

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 129—132

Aufsatzteil

25. Mai 1920

## Über die Gewinnung konzentrierter Salpetersäure aus nitrosen Gasen.

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

(Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.) (Schluß von S. 127.)

### C. Einwirkung von flüssigem Stickstoffperoxyd und Sauerstoff auf stärkere Salpetersäurelösungen.

Der einfachste Weg zur Herstellung größerer Mengen flüssigen Stickstoffperoxyds ist der der Oxydation von Stickoxyd. Am besten gewinnt man einen regelmäßigen Strom von diesem aus einem Kippischen Apparat mittels Kupfer und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, trocknet das Gas mit Chlorcalcium und dann mit Schwefelsäure und läßt es in dem oben beschriebenen Gabelrohr mit überschüssigem, getrocknetem Sauerstoff zusammentreten und in dem ebenfalls schon beschriebenen Oxydationsraum sich oxydieren. Zur Verdichtung wird dann das Gasgemisch durch ein mit Eis-Kochsalzmischung gekühltes Spiraloehr geleitet, um endlich auf den Boden eines mit der gleichen Mischung gekühlten Einschmelzrohres zu gelangen. Hier sammelt sich das rein braune Peroxyd, und es können Anteile von ihm in verschiedenen Rohren gesammelt, eingeschmolzen und so aufgehoben werden.

#### 1. Einwirkung eines langsamens Sauerstoffstromes auf mit 20% flüssigen Stickstoffperoxyds versetzte stärkere Salpetersäure.

Als Salpetersäuren für die folgenden Versuche wurden solche von etwa 75 und 79% benutzt. In Versuch 25 nahm 77%ige Säure 19% Peroxyd auf. Um einen Anschluß an die früheren Versuche zu gewinnen, wurden jetzt etwa 20% an flüssigem Peroxyd der Säure zugesetzt; sie lösen sich schnell darin auf. Der Sauerstoff wurde als Gas in die Flüssigkeit geleitet.

Die für die Versuche benutzte Apparatur wird durch Fig. 5 erläutert. Die aus gewogenen Mengen einer genau titrierten Salpetersäure und Stickstoffperoxyd in der Kälte hergestellte Mischung befindet sich in der Spiralswaschflasche A.

Auch hier kam es darauf an, neben der Konzentrationsänderung der Salpetersäure die des Peroxyds festzustellen, da sich diese nicht allein durch die Reaktion, sondern auch durch die verflüchtigende Wirkung des Sauerstoffstromes ändert. Zur Analyse der Ausgangslösung wird durch Blasen bei a eine Probe bei b in die oben (vgl. Fig. 1) beschriebene Wägepipette gedrückt und nach den früheren Angaben analysiert. Darauf wird die Vorlage gewogen, in ein Kühlwasserbad von 10° gestellt und mittels des Schliffes c das als Rückflußkühler dienende Ableitungsrohr angeschlossen. Dieses liegt in einer von einem Heimpelschen Kühlkasten umgebenen Eis-Kochsalzmischung. Am Ende dieses Spiraloehres ist mit Schliff ein mit calciniertem Calciumnitrat beschichtetes Schutzrohr gegen die atmosphärische Feuchtigkeit angeschlossen. Das Ableitungsrohr a wurde mit Asbest verstopft und mit Schellacklösung überstrichen; nach deren Eintrocknen war hier ein genügend haltbarer Abschluß geschaffen. Bei b wurde dann der mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknete Sauerstoff zugeleitet.

Die Menge des für diese Versuche jedesmal benutzten Stickstoffperoxyds entspricht etwa der bei den Versuchen der Übersichten III bis VI angewandten Stickoxydmenge von 10 l. Die kleinste Strömungsgeschwindigkeit des nach der Bildung des Peroxyds verbleibenden Sauerstoffs ist bei den früheren Versuchen diejenige bei den an Sauerstoff ärmsten Gasgemischungen: 0,25 l/Std. Diese wurde annähernd auch für die jetzigen Versuche gewählt und auf etwa 0,3 l/Std. eingestellt. Nach 10 Stunden wäre dann die zur Oxydation des Peroxyds theoretisch erforderliche Menge Sauerstoff zugeleitet.

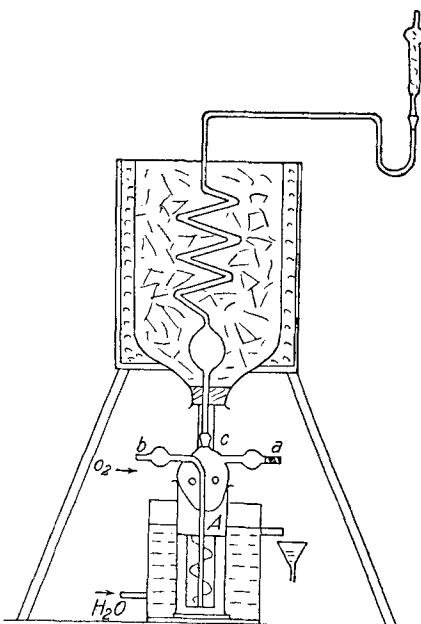


Fig. 5.

Da aber hier die gleichzeitige Regulierung zweier Gasströme sowie auch die Abhängigkeit vom beschränkten Fassungsvermögen des Stickoxydgasometers wegfießen, konnte die Versuchsdauer erheblich verlängert und ein großer Sauerstoffüberschuß angewandt werden. Die Versuche wurden daher auf 48 Stunden ausgedehnt. Dann wurde der Sauerstoffstrom abgestellt, das Reaktionsgefäß gewogen, bei geöffnet und ihm eine Probe zur Analyse entnommen. Als dann wurde die Versuchsanordnung wieder zusammengestellt und nochmals der Sauerstoffstrom 48 Stunden wirken gelassen. Nun wurde wieder gewogen, eine Probe zur Analyse entnommen und schließlich die erreichte Salpetersäurekonzentration, so wie früher beschrieben, nach Abblasen des Peroxyds bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

#### Übersicht X. Temperatur 10° C., Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs 0,3 l/Std.

Versuchs-Nummer	Vorgelegte Säure			Abgewogene Menge des Gemisches in g	Nach 48 Stunden						Abgewogene Säuregemisch	Nach 96 Stunden						Abgebissene Säure	
	Prozent HNO <sub>3</sub> der angewandten Säure	Prozent Peroxyd im Gemisch	Gramm Peroxyd im Gemisch		Zusammensetzung des Säuregemisches			Gramm HNO <sub>3</sub> gebildet entspr. (g NO <sub>2</sub> )	Prozent Ausbeute vom ausgewandten Peroxyd			Zusammensetzung des Säuregemisches			Gramm HNO <sub>3</sub> gebildet entspr. (g NO <sub>2</sub> )	Prozent Ausbeute vom ausgewandten Peroxyd			
					% Peroxyd	g Peroxyd	% HNO <sub>3</sub>		Gewicht des Säuregemisches	% Peroxyd		g Peroxyd	% HNO <sub>3</sub>						
39	74,98	20,69	20,10	97,15	91,83	10,36	9,78	76,33	4,86 (3,55)	17,66	86,24	81,97	4,93	4,04	76,73	0,82 (0,60)	6,67	76,80	
40	75,69	17,66	17,22	97,52	91,70	7,72	7,08	76,77	4,20 (3,07)	17,82	86,20	82,80	3,75	3,10	76,94	0,26 (0,19)	2,85	76,81	
41	78,81	20,72	20,93	103,1	95,42	13,14	12,54	79,70	1,30 (0,95)	4,54	91,00	86,80	8,48	—	79,26	—	—	79,39	

Bei Versuch 39 wurde, wie man sieht, in den ersten 48 Stunden eine Anreicherung der Salpetersäure von 74,98 auf 76,33% erreicht, bei einer Peroxyd ausnutzung von 17,66%. Dabei ging aber die Peroxydmenge und -konzentration auf die Hälfte zurück, d. h. die trotz Kühlvorrichtung vom Sauerstoffstrom fortgeführte Menge an Peroxyd ist erheblich größer als die von ihm oxydierte. In den zweiten 48 Stunden ist angesichts der verminderten Peroxydkonzentration die neu entstandene Menge Salpetersäure stark vermindert; die Peroxydmenge geht aber wieder sehr viel stärker zurück durch die vom Sauerstoffstrom fortgeführten Mengen. Die gesamte Anreicherung innerhalb 96 Stunden beträgt nur 1,62% (von 74,98 auf 76,60%).

Bei Versuch 40 wurde versucht, ob es nicht möglich sei, die Geschwindigkeit der Einwirkung des Sauerstoffs durch einen Katalysator zu steigern. Als solcher wurde Platinschwarz gewählt, welches in Gestalt zweier platinierter Platinbleche in den Weg der Sauerstoffblasen gebracht wurde. Das Ergebnis war aber kein anderes als bei dem vorhergehenden Versuch.

Versuch 41 endlich zeigt, obgleich er in seinem zweiten Teil nicht ganz regelmäßig vonstatten ging, daß auch unter den hier gewählten Umständen eine 79%ige Salpetersäure nur noch außerordentlich träge mit Stickstoffperoxyd reagiert. Betreffs der erreichten Salpetersäurekonzentration führen also diese Versuche über die früheren nicht hinaus.

Daß aber doch die Arbeitsweise mit flüssigem Peroxyd ihre Vorteile hat, lehrt ein Vergleich von Versuch 39 mit Versuch 23 aus der Übersicht III. In diesem wurden 19,3 g gasförmiges Peroxyd aus dem Mischungsverhältnis 1:0,75 angewandt und gaben in 10 Stunden 1,25 g  $N_2O_5$  entsprechend 5,56% des Peroxyds, während in Versuch 39 aus 20,1 g zugefügtem flüssigem Peroxyd 4,16 g  $N_2O_5$  entsprechend 17,66% des Peroxyds entstanden, allerdings in 48 Stunden. Die verlängerte Versuchszeit, welche durch die Benutzung des flüssigen Peroxyds ermöglicht war, dürfte daran den Hauptanteil haben.

Immerhin aber kommen die durch die Benutzung des flüssigen Peroxyds sich bietenden Vorteile bei der Anordnung der Versuche 39—41 nur sehr ungenügend zur Geltung. Daß der Erfolg dieser Maßnahme für die Anreicherung der Salpetersäure ausblieb, ist aber nur eine Folge der unzweckmäßigen Versuchsanordnung. Denn, wie die Versuche lehren, hatte das Durchleiten des Sauerstoffs durch die Flüssigkeit die Wirkung, daß sehr erhebliche Anteile des Peroxyds vom Gasstrom fortgeführt wurden, also dieses in seiner Reaktionsgeschwindigkeit nur beeinträchtigt wurde. Auf der anderen Seite war der Sauerstoffstrom viel zu schwach, um eine Flüssigkeitsbewegung hervorzurufen, wie sie bei Reaktionen zwischen gasförmigen Stoffen und Flüssigkeiten stets notwendig ist, um beide dauernd in genügend innige Berührung zu bringen.

Hieraus ergibt sich, daß dann, wenn man nur Sauerstoff als gasförmigen Reaktionsteilnehmer benutzen will, eine besondere mechanische Durchmischung der Lösung mit diesem Gase erforderlich ist. Zu dieser Maßnahme ist man also genötigt, wenn man den chemischen Vorgang zwischen Wasser, Peroxyd und Sauerstoff in Konzentrationsgebieten der Salpetersäure durchführen will, in denen die Langsamkeit der Reaktion die Benutzung verdünnterer, aber eine genügende Flüssigkeitsbewegung gestattender, strömender Peroxyd-Sauerstoffgemische verbietet. Beschreitet man diesen Weg, so wird auch der große Sauerstoffüberschuß, der bei den Versuchen 39—41 sich nur als nachteilig erwies, überflüssig; für seine chemische Betätigung kommt es ja vor allem auf seine Konzentration an.

## 2. Wechselwirkung von Gemischen aus Salpetersäurelösungen und flüssigem Stickstoffperoxyd mit gegebenen Raum Mengen von Sauerstoff und kräftigem Durchschütteln.

Hierach schien folgende Versuchsanordnung für die Verfolgung unseres Vorganges in höheren Konzentrationsgebieten der Salpetersäure bessere Einsicht zu gewähren: Es wird das Gemisch von Salpetersäure und flüssigem Stickstoffperoxyd mit einer geeigneten Raummenge Sauerstoffgas eingeschlossen und das Ganze bestimmte Zeiten hindurch kräftig durchgeschüttelt.

Versuche in dieser Richtung waren in Vorbereitung, als der eine von uns (B.) durch das Arbeiten mit großen Mengen Stickstoffperoxyd in schlecht ventilieren Räumen so schwer und so lange erkrankte, daß auf diese Versuche vorläufig verzichtet werden mußte. Immerhin blieb ein etwa 500 ccm fassender Kolben, in welchem eine kleine Menge eines Salpetersäure-Peroxydgemisches mit reinem Sauerstoffgas eingeschlossen war, von den Vorbereitungen jener Versuche über Jahr und Tag stehen. Als er geöffnet wurde, erwies sich die in ihm enthaltene Salpetersäure als 89,5% ig. Da die Ausgangslösung 75- oder 79% ig gewesen war, war also die Anreicherung an Salpetersäure weit vorgeschritten, und es zeigte sich, daß jedenfalls in den früher gefundenen scheinbaren Grenzkonzentrationen der  $HNO_3$  keine wirklichen Grenzkonzentrationen vorlagen. Die Wiederaufnahme der Versuche war also durchaus geboten. Erst nach Kriegsende war das möglich; diesen Teil der Versuche hat dann Herr Dipl.-Ing. E. Fricke unternommen.

Ein gewöhnlicher Litermeßkolben wurde am oberen Ende seines Halses ausgezogen, mit Sauerstoff gefüllt und nun mit einem in Eis gekühlten Gemisch der zu untersuchenden Salpetersäure mit flüssigem Stickstoffperoxyd beschickt und abgeschmolzen. Der Kolben wurde nun an einem von einem Elektromotor getriebenen, für diesen Zweck hergerichteten Schüttelwerke befestigt, welches eine sehr kräftige, die ganze Flüssigkeit stark zerteilende Bewegung veranlaßte. Dabei befand sich der Kolben in der Luft des Arbeitsraumes, dessen Temperatur etwa zwischen 10 und 20° schwankte. Da es aber vor allem darauf ankam, zu verfolgen, ob die Reaktion noch fortschritt, und höchstens grob vergleichende Geschwindigkeitsbestimmungen in Frage kamen, so konnte die Unsicherheit der Reaktionstemperatur in Kauf genommen werden. Die Analyse des Reaktionsproduktes konnte jetzt wesentlich vereinfacht werden, da das angewandte Stickstoffperoxyd bei der neuen Anordnung nur noch durch die chemische Wechselwirkung mit dem Wasser der Säure und dem Sauerstoff verschwinden konnte; die Ermittlung der Konzentrationszunahme der Salpetersäure nach dem Abblasen des noch vorhandenen Peroxyds gab also allen gewünschten Aufschluß. Nachdem durch einen Vorversuch die zu erwartende Salpetersäurekonzentration ermittelt war, wurde für die engültige Bestimmung solche Säure vorgelegt, um die Fortführung von  $HNO_3$ -Dampf beim Abblasen tunlichst auszuschließen.

Es wurden zunächst Versuche angestellt, bei denen wieder Säure-Peroxydgemische angewandt wurden, welche, wie die bei den Versuchen der Übersicht X, mit etwa 22% flüssigem Peroxyd hergestellt waren. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Versuch 42. 7,8 g 74,9% iger Säure wurden mit 2,2 g Peroxyd vermischt und 4 Stunden mit 1 l Sauerstoffgas geschüttelt. Nach dem Abblasen erwies sich die Säure als 79,8% ig  $HNO_3$  enthaltend.

Versuch 43. 8,0 g 79,8% iger Säure wurden wieder mit 2,0 g Peroxyd und 1 l Sauerstoffgas 4 Stunden geschüttelt. Dabei ging die Säurekonzentration auf 81,8%  $HNO_3$  hinauf.

Im ersten Versuch wirkten auf 1,96 g  $H_2O$  2,2 g  $N_2O_4$  und etwa 1,33 g  $O_2$ , d. h. gegenüber den nach  $N_2O_4 + H_2O + O \rightarrow 2 HNO_3$  erforderlichen von ersterem 22%, von letzterem etwa 72%. Bei Versuch 43 waren die entsprechenden Werte 24 und 92%. Die Bedingungen für das Fortschreiten des Umsatzes also etwas günstiger als dort. Zur Salpetersäurebildung wurden bei Versuch 42 37%, bei Versuch 43 20% des angewandten Peroxyds ausgenutzt. Man gelangt also bei dieser Anordnung in 4 Stunden zu einer höheren Salpetersäurekonzentration und weit besseren Ausnutzung des Peroxyds als oben im langsam strömenden Sauerstoff in 48 Stunden, wobei mit 75% iger Ausgangssäure das Peroxyd nur zu 17%, bei 78% iger nur zu 4,5% ausgenutzt wurde. Die bei allen früheren Versuchen als nicht überschreitbar erschienene Konzentration von etwa 80% wird jetzt mit einer Peroxyd ausbeute von 20% überschritten und ist bis auf 81,8% gesteigert.

Damit ist dargetan, daß auch bei 80%  $HNO_3$  keine Grenze für den Umsatz zwischen Wasser, Stickstoffperoxyd und Sauerstoff besteht, und daß die Ergebnisse der früheren Versuche in der Tat, wie oben schon vermutet wurde, dahin gedeutet werden müssen, daß bei Benutzung strömender Gase in dem Maße, als die Bedingungen für den Umsatz durch Steigerung der Peroxydkonzentration günstiger werden, sie durch die damit verbundene Verlangsamung der Flüssigkeitsbewegung und die dadurch bedingte Verminderung der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit sich ungünstiger gestalten. Mit steigender Salpetersäurekonzentration erreicht also die Geschwindigkeit des Umsatzes, solange noch Wasser zugegen ist, nicht den Betrag Null, sondern geht nur auf solche Werte herab, daß alle den Umsatz beschleunigenden Bedingungen möglichst günstig gestaltet werden müssen, um die Reaktion weiter zu führen.

Bei Versuch 42 und 43 genügt, wie wir sehen, die angewandte Menge flüssigen Peroxyds noch bei weitem nicht, um alles in der Salpetersäurelösung vorhandene Wasser umzusetzen. Es war also weiterhin zu untersuchen, wie sich der Verlauf des Vorganges gestalten würde, wenn man die Menge des Peroxyds auf die theoretisch erforderliche oder eine noch höhere brachte, wodurch die Konzentration des Peroxyds in der Reaktionsmischung zwar gesteigert werden konnte, freilich gleichzeitig eine Verminderung der Konzentration des Wassers in Betracht zu ziehen war.

Die Löslichkeit von Salpetersäure und Stickstoffperoxyd ineinander ist, wie man lange weiß, eine begrenzte. Neuerdings sind diese Verhältnisse von Pascal und Garnier<sup>19)</sup> genauer untersucht worden. Sie fanden für wasserfreie Säure die Löslichkeit:

des Peroxyds in $HNO_3$ :	der $HNO_3$ in Peroxyd:
(untere Schicht)	(obere Schicht)
— 11°	48%
— 0,8°	50%
+ 15°	55%
+ 20°	55,7%
+ 35°	62,5%
+ 50°	70%
	— 13,25° 2,75%
	— 5° 4,20%
	+ 5° 5,20%
	+ 19,5° 7,15%
	+ 40° 10%
	+ 55° 20%

<sup>19)</sup> Bull. de la Soc. Chim. [4] 25, 315 [1919].

Daraus ergibt sich, daß bei 56° ein Gemisch von 22,5%  $\text{HNO}_3$  und 77,5% Peroxyd dem kritischen Punkte der gegenseitigen Löslichkeit entspricht, daß also erst oberhalb 56° beide Flüssigkeiten in allen Verhältnissen ein homogenes Gemisch ergeben. Unterhalb des Siedepunktes des Peroxyds + 22° treten also zwei Schichten auf, sobald man 60 oder mehr Teile von ihm mit 40 Teilen reiner Salpetersäure zusammenschüttelt.

Über den Einfluß des Wassers auf diese Löslichkeitsverhältnisse liegen anscheinend noch keine systematischen Versuche vor. Auch unsere Beobachtungen hierüber verfolgten nur den Zweck einer allgemeinen Kennzeichnung der Sachlage. Sie ergaben, daß ein Wasser gehalt die Löslichkeit des Peroxyds in Salpetersäure erniedrigt. Wurden 3,2 g einer 74,4% ige Salpetersäure mit 2,0 g Peroxyd bei etwa 0° vermischt, so bildeten sich beim Umschütteln zwei Schichten; deren obere war nur ganz schmal, ein Zeichen, daß die angewandte Peroxydmenge die zur Sättigung der Säure erforderliche nur recht wenig überschritten hatte. Da in der angewandten Säure 2,38 g  $\text{HNO}_3$  vorlagen, während bei reiner Säure schon 2,0 g  $\text{HNO}_3$  genügt hätten, um das angewandte Peroxyd zu lösen, so nimmt eine gegebene Menge Salpetersäure weniger Peroxyd auf, wenn sie in Gestalt einer 75% ige Säure angewandt wird, als wenn sie wasserfrei vorliegt.

Über die Verteilung des Wassers in den beiden Schichten haben die Höchster Farbwerke<sup>20)</sup> sehr wichtige Beobachtungen gemacht. Sie fanden, daß, wenn man ein Salpetersäure-Wassergemisch mit so viel flüssigem Stickstoffperoxyd schüttelt, daß Schichtenbildung eintritt, die Konzentration der Salpetersäure in der unteren Schicht geringer wird als in der Ausgangssäure, während in die obere Schicht, also in das überschüssige Peroxyd, wesentlich reine Salpetersäure und nur sehr wenig Wasser übertritt. Sie erläutern ihren Befund durch folgendes Beispiel: 15 Gewichtsteile 81% iger Salpetersäure werden mit 30 Gewichtsteilen flüssigem Stickstoffperoxyd geschüttelt; es bilden sich zwei Schichten. Aus der oberen hinterbleibt nach dem Abblasen des Peroxyds eine Säure von 98—99%  $\text{HNO}_3$ , aus der unteren von 75%  $\text{HNO}_3$ . Die Mengen an Säure, die aus den beiden Schichten erhalten wurden, ergeben sich hiernach, wenn man die Konzentration der Säure in der oberen Schicht zu 98,5% setzt, zu 3,83 Teilen in der oberen und 11,17 Teilen in der unteren, die des Wassers hingegen zu 0,06 Teilen in der oberen und 2,79 Teilen in der unteren Schicht. Die Temperatur wird nicht angegeben, vermutlich lag sie bei 0° oder darunter.

Dieser Befund lehrt, daß durch die Benutzung eines Überschusses an Peroxyd, der größer ist als zur Sättigung der angewandten Salpetersäure erforderlich ist, für die Geschwindigkeit des Umsatzes von Peroxyd mit Wasser besonders günstige Verhältnisse geschaffen werden. Es wird dadurch in der Phase, in der sich die Umsetzung vollzieht, sowohl die Konzentration des Peroxyds wie die des Wassers auf einem Höchstwert gehalten, insbesondere der das Fortschreiten des Umsatzes hemmenden Anreicherung der Salpetersäure dadurch entgegengewirkt, daß der Überschuß des Peroxydes dem Gleichgewicht



die  $\text{HNO}_3$  zu entziehen bestrebt ist.

Die Patentschrift der Höchster Farbwerke belegt diese wichtige Folgerung aus dem oben angeführten Befunde durch folgendes Beispiel: „Ein Gemisch aus 400 Gewichtsteilen 66% ige Säure und 1600 Gewichtsteilen Stickstofftetroxyd wird in einem mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Gefäß mit Sauerstoff behandelt. Nach Entfernen des  $\text{NO}_2$  hinterbleibt aus der oberen Schicht eine nahezu 100% ige Säure, aus der unteren Schicht eine 92% ige Säure, aus beiden zusammengekommen eine etwa 95% ige Säure.“

Durch diese Arbeitsweise war es also zum ersten Male gelungen, die unmittelbare Wechselwirkung von Wasser, Stickstoffperoxyd und Sauerstoff bis zur Erzielung reiner Salpetersäure durchzuführen.

In vorstehendem Beispiel ist nichts über die Reaktionsdauer und die angewandte Temperatur gesagt. Deshalb ist es vielleicht nicht überflüssig, wenn wir die folgenden Versuche mitteilen, die wir in Verfolgung des oben erwähnten Gedankenganges zur Vervollständigung der früheren Beobachtungsreihen ausgeführt haben, auch nachdem inzwischen die Arbeiten der Höchster Farbwerke das von uns angestrebte Ziel erreicht hatten.

Will man solche Mengen Stickstoffperoxyd und Salpetersäure aufeinander wirken lassen, daß jenes ausreicht, um den ganzen Wassergehalt dieser zu binden, und will man dies in Gegenwart von  $\text{I}_2$  Sauerstoffgas von Zimmertemperatur so ausführen, daß von diesem in jedem Falle mindestens 50% übrig bleiben, so sind z. B. 3,2 g einer etwa 75% ige Salpetersäure mit 4,2 g Peroxyd, also einer zur Schichtenbildung führenden Menge von diesem, zu versetzen. Zu vollständigem Umsatz wären dazu 0,7 g Sauerstoff, d. h. etwa 0,5 l von 0° und 1 Atm. erforderlich. Darum wurde zunächst von diesen Mengen ausgegangen.

Versuch 44. 3,2 g 74,4% ige Salpetersäure und 4,2 g Peroxyd wurden bei 0° im Reagensglase gemischt und umgeschüttelt. Die

obere Schicht färbte sich grünlich, ein Zeichen, daß das bei der sofort eingetretenen Reaktion entstandene  $\text{N}_2\text{O}_3$  wesentlich in das Peroxyd übergegangen war. Das Gemisch wurde in den mit Sauerstoff gefüllten Literkolben gebracht, dieser zugeschmolzen und in dem etwa 15° warmen Raum kräftig umgeschüttelt. Sofort verschwand die grüne Färbung in der Flüssigkeit, während beträchtliche Teile des Peroxyds dampfförmig den Kolben erfüllten; auch die Schichtenbildung in der Flüssigkeit verschwand, trat aber wieder hervor, als die Lösung durch Eis abgekühlt wurde. Nach erneutem, mehrfachem Durchschütteln des Kolbens in der Luft des Zimmers war auch bei Wiederabkühlen auf 0° keine Schichtenbildung mehr wahrzunehmen, während das gleiche Reaktionsgemisch auch bei 15° keine merkliche Änderung der Schichten auch nach mäßigem Durchschütteln erkennen ließ. Die durch die Verdampfung des Peroxyds in den großen Kolbenraum und durch seine chemische Umsetzung mit dem Sauerstoff bedingte Verminderung der Menge des flüssigen Peroxyds bewirkte also das Verschwinden der Schichten. Der Kolben wurde jetzt geöffnet, und die Flüssigkeit abblasen und analysiert. Die Säure erwies sich als 78,4% ig. Zwischen der Herstellung des Gemisches und der Wiederöffnung des Kolbens waren etwa 20 Minuten verflossen. In dieser Zeit war also unter den geschilderten Versuchsbedingungen eine Konzentrationssteigerung von 74,4 auf 78,4%  $\text{HNO}_3$  eingetreten.

Dieser Versuch lehrt, daß bei Vermischen von 3,2 g 75% iger Säure mit 4,2 g Peroxyd das bei unserer Anordnung zur Reaktion kommende Flüssigkeitsgemisch sehr bald homogen wird, daß es dann aber wohl als angenähert mit Peroxyd gesättigte Säure gelten darf. Bei längerer Reaktionsdauer wird es also das Verhalten einer solchen Säure gegen Sauerstoff kennen zu lernen erlauben. Wie rasch auch dann die Reaktion zunächst noch fortschreitet, lehrt

Versuch 45: 3,2 g 74,3% ige Salpetersäure wurden mit 4,2 g Peroxyd gemischt und 1 Stunde bei Zimmertemperatur damit im mit Sauerstoff gefüllten Literkolben geschüttelt. Die Konzentration der Säure stieg dadurch auf 84,4%. Der Vergleich mit Versuch 42 zeigt die starke Wirkung der großen Peroxydkonzentration.

Geht man aber zu höheren Anfangskonzentrationen der Salpetersäure über, so wird auch unter den Bedingungen der beiden vorangehenden Versuche der Umsatz träge.

Versuch 46 und 47. 3,2 g 88,5% ige Salpetersäure wurden wieder mit 4,2 g Peroxyd, also einer hier etwas größeren Menge als der äquivalenten, vermischt. Die anfangs zu beobachtende Schichtenbildung verschwand bald. Nach 24 stündigem Schütteln war die Säurekonzentration auf 89,9%, nach 96 stündigem auf 95,8%  $\text{HNO}_3$  gestiegen.

Man kann also auch in der homogenen Säure-Peroxydmischung zu einem sehr weitgehenden Umsatz gelangen, wenn auch schließlich nur recht langsam. Die Wirkung der von den Höchster Farbwerken gefundenen Maßnahme der Anwendung eines großen Peroxydüberschusses besteht also, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, in der starken Beschleunigung, mit der die höchsten Salpetersäurekonzentrationen erreicht werden. Dies zeigt

Versuch 48. 3,2 g 88,4% ige Säure wurden mit 8,4 g Peroxyd, also dem Doppelten der in Versuch 46 und 47 angewandten, dem Vierfachen der theoretisch erforderlichen Menge vermischt und bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff geschüttelt. Auch hierbei wurde durch die fortschreitende Zunahme der Menge und Konzentration der Säure und den Verbrauch an Peroxyd die Flüssigkeit allmählich homogen. Bei Zimmertemperatur, etwa 15°, trat dies nach  $4\frac{1}{2}$  Stunden ein, doch wurde dann das Gemisch bei 0° wieder inhomogen. Jetzt war die Säurekonzentration auf 95,5% gestiegen. Es wurde also im inhomogenen Gemenge in  $4\frac{1}{2}$  Stunden etwa die gleiche Gesamtkonzentrationssteigerung erreicht, wie im homogenen in 96 Stunden.

Man erkennt auch, daß durch Einhalten einer tunlichst niedrigen ReaktionsTemperatur die Wirkung der Arbeitsweise der Höchster Farbwerke sich besonders günstig gestalten wird.

Aus diesem Versuch zusammen mit Versuch 44 erhellt, daß man eine 75% ige Salpetersäure, und jedenfalls auch eine solche von einigen 60%, wie sie aus nitrosen Gasen noch leicht zu erhalten ist, und wie sie auch im Beispiel des Patentes der Höchster Farbwerke angeführt ist, mit Hilfe eines genügenden Überschusses an flüssigem Stickstoffperoxyd und Sauerstoff in wenigen Stunden in sehr hochprozentige Säure überführen kann.

#### D. Schluß.

Die Umwandlung nitroser Gase in Salpetersäure kann, wie die vorliegenden und die früheren Versuche gelehrt haben, durch die in der Einleitung geschilderten Vorgänge mit Hilfe von Sauerstoff und Wasser geschehen, führt aber, wenn man nicht sehr lange Reaktionszeiten zur Verfügung stellt, nur zu wässrigen Lösungen, deren Konzentration auch günstigenfalls 68—70%  $\text{HNO}_3$  kaum übersteigt.

Um diese oder verdünntere wässrige Lösungen in reine Salpetersäure überzuführen, bieten sich zwei Wege:

die Entziehung des Wassers

und die weitere Umwandlung des Wassers in Salpetersäure.

Für den ersten Weg verbietet sich die Trennung des Wassers von der Salpetersäure mittels Destillation durch die bekannte Tat-

<sup>20)</sup> D. R. P. 296 809, ausgegeben 3./3. 1917. Das gleichlautende amerikanische Patent geht auf den Namen von Herrn Dr. Moe st.

sache, daß Wasser und Salpetersäure ein Gemisch niedrigsten Dampfdruckes bilden von 68%  $\text{HNO}_3$  bei Atmosphärendruck. Man erreicht das Ziel aber dadurch, daß man durch Zusatz von starker Schwefelsäure zur wässrigen Salpetersäure den Dampfdruck des Wassers in ihr so weit vermindert, daß aus der Mischung zunächst fast nur noch Salpetersäure zu verdampfen vermag. Dieses ursprünglich von den Brüdern Pauling entwickelte Verfahren ist heute, nachdem die seiner Durchführung entgegenstehenden Materialschwierigkeiten überwunden sind, im großen Maßstabe technisch angewandt worden und ist zu einer sehr einfachen und eleganten Überführungsart der aus den nitrosen Gasen von der Ammoniakverbrennung gewonnenen, etwa 50%igen Salpetersäure in höchst konzentrierte Säure ausgestaltet worden.

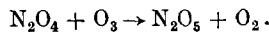
Für die Beschreibung des zweiten Weges, der weiteren Umwandlung des Wassers verdünnterer Salpetersäurelösungen in Salpetersäure, stehen von vornherein wieder nur nitrose Gase zur Verfügung. Die Aufgabe kann nach unserer heutigen Kenntnis auf zwei verschiedene Weisen gelöst werden:

man behandelt die nitrosen Gase mit Ozon und erzeugt damit in ihnen Stickstoffperoxyd, mit dem man verdünntere Salpetersäurelösungen beliebig weit anreichern kann, oder

man schlägt durch starke Abkühlung aus den nitrosen Gasen flüssiges Stickstoffperoxyd nieder und behandelt die wässrige Salpetersäure mit einem reichlichen Überschuß von diesem und mit gasförmigem Sauerstoff unter lebhafter Bewegung und bei niedriger Temperatur.

In beiden Fällen kann man, wie die Erfahrung gezeigt hat, zu reiner Salpetersäure, im ersten unter geeigneten Umständen zu krystallisiertem  $\text{N}_2\text{O}_5$  gelangen. Wegen der Kostspieligkeit der Gewinnung größerer Mengen stärker angereicherten Ozons hat nur die zweite Arbeitsweise wirtschaftliche Bedeutung. Ihre Durchführbarkeit in großem, technischem Maße ist erwiesen. Von vornherein könnte man erwarten, daß sich durch fraktionierte Kühlung der von der Ammoniakverbrennung kommenden Gase zunächst eine Salpetersäure von einigen 60%  $\text{HNO}_3$  und dann das übrige Stickstoffperoxyd flüssig niederschlagen ließe, und daß dann durch Zusammenwirken geeigneter Mengen beider mit Sauerstoff die konzentrierte Salpetersäure zu erhalten wäre. Eine genauere Beurteilung dieser Möglichkeiten wäre erst angängig, wenn Untersuchungen vorliegen über die Ausbeute, mit der flüssiges Stickstoffperoxyd oder Salpetersäure vom kleinsten Dampfdruck aus solchen nitrosen Gasen bei niedriger Temperatur gewonnen werden können.

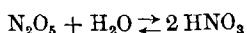
In ihrem Verlaufe sind die Vorgänge, durch die in beiden Fällen die nitrosen Gase auf die in der Salpetersäure vorliegende Oxydationsstufe gelangen, sehr verschieden. Die Einwirkung des Ozons auf das Stickstoffperoxyd ist ein unmittelbar verlaufender Oxydationsvorgang:



Ob ein solcher zwischen freiem, molekularem Sauerstoff und gasförmigem Peroxyd möglich ist, konnte nicht entschieden werden. Jedenfalls könnte er, da  $\text{N}_2\text{O}_5$  schon bei gewöhnlicher Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit und in erheblichem Umfange in einem Gemisch von Peroxyd und Sauerstoff zerfällt, und da solches Gasgemisch, dafern es trocken ist, keine merklichen Mengen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bildet, höchstens mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich gehen, und ein Gleichgewicht

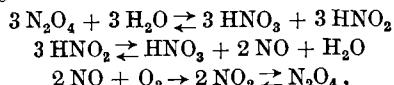


mit den darin bestehenden, vermutlich sehr kleinen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen sich nur sehr träge einstellen. Tritt jedoch Wasserdampf hinzu, so könnte dieser durch die Ausbildung des stark rechtsseitig liegenden Gleichgewichtes

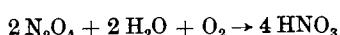


jenes Gleichgewicht so weit verschieben, daß merkliche Mengen von Salpetersäure entstehen. Vielleicht wirken diese Vorgänge mit, wenn aus feuchten Gemischen von nitrosen Gasen und Sauerstoff die Salpetersäure vom kleinsten Dampfdruck entsteht.

Soweit aber flüssiges Wasser zugegen ist, erfolgt die Oxydation der nitrosen Gase wesentlich mittelbar, über die salpetrige Säure hinweg, da die unter diesen Umständen sich ausbildenden Gleichgewichte



deren Endergebnis gleich bedeutend mit



ist, mit viel größerer Geschwindigkeit Salpetersäure liefern, als es die unmittelbare Oxydation vermöchte, wenn anders sie bei der gleichen Temperatur überhaupt merklich vor sich gehen kann. Daß die salpetrige Säure bei der in flüssiger Phase sich vollziehenden Umwandlung nitroser Gase in Salpetersäure diese Ver-

mittlerrolle tatsächlich spielt, ist für Salpetersäurekonzentrationen bis hinauf zu 78% in den vorstehenden Versuchen nachgewiesen worden, und es ist kein Grund zu erkennen, durch den Zweifel darüber begründet wären, daß Gleches für alle Salpetersäurekonzentrationen gilt.

### E. Zusammenfassung.

1. Die aus früheren Versuchen hergeleitete Auffassung, daß der Vorgang der Salpetersäurebildung aus gasförmigem Stickstoffperoxyd, Sauerstoff und Wasser über die Salpetersäurelösung vom kleinsten Dampfdrucke nicht hinausführen könne, beruht auf einem Irrtum.

2. Nur die Geschwindigkeit dieses Vorganges wird im Konzentrationsgebiete der Salpetersäure kleinsten Dampfdruckes eine so geringe, daß eine Anreicherung der Salpetersäure über dieses hinaus eine recht erhebliche Reaktionsdauer beansprucht.

3. Für solche Anreicherung ist möglichst geringer Sauerstoffüberschuß und kleine Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches von Sauerstoff und gasförmigem Stickstoffperoxyd günstig.

4. Man kommt dann bei hinreichend lange ausgedehnten Versuchen und mit immer geringer werdender Ausnutzung des Stickstoffperoxyds auch unter den günstigsten Umständen kaum über eine Konzentration von 80%  $\text{HNO}_3$  hinaus.

5. Der Grund dafür ist der, daß bei Anwendung *standarder Gase* die für die Ausnutzung des Peroxyds günstigen Bedingungen: kleiner Sauerstoffüberschuß und kleine Strömungsgeschwindigkeit, für die daneben erforderliche gründliche Durchmischung der Reaktionslösung mit Sauerstoff sehr ungünstig sind.

6. Man kommt daher leicht zu höheren, ja den höchsten Konzentrationen an Salpetersäure, wenn man verdünntere Lösungen von ihr mit der geeigneten Menge flüssigem Stickstoffperoxyd versetzt und das Gemisch mit Sauerstoffgas lebhaft durchschüttelt oder durchführt.

7. Die Einwirkung verläuft, wie ein Patent der *Höchster Farbwerke* zuerst angegeben hat, dann besonders rasch, wenn der zur Einwirkung gelangende Überschuß an flüssigem Stickstoffperoxyd so groß ist, daß die durch dessen beschränkte Mischbarkeit mit Salpetersäure bedingte Inhomogenität des Flüssigkeitsgemisches eintritt und während der Reaktionsdauer erhalten bleibt.

8) Bei der Einwirkung nitroser Gase auf Wasser wird aus dem Gleichgewicht  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  wesentlich  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Wasser gelöst und gibt hier den primären Vorgang  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

9. Der Zerfall der hierbei entstehenden salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd und dessen schnelle Oxydation durch Sauerstoffgas vermittelt bis zu den höchsten Salpetersäurekonzentrationen die Unwandelung der nitrosen Gase in Salpetersäure.

[A. 28.]

## Aufschluß von Phosphaten mit Bisulfat.

Von Direktor E. BAUER.

(Eingeg. am 14./5. 1920.)

Angeregt durch den Artikel von Prof. Dr. B. Neumann und Ing. K. Kleinen in Nr. 26/27 der Zeitschrift, möchte ich darauf hinweisen, daß schon seit den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts nach einem von mir ausgearbeiteten Verfahren in einer großen Fabrik der Kunstdünger-Industrie hunderte Waggons von Bisulfat je Jahr ohne jeglichen Zusatz von Schwefelsäure zum Aufschluß von Rophosphaten verwendet wurden, so zwar, daß dabei sämtliche freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgenutzt wurde.

Das enthaltene Produkt hatte bei Verwendung Podolischer Koprolioten 6,5—7,2% lösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei etwa 8,5% gesamten  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wovon einige Zehntelprozent citratlöslich waren.

Von der löslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$  waren 4,5—5,0% als freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vorhanden.

Um das bei dem Aufschließungsprozeß gebildete Glaubersalz zu gewinnen, wurde das Verfahren weiter ausgearbeitet und sowohl dieses als auch sämtliche freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als phosphorsaures Natrium  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{aq}$ . wieder gewonnen.

Das zurückbleibende Produkt mit etwa 3% löslichem  $\text{P}_2\text{O}_5$  fand vorteilhafte Verwendung als Stellungsmaßmaterial, um hochprozentige Superphosphate im Bedarfsfalle herabzustellen.

Bei dem jetzigen enormen Preis für Schwefelsäure dürfte das Verfahren rentabel sich erweisen, besonders dort, wo Bisulfat in großen Mengen vorhanden ist.

Die Aufschließungsanlage läßt sich eventuell direkt mit den Salpetersäureretorten in Verbindung bringen, wodurch jedes weitere Heizmaterial für den Schmelzprozeß erspart wird.

Es sei noch erwähnt, daß bei dem ganzen Verfahren keinerlei unbenutzbare Abfallprodukte resultieren.

[A. 65.]