

Über die Destillation von wässriger Salpetersäure und von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen.

Von E. BERL und O. SAMTLEBEN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektro-chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 13./2. 1922.)

Die Darstellung von Salpetersäure geschah früher durch Umsetzung von Chilesalpeter mit konzentrierter Schwefelsäure. Dieser Prozeß erlangte in der Technik eine weitgehende Ausbildung nach der Seite der stufenweisen Destillation, niedergelegt in dem D.R.P. 127647 von Übel und dem D.R.P. 227377 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und nach der Seite der Vakuumdestillation nach dem D.R.P. 63207 von Valentiner und Schwarz. Die auf diesen Wegen erhaltenen Salpetersäure war hochprozentig genug, um den Ansprüchen der Industrie zu genügen, und auch für die hierbei anfallenden verhältnismäßig geringen Mengen verdünnter Destillate hatte man Verwendung, wo nicht, so wurden sie zweckmäßigerweise bei neuen Chargen dem Salpeter vor der Zersetzung mit Schwefelsäure zugesetzt. Die Frage der Hochkonzentration von verdünnter Salpetersäure wurde von größter Wichtigkeit, als das Problem der Herstellung von Salpetersäure durch Luft- und Ammoniakverbrennung gelöst war. Da man bei dem Luftverbrennungsverfahren normal eine 35%ige Salpetersäure, bei der Ammoniakverbrennung bestenfalls 55–58%ige Salpetersäure erhält, ergab sich die Notwendigkeit, diese verdünnten Säuren für die Mehrzahl der Verwendungsgebiete auf 48° Bé oder stärkere Salpetersäure hochkonzentrieren. Im Kriege mit seinem gesteigerten Bedarf an hochkonzentrierter Salpetersäure, insbesondere für Nitrierungszwecke, war die Angelegenheit besonders wichtig geworden.

Durch einfache Destillation einer schwächeren als 68%igen Säure, auch bei Anwendung von Dephlegmation oder Druckänderung läßt sich eine konzentrierte Säure nicht herstellen, denn wie bereits Roscoe (Ann. der Chemie Pharm. 116, 204 ff. [1860] nachgewiesen hat, besitzt die Mischung von Salpetersäure mit Wasser einen Punkt minimalen Dampfdrucks oder, was gleichbedeutend damit ist, einen maximalen Siedepunkt. Dieser liegt bei 760 mm bei 120,5° bei einem Gehalt der flüssigen und der Dampfphase von 68%iger Salpetersäure. Da hier ein System zweier Stoffe vorliegt, deren flüssige Phasen als auch deren Dämpfe unbegrenzt ineinander mischbar sind, so kann man durch Rektifikation immer nur zu Destillationsrückständen von 68%iger Salpetersäure gelangen, während die übergehenden Destillate bei verdünnen auf 68%igen Säuren bei idealer Rektifikation reines Wasser, bei stärkeren als 68%igen Säuren 100%ige Salpetersäure sind.

In den ersten Kriegsjahren hat man bei den Mittelmächten, da der Prozeß der Hochkonzentration technisch hauptsächlich wegen Materialfragen noch nicht völlig beherrscht wurde, den größten Teil der konzentrierten Salpetersäure durch Überführung der verdünnten Säure in Natriumnitrat und Zersetzung desselben mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Dieser Weg ist mit einem außerordentlichen Rohstoffaufwand verbunden, da pro 1 t Salpetersäure-Monohydrat, als 48° Bé Säure erzeugt, 0,8 t Soda und 1,5 t Schwefelsäure erforderlich sind, wobei 1,8 t Bisulfat resultieren, für das man anfänglich keine Verwendungsmöglichkeit besaß, da das von Berl angegebene Verfahren der Umsetzung von Bisulfat mit Kalkstickstoff zu Ammoniak und Ätznatron oder Soda¹⁾ zu spät gefunden worden war, um für die Kriegstechnik noch Anwendung zu finden.

Ein Weg zur Hochkonzentration von Salpetersäure bietet sich in der Anwendung wasserentziehender Mittel auf die verdünnte Salpetersäure. Von allen hierzu vorgeschlagenen Stoffen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Polysulfaten u. a. m., hat sich lediglich die konzentrierte Schwefelsäure in der Technik zu behaupten vermocht, da sie in ausreichender Menge zur Verfügung steht, die Materialfrage bei ihrer Erzeugung und Verwendung gelöst ist, die Hochkonzentration der anfallenden verdünnten Schwefelsäure keine wesentlichen technischen Schwierigkeiten bietet, und die Hochkonzentration der Salpetersäure sich in einfachen Apparaten durchführen läßt. Im Prinzip beruht diese Arbeitsweise auf der Erfahrung, daß in dem ternären System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ die Tension des Wasserdampfes durch die Schwefelsäure stark erniedrigt wird, und die Salpetersäure infolge ihres hohen Partialdruckes leicht in hochkonzentrierter Form abgetrieben werden kann. Technisch verfährt man hierbei einmal nach dem sogenannten Trockenverfahren, bestehend in einer Retorten- oder Blasendestillation einer vorher hergestellten Salpetersäure-Schwefelsäuremischung in diskontinuierlichem²⁾, stufenweisem³⁾ oder kontinuierlichem Betrieb unter Anwendung von Außenerhitzung eventuell unter Anwendung von

Vakuum⁴⁾ oder man führt die Destillation des Säuregemisches in Kolonnenapparaten durch, entweder mit Außenerhitzung oder mit Innenerhitzung durch entgegengerichtete heiße Luft oder Ofengase der Luftverbrennung⁵⁾, wobei durch herabrieselnde Schwefelsäure die Wasserentziehung geschieht. Oder man arbeitet nach dem sogenannten Naßverfahren⁶⁾ unter Benutzung von Wasserdampf als Heizquelle, den man in einer hohen Kolonne unten einbläst, wodurch aus einem oben auf die Kolonne aufgegebenen, entweder schon vorher oder erst in der Kolonne hergestellten Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch die Salpetersäure durch die Kondensations- und Verbindungswärme des Wasserdampfes als hochprozentiges Destillat abgetrieben wird, während am Fuße der Kolonne eine etwa 70%ige Schwefelsäure abfließt.

Trotz der Wichtigkeit des Problems der Hochkonzentration liegen in der Literatur nur spärliche Mitteilungen, sowohl über die Destillation von Salpetersäure als auch von Salpetersäure-Schwefelsäuremischungen vor. Neben der bereits oben erwähnten ausgezeichneten Arbeit von Roscoe (l. c.) bestimmten den Siedepunkt der Säure mit dem geringsten Dampfdruck Mitscherlich zu 120–121°, Millon zu 125 bis 128°, Smith zu 121°. C. Galle gab in einer Veröffentlichung⁷⁾ eine graphische Darstellung einer Destillationskurve der Salpetersäure nach einer von Guido Pauling durchgeführten Versuchsreihe. Im Werke von Hausbrand „Die Wirkungsweise der Destillier- und Rektifizierapparate“ (1921) befindet sich eine Tabelle und graphische Darstellung der aus Salpetersäure-Wassergemischen ausgesandten Dämpfe, beide Male für Salpetersäure unter 68%. Smith⁸⁾ untersuchte Säuren über 1,5 spez. Gew. und bestimmt den Siedepunkt einer hochprozentigen Säure von der Dichte 1,517 zu 84,4°. Creighton und Githens⁹⁾ ermittelten die Siedepunkte von Salpetersäure-Wassergemischen bei verschiedenem Druck, ebenso Pascal und Garnier¹⁰⁾, die auch eine Siedepunkt- und Kondensationskurve der Salpetersäure gaben.

Saposhnikow¹¹⁾ untersuchte die Dampfdrucke und die Zusammensetzung der Dämpfe von Gemischen von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 sowie 1,48 mit wechselnden Mengen konzentrierter Schwefelsäure und die spezifischen Gewichte und die Leitfähigkeit dieser Mischungen, ferner den Einfluß des Wassers auf den Dampfdruck bei Zimmertemperatur, sowie die nitrierende Wirkung dieser Säuren. Die Resultate dieser Arbeit sind durch einen bedeutenden Gehalt der Mischsäuren an Stickstoffperoxyd verschleiert.

Pascal und Garnier (s. o.) bestimmten die Dampfdrucke von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen bei verschiedenen Drucken, sowie die Siedepunkte und die Zusammensetzung der ausgesandten Dämpfe dieser Mischungen. In einer weiteren Arbeit¹²⁾ gaben diese Forscher die spezifischen Gewichte, in einer dritten¹³⁾ die spezifischen Wärmen solcher Mischsäuren an. C. de la Condamine behandelte in einer Untersuchung¹⁴⁾ die Wärmeverhältnisse bei der Destillation von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen.

Unabhängig von diesen letztangeführten Arbeiten, die uns teilweise in kurzen Referaten) erst in jüngster Zeit zugänglich wurden, wurden in der vorliegenden Arbeit als Fortsetzung von bis zum Jahre 1916 zurückliegender Versuche, die von R. Leiser ausgeführt wurden, die Siedepunkt- und Destillationskurve der Salpetersäure, sowie die Destillations- und Kondensationskurven von verschiedenen Mischsäuren im gesamten Bereich des Gibbs'schen Dreiecks festgelegt, um einen Einblick in die Verhältnisse bei der Hochkonzentration von Salpetersäure zu gewinnen.

I. Destillation von Salpetersäure-Wassergemischen.

Verwendet wurde zur Destillation reinst Salpetersäure, die aus technischen Säuren durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure von etwaigen Verunreinigungen befreit worden war, und die dann in den entsprechenden Verhältnissen mit Wasser verdünnt wurde. Zur Darstellung höchstprozentiger Salpetersäure wurde eine Vakuumapparatur verwendet, wie sie Fig. 1 veranschaulicht. In ihr gelang es, aus einer 65%igen Salpetersäure durch Destillation mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Ammonsulfat (zur Zerstörung der Nitrose) bei 15–20 mm Druck durch Aufsammlen der ersten übergehenden Anteile 100%ige Salpetersäure

¹⁾ D.R.P. 88321 von Valentiner und Schwarz, D.R.P. 286973 von Raschig.

²⁾ D.R.P. 233031 des Swedish Nitric Syndicate, D.R.P. 278867, 289745, 292385, 300897 der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstof A.-G.

³⁾ D.R.P. 257809 und 274165 von Pauling.

⁴⁾ Diese Ztschr. 34, 169 [1921].

⁵⁾ Pharmaz. Centralbl. 19, 203 [1848].

⁶⁾ Journ. Franklin-Inst. 179, 161.

⁷⁾ Comptes rendus 165, 589 [1917], Ann. de Chim. 15, 253 ff. [1921], Chem. Met. Eng. 25, 1103, 1145 [1921].

⁸⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 49, 697 [1903]; 51, 609 [1905]; 53, 225 [1905].

⁹⁾ Bull. Soc. Chim. 25, 142 [1919].

¹⁰⁾ Ebenda 27, 8 [1920].

¹¹⁾ Ind. Chim. 5, 153, 187 [1918].

¹²⁾ Vgl. Berl, Defris und v. Boltensstern, diese Ztschr. 34, 517 [1921].

¹³⁾ D.R.P. 62714 von Erouard.

¹⁴⁾ D.R.P. 210803 von Uebel.

zu erhalten. Die Vorlage mußte hierbei stark gekühlt werden, da sonst die Säure infolge ihres großen Dampfdruckes und ihres niedrigen Siedepunktes (33° bei 15–20 mm Druck) zur Vakuumpumpe abdestillierte. Bei Temperatursteigerung auf 45° wurde dann der Rest der Salpetersäure als 95–98%iges Kondensat erhalten. Die auf diese

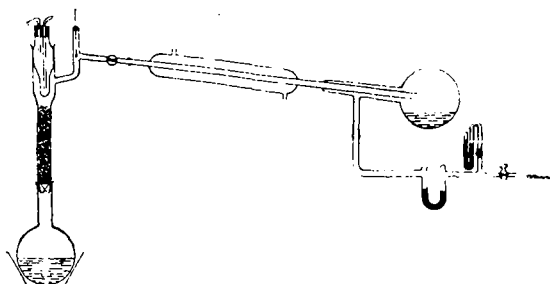


Fig. 1.

Weise gereinigte und entsprechend verdünnte und analysierte Säure wurde in der in Fig. 2 abgebildeten Apparatur destilliert. Besonderer Wert wurde hierbei darauf gelegt, daß innerhalb des retortenähnlichen Kolbens keinerlei Rektifikation eintrat, wodurch die Resultate in unkontrollierbarer Weise verändert worden wären. Der Kolben war vollkommen von einem Luftbad umgeben, ebenso das Verbindungsstück zwischen Kolben und Kühler, das bis über seine Krümmung hinaus noch mit Asbest umwickelt war. Die ersten übergehenden Säureteile kondensierten sich bei den Versuchen erst im absteigenden Teil der Kühleröhre. Ein Glimmerfenster im Luftbad gestattete, den Siedepunkt zu erkennen und die Siedetemperatur abzulesen.

Die analytische Untersuchung der hochkonzentrierten Salpetersäure erforderte besondere Sorgfalt schon aus dem Grunde, weil sie bedeutend hygroskopischer als Schwefelsäure ist, und weil sie infolge ihres großen Dampfdruckes schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft.

Bei den Säuren mit weniger als 68%iger Salpetersäure ergaben die angestellten Versuche die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate. Der Nitrosegelhalt des Destillates war hierbei stets geringer als 0,02%, eine Gelbfärbung der Säure war nicht wahrnehmbar. Mit steigendem Salpetersäuregehalt nimmt der

Siedepunkt der Säure ständig zu, bis er bei einer 68%igen Säure bei 121° ein Maximum erreicht. Bei diesem Punkte zeigen Ausgangs- und Rückstandssäure sowie Destillatsäure die gleiche Zusammensetzung:

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Proz.-Gehalt der Ausgangssäure	Proz.-Gehalt der Rückstandssäure	Mittelwert daraus	Proz.-Gehalt des Destillats	Siedepunkt °C
1	12,25	14,64	13,45	0,46	102,5
2	20,15	21,00	20,58	1,26	104,5
3	30,22	33,28	31,75	4,94	108,5
4	37,13	38,85	37,99	9,20	110,4
5	42,73	44,27	43,50	14,86	113,0
6	45,57	49,96	47,77	21,71	115,2
7	52,48	55,44	53,96	33,51	117,5
8	55,37	57,83	56,60	39,37	118,6
9	60,94	62,00	61,47	51,34	120,1
10	62,00	63,27	62,64	54,46	120,4
11	64,95	65,41	65,18	60,62	120,5
12	65,41	65,92	65,67	62,11	120,8
13	67,30	67,56	67,43	65,97	120,8
14	67,84	67,94	67,89	67,84	120,8
15	68,00	68,00	68,00	68,00	121,0

Die Destillation der Säuren von 68–100 Proz. Salpetersäuregehalt führte zu den in Tabelle 2 wiedergegebenen Werten.

Hierbei tritt mit steigendem Salpetersäuregehalt eine immer stärker werdende Zersetzung der Säure und des Destillates ein trotz sinkender Siedetemperatur. Der Siedepunkt der 100%igen Säure, die zu Beginn der Destillation vollkommen nitrosegelfrei war, wurde zu 83° gefunden. Jedoch stieg er bei längerem Erhitzen infolge der eintretenden Zersetzung und der dadurch bewirkten Verdünnung der Säure durch das Freiwerden von Wasser langsam an. Die erhaltenen Resultate sind in der in Fig. 3 wiedergegebenen Destillationskurve und der in Fig. 4 gegebenen Siedepunkts- und Dampfdruckkurve zusammengestellt. Irgendwelche Schlüsse über Hydratstufen der wässrigen Salpetersäure,

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Proz.-Gehalt der Ausgangssäure	Proz.-Gehalt der Rückstandssäure	Mittelwert daraus	Proz.-Gehalt des Destillats	Siedepunkt °C
16	69,76	69,11	69,44	71,12	120,8
17	70,44	69,76	70,10	72,56	120,7
18	73,51	73,01	73,26	79,63	119,5
19	79,67	78,17	78,92	88,54	115,4
				0,04N ₂ O ₅	
20	82,57	80,46	81,52	92,08	112,0
				0,07	
21	83,62	80,78	82,20	92,87	111,1
				0,08	
22	85,05	83,67	84,36	95,72	107,0
				0,08	
23	89,33	87,98	88,66	97,16	101,1
				0,09	
24	91,07	88,98	90,02	97,34	99,0
				0,10	
25	91,04	89,43	90,27	97,68	98,5
		0,05N ₂ O ₅		0,13	
26	94,50	98,24	93,93	98,52	91,4
		0,15		0,15	
27	97,66	97,03	97,44	99,07	86,3
		0,05		0,53	
28	99,10	98,75	99,04	99,24	84,0
		0,13		0,75	
29	99,36	98,88	99,23	99,12	83,8
		0,13		0,91	

die Berthelot¹⁵⁾, Pickering¹⁶⁾, Velej und Manley¹⁷⁾ und Küster und Kreemann¹⁸⁾ auf anderem Wege nachgewiesen haben, lassen die Kurven, die einen vollkommenen stetigen Verlauf zeigen, nicht zu.

Die Verhältnisse bei der Destillation werden sofort ganz andere,

wenn man die übergehenden

Dämpfe durch Aufsetzen

einer Rektifizierkolonne mit

Dephlegmator dephlegmiert.

Wenn dieser bei verdünnter

als 68%iger Säure auf etwa

100° gehalten wird, so läßt

sich das Gemisch weitgehend

in 65–68%ige Säure und

wässriges Destillat trennen.

Bei übereutektischen Säuren

wäre der Dephlegmator auf

83° zu halten, wodurch

68%ige Säure im Rückstand

und 100%ige Säure im De-

stillat erhalten würde. In

einer Reihe von Patenten ist

dieses Prinzip verwertet¹⁹⁾.

Das D.R.P. 299681 von Berl

(genommen unter dem Namen

der Deutschen Gasglüh-

licht-Gesellschaft)

schlägt vor, Säuren mit einem

Gehalte von weniger als 68%

HNO₃ durch Destillation mit

konzentrierter Schwefelsäure

in solche mit über 68%

überzuführen und diese

dann durch Rektifikation in

100%ige und 68%ige zu

trennen. Technisch wird je-

doch in der Regel die Rekti-

fikation nur zur Vorkonzent-

ration verwendet, und zwar

trennt man in 55–65%igen

Rückstand und in ein

3–5%iges Destillat, da sich

der ideale Fall einer Trennung

in eutektische Säure und reines

Wasser mit den zweckmäßiger-

weise in der Technik anwend-

baren Apparaten nicht erzielen

läßt. Um in der Rückstandssä-

ure einen Gehalt von 65%

und mehr zu erhalten, muß

man in der praktischen Ausfüh-

rung ein stark salpetersäurehalt-

iges Destillat mit in den Kauf

nehmen. Dem erzielten Vorteil

einer Ausbringung an höherpro-

zentiger Säure steht ein Anfall

von größeren Mengen höherpro-

zentiger Destillatsäure gegen-

über, deren Unterbringung viel-

fach nicht eben leicht und zwe-

ckmäßig erfolgen kann.

(Schluß folgt.)

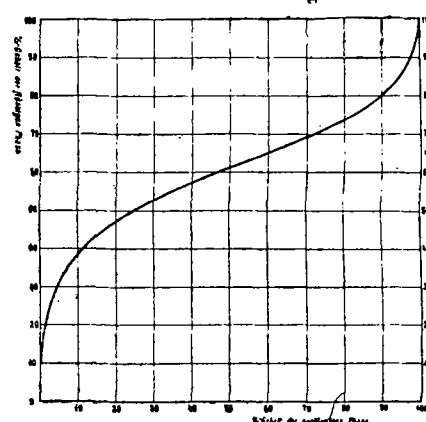


Fig. 3.

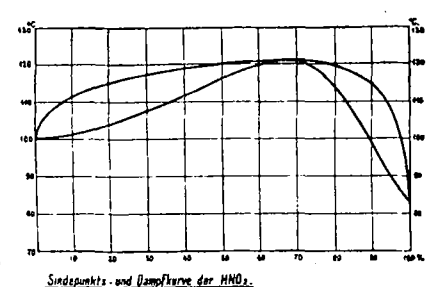


Fig. 4.

¹⁵⁾ Comptes rendus 78, 769 [1874].

¹⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 436 [1893].

¹⁷⁾ Proc. Roy. Soc. 62, 223 [1898]; 68, 128 [1901]; 69, 86 [1902].

¹⁸⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 41, 1 [1905].

¹⁹⁾ D.R.P. 85042 des Ver. Chem. Fabriken Mannheim; D.R.P. 336011 der Norsk Hydro-Elektrisk Kaelstof A.-G.