

sache, daß Wasser und Salpetersäure ein Gemisch niedrigsten Dampfdruckes bilden von 68% 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 verdünnter 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 Stickstoffpentoxyd, mit dem man verdünntere Salpetersäurelösungen beliebig weit anreichern kann, oder

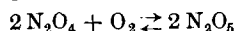
man schlägt durch starke Abkühlung aus den nitrosen Gasen flüssiges Stickstoffperoxyd nieder und behandelt die wässrige Salpetersäure mit einem reichlichen Überschuß von diesem und mit gasförmigem Sauerstoff unter lebhafter Bewegung und bei niedriger Temperatur.

In beiden Fällen kann man, wie die Erfahrung gezeigt hat, zu reiner Salpetersäure, im ersteren unter geeigneten Umständen zu kristallisiertem N_2O_5 gelangen. Wegen der Kostspieligkeit der Gewinnung größerer Mengen stärker angereicherter 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% 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 möglich, wenn Untersuchungen vorlägen über die Ausbeute, mit der flüssiges Stickstoffperoxyd oder Salpetersäure vom kleinsten Dampfdruck aus solchen nitrosen Gasen bei niedriger Temperatur gewonnen werden können.

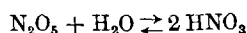
In ihrem Verlaufe sind die Vorgänge, durch die in beiden Fällen die nitrosen Gase auf die in der Salpetersäure vorliegende Oxydationsstufe gelangen, sehr verschieden. Die Einwirkung des Ozons auf das Stickstoffperoxyd ist ein unmittelbarer verlaufender Oxydationsvorgang:



Ob ein solcher zwischen freiem, molekularem Sauerstoff und gasförmigem Peroxyd möglich ist, konnte nicht entschieden werden. Jedenfalls könnte er, da N_2O_5 schon bei gewöhnlicher Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit und in erheblichem Umfange in ein Gemisch von Peroxyd und Sauerstoff zerfällt, und da solches Gasmisch, dafern es trocken ist, keine merklichen Mengen von N_2O_5 bildet, höchstens mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich gehen, und ein Gleichgewicht

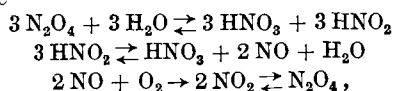


mit den darin bestehenden, vermutlich sehr kleinen N_2O_5 -Konzentrationen sich nur sehr träge einstellen. Tritt jedoch Wasserdampf hinzu, so könnte dieser durch die Ausbildung des stark rechtsseitig liegenden Gleichgewichtes

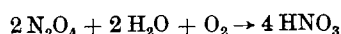


jenes Gleichgewicht so weit verschieben, daß merkliche Mengen von Salpetersäure entstehen. Vielleicht wirken diese Vorgänge mit, wenn aus feuchten Gemischen von nitrosen Gasen und Sauerstoff die Salpetersäure vom kleinsten Dampfdrucke entsteht.

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 nitrosen 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 Gleiches 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% HNO_3 hinaus.

5. Der Grund dafür ist der, daß bei Anwendung stromender 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 flüssigen Stickstoffperoxyds versetzt und das Gemisch mit Sauerstoffgas lebhaft durchschüttelt oder durchrührt.

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 nitrosen Gase auf Wasser wird aus dem Gleichgewicht $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ wesentlich N_2O_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 Umwandlung 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. Kleylein 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 Rohphosphaten verwendet wurden, so zwar, daß dabei sämtliche freie H_2SO_4 ausgenutzt wurde.

Das enthaltene Produkt hatte bei Verwendung Podolischer Koproliten 6,5–7,2% lösliches P_2O_5 bei etwa 8,5% gesamten P_2O_5 , wovon einige Zehntelprozent citratlöslich waren.

Von der löslichen P_2O_5 waren 4,5–5,0% als freie H_2PO_4 vorhanden.

Um das bei dem Aufschließungsprozeß gebildete Glaubersalz zu gewinnen, wurde das Verfahren weiter ausgearbeitet und sowohl dieses als auch sämtliche freie H_2PO_4 als phosphorsaures Natrium $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ aq.}$ wieder gewonnen.

Das zurückbleibende Produkt mit etwa 3% löslichem P_2O_5 fand vorteilhafte Verwendung als Stellungsmaterial, 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.]