasphase über der Salpetersäurelösung die Gleichgewichte:



und



ein.

In etwas stärkerer, z. B. 50—60% iger Salpetersäure kann  $\text{N}_2\text{O}_3$  in einer für das Auge erkennbaren Konzentration auftreten; seine intensiv blaue Farbe gibt mit der braunen des  $\text{N}_2\text{O}_4$  dann eine grüne Mischfarbe.

Will man, wenn dieses verwickelte System von Gleichgewichten in einer stärkeren Salpetersäure Platz gegriffen hat, den Vorgang (1a) fortschreiten lassen, so ist das nur möglich, wenn man die salpetrige Säure beseitigt; das geschieht, wenn man ihr Zerfallsprodukt, das Stickoxyd, durch den Vorgang



immer wieder entfernt und es zugleich in den Ausgangsstoff für Vorgang 1a umwandelt.

Man muß also Sauerstoff zu der mit nitrosen Gasen im Gleichgewicht befindlichen Salpetersäure hinzuleiten. Auf solchem Wege — und bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit nur auf diesem — treten die Dissoziationsprodukte der Salpetersäure,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  wieder zu dieser zusammen.

Wendet man reines Sauerstoffgas an und führt im Gemisch mit ihm auch das Stickstoffperoxyd als Gas in Wasser oder verdünnte Salpetersäure ein, so geht dessen Überführung in Salpetersäure mit recht beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Koch vor einer Reihe von Jahren dargetan hat<sup>1)</sup>. Sobald man aber in das Konzentrationsgebiet der Salpetersäure kommt, in welchem jene Gleichgewichte sich stärker bemerkbar machen, zumal wenn man die Konzentration von etwa 55%  $\text{HNO}_3$  überschreitet, geht bei gewöhnlicher Temperatur die weitere Anreicherung der Salpetersäure mit immer geringerer, von 65%  $\text{HNO}_3$  an mit so stark verminderter Geschwindigkeit vor sich, daß z. B. eine 64,2% ige Salpetersäure aus einem mit 10 l  $\text{NO}$  und 24 l  $\text{O}_2$  hergestellten Gasgemisch kaum noch 10% des  $\text{NO}_2$  aufnahm, um sich in 68,4% ige Säure zu verwandeln, wenn man die Gase im Laufe von 4 Stunden durch die Säure strömen ließ<sup>2)</sup>.

Diese große Verlangsamung der Reaktion hat, wie wohl zuerst von K l a u d y<sup>3)</sup> ausgesprochen wurde, ihren Grund höchst wahr-

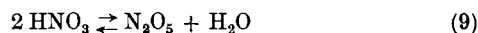
scheinlich darin, daß das Wasser in Salpetersäurelösungen nicht vollständig als freies Wasser, sondern, mindestens zum Teil, als Hydratwasser vorliegt. Aus den Untersuchungen von F. Küster und H. Kreman<sup>4)</sup> über die Gefrierpunkte wässriger Salpetersäurelösungen wissen wir, daß aus diesen Lösungen, innerhalb bestimmter Konzentrationsgebiete die Hydrate  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  auskristallisieren, deren ersteres 77% und deren letzteres 54%  $\text{HNO}_3$  enthält. Macht man nun die gewiß wahrscheinliche Annahme, daß diese Hydrate auch in der wässrigen Lösung vorliegen, so wird in Salpetersäurelösungen oberhalb von 54%  $\text{HNO}_3$  die Konzentration des freien Wassers wesentlich durch das Gleichgewicht



bestimmt sein und oberhalb 77%  $\text{HNO}_3$  nur so klein sein, wie es das Gleichgewicht:



zusammen mit dem Gleichgewicht (7) erlaubt. Zieht man schließlich noch in Betracht, daß nach A. S s a p o s c h n i k o w<sup>5)</sup> die Dämpfe von Säuren, die mehr als 88%  $\text{HNO}_3$  enthalten, etwas stickstoffreicher sind, als der Formel  $\text{HNO}_3$  entspricht, so käme, wenn dies nicht auf Abgabe von  $\text{N}_2\text{O}_4$  beruht, noch die Möglichkeit in Betracht, daß in den stärksten Salpetersäuren noch das Gleichgewicht



zu den obengenannten hinzukommt.

Der Umstand, daß die starke Verlangsamung in der weiteren Umwandlung von Peroxyd, Wasser und Sauerstoff in Salpetersäure bei etwa 55%  $\text{HNO}_3$  einsetzt, also mit dem Überschreiten des Hydrates  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sich deutlich bemerkbar macht, spricht sehr für diese Zusammenhänge.

Die sehr geringe Geschwindigkeit, mit der bei 68—69% iger Salpetersäure unter den oben genannten Bedingungen die weitere Anreicherung der Salpetersäure stattfand, führte uns zu dem Schluß, daß mit dieser Konzentration, der gleichen, welche der Salpetersäure vom höchsten Siedepunkt bei Atmosphärendruck und vom kleinsten Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur zukommt, überhaupt die Grenze für die Erzeugung von Salpetersäure aus Wasser, Peroxyd und Sauerstoff erreicht sei. Für diesen Schluß schien die Tatsache zu sprechen, daß aus feuchten, sauerstoffhaltigen nitrosen Gasen sich stets etwa 68% ige Salpetersäure niederschlägt, eine Erscheinung, die freilich, da eben diese Säurelösung die des kleinsten Dampfdruckes ist, auch ohne solche Annahme verständlich ist. Ferner aber sprach dafür folgende Überlegung: Bei den von dem einen von uns und M. Koch ausgeführten Versuchen enthielten die angewandten Gasgemische einen bedeutenden Sauerstoffüberschuß, auf 1 Vol. des ursprünglich benutzten  $\text{NO}$  2,5 Vol.  $\text{O}_2$  von 88% d. h. nach geschehener Oxydation, auf 1 Vol.  $\text{NO}_2$  1,7 Vol.  $\text{O}_2$ , also etwa das siebenfache dessen,  $\frac{1}{2}$  Atom  $\text{O}$ , was 1  $\text{NO}_2$  zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  braucht. Wenn nun so beträchtliche Gasmengen durch die Säure hindurchtreten, müssen sie auch gewisse Mengen Salpetersäure als Dampf aus den Lösungen wieder aus ihr fortführen. In strömenden nitrosen Gasen werden wir also zu einem stationären Zustande gelangen können, in welchem, wenn die Neubildung der Salpetersäure sehr langsam fortschreitet, ebensoviel Salpetersäure als Dampf von den überschüssigen durchtretenden Gasen fortgeführt werden kann, wie in der Lösung aus den nitrosen Gasen neu gebildet wird. Dieser Zustand würde die Grenze sein, bis zu der die Neubildung aus solchen durch die Salpetersäure strömenden sauerstoffreichen Gasgemischen überhaupt fortschreiten kann. Aus unseren Versuchen glaubten wir schließen zu dürfen, daß wirklich bei etwa 69%  $\text{HNO}_3$  die Nachbildungsgeschwindigkeit der Salpetersäure so klein wird, daß dieser Zustand eintritt. Dann müßte sie bei höherer Salpetersäurekonzentration noch kleiner werden; bei dieser aber muß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Salpetersäure schon wieder größer werden als bei 69% iger, also kann, so schlossen wir weiter, eine Anreicherung über die Konzentration der Säure vom kleinsten Dampfdruck hinaus nicht stattfinden.

Daß solche stationären Zustände bei der Einwirkung mit Luft sehr stark verdünnter nitroser Gase auf Wasser allerdings auftreten und der Anreicherung der Salpetersäure bei verhältnismäßig niedriger Konzentration ein Ziel setzen können, haben die Versuche von

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **21**, 2161 u. 2209 [1908].

<sup>2)</sup> A. a. O. Versuch Nr. 14.

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. **12**, 547 [1906].

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. **41**, 1 [1904].

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. **53**, 233 [1905].

M. Koch erwiesen. Indem Schluß aber, daß für die mit reinem Sauerstoff hergestellten konzentrierten nitrosen Gase in der konstant siedenden 68–69%igen Säure die Anreicherungsgrenze gezogen sei, haben wir einen Irrtum begangen.

Daß sich unser Schluß streng genommen nur auf die von uns benutzten Arbeitsbedingungen bezog und den Vorgang der Wechselwirkung von Stickstoffperoxyd, Wasser und Sauerstoff nur dann selbst mit betraf, wenn diese Arbeitsbedingungen nach der Natur dieses Vorganges die für seine Reaktionsgeschwindigkeit günstigsten wären, haben wir wohl berücksichtigt. Dadurch, daß wir letzteres glaubten annehmen zu dürfen, wurden wir zu unserem Irrtum geführt.

Die Arbeitsbedingungen, unter denen wir bei 15–18° zu 69% iger Salpetersäure gelangten, bestanden darin, daß das erwähnte Gasgemisch von ursprünglich 1 Vol. NO und 2,4 Vol. O<sub>2</sub> mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l NO/Std. die vorgelegte Salpetersäure durchströmte.

Das angegebene Mischungsverhältnis der Gase wurde gewählt, weil beobachtet war, daß bei geringerem Sauerstoffüberschuß die Salpetersäure sich grün färbte, während diese Färbung bei dem sauerstoffreicheren Gemisch, zumal gegen Schluß der Versuche, der braunen Farbe des Stickstoffperoxyds Platz machte. Die Oxydation des NO und damit die Beseitigung des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geht also, wie es nur selbstverständlich ist, bei geringerem Sauerstoffüberschuß nicht so schnell wie bei größerem. Darum aber braucht insgesamt die Bildungsgeschwindigkeit der Salpetersäure noch nicht kleiner zu sein, als wenn gar kein N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehr für das Auge wahrnehmbar bleibt. Vielmehr werden aus Gasen, die einen kleineren Sauerstoffüberschuß, also einen größeren Partialdruck an Peroxyd besitzen, größere Konzentrationen an Peroxyd auch in der Säure auftreten und damit auch eine größere Geschwindigkeit von dessen Einwirkung auf Wasser veranlassen können, deren Wirkung größer sein kann als die der vollständigen Beseitigung des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aber auch wenn das nicht zuträfe, sondern das angegebene Mischungsverhältnis wirklich das günstigste wäre, so könnten doch jene Bedingungen noch durch eine wesentliche Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit günstiger gestaltet werden. Diese wirkt auf das Ergebnis der beiden am stationären Zustande beteiligten Vorgänge in verschiedener Art. Dem chemischen Vorgang bietet eine kleinere Strömungsgeschwindigkeit eine längere Reaktionszeit für eine gegebene Substanzmenge, erlaubt also der Salpetersäurebildung, weiter fortzuschreiten. Der Verdampfungsvorgang dagegen ist — sofern überhaupt die durch die Flüssigkeit tretenden Gase Zeit haben, sich mit ihren Dämpfen zu sättigen — von der Durchtrittszeit unabhängig und nur bestimmt von der durchströmenden Gasmenge. Mit verminderter Strömungsgeschwindigkeit kann also die Anreicherung an Salpetersäure weiter fortschreiten<sup>6)</sup>, wie es die Kochschen Versuche, allerdings für eine etwas verdünntere Säure, auch dargetan haben<sup>7)</sup>.

In der Tat haben sich, wie die folgenden Versuche zeigen werden, weder das bei den Kochschen Versuchen innegehaltene Mischungsverhältnis, noch die Strömungsgeschwindigkeit als die günstigsten erwiesen. Die Versuche von Koch behalten dadurch aber völlig ihren Wert, der vor allem in der erstmaligen Klarlegung der für die Herstellung von Salpetersäure aus nitrosen Gasen, Wasser und Sauerstoff maßgebenden Umstände und ihres Zusammenwirkens besteht. Nur der aus ihnen gezogene Schluß, daß man mit Hilfe dieser Vorgänge über die Salpetersäure von kleinstem Dampfdrucke nicht hinauskomme, ist infällig.

Der Irrtum wurde durch ein Patent der Höchster Farbwerke aufgedeckt<sup>8)</sup>. In diesem heißt es: „Für Gemische aus reinem Stick-

stoffdioxydgas mit Sauerstoff haben Foerster und Koch dargetan, daß die höchst erreichbare Salpetersäurekonzentration bei etwa 68% iger Säure, der Säure des niedrigsten Dampfdruckes, liegt. Auf Grund ihrer Versuche und auf Grund theoretischer Erwägungen kommen diese Autoren zu dem Schlusse; es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Grenzkonzentration, bis zu welcher Salpetersäure durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd und überschüssigem Sauerstoff auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gebracht werden kann, 69% kaum überschreiten wird.“

Weiter heißt es: „Es wurde nun entgegen dem bisher technisch und theoretisch für möglich gehaltenen ein Verfahren gefunden, direkt aus Stickstoffdioxyd (oder Tetroxyd), Wasser und Sauerstoff Salpetersäure mit 70% HNO<sub>3</sub> und darüber hinaus und zwar bei gewöhnlichem Atmosphärendruck herzustellen... Durch Erhöhung der Konzentration des NO<sub>2</sub> wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Gleichung  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  gesteigert, während gleichzeitig der der Konzentrierung entgegen wirkende Vorgang der Verdampfung der HNO<sub>3</sub> durch Verminderung eines großen Überschusses an Sauerstoff möglichst hintangehalten wird.“

Angesichts dieser wichtigen Feststellung wurde es notwendig, die früheren Versuche wieder aufzunehmen, um die Bedingungen, unter denen man bei der Einwirkung von Gemischen aus gasförmigem Stickstoffperoxyd und Sauerstoff auf Salpetersäurelösungen über die Säure vom kleinsten Dampfdrucke hinaus gelangen kann, näher zu erforschen, da die Angaben der Patentschrift hierüber naturgemäß viel zu knapp sind, um einen näheren Einblick zu erlauben. Es kam nach dem oben Gesagten darauf an, einerseits den Einfluß eines erhöhten Partialdruckes des Stickstoffperoxyds, andererseits den einer verminderten Strömungsgeschwindigkeit genauer zu ermitteln. Hierüber handelt der erste Teil der in folgenden zu beschreibenden Versuche, in denen also die Wechselwirkung zwischen Wasser, Peroxyd und Sauerstoff dergestalt vorgenommen wurde, daß gasförmiges Peroxyd zusammen mit Sauerstoff Gemischen von Salpetersäure und Wasser zugeführt wurde, daß also der Vorgang mit strömenden nitrosen Gasen sich abspielte.

Diese Versuche führten dann aber dazu, die Einwirkung des Peroxyds auch in der Weise vorzunehmen, daß es im flüssigen Zustande der Salpetersäure zugesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen kann man von der Benutzung strömender Gase auch für den Sauerstoff schließlich ganz absehen. Als dann ergab sich, daß für den Vorgang der Salpetersäurebildung aus Wasser, Peroxyd und Sauerstoff überhaupt keine Konzentrationsgrenze der Salpetersäure besteht, sondern daß er bis zu nahezu reiner Salpetersäure fortgeführt werden kann, wenn man nur die Versuchsbedingungen den Eigenheiten der Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges richtig anpaßt. Hierüber handelt der zweite Teil dieser Mitteilung.

## B. Die Einwirkung strömender Mischungen aus gasförmigem Stickstoffperoxyd und Sauerstoff auf Salpetersäurelösungen.

### 1. Die benutzten analytischen Verfahren.

Koch hat die von ihm durch Einwirkung nitrosen Gase auf Wasser oder Salpetersäurelösungen erhaltenen Lösungen immer erst analysiert, nachdem er sie von den in ihnen noch gelösten nitrosen Gasen durch Abblasen mittels eines Sauerstoffstromes befreit hatte. Hierbei können aber während des Abblasens noch Konzentrationsverschiebungen durch weiteres Reagieren der nitrosen Gase oder der salpetrigen Säure und durch Verdampfen von Salpetersäure eintreten. Sie sind zwar nur in geringfügigem Maße möglich, da die Zeit, die das Abblasen dauert, gegenüber der Reaktionszeit nur gering ist, und die Konzentration der nitrosen Gase in der Lösung sich schnell stark vermindert. Für die jetzt beabsichtigten Versuche mußten aber oft nur verhältnismäßig geringe Änderungen von vornherein schon hoher Konzentrationen erwartet werden; für ihre sichere Ermittlung mußten alle unkontrollierbaren Nebenerscheinungen tunlichst ausgeschlossen werden. Deshalb wurden hier die bei der Einwirkung der nitrosen Gase erhaltenen Lösungen ohne weiteres der Analyse unterworfen. In ihnen war also neben dem Gehalt an HNO<sub>3</sub> auch der von gelöstem Stickstoffperoxyd zu bestimmen, was wegen dessen Flüchtigkeit gewisse Schwierigkeiten bot. Diese Analysen mußten daher mit besonderer Sorgfalt unter tunlichst weitgehenden Kontrollmaßnahmen ausgeführt werden.

Es wurde folgendermaßen verfahren: Die als Absorptionsgefäße dienenden Glockenwaschflaschen wurden zunächst leer und dann mit der Absorptionsflüssigkeit auf einer noch 1 mg anzeigenden Wage gewogen. Nach Schluß des Versuches wurden sie sofort wieder mit ihren eingeschliffenen Verschlusskappen abgeschlossen und aufs neue gewogen. War, wie es bei der ersten Vorlage stets, bei der zweiten auch häufig geschah, Salpetersäure das Absorptionsmittel, so wurde eine Wägepipette, wie es nebenstehende Fig. 1 zeigt, mittels eines Stückchen Gummischlauch auf das Einleitungsrohr der Glockenwaschflasche befestigt, durch Blasen mit einem Teil von deren Inhalt gefüllt, abgeschlossen und auf das Fläschchen gesetzt, in dessen Hals sie eingeschliffen war. Vor und nach der Füllung wurde diese Pipette auf der chemischen Wage gewogen.

<sup>6)</sup> Diese Betrachtungen lassen auch die Grenzkonzentrationen, zu denen wir früher für verdünnte Stickstoffperoxyd-Luftgemische gelangten, als von der Strömungsgeschwindigkeit nicht unabhängig erscheinen. Freilich müßte auch hier, wie es die jetzigen Versuche für konzentrierte Gasgemische dargetan haben, die Strömungsgeschwindigkeit um ein Mehrfaches vermindert werden, um die erreichbare HNO<sub>3</sub>-Konzentration wesentlich zu steigern, was mindestens für technische Verhältnisse nicht in Betracht käme. Die Ergebnisse der Technik bleiben vielmehr noch hinter den von uns gefundenen Grenzkonzentrationen zurück: Aus den etwa 1% NO enthaltenden Produkten der Luftverbrennung gewinnt diese nämlich etwa 30% ige, aus den höchstens 7% NO enthaltenden Produkten der Ammoniakverbrennung höchstens 50% ige Salpetersäure, während wir für 1% NO enthaltende Gase 42%, für 5% NO enthaltende 55% HNO<sub>3</sub> bei der Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 bis 0,5 l NO/Std. als Grenzkonzentration bei 15–18° fanden. — Nach D. R. P. 304 322 (1916, ausgeg. 19./12. 1919) führt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron die aus den nitrosen Gasen der NH<sub>3</sub>-Verbrennung gewonnene 50% ige Säure den aus den Verbrennungsapparaten kommenden heißen Gasen entgegen und verwandelt sie in 67% ige Säure. Hierbei handelt es sich aber um eine bloße Konzentrierung der Säure, nicht um Neubildung aus den nitrosen Gasen, wie auch aus der Patentschrift klar hervorgeht.

<sup>7)</sup> A. a. O. Übersicht 2.

<sup>8)</sup> D. R. P. 249 328 [1911].

Ihr Inhalt wurde dann in eine gekühlte, genau abgemessene Menge titrierter, kohlenstofffreier Natronlauge fließen gelassen. Die Lauge mußte dabei lebhaft geschüttelt werden, und die Säure nur langsam zufließen, da sonst durch örtliche Übersättigung leicht freie salpetrige Säure entsteht, und durch deren Zersetzung nach  $3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  Verluste an NO und eine Neubildung von Salpetersäure eingetreten wären.

Die so erhaltene alkalische Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt, und aliquote Teile von ihr entnommen, einerseits zur Bestimmung des noch vorhandenen Alkalis und damit der Gesamtsäure, d. h. der als  $\text{HNO}_3$  vorhandenen und der aus  $\text{NO}_2$  entstandenen  $\text{HNO}_3$  +  $\text{HNO}_2$ , andererseits zur oxydimetrischen Bestimmung des aus

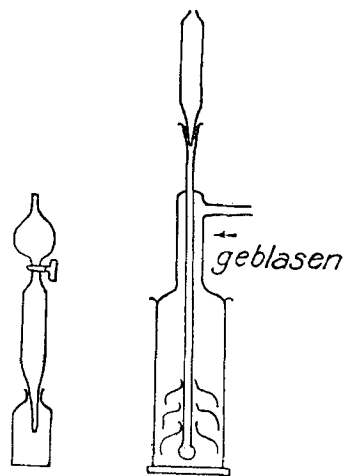


Fig. 1.

dem  $\text{NO}_2$  hervorgegangenen Nitrits. Die erstere Bestimmung wurde mit 0,25-n. Schwefelsäure und einem zum Zurücktitrieren auf diese eingestellten 0,25-n. Barytwasser ausgeführt, die letztere durch Eintragen der abgemessenen Lösungsmenge in abgemessene angesäuerte 0,1-n. Permanganatlösung, deren Überschuß durch Zugabe von Jodkalium und Titration des freigemachten Jods mittels Thiosulfatlösung ermittelt wurde. Aus dem so gefundenen Nitritgehalt ergibt sich der an  $\text{NO}_2$  unter der Annahme, daß dieses durch die Natronlauge in genau äquimolekulare Mengen von Nitrat und Nitrit verwandelt ist, was ja nach zahlreichen Erfahrungen zutrifft, wenn jede örtliche Übersättigung der Natronlauge beim Einfließen der Säure vermieden wird.

Um die hierin liegende Unsicherheit ganz auszuschließen, wurde versucht, durch Einlassen der  $\text{NO}_2$ -haltigen Säure in gemessene Mengen titrierter Wasserstoffsäure das  $\text{NO}_2$  sofort zu Salpetersäure zu oxidieren und seine Menge aus der des dabei verbrauchten Wasserstoffsäure zu bestimmen. Während dieses Verfahrens für kleinere Gehalte von  $\text{NO}_2$  recht befriedigende Werte gibt, lieferte es bei größeren Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  viel höhere Werte als das Permanganatverfahren; wie sich herausstellte, lag dies daran, daß unter diesen Umständen gasförmiger Sauerstoff aus dem Wasserstoffsäure frei wurde.

Daß das erst beschriebene Verfahren bei sorgfältiger Ausführung befriedigende Ergebnisse liefert, lehren Bestimmungen, bei denen starke Salpetersäure mit etwa 20% ganz reinen flüssigen Stickstoffperoxyd versetzt, und diese Gemische nach jenem Verfahren analysiert wurden. Dabei war

die ursprünglich angewandte Konzentration der Salpetersäure	die wiedergefundene Konzentration der Salpetersäure	Fehler
78,56%	78,75%	+ 0,19%
78,56%	78,88%	+ 0,32%
86,83%	87,02%	+ 0,19%

Man sieht, daß man bei sorgfältigem Arbeiten die Konzentration einer stark  $\text{NO}_2$ -haltigen Salpetersäure auf + 0,2—0,3% genau ermitteln und dementsprechend auch sich auf die  $\text{NO}_2$ -Bestimmungen verlassen kann.

Eine Kontrolle bietet sich im Vergleich der Gewichtszunahme der Vorlage mit der durch die Analyse gefundenen Summe des in ihr enthaltenen  $\text{NO}_2$  und der Zunahme ihres Gehalts an  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Auf diese Weise werden die Ausbeuten an den in die Lösung getretenen Mengen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  ermittelt. Rechnerisch kann hieraus die in Gewichtsprozenten auszudrückende Konzentration der bei dem Versuch erhaltenen Salpetersäure, wie sie sich nach Abblasen des  $\text{N}_2\text{O}_4$  ergeben müßte, gefunden werden. Wir haben aber nicht unterlassen, diesen Wert auch unmittelbar zu bestimmen. Dazu wurde der nach Entnahme der Titrationsprobe übrig gebliebene Inhalt der Vorlage I abgeblasen, also darauf die von Koch benutzte Arbeitsweise angewandt, jedoch mit dem Unterschiede, daß statt des von ihm benutzten Luftstromes ein Strom von Stickstoff angewandt wurde, und dieser durch eine mit der zu unter-

suchenden etwa gleich konzentrierten Salpetersäure geleitet wurde, um ihn zu verhindern, aus der zu untersuchenden Lösung  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe fortzuführen. Auf solche Weise wurden die gegen das frühere Verfahren zu erhebenden Einwände beseitigt. Die abzublasende Säure wurde auf 10° abgekühlt, und der Stickstoff mit 60 l/Std. Geschwindigkeit durchgeleitet. Nach 20—25 Minuten war die Säure gewöhnlich farblos. Für die vorzulegende, auch in einer Glockenwaschflasche angewandte Säure genügte es meist, die für die Ausgangslösung des Versuches gewählte zu nehmen.

Hierbei konnten die zuerst gefundenen Analysenergebnisse dadurch kontrolliert werden, daß der mit Stickstoffperoxyd beladene Stickstoffstrom in Natronlauge geleitet und alsdann deren Permanganatverbrauch bestimmt und auf  $\text{NO}_2$  umgerechnet wurde. Der so ermittelte  $\text{NO}_2$ -Gehalt und die aus der Titration der abgeblasenen Säure sich ergebende Zunahme an  $\text{N}_2\text{O}_5$  mußten mit den bei der ersten Analysenweise gefundenen Werten übereinstimmen. Das war meist befriedigend der Fall.

Das Abblasungsverfahren ist freilich immer das weniger genaue; einen Vorzug hat es aber dort, wo die Reaktionslösung neben  $\text{NO}_2$  noch  $\text{N}_2\text{O}_5$  enthält, d. h. wo sie grün statt braun gefärbt ist. In diesem Falle entspricht dem aus dem Permanganatverbrauch sich ergebenden  $\text{HNO}_2$  nicht die genau äquimolekulare Menge an  $\text{HNO}_3$ , sondern eine geringere. Zieht man also die äquimolekulare Menge an dieser von der acidimetrisch gefundenen Gesamtsäuremenge ab, so findet man etwas weniger Salpetersäure als wirklich vorhanden ist. Man hätte der Schwierigkeit begegnen können, wenn man beim Abblasungsverfahren in der vorgelegten Natronlauge nicht nur den Permanganatverbrauch, sondern auch die verbliebene Alkalität und damit das Verhältnis von  $\text{HNO}_2$  :  $\text{HNO}_3$  auch hier ermittelte. Da aber auch durch den Stickstoffstrom  $\text{HNO}_3$ -Dampf zugeführt wird, deren Menge nur in einem besonderen blinden Versuche zu bestimmen ist, so wäre das Ergebnis kaum ein zuverlässiges gewesen. Deshalb wurde von der Bestimmung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  in den Reaktionslösungen ganz abgesehen. Für das Ergebnis der Untersuchung ist das ohne Bedeutung, da einerseits auch in den grün gefärbten Reaktionslösungen wahrscheinlich die sehr intensiv färbende  $\text{N}_2\text{O}_5$  gegenüber dem gleichzeitig anwesenden  $\text{NO}_2$  stark zurücktritt, und andererseits gerade in den konzentrierteren Lösungen, deren Gewinnung angestrebt wurde, sich überhaupt keine merklichen Mengen  $\text{N}_2\text{O}_5$  neben  $\text{NO}_2$  halten können, wie ihre rein braungelbe Farbe lehrt.

## 2. Die Versuchsanordnung.

Die nitrosen Gase, d. h. das Gemisch von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff, wurden durch Vermischung von Stickoxyd und Sauerstoff erhalten. Das Stickoxyd wurde aus Eisenvitriol, Natronsalpeter und Schwefelsäure in der üblichen Weise hergestellt und in dem früher beschriebenen Glasgasmeter<sup>9)</sup> aufgesammelt. Zur Prüfung seiner Reinheit wurde es in eine mit Eisenchloridlösung beschickte Hempelsche Pipette übergeführt; es erwies sich stets als mindestens 97—98% ig. Zur Reinigung und Trocknung wurde es zuerst durch verdünnte Natronlauge geführt, um etwa vorhandene kleine Mengen von Kohlensäure, die später bei der Analyse der Reaktionsprodukte hätten stören können, zu entfernen, und dann durch Schwefelsäure, mehrere Chlorcalciumtürme und endlich durch einen mit Glaswolle und Phosphorperoxyd gefüllten Turm geleitet<sup>10)</sup>.

Als Sauerstoff wurde käuflicher Bombensauerstoff benutzt, dessen Reinheitsgrad, 96—97%  $\text{O}_2$ , durch Analyse mit der Kupfer-Ammoniakpipette festgestellt wurde. Auch er wurde meist zunächst in ein Glasgasmeter übergeführt und erst von hier aus verwendet. Nur ausnahmsweise bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten wurde er unmittelbar der Bombe entnommen und dann seine Strömungsgeschwindigkeit mittels einer Pintschen Experimentiergasuhr gemessen. Zur Trocknung wurde der Sauerstoff durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium und schließlich über scharf getrockneten Natronkalk geführt. Phosphorperoxyd wurde hier vermieden, da Spuren von Wasserdampf nach Baker für die rasche Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd erforderlich sind.

Die so getrockneten Gase traten in einem Gabelrohr zusammen und gingen von da in den Oxydationsraum, ein etwa 1 l fassendes, mit Glasscherben gefülltes Gefäß. Bei nicht zu großer Strömungsgeschwindigkeit vollzieht sich hier die Oxydation weitgehend, wie schon von Koch festgestellt wurde. Alle Verbindungen, die mit Stickstoffperoxyd in Berührung kamen, wurden durch Glas-

<sup>9)</sup> Dissertat. Koch, S. 40.

<sup>10)</sup> Als versucht wurde, das Stickoxyd mit Natronkalk zu trocknen, erhitze sich dieser an der Eintrittsstelle des Gases sehr stark unter Entstehung von Nitrat und Nitrit, indem die schon von Gay-Lussac beobachtete, gewöhnlich aber sehr träge verlaufende Umsetzung:  $3\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$  mit auffallender Lebhaftigkeit eintrat. Später wurde versucht, diesen Vorgang systematisch zu verfolgen; der dann benutzte Natronkalk gab die Erscheinung aber nicht wieder. Gedachter Vorgang kann also sehr energisch verlaufen, der Katalysator aber, der dazu erforderlich ist, ist noch nicht gefunden.

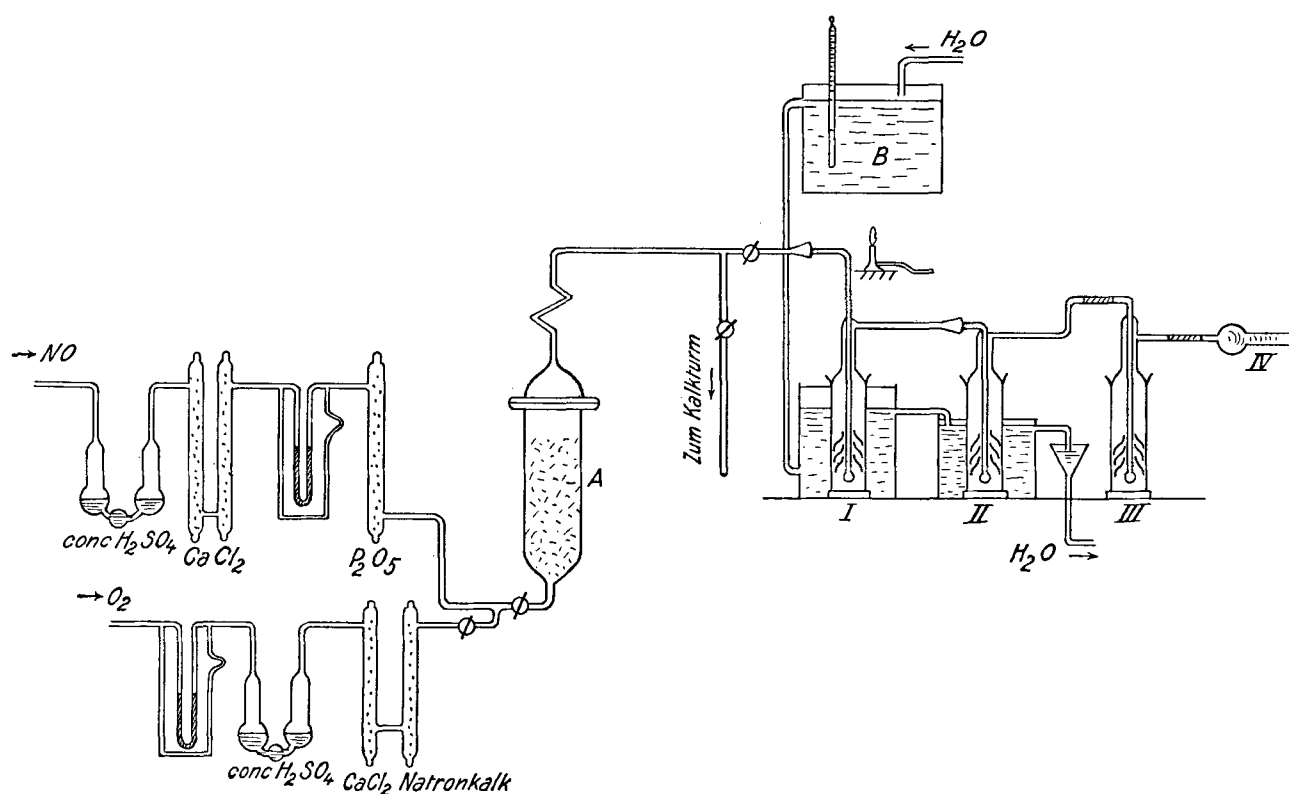


Fig. 3.

schliffe hergestellt; um auch an den nur von Stickoxyd berührten Verbindungsstellen das Eindiffundieren von Luft durch die Kautschukverbindungen tunlichst zu verhindern, wurden diese mit Schellacklösung bestrichen.

Von großer Wichtigkeit war das genaue Messen der benutzten Gasmengen und die Einhaltung des jeweiligen Mischungsverhältnisses. Dies gestaltete sich nach einem Vorschlage von H. Thiele sehr einfach und sicher durch Benutzung von Capillargeschwindigkeitsmessern. Sie beruhen darauf, daß man die Gase durch Einschaltung einer Capillare in ihre Leitung drosselt und die hierdurch bewirkte, ihrer Strömungsgeschwindigkeit entsprechende Druckabnahme an einem Flüssigkeitsmanometer mißt. Die nachstehende Zeichnung (Fig. 2) läßt die Anordnung erkennen; der Druckmesser

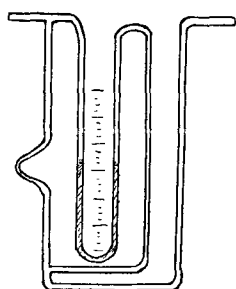


Fig. 2.

wurde mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Nachdem jeder von diesen Apparaten für das betreffende Gas durch Vorversuche, bei denen die durchtretenden Gasmengen in den Gasometern sehr genau gemessen wurden, auf die in Betracht kommenden Strömungsgeschwindigkeiten geeicht war, gestaltete sich die Einregulierung und Überwachung der jeweiligen Gasgeschwindigkeiten und Mischungsverhältnisse sehr einfach.

Bis dies geschehen, und der Oxydationsraum mit dem gewünschten Gasgemisch gefüllt war, wurden die Gase in einen Kalkturm geleitet, und dann in einem gegebenen Zeitpunkte der Gasstrom auf die Absorptionsgefäße umgestellt.

Als solche dienten mehrere kleinere Wislicenus'sche Glockenwaschflaschen. Die erste dieser Vorlagen, Vorlage I, wurde stets mit Salpetersäure, die zweite, Vorlage II, je nach Umständen mit Salpetersäure oder Natronlauge, die letzte, Vorlage III, stets mit verdünntem Barytwasser beschickt. An letztere schloß sich noch ein mit feuchter Watte beschicktes Absorptionsrohr als Vorlage IV. Die Vorlagen I und II, in denen sich, zumal in I, die zu untersuchenden Vorgänge abspielen sollten, standen in fließendem Wasser, das auf 15° gehalten wurde. Die ganze Anordnung wird durch Fig. 3 veranschaulicht.

Waren die für den Versuch bestimmten Gasvolumina durch die Apparatur geströmt, so wurden die Gasströme unterbrochen, die Vorlagen abgenommen und verschlossen, und die benutzten Gasvolumina genau abgelesen; sie mußten mit den nach der Versuchszeit und den Angaben der Geschwindigkeitsmesser zu erwartenden übereinstimmen. Nunmehr konnte an die Ausführung der Analyse, wie sie oben beschrieben ist, gegangen werden.

### 3. Die Versuchsergebnisse.

#### a) Kontrolle der Kochschen Versuche.

Diese Versuchsreihe wurde so ausgeführt, daß Vorlage I mit 35 ccm Salpetersäure, Vorlage II mit 40 ccm etwa 15% iger Natronlauge und III mit 50 ccm verdünntem Barytwasser beschickt wurden. Die Konzentration der Salpetersäure in Vorlage I war beim ersten Versuch 40%; die Menge NO wurde so gewählt, daß sie um etwa 10% größer war als die, welche theoretisch genügt hätte, die Konzentration der vorgelegten Salpetersäure um 5% zu steigern. Für den folgenden Versuch wurde eine um 5% stärkere, also 45% ige HNO<sub>3</sub> vorgelegt, während die angewandte NO-Menge um etwa 10% gesteigert wurde, und so wurde weiter für jeden Versuch die Konzentration der Ausgangssäure von etwa 5 zu 5% bis schließlich auf etwa 70% und die Menge des angewandten NO zunächst jedesmal um etwa 10%, schließlich um 20 und 30% gesteigert. Das Mischungsverhältnis der Gase war NO:O<sub>2</sub> = 1:2,5; ihre Strömungsgeschwindigkeit betrug daher 2,4 bis 2,5 l NO/Stunde, was für das Gesamtgas 7,2 l/Stunde bedeutet, eine Geschwindigkeit, die durchaus noch erlaubt, die Umwandlung des Stickoxyds in Peroxyd im Oxydationsraum zu vollenden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in nebenstehender Übersicht I zusammengestellt.

Das für unsere Frage wichtigste Ergebnis sei besonders durch den folgenden Auszug aus dieser Tabelle wiedergegeben:

Zugeführte Menge NO in g	Konzentration der in Vorlage I angewandten HNO <sub>3</sub> in %	Konzentration der HNO <sub>3</sub> in Vorlage I nach dem Versuch in %	Konzentrationszunahme in % HNO <sub>3</sub>	% des angewandten NO in HNO <sub>3</sub> verwandelt
1,975	40,21	44,64	4,43	71,2
2,114	45,00	49,35	4,35	66,9
2,385	49,76	54,13	4,37	64,6
2,699	55,27	58,41	3,14	46,2
3,025	60,08	62,15	2,07	28,9
3,644	64,77	65,68	0,91	11,2
4,600	69,86	70,22	0,36	6,5

Ganz, wie es in der früheren Untersuchung beobachtet war, steigt die Konzentrationszunahme der vorgelegten Säure zunächst

Übersicht I.

Mischungsverhältnis NO : O<sub>2</sub> = 1 : 2,5.

Versuchs-Nummer	Strömungsgeschwind. Liter NO pro Stunde	Angewandt			Ge- fund.	Prozente der Gesamt- ausbeute an NO	Vorlage I						Vorlage II				Prozente des angewandten NO gefunden g NO	Prozente des angewandten NO gefunden in			Bemerkungen	
		Lit. NO	Lit. O <sub>2</sub>	g NO			Konz. der vorgel. HNO <sub>3</sub> in Prozent.	Gewichts- zunahme der Vor- lage in Gramm	g Zunahme an		Prozentgehalt an Peroxyd	Höchstkonzentra- tion an HNO <sub>3</sub> in %	Gewichts- zunahme der Vor- lage in Gramm	Berechnete Ge- wichtszunahme in Gramm	Gefunden g NO als							
									N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Per- oxyd					Ni- trat	Nitrit		I	II	III		
1	2,2	1,67	4,25	1,975	1,885	95,44	40,21	2,89	2,532	0,273	0,578	44,64	0,35	0,461	0,147	0,154	—	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (HNO <sub>2</sub> )	71,24 8,96	7,44 7,79	—	Farbe der Vor- lage I rein grün
2	2,5	1,74	4,30	2,114	2,117	100,14	45,00	3,21	2,545	0,584	1,24	49,35	0,46	0,491	0,158	0,162	—	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (HNO <sub>2</sub> )	66,89 18,12	7,47 7,67	—	Farbe d. Vorl. I grün
3	2,3	1,85	4,75	2,385	2,379	99,75	49,76	3,42	2,773	0,643	1,31	54,13	0,60	0,616	0,201	0,202	0,016	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (HNO <sub>2</sub> )	64,61 17,57	8,43 8,47	0,67	Farbe d. Vorl. I grün
4	2,4	2,20	5,60	2,699	2,664	98,72	55,27	3,29	2,284	0,994	1,98	58,41	1,09	1,153	0,387	0,365	0,017	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (HNO <sub>2</sub> )	46,21 24,01	14,34 13,53	0,63	Farbe d. Vorl. I grün
5 6	2,4	2,57	6,25	3,025	2,908	96,24	60,08	2,801	1,581	1,103	2,20	62,15	1,92	1,991	0,674	0,625	0,012	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	28,91 23,93	22,28 20,69	0,43	Mittel aus 2 gut übereinstimm. Versuchen Farbe d. Vorl. I grün, Stich ins Braune
7 8	2,4	3,00	7,50	3,644	3,477	95,25	64,77	2,48	0,742	1,669	3,36	65,68	2,92	3,015	1,005	0,961	0,010	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	11,18 29,72	27,63 26,43	0,28	Mittel aus 2 gut übereinstimm. Versuchen Farbe d. Vorl. I braun
9	2,5	3,60	8,70	4,600	4,586	99,69	69,86	2,70	0,536	2,239	4,29	70,22	4,17	4,250	1,418	1,354	0,558	HNO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	6,48 31,74	30,83 29,43	1,22	Farbe d. Vorl. I braun

regelmäßig und mit günstiger Ausbeute des Peroxyds an, bis die Konzentration der Salpetersäure etwa 55% erreicht hat, geht dann stark zurück, um von etwa 65% HNO<sub>3</sub> an nur sehr langsam und mit nur geringfügiger Ausnutzung des Peroxyds weiter zu wachsen. Zwischen 69 und 70% HNO<sub>3</sub> ist die Zunahme so gering und so nahe an die Fehlergrenze der analytischen Bestimmungen gelangt, daß die Konzentration von 70% HNO<sub>3</sub> unter den hier innegehaltenen Arbeitsbedingungen: bei 15°, Mischung der Ausgangsstoffe NO : O<sub>2</sub> = 1 : 2,5, Strömungsgeschwindigkeit 2,4—2,5 l NO/Std., wenn überhaupt, so doch nur äußerst langsam noch überschritten werden dürfte; sie kann wohl als die unter diesen Bedingungen praktisch etwa erreichbare Konzentration angesehen werden. Sie liegt ein wenig höher als die von Koch früher vermutete der Säure vom kleinsten Dampfdruck, die ja freilich auch damals schon nur als ungefähr mit der Grenzkonzentration zusammenfallend angegeben wurde.

Betreffs der übrigen Einzelergebnisse der Übersicht I sei zunächst auf die Zunahme der Löslichkeit des Peroxyds und der von ihm sich in den Lösungen haltenden Mengen bei steigender Salpetersäurekonzentration in Vorlage I hingewiesen. Streng vergleichbar sind diese Werte freilich nicht, weil sie sich ja nach dem Verbrauch des Peroxyds in der Lösung der Vorlage I auf verschiedene Partialdrucke an diesem in den durchtretenden Gasen beziehen; für Säuren von etwa 58% HNO<sub>3</sub> an ändert sich aber dieser Verbrauch an Peroxyd so wenig, daß die Werte vergleichbar werden und für die zunehmende Löslichkeit des Stickstoffperoxydes in immer stärkerer HNO<sub>3</sub> sowie die immer größere Langsamkeit, mit der es sich mit dem Wasser der Säurelösung umzusetzen vermag, kennzeichnend sind.

Dies sind sie jetzt auch deshalb, weil, nach der Farbe der Lösung zu schließen, die in dieser gelösten Stickstoffoxyde von 60% HNO<sub>3</sub> an so gut wie ausschließlich aus Stickstoffperoxyd bestehen. Denn während die Lösung in Vorlage I bei 40—45% iger Säure rein grün und auch in den folgenden Konzentrationen noch überwiegend grün ist, also auch gewisse Mengen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält, ist sie bei 60—62% HNO<sub>3</sub> grün mit einem Stich ins Braune und bei höheren Konzentrationen braun. Auch in den grünen Lösungen dürfte freilich das Peroxyd stark überwiegen; denn einerseits ist die Färbung des Salpetersäureanhydrids viel intensiver als die des Peroxyds, andererseits folgt es auch aus dem Befund in der mit Natronlauge beschickten Vorlage II. Hier finden wir bei den Versuchen, bei welchen in Vorlage I reines Peroxyd verbleibt, das Molekularverhältnis von Nitrat : Nitrit ein wenig größer als 1, wie es für reines Peroxyd gewöhnlich gefunden wird und zum Teil auch eine Folge der Verflüchtigung von HNO<sub>3</sub> ist. Aber auch für die verdünnten, grün erscheinenden Lösungen ist es, trotzdem nur wenig Peroxyd noch in die Vorlage II gelangt, doch sehr nahe gleich 1, jetzt natürlich etwas kleiner als 1,

weil die Verflüchtigung an Salpetersäure geringer, dagegen ein gewisser Betrag der im Gleichgewicht N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ⇌ NO + NO<sub>2</sub> stehenden Gase jetzt vorhanden ist. Würde N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen erheblichen Anteil der in Vorlage I gelösten bleibenden nitrosen Gase ausmachen, so würde wohl das Nitrat in Vorlage II stärker überwiegen, da eine sehr weitgehende Oxydation des NO auf dem kurzen Wege von Vorlage I nach II kaum anzunehmen ist. Auch die meist recht angenäherte Übereinstimmung der für Vorlage II beobachteten und aus der Analyse berechneten Gewichtszunahme von Vorlage II spricht dafür, daß nur sehr wenig N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in sie eintrat. (Fortsetzung folgt.)

## Die Chemie des Gartens.

Von Dr.-Ing. B. WAESER.

(Schluß von S. 112.)

Die Bekämpfungsmittel gegen Pflanzenschädlinge sind unter den verschiedensten Namen im Verkehr (Parasitol, Kulturak, Prä-Schwefel usw.). Die Mond Nickel Co. Ltd.<sup>28)</sup> (England) hat eine Schrift über die Verwendung von Kupfersulfat für landwirtschaftliche und Gartenbauzwecke herausgegeben. In einem zweiten, illustrierten Hefchen empfiehlt sie ihr neues Mittel „Blighty“, das sich gegen die Kartoffelkrankheit besser als die alte Burgunderbrühe bewähren soll. George S. Jamieson<sup>29)</sup> beschreibt Methoden zur Bestimmung von Kupfer in Insektenbekämpfungsmitteln. Gegen die Peronospora ist das Perocid<sup>30)</sup> von guter Wirkung, das im wesentlichen wie folgt zusammengesetzt ist<sup>31)</sup>:

Ceroxyd. . . . .	23,30%	CaO	0,50%
Neodymoxyd . . . . .	13,90%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	1,20%
Lanthanoxyd . . . . .	12,20%	N <sub>2</sub> O	12,70%
Thoroxyd (Yttererde). .	0,45%	SO <sub>3</sub>	36,60%

und das nach Gvozdenović<sup>32)</sup> aus den Abfällen der Gasglühlichtfabrikation hergestellt wird. Über sonstige Ersatzmittel bei der

<sup>28)</sup> London S. W., Victoria Street 39: Angew. Chem. **32**, II, 394 [1919]; Chem.-Ztg. **43**, 384 [1919].

<sup>29)</sup> Chem. Zentralbl. **1919**, II, 916.

<sup>30)</sup> F. Mach und P. Lederlein in Chem.-Ztg. **43**, 117 [1919].

<sup>31)</sup> S. Note 30 und Bretschneider, Z. landw. Versuchsw. Österr. **17**, 106 [1914]. Produkt von den „Ver. Chem. Fabriken. Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien.“

<sup>32)</sup> S. Note 30 u. Z. landw. Versuchsw. Österr. **18**, 11 [1915].