

ist aber der menschliche Körper. Es läßt sich daher nicht aufrecht erhalten, daß der menschliche Körper nicht Gegenstand der gewerblichen Verwertung sein darf. Mithin muß auch die Herstellung und Erfindung von Arzneimitteln den vollen gewerblichen Rechtsschutz genießen, der therapeutische Effekt voll als technischer Effekt anerkannt werden.

Wie unhaltbar die heutige Stellung des Arzneimittels im Patentrecht ist, geht besonders auch daraus hervor, daß es unmöglich ist, eine genaue Begriffsbestimmung vom Arzneimittel zu geben. Man wird ein Verbrechen, das man nicht definieren kann, nicht bestrafen können. Ebenso wenig kann man einer Stoffgruppe, die man nicht scharf von anderen Stoffen abgrenzen kann, eine Sonderstellung vor anderen Stoffen im Patentrecht anweisen. Die Grenzen sind fließend: Ein als Prophylaktikum gebrauchter Impfstoff ist zweifellos kein Heilmittel. Er kann aber als Heilmittel benutzt werden; denn es gibt nur wenige Impfstoffe, die nicht gelegentlich auch als Heilmittel gebraucht werden. Ebenso steht es mit den Kosmetics, die gelegentlich auch zur Heilung von Hautkrankheiten dienen können.

Gewerbliches Urheberrecht muß lebendiges Recht sein, das sich den Forderungen des Tages anpaßt. Die Zukunft der Arzneimittelherstellung liegt aber bei der experimentellen Chemotherapie. Daher ist die Forderung zu erheben, die Erfinder dieses Gebiets in Zukunft wirksam zu schützen. [A. 92.]

## Über die Destillation von wässriger Salpetersäure und von Salpetersäure-Schwefelsäure-gemischen.

Von E. BERL und O. SAMTLEBEN.

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

(Schluß von Seite 202.)

### II. Destillation von Salpetersäure-Schwefelsäure-Wassergemischen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Verhältnisse untersucht, die sich bei der Destillation von Salpetersäure-Schwefelsäure-gemischen ergaben, und zwar wurden zur Destillation Säuren ohne oder mit nur geringen Gehalten an Stickstoffperoxyd verwendet. In einer weiteren Arbeit soll über die Destillation stärker nitrosehaltiger Säuren berichtet werden. Zur Destillation wurde dieselbe Apparatur, wie Seite 202 beschrieben, verwendet. Die einzelnen Säuren wurden nach der in den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden I, 878 [1921] und im Taschenbuch f. d. anorganisch-chemische Großindustrie S. 256 angegebenen Methode von Lunge und Berl unter Benutzung einer Berlschen Pipette<sup>20)</sup> analysiert. Im Verlauf der Destillation wurde aus dem Kolben mittels einer Lungeschen Säurepipette nachgebildeten Vorrichtung eine Säureprobe unter gleichzeitiger Um-  
schaltung des Dreiegehahns auf die zweite Vorlage entnommen. Es wurden stets zwei Destillationen hintereinander ausgeführt.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen mit stark wasser-  
haltigen Säuren angestellt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3–10  
und in Fig. 5 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 3. Säuregemisch 1.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,82	24,48	28,00	32,10	36,80	47,80	61,01
	HNO <sub>3</sub>	14,23	15,25	16,03	16,32	15,45	10,76	3,40
	H <sub>2</sub> O	63,95	60,27	55,97	51,58	47,75	41,44	35,59
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den oben- stehenden Säuren gebildeten Einzelsfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	5,81	9,93	14,41	21,97	30,64	37,80	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		4,4	12,3	21,9	35,5	65,4	91,5	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		5,8	7,8	9,75	12,9	17,1	20,2	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		110–112	112–115	115–119	119–121	121–130	130–150	—

Tabelle 4a. Säuregemisch 2a.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,50	14,16	16,51	20,66	26,50
	HNO <sub>3</sub>	16,31	18,03	20,30	22,85	23,75
	H <sub>2</sub> O	71,19	67,81	63,19	56,49	49,75
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den oben- stehenden Säuren gebildeten Einzelsfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	3,31	4,52	9,52	19,95	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		2,3	5,8	15,3	31,3	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Sal- petersäure		3,9	3,9	6,3	9,65	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		107–109	109–111	111–114	114–119	—

Tabelle 4b. Säuregemisch 2b.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,00	29,92	34,47	40,87	49,09	60,72	71,07
	HNO <sub>3</sub>	22,97	22,65	21,07	17,60	12,14	4,35	0,43
	H <sub>2</sub> O	50,03	47,43	44,46	41,53	38,77	34,93	28,50
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den oben- stehenden Säuren gebildeten Einzelsfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	25,84	32,91	40,05	44,81	45,23	30,55	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0,05	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		10,97	28,2	49,5	71,0	91,6	99,4	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		25,84	29,8	33,5	36,1	37,9	36,8	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		119–121	121–122	122–126	126–133	133–147	147–172	—

Tabelle 5. Säuregemisch 3.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,03	2,91	4,23
	HNO <sub>3</sub>	5,93	7,81	10,47
	H <sub>2</sub> O	92,04	89,28	85,30
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den oben- stehenden Säuren gebildeten Einzelsfraktionen in Prozenten	HNO <sub>2</sub>	1,63	1,95	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		8,1	15,2	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		1,63	1,73	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		102	102–103	—

<sup>20)</sup> S. ebenda S. 870 und S. 188.

Tabelle 6. Säuregemisch 4.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24,31	28,35	33,50	37,83	47,63	60,03
	HNO <sub>3</sub>	26,18	25,43	23,52	21,08	13,98	5,25
	H <sub>2</sub> O	49,51	46,22	42,98	41,09	38,39	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	34,72
Zusammensetzung der Destillate der aus den obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	30,61	36,67	40,04	48,44	49,05	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		16,7	34,9	48,3	72,9	91,9	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		30,6	33,2	35,4	38,9	40,4	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		118,5—120	120—122,5	122,5—124,5	124,5—132	132—147	—

Tabelle 7. Säuregemisch 5.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,30	12,42	15,47	21,40	29,50
	HNO <sub>3</sub>	29,68	32,79	35,38	35,15	30,83
	H <sub>2</sub> O	60,02	54,79	49,15	43,45	39,67
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	14,61	22,38	35,68	46,91	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		8,35	20,5	42,9	63,6	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		14,6	18,3	24,6	29,0	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		112—114,5	114,5—118	118—120,5	120,5—133,5	—

Tabelle 8. Säuregemisch 6.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,87	10,58	12,41	13,85	17,15	23,14
	HNO <sub>3</sub>	44,82	45,35	46,00	45,84	44,44	39,80
	H <sub>2</sub> O	45,31	44,07	41,59	40,31	38,41	37,06
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	37,17	42,47	47,30	51,41	56,74	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		5,6	18,4	27,2	42,9	62,2	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		37,2	40,1	42,4	45,6	48,6	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		119	119—120,5	120,5	120,5—121,5	121,5—123,5	—

Tabelle 9. Säuregemisch 7.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure n. d. einzelnen Destillationen in Proz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00	5,10	6,11	7,45	9,13
	HNO <sub>3</sub>	61,34	61,15	60,42	59,30	57,60
	H <sub>2</sub> O	34,66	33,75	33,47	33,25	33,27
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus d. obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	62,00	64,62	65,48	66,92	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
Stärke des Gesamtdestillats in Proz. Salpetersäure		21,7	35,6	48,2	58,8	—
Stärke des Gesamtdestillats in Proz. Salpetersäure		62,0	63,2	63,7	64,2	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		120,6	120,8	121	121—122	—

Tabelle 10. Säuregemisch 8.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure n. d. einzelnen Destillationen in Proz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,95	50,90	55,22	63,19	69,83
	HNO <sub>3</sub>	17,36	14,51	10,61	4,12	0,86
	H <sub>2</sub> O	34,66	34,57	34,15	32,68	29,31
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,02	0,01	—
Zusammensetzung der Destillate der aus d. obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	63,81	60,99	56,57	40,59	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,19
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.	H <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
Stärke des Gesamtdestillats in Proz. Salpetersäure		21,2	46,9	82,0	96,6	—
Stärke des Gesamtdestillats in Proz. Salpetersäure		63,7	61,8	59,1	53,6	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		131,5—134	134—137,5	137,5—150	150—169	—

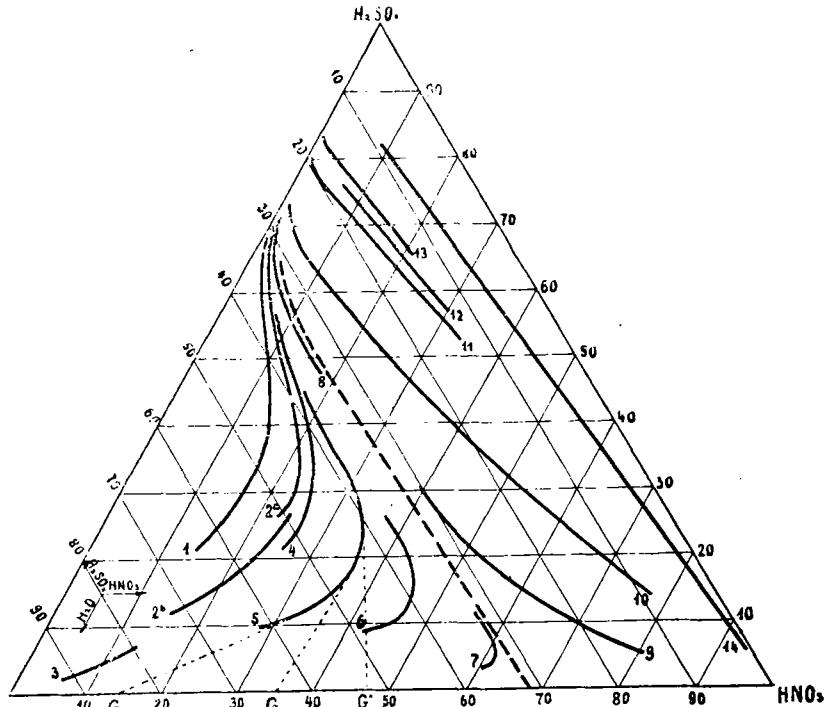
Bei Beginn der Destillation von Säuregemischen mit mehr als 32% Wasser geht zunächst ein stark wässriges Destillat über, dessen Prozentgehalt an Salpetersäure geringer ist als der Prozentgehalt des Kolbeninhalts an Salpetersäure. Der Dampfdruck des Wassers tritt in diesem Gebiet stark in Erscheinung und wird durch die Anwesenheit der Schwefelsäure nur wenig beeinflußt. Eine wasserentziehende Kraft

der Schwefelsäure macht sich nicht geltend, was daraus hervorgeht, daß der Wassergehalt des Rückstandes infolge Übergehens verdünnt, aber immer stärker werdender Salpetersäure ständig abnimmt. Die Destillationskurven (Fig. 5) zeigen in ihrem anfänglichen Verlauf einen Wendepunkt, der bei einem Punkte liegt, wo der Salpetersäuregehalt des Destillates und des Rückstandes gleich sind. Auch über diesen

Tabelle 11. Säuregemisch 9.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,03	10,21	11,58	12,82	16,60	20,47	26,94
	HNO <sub>3</sub>	71,06	68,45	65,45	63,13	56,87	51,09	42,85
	H <sub>2</sub> O	19,91	21,34	22,97	24,05	26,53	28,44	30,21
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Zusammensetzung der Destillate der aus den obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	91,41	90,20	87,29	84,48	81,09	77,59	—
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,06	0,09	0,09	0,07	0,11	—
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		17,4	28,2	37,3	56,6	68,4	79,8	—
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten								
Salpetersäure		91,4	90,9	89,8	88,1	86,9	85,4	—
Siedepunkt des Säuregemisches °C		114—115,5	115,5—117,7	117,7—118,5	118,5—119	119—121	121—122	—

Punkt hinaus geht weiterhin ein an Salpetersäure immer stärker werdendes Destillat über, bis schließlich ein neuer Wendepunkt in der Kurve erreicht wird, von dem ab der Prozentgehalt des Destillats ständig und zwar sehr rasch abnimmt. Die Siedetemperatur des Säuregemisches ist inzwischen so hoch gestiegen ( $165^{\circ}$  und höher), daß schon geringe Mengen Schwefelsäure mit übergehen. Es gelingt



### Destillationskurven der $HNO_3$ , $H_2SO_4$ , $H_2O$ , Gemische.

Fig. 5.

daher nicht, die letzten Reste von Salpetersäure frei von Schwefelsäure abzutreiben.

Anders liegen die Verhältnisse bei Säuregemischen mit weniger als 3% Wassergehalt, wie aus den Tabellen 11–16 hervorgeht.

Tabelle 12. Säuregemisch 10.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure n. d. einzelnen Destillationen in Proz.	$H_2SO_4$	25,41	28,65	35,67	49,62	67,25
	$HNO_3$	59,15	54,40	44,40	25,80	5,17
	$H_2O$	15,44	16,95	19,93	24,58	27,58
	$N_2O_3$	—	—	—	—	—
Zusammensetzung d. Destillate d. aus d. obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	$HNO_3$	96,16	94,92	91,96	82,91	
	$N_2O_3$	0,19	0,21	0,25	0,29	
	$H_2SO_4$	—	—	—	—	
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.		18,5	46,5	77,6	96,6	
Stärke des Gesamtdestillats in Proz. Salpetersäure		96,2	95,7	94,2	91,9	
Siedepunkt des Säuregemisches °C	109—110	110—114,5	114,5—122,5	122,5—160		

Tabelle 13. Säuregemisch 11.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure n. d. einzelnen Destil- lationen in Proz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65,20	70,81	75,75	78,77	81,63
	HNO <sub>3</sub>	17,50	10,61	4,70	1,50	0,09
	H <sub>2</sub> O	17,31	18,55	19,51	19,68	18,28
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	0,03	0,04	0,05	—
Zusammensetzung d. Destillate d. aus d. obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	96,20	93,02	82,77	48,95	
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	1,14	0,99	—	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	0,21	0,37	
Anteil der ursprüng- lich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.		44,1	76,9	93,0	99,7	
Stärke des Gesamt- destillats in Proz. Salpetersäure		97,4	96,2	94,1	86,7	
Siedepunkt des Säure- gemisches °C		120—136	136—160	160—178	178—216	

Tabelle 14. Säuregemisch 12.

Ausgangssäure oder Rückstands- säure nach den einzelnen De- stillationen in Prozenten	$H_2SO_4$ $HNO_3$ $H_2O$ $N_2O_3$	64,11 20,92 14,89 0,08	69,32 14,71 15,90 0,07	72,41 11,02 16,47 0,10
Zusammensetzung des Destillats der aus den obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfrac- tionen in Prozenten	$HNO_3$ $N_2O_3$ $H_2SO_4$		96,73 0,55 —	96,23 0,70 —
Anteil der ursprünglich vor- handenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten			35,0	53,5
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure			97,6	97,4
Siedepunkt des Säuregemisches °C			124,5	124,5—140

Tabelle 15. Säuregemisch 13.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure n. d. einzelnen Destil- lationen in Proz.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,87	77,03	79,35	81,71	83,5
	HNO <sub>3</sub>	12,98	6,95	4,20	1,61	0,2
	H <sub>2</sub> O	15,14	15,96	16,34	16,64	16,1
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,06	0,11	0,04	0,0
Zusammensetzung d. Destillate d. aus d. obenstehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Prozenten	HNO <sub>3</sub>	96,25	94,13	89,42	70,77	
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	1,72	2,31	0,14	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	0,21	0,43	
Anteil der ursprüng- lich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Proz.		50,1	62,6	89,1	98,4	
Stärke des Gesamt- destillats in Proz. Salpetersäure		98,3	97,7	97,0	91,6	
Siedepunkt des Säure- gemisches °C		121—155	155—168	168—190	190—220	

Tabelle 16. Säuregemisch 14.

Ausgangssäure oder Rückstandssäure nach den einzelnen Destillationen in Prozenten	$H_2SO_4$	22,25	24,94	28,05	39,00	54,41	81,15
	$HNO_3$	75,35	72,28	68,74	56,46	39,30	9,67
	$H_2O$	2,35	2,66	3,06	4,38	6,12	8,94
	$N_2O_3$	0,06	0,12	0,16	0,16	0,17	0,24
Zusammensetzung der Destillate der aus den oben- stehenden Säuren gebildeten Einzelfraktionen in Proz.	$HNO_3$	99,10	99,14	98,88	98,94	96,82	
	$N_2O_3$	0,93	0,68	1,01	1,06	2,84	
	$H_2SO_4$	—	—	—	—	—	
Anteil der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure im Destillat in Prozenten		14,4	27,8	57,5	78,8	96,6	
Stärke des Gesamtdestillats in Prozenten Salpetersäure		100,6	100,4	100,4	100,3	100,2	
Siedepunkt des Säuregemisches °C		88,5—90	90—92	92—95	95—100,5	100,5—131	

In diesem Gebiet (vgl. Fig. 5) stellen die Destillationskurven in ihrem Hauptverlaufe Annäherungen an gerade Linien dar, die von den geraden Linien, längs deren das Verhältnis  $H_2SO_4 : H_2O$  in den verschiedenen Säuregemischen konstant ist, nicht allzu stark abweichen. Von Beginn der Destillation an geht, da die Schwefelsäure stark wasserbindend wirkt, ein hochprozentiges Destillat über, das aber langsam an Stärke abnimmt, bis nach Abteilen der größten Menge der Salpetersäure die Kurve scharf umbiegt, wobei ein immer wasserreicheres Destillat übergeht. Durch die Erhöhung des Siedepunktes der Mischung wird die wasserbindende Kraft der Schwefelsäure soweit zurückgedrängt, d. h. der Partialdruck des Wasserdampfes so groß, daß größere Mengen Wasser mit in das Destillat übergehen und dieses stark verdünnen. Auch Schwefelsäure destilliert bei solchen schwefelsäurerichen und salpetersäurearmen Säuren mit über.

In Fig. 6 ist der Gehalt der Gesamtfraktionen als Funktion der in der Au-gangssäure vorhandenen und überdestillierenden Salpetersäure graphisch dargestellt. Die Werte sind aus der Zusammensetzung der Einzelfraktionen berechnet. Man ersieht daraus, daß bei den wasserreichen Säuren (von 100—32% Wassergehalt) der Gehalt des Destillats an Salpetersäure ständig zunimmt und erst durch die zum Schlusse der Destillation übergehenden wasserreichen Endfraktionen wieder verringert wird (Kurve 2b). Jedoch wird hierbei keine stärkere als 68%ige Säure erhalten. Bei den Säuregemischen mit weniger als 32% Wasser nimmt die Stärke des Destillates zuerst langsam ab, fällt dann aber, nachdem rund 90% der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure abgetrieben sind, beim Überdestillieren der restlichen Salpetersäure stärker ab, wie deutlich aus den Kurven 11 und 13 hervorgeht.

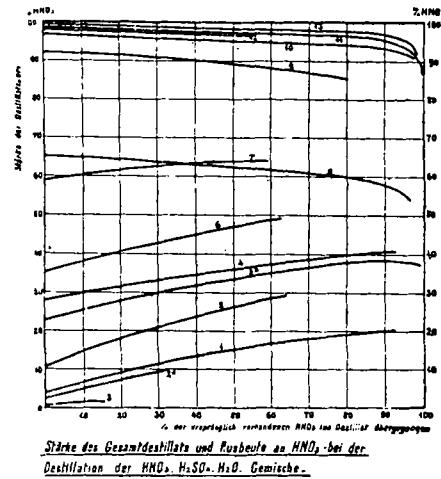


Fig. 6.

Arbeitsweise verhältnismäßig große Mengen verdünnter Schwefelsäure anfallen, die hochzukonzentrieren einen größeren Wärmeaufwand und stärkeren Apparatenverschleiß erfordern würde, als wenn man verdünnte Salpetersäure durch Rektifikation vorkonzentriert, diese vorkonzentrierte Säure mit einer entsprechend geringeren Menge Schwefelsäure hochkonzentriert und die resultierende verdünnte Schwefelsäure ihrerseits hochkonzentriert.

So sind z. B. zur Hochkonzentration von 100 Teilen Salpetersäure-Monohydrat — als 35%ige Salpetersäure vorliegend — auf eine Säure von 92,5%  $HNO_3$  670 Teile 96%ige Schwefelsäure erforderlich. Wird diese 35%ige Säure auf 65% Salpetersäuregehalt vorkonzentriert, so resultieren die gleichen 100 Teile Monohydrat (ohne Berücksichtigung des Rektifikationsverlustes) in Form von 154 Teilen einer 65%igen Säure, für deren Gehaltssteigerung auf 92,5%ige Salpetersäure nur 147 Teile 96%ige Schwefelsäure benötigt werden.

Im erstangeführten Falle sind aus der ablaufenden verdünnten Schwefelsäure bei deren Rekonzentration 178 Teile Wasser, im zweitge-

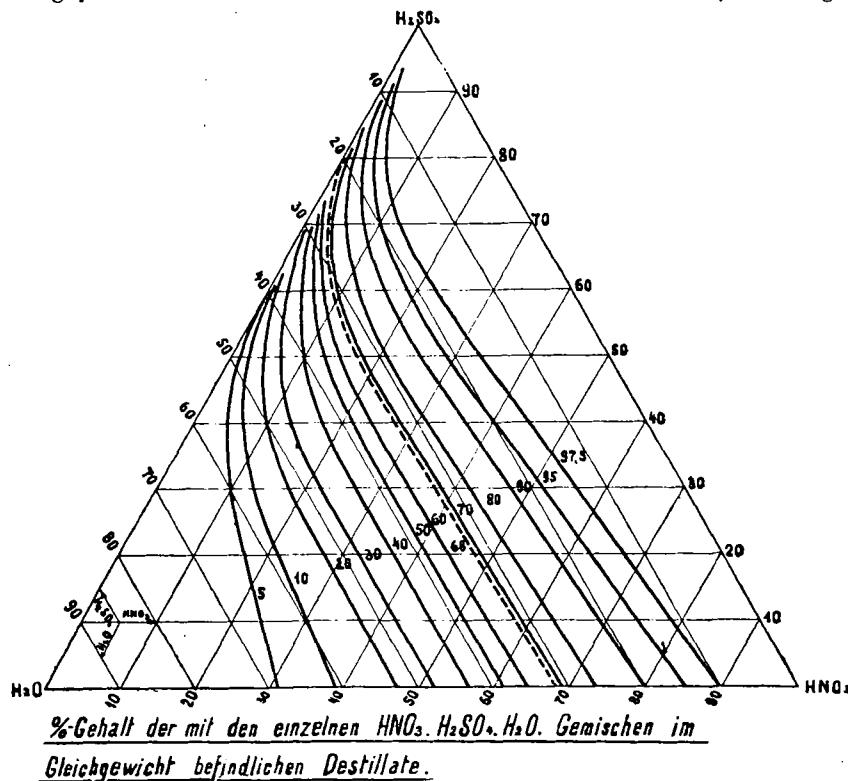


Fig. 7.

Aus den bei der Destillation der verschiedenen Mischsäuren erhaltenen Destillaten lassen sich die in Fig. 7 wiedergegebenen Kurven gleichprozentiger Destillate im Bereich des Gibbsschen Dreiecks konstruieren. Die an die Destillationskurve (Fig. 5, Kurve 5) angelegten Tangenten, verlängert bis zum Schnittpunkt mit der Wasser-Salpetersäure-Linie, gestatten hier den Prozentgehalt des Destillates direkt als die Strecke  $H_2O \cdot G$ ;  $H_2O \cdot G'$ ;  $H_2O \cdot G''$  abzulesen unter der Voraussetzung, daß nur Wasser und Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure übergehen. Letzteres ist der Fall bei der Destillation von Säuregemischen mit sehr wenig Salpetersäuregehalt.

Wie aus Fig. 7 hervorgeht, ist der Prozentgehalt des Destillats an Salpetersäure annähernd eine Funktion des Wassergehaltes der Mischung, jedoch gilt diese Beziehung nicht mehr für die an Salpetersäure armen Gemische. Es ist deshalb nicht zweckmäßig, stark wasserhaltige Salpetersäuren mit konzentrierter Schwefelsäure hochzukonzentrieren, da eine verhältnismäßig große Menge konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt werden muß, um den Wassergehalt des Gesamtgemisches so weit zu vermindern als erforderlich ist, um ein Säuregemisch zu erhalten, das hochprozentige Destillate liefert. Es würden bei solcher

nannten Falle aber nur 46 Teile Wasser, also kaum  $\frac{1}{2}$ , dies für die gleiche Menge Salpetersäuremonohydrat im Hochkonzentrat, zu entfernen.

In Fig. 8 sind die Linien gleicher Siedepunkte der verschiedenen Säuregemische wiedergegeben. Im Gebiet der wasserreichen Säuren tritt keine auffallende Beeinflussung des Siedepunktes durch eine der Komponenten ein. Dagegen wird dieser im Bereich der wasserarmen und salpetersäureichen Säuregemische durch die Salpetersäure stark erniedrigt. Für die wasserfreien Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemische wurden in einigen Versuchen die Siedepunkte bestimmt.

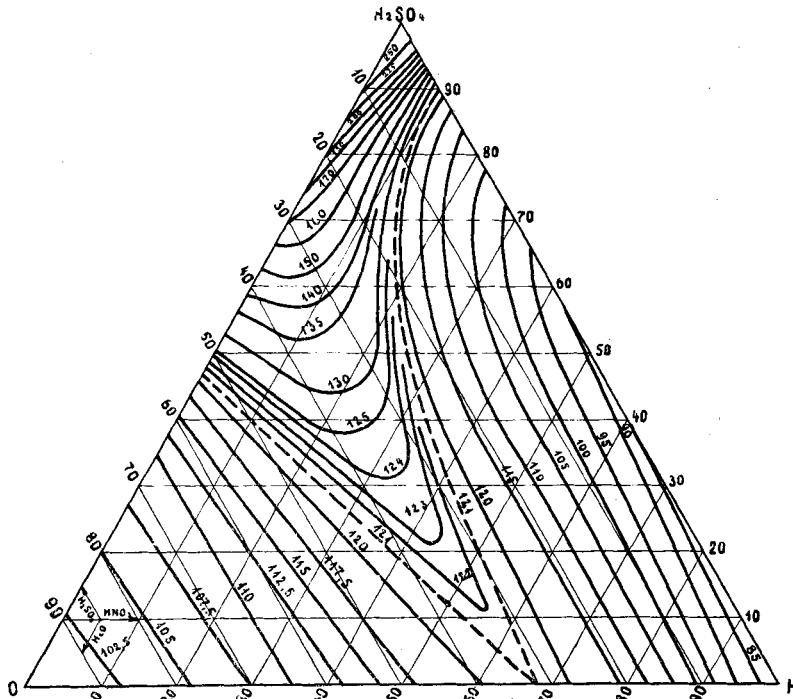
Tabelle 17.

$H_2SO_4$	33,3	60	75,0	80,0	86,0	94,0
$HNO_3$	66,7	40	25,0	20,0	14,0	6,0
°C	84,5	93	103,5	108,0	115,0	185,0

Solche Gemische sieden bis zu einem Schwefelsäuregehalt von 90% verhältnismäßig niedrig (z. B. ein Gemisch von 10% Salpeter-

säure und 90% Schwefelsäure bei 122°). Weitere Steigerung des Schwefelsäuregehaltes bedingt eine starke Erhöhung des Siedepunktes.

Für die in der Technik eingeführte Retortendestillation treffen die bei den vorangeführten Untersuchungen festgestellten Verhältnisse ohne weiteres zu, da die Retortendestillation auf dem gleichen Prinzip der Destillation — Vermeidung der Rektifikation —, wie sie bei der Erzielung der Destillationskurven angewandt wurde, beruht. Die Siedepunkte der flüssigen Phase steigen im Verlauf der Destillation, wie sich durch Aufeinanderlegen der Diagramme (Fig. 5 und Fig. 8) beim Durchlaufen der Destillationskurven ohne weiteres ablesen lässt. Damit verbunden ist eine immer stärkere Steigerung der Wasserdampftension, so daß besonders gegen Ende der Destillation sehr wasser-



Siedepunkte der  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Gemische.

Fig. 8.

reiche Destillate übergehen (vgl. oben). Das D.R.P. 56615 von Hilaire de Chardonnet schlägt deshalb vor, die zuerst übergehenden Anteile gesondert von dem schwächeren Nachlauf aufzufangen. Der Verein Chem. Fabriken Mannheim (D.R.P. 85042) diphlegmiert die übergehenden Salpetersäuredämpfe bei 85°; hierbei wird ein 95%iges Destillat erhalten, während die verdünnte Fraktion in die Retorte zurückfließt. Hierdurch tritt aber eine noch stärkere Verdünnung des Rückstandes mit der Folgewirkung ein, daß sehr stark verdünnte Säuren gegen Schluß überdestillieren. (Die Diphlegmation ändert an dem Gesamtgehalt der Destillate an Wasser nichts, trennt sie aber in wasserarme und wasserreiche Fraktionen.) Besonders nachteilig wirkt bei der Retortendestillation auch die durch die Temperatursteigerung bedingte Zersetzung der Salpetersäure in Peroxyd, Sauerstoff und Wasser, wodurch gegebenenfalls besondere Oxydations-, Kondensations- und Waschsymptome zur Absorption der entweichenden nitrosen Gase notwendig werden. Diesem Nachteil begegnet man nach Tunlichkeit durch Einführung der Vakuumretortendestillation.

Vor der Retortendestillation mit großen Mengen, langer (mehrere Stunden erfordernder) Destillationsdauer des gleichen Säuregemisches und diskontinuierlichem Betriebe bietet die Arbeitsweise in der Kolonne den Vorteil eines kontinuierlichen Arbeitens mit jeweils in der Kolonne befindlichen geringen Mengen und kurzer Destillationsdauer. Bei normalen Kolonnendimensionen (7–8 m Höhe, 60–90 cm Durchmesser, großoberflächiges Füllmaterial wie Raschig-Ringe) verbleibt das Säuregemisch nur wenige Minuten in der Kolonne, während der Salpetersäuredampf ungefähr die gleiche Anzahl von Sekunden vom Zeitpunkt seiner Bildung an bis zur Kondensation den Destillationstemperaturen ausgesetzt ist, wodurch seine Spaltung, die eine Funktion der Zeit ist, praktisch völlig unterbleibt.

Bei den Kolonnensystemen ohne Einführung von Wasserdampf — Trockenverfahren — wird auf die Kolonne oben das Säuregemisch aufgegeben. Bei getrennter Aufgabe von Salpetersäure und Schwefelsäure tritt eine, im übrigen relativ geringe, Mischungswärme auf, die nur einen kleinen Teil der zur Destillation erforderlichen Wärmemenge ausmacht. Der restliche Wärmeaufwand wird entweder durch Erhitzen der Kolonne von außen oder durch Durchblasen heißer Luft oder heißer Ofengase durch die Kolonne im Gegenstrom zu dem herabfließenden Säuregemisch gedeckt. Durch die Verdünnung des übergehenden Salpetersäuredampfes mit Neutralgas wird aber die Kondensation der Salpetersäuredämpfe wesentlich erschwert.

Besondere Sorgfalt erfordert bei diesen Systemen die Kühlung des Säuregemisches innerhalb der Kolonne, da bei zu hoher Temperatur die wasserbindende Kraft der Schwefelsäure, wie oben ausgeführt ist, geschwächt wird. Überdies wird, und das ist der Hauptnachteil, die erzeugte Salpetersäure zersetzt, wobei die nitrosen Gase teilweise als Nitrosylschwefelsäure in der am Fuße der Kolonne abfließenden Schwefelsäure gebunden werden. Eine Reihe von Patenten<sup>21)</sup> tragen dieser Tatsache Rechnung. Man reguliert die Temperatur meist durch zweckmäßiges Einführen der auf bestimmte Temperaturen erhitzen oder gekühlten Säuren an besonderen Stellen der Kolonne.

Bei dem Naßverfahren, das eigentlich wesensgleich mit dem altgeübten Denitrierverfahren ist, aber nitrosefreie und an organischen Substanzen freie Mischsäure anwendet, wird die Austreibung der Salpetersäure aus dem oben auf die Kolonne aufgegebenen Säuregemisch durch — zweckmäßigerweise überhitzten — Wasserdampf, der unten in die Kolonne eingeblasen wird, bewerkstelligt<sup>22)</sup>. Statt Wasserdampf kann auch Salpetersäuredampf angewandt werden<sup>23)</sup>, wobei durch die Salpetersäuredämpfe ursprünglich vorhandene oder im Verlauf der Destillation gebildete Nitrosylschwefelsäure vollständig denitriert wird. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik führt nach dem D.R.P. 302411 die Konzentration unter Teilung der Apparatur in zwei Kolonnen durch. In der ersten Kolonne wird durch Wasserdampf der größte Teil der Salpetersäure in Form hochkonzentrierter Säure abgetrieben, während in der zweiten Kolonne die restliche Salpetersäure in verdünnter Form gewonnen wird. Ein Teil dieser verdünnten Säure wird als Dampf an Stelle von Wasserdampf in die Hochkonzentrationskolonne eingeblasen.

Ein grundlegender Unterschied besteht zwischen der Retorten- und Kolonnendestillation in bezug auf die Destillationsdauer und der dadurch bewirkten Verschiedenheit der physikalischen Verhältnisse. Während bei der Retortendestillation, die durch die Destillations- und Siedekurven wiedergegebenen Zustände zeitlich hintereinander ablaufen, spielt sich der gleiche Verlauf gleichzeitig in der Kolonne ab. In dieser ist ein konstantes Konzentrationsgefälle (salpetersäurehaltige Aufgabesäure oben, salpetersäurefreie Schwefelsäure unten) und ein ständiges Temperaturgefälle (niedriger Siedepunkt der Aufgabemischsäure oben, höherer Siedepunkt der Ablaufschwefelsäure unten) vorhanden. Die beim höchsten Siedepunkt im unteren Teil der Kolonne entstehenden wasserreichen Dämpfe werden beim Kolonnenverfahren nicht dauernd kondensiert, sondern beim Aufsteigen in der Kolonne durch das herabfließende Säuregemisch jeweils bei abnehmender Temperatur kondensiert und wieder als stärkerer Salpetersäuredampf ausgetrieben, so daß bei normalem Betriebe die Aufgabemischsäure durch einen Salpetersäuredampf zum Sieden erhitzt wird, der praktisch die gleiche Zusammensetzung wie der von diesem Gemisch ausgesandte Dampf besitzt. Der Unterschied zwischen Retortendestillation und Kolonnendestillation besteht demnach darin, daß bei ersterer ein ständig an Salpetersäure ärmer werdendes Destillat resultiert, während bei letzterer ein Destillat von konstanter, hoher Stärke, entsprechend der Aufgabesäure, entsteht.

Bei gestörtem Betrieb, d. h., wenn auf einem gegebenen Durchsatz die Kolonne zu kurz oder zu breit ist, treten die vorgeschilderten Verhältnisse nicht ein. Entweder haben sich die emporsteigenden, an Salpetersäure immer stärker werdenden Dämpfe nicht ins Gleichgewicht gesetzt mit der herabrieselnden Mischsäure und bedingen ein wasserreiches Destillat, oder es treten konzentrierte Salpetersäuredämpfe aus, wobei aber die Schwefelsäure salpetersäurehaltig abläuft. Hierdurch treten Salpetersäureverluste auf, und es ergeben sich große Übelstände bei der Konzentration der Schwefelsäure durch die dabei entwickelten Salpetersäuredämpfe und den dadurch bewirkten Apparatenverschleiß.

Vorgeschilderte Verhältnisse gelten, gleichgültig welche Art der Wärmeübertragung angewendet wird. Wasserdampf, wie er nach Pauling angewandt wird, hat im Gegensatz zur erschwerteten Kondensation bei Anwendung von heißen Neutralgasen den Vorteil einer überaus leichten Kondensation des übergehenden reinen Salpetersäuredampfes. Dem steht andererseits der Nachteil einer starken Verdünnung der ablaufenden Schwefelsäure gegenüber, da bei den angewandten technischen Säuregemischen (z. B. 1 Teil 50%ige Salpetersäure, 2 Teile konz. Schwefelsäure) annähernd 75% Wasserdampf vom Gewichte der erhaltenen konzentrierten Salpetersäure eingeblasen wird. Die Schwierigkeiten der Schwefelsäurekonzentration sind aber eine Funktion des aus der Schwefelsäure zu entfernenden Wassers und wachsen demgemäß bei dem Paulingverfahren, auf die gleiche Leistung an Salpetersäure gerechnet, ungefähr auf das Doppelte gegenüber anderen Verfahren, welche sich des Wasserdampfes nicht bedienen, wie z. B. jenes gemäß der D.P.A. 87701 von Berl.

#### Anhang.

Da in vielen Fällen graphische Methoden vor den üblichen mathematischen Berechnungsweisen wesentliche Vorteile insbesondere in bezug auf Schnelligkeit der Ermittlung bieten, so seien im folgenden

<sup>21)</sup> D.R.P. 237684 der Salpetersäure-Industrie Gelsenkirchen; D.R.P. 278867 und 292385 der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaalstof A.-G.

<sup>22)</sup> D.R.P. 257809 von Pauling.

<sup>23)</sup> D.R.P. 82573 von Frasch; D.R.P. 300897 der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaalstof A.-G.

mehrere Beispiele graphischer Mischungsrechnung, wie sie bei vorliegender Arbeit nötig waren, gegeben.

Soll aus einer Flüssigkeit von a-Prozent als stärkerer und b-Prozent als schwächerer Komponente eine Mischung von c-Prozent hergestellt werden, so ist das Mischungsverhältnis der stärkeren zur schwächeren Komponente  $(c-b):(a-c)$ . Teilt man die in Fig. 9a gegebene Skala in 100 gleiche Teile, so ist aus der Figur, wenn a, b und c die den

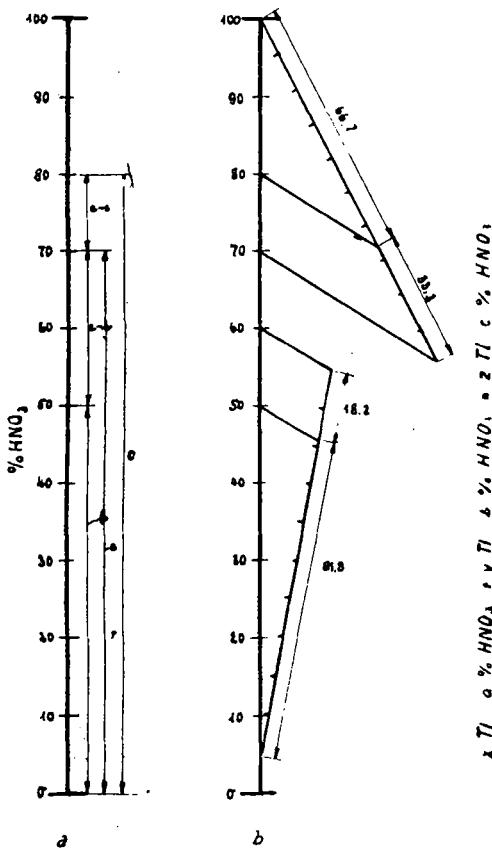


Fig. 9.

Schnitt mit der anderen Dreiecksseite ( $B_1$ ). Es ist dann durch Mischen von A mit  $B_1$  im Verhältnis  $b_1:a_1$  dies Gemisch von der Zusammensetzung M' zu erhalten.  $B_1$  erhält man durch Mischen nach der in Fig. 9a angegebenen Weise aus verdünnteren und konzentrierteren Anteilen.

Die Verbindungsstrecke AB stellt außerdem eine Reihe von Mischungen der drei Komponenten dar, bei denen unter der Voraussetzung, daß die absolute Menge der einen Komponente in der Mischung konstant bleibt, der Gehalt an den beiden anderen Komponenten sich in konstantem Verhältnis ändert, wie dies z. B. bei der Destillation von Mischsäuren durch Weggehen von Salpetersäure und Wasser für jeweils kleine Intervalle auf der Destillationskurve der Fall ist. Aus diesem Grunde erlaubt die an die Destillationskurve (Fig. 5) angelegte

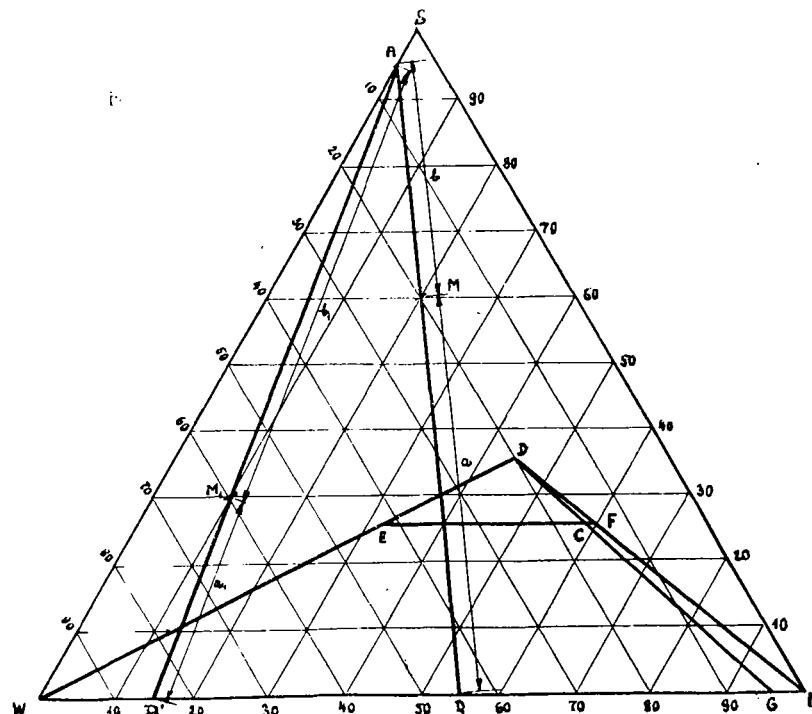


Fig. 10.

Percentgehalten entsprechenden Strecken sind, das Mischungsverhältnis als die Differenzen dieser Strecken abzulesen.

Beispiel: Aus einer 80%igen und einer 50%igen Salpetersäure soll durch Mischen eine 70%ige Säure hergestellt werden. Das Mischungsverhältnis beider ist  $(c-b):(a-c) = 2:1$  (vgl. Fig. 9a).

Auf die gleiche Weise läßt sich auch das Ausbringen an verdünnterem sowie konzentrierterem Anteil bei der Rücktifikation eines Zweikomponentensystems (z. B. Salpetersäure und Wasser) erscheinen. Man merkt die den einzelnen Prozentgehalten entsprechenden Punkte auf der Skala an und teilt die zwischen den beiden äußeren, das Destillat und den Rückstand darstellenden Punkten, gelegene Strecke in 100 gleiche Teile. Der das Ausgangsgemisch darstellende Punkt teilt die Strecke im umgekehrten Verhältnis der anfallenden Anteile, bezogen auf 100 Teile Ausgangsmischung (Fig. 9b).

Beispiel: Eine 50%ige Salpetersäure wird durch Fraktionieren in 60%igen Rückstand und 5%iges Destillat getrennt. In welchem quantitativen Verhältnis werden beide erhalten? Rechnung und Konstruktion ergibt auf 81,8 Teile 60%igen Rückstand 18,2 Teile 5%iges Destillat (Fig. 9b).

Mit Hilfe des Gibbschen Dreiecks lassen sich die Verhältnisse des Dreikomponentensystems am besten übersehen. Auch kann graphisch das zur Herstellung eines Gemisches bestimmter Zusammensetzung erforderliche Mischungsverhältnis abgelesen werden. Ist durch A (Fig. 10) der Prozentgehalt eines Zweikörpurgemisches auf der einen Dreiecksseite, durch B der Prozentgehalt eines Zweikörpurgemisches, das mit A einen Bestandteil gemeinsam hat, auf der anderen Dreiecksseite dargestellt, so liegen alle Mischungsverhältnisse von 0—100 Teilen der a%igen Komponente mit 100—a Teilen der b%igen Komponente auf der geraden Verbindungsstrecke AB. Soll durch Mischen beider eine Mischung von der durch den Punkt M dargestellten Zusammensetzung hergestellt werden, so sind beide Komponenten im umgekehrten Verhältnis der durch M abgeteilten Strecken AM (b) und BM (a) zu mischen.

Beispiel: Es soll aus einer 95%igen Schwefelsäure und einer 55%igen Salpetersäure eine Mischsäure von der Zusammensetzung 60% Schwefelsäure, 20% Salpetersäure, 20% Wasser hergestellt werden. Das Mischungsverhältnis beider ist nach Rechnung und Konstruktion 10,46 Teile Schwefelsäure (95%) : 6,04 Teile Salpetersäure (55%).

Ist eine nicht auf der Linie AB liegende Mischung (M') herzustellen, so verbindet man M' entweder mit A oder mit B, verlängert bis zum

Tangente, verlängert bis zum Schnitt mit der Wasser-Salpetersäureseite des Dreiecks, in den Punkten G, G', G'' den Prozentgehalt des überdestillierenden Salpetersäuredampfes abzulesen. Auch die quantitativen Verhältnisse lassen sich graphisch konstruieren. Der Punkt C (Fig. 10) stellt eine Ausgangssäure dar, die nach der Destillation die Zusammensetzung D besitzt. Verbindet man nun D mit N und W, zieht durch C die Parallelen zu WN bis zum Schnitt mit WD in E und DN in F, so gibt die Strecke EF an, wieviel Teile der Komponenten W und N aus 100 Teilen der Ausgangsmischung wegstilliert sind, während, da  $EC:CF = WG:GN$ , der Prozentgehalt des Destillates auf WN bei G abgelesen werden kann.

Beispiel: Eine Mischsäure von der Zusammensetzung 25,4% Schwefelsäure, 59,2% Salpetersäure, 15,4% Wasser wird destilliert; der Rückstand zeigt 35,7% Schwefelsäure, 44,4% Salpetersäure, 19,9% Wasser; das Destillat 95,7% Salpetersäure, 4,3% Wasser (Säure Nr. 10). Durch Rechnung und Konstruktion findet man das Gewicht des übergegangenen Destillates auf 100 Teile Ausgangssäure bezogen, zu 28,8 Teilen mit einem Gehalt von 95,7% an Salpetersäure.

#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden  
1. die Siedepunkts- und Kondensationskurve der Salpetersäure-Wassermischungen in ihren Verlauf festgelegt;

2. eine Anzahl von Destillationskurven von verschiedenen Schwefelsäure-Salpetersäure-Wassergemischen ermittelt, die Siedepunkte solcher Mischungen sowie die diesen Mischungen entsprechenden Destillate festgestellt;

3. die Ergebnisse der Untersuchung in bezug auf die Retorten- und Kolonnendestillation besprochen;

4. eine Anschauung der in den Kolonnen vorliegenden physikalischen Verhältnisse aufgestellt;

5. einige Beispiele graphischer Mischungsrechnung gegeben.

[A. 54.]

#### Neue Bücher.

Taschenbuch für Keramiker. Berlin NW 21. 1922. Verlag Keramische Rundschau G. m. b. H. 206 S.

Preis für Deutschland M 25, Auslandspreise nach Anfrage.

Das Taschenbuch enthält neben den für seinen Zweck erforderlichen Tabellen und dem Nachweis der keramischen Werke sowie