

Zum Vergleich wurde auch eine Steinkohle von Bantorf, Deister und eine Braunkohle von Webau untersucht:

Steinkohle.

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	67,42	67,39	67,41
Wasserstoff	4,39	4,35	4,37
Stickstoff	1,36	—	1,36
Sauerstoff	—	—	8,28
Schwefel, fl.	2,34	—	2,34
Asche	16,14	16,34	16,24

Braunkohle.

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	61,25	61,51	61,38
Wasserstoff	6,09	5,96	6,03
Stickstoff	0,50	—	0,50
Sauerstoff	—	—	13,41
Schwefel, fl.	0,37	—	0,37
Asche	8,26	8,35	8,31

[Schluss folgt.]

Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Concentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat.

Von

G. Lunge und W. Abenius.

Die Stickstoffsäuren können in der Schwefelsäure entweder als Nitrosylschwefelsäure (bei verdünnter Säure auch theilweise als freie salpetrige Säure), oder als Salpetersäure vorhanden sein. Sie werden bekanntlich durch Kochen mit Ammoniumsulfat zerstört, obwohl es schwierig ist, dies bis auf die letzten Spuren zu bewerkstelligen¹⁾.

Hierbei verhalten sich die salpetrige Säure (worunter wir auch die Nitrosylschwefelsäure mit verstanden wissen wollen) und die Salpetersäure verschieden.

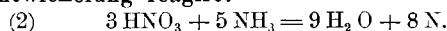
Die salpetrige Säure wird sehr leicht und schnell zerstört nach der Gleichung:



Eine Reihe von uns angestellter Versuche zeigte, dass selbst in Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,71 ein Zusatz von gerade so viel Ammoniumsulfat, als der eben gegebenen Gleichung entspricht, und fünf Minuten langes Kochen genügt, um die salpetrige Säure so weit zu entfernen, dass im Nitrometer keine bemerkbaren Mengen von Gas mehr erhalten werden. Es scheint unnöthig, hier die Einzelheiten dieser Versuche anzuführen.

¹⁾ Im Folgenden ist auf die nur durch Diphenylamin, Brucin u. dgl. nachweisbaren Spuren keine Rücksicht genommen, und ist „vollständige Zerstörung“ angenommen, wenn im Nitrometer kein Gas mehr wahrzunehmen ist.

Die Salpetersäure wird dagegen viel langsamer zerstört und sind dabei drei Fälle denkbar. Erstens ist es möglich, dass die Salpetersäure mit Ammoniak unter Stickstoffentwicklung reagirt:



Zweitens könnte dabei Stickoxydul entstehen:



Drittens könnte die Salpetersäure, die bekanntlich beim Kochen mit Schwefelsäure Sauerstoff abgibt, überhaupt nur dann mit Ammoniak reagiren, wenn sie in salpetrige Säure übergegangen ist.

Welcher von diesen drei Fällen eintritt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, auch ist noch nicht bekannt, was für eine Verschiedenheit in dieser Beziehung zwischen concentrirter und etwas verdünnter Schwefelsäure besteht. Wir brauchen hierbei in der Praxis nur zwei Fälle zu berücksichtigen, nämlich Säure vom Volumgewicht 1,84 (66°B.), wie sie aus den Platinkesseln u. s. w. herauskommt, und solche von 1,71 (60°B.), d. h. der in Bleipfannen erreichten Stärke.

A. Versuche
mit 66 grädiger Schwefelsäure.

Je 100 cc reine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 wurden mit so viel Salpetersäure versetzt, dass dies 0,1925 g bis 0,4613 g Stickstoff entsprach und zunächst für sich, ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, gekocht, wobei durch einen Rückflusskühler möglichst viel der unverändert verdampfenden Salpetersäure wieder verdichtet wurde.

Bei 5 Minuten langem Kochen verlor man durch Verdampfung 8,02 Proc. des Stickstoffs; im Rückstande fand sich 16,24 bis 16,97 Proc. des Stickstoffs als HNO_3 , der Rest als SO_5NH (Nitrosylschwefelsäure).

Bei 15 Minuten langem Kochen betrug der Verdampfungsverlust 8,15 Proc.; vom Rückstande war nur noch 2,60 Proc. als HNO_3 , 97,40 Proc. als SO_5NH vorhanden.

Nach zweistündigem Kochen betrug der Stickstoffverlust durch Verdampfung 7,32 Proc.; im Rückstande war 1,15 Proc. N als HNO_3 , 98,49 Proc. als SO_5NH .

Bei den nun folgenden Versuchen mit Zusatz von Ammoniumsulfat war der Verlust durch Verdampfung viel geringer, augenscheinlich, weil das NH_3 so schnell einwirkte, dass viel weniger Salpetersäure Zeit fand, unverändert zu entweichen. Dies zeigte sich übrigens schon durch das baldige Aufhören der rothen Dämpfe. Zuerst nahmen wir 0,1925 g N auf 100 cc Schwefelsäure und so viel Ammoniumsulfat, dass auf 3 HNO_3 je 5 NH_3 kamen (nach Gleichung 2) und

kochten zwei Stunden, worauf jede Reaction auf Salpetersäure aufgehört hatte. Ein zweiter Versuch ergab dasselbe. Jedenfalls hatten wir mithin unnöthig lange Zeit gekocht und vermuthlich auch zu viel Ammoniak angewendet, und wir gingen deshalb zu dem anderen Extrem über, indem wir bedeutend mehr Salpetersäure anwendeten (0,4163 g N auf 100 cc Schwefelsäure), und nur 5 Minuten wirklich kochten (gesammte Erwärmungszeit 20 Minuten). Bei einem Versuche nahmen wir wieder 5 NH₃ auf 3 HNO₃, bei einem anderen nur 1 NH₃ auf 1 HNO₃ (Gleich. 3). Nach Abzug von 2,36 Proc. unverändert verflüchtigter Salpetersäure, welchen Betrag man aus dem im Rückstand gebliebenen Ammoniumsulfat berechnen konnte, fand sich im zweiten Falle 92,31 Proc. des Stickstoffs entfernt, und 7,69 Proc. unverändert als HNO₃; im ersteren Falle (also bei grösserer Ammoniakmenge) war gar kein Verdampfungsverlust zu bemerken, und im Rückstande noch 6,99 Proc. N als HNO₃; also war 93,01 Proc. der Salpetersäure durch das Ammoniak zerstört worden. Die Bestimmung des unverändert gebliebenen Ammoniaks zeigte, dass bei Anwendung von 5 NH₃ auf 3 HNO₃ verbraucht worden war: auf 1,000 g Salpetersäurestickstoff 1,225 g NH₃; bei Anwendung von 1 NH₃ auf 1 HNO₃: auf 1,000 g Salpetersäurestickstoff 1,183 NH₃, also fast genau dieselbe Menge Ammoniak in beiden Fällen.

Da nun die Gleichung (2) auf 1,000 g Salpetersäurestickstoff 2,024 g NH₃ erfordert, dagegen Gleichungen (1) und (3) nur 1,214 g NH₃, also eine mit der wirklich verbrauchten sehr nahe zusammentreffende Menge, so können wir den Schluss ziehen, dass es unnöthig ist, einen wesentlichen Überschuss an Ammoniak über die von den letzteren Gleichungen geforderte Menge, d. h. 1 Mol. NH₃ auf 1 Stickstoff der Stickstoffsäuren anzuwenden. Dies lässt noch unentschieden, ob die Zerstörung der Salpetersäure direct unter Entwickelung von Stickoxydul, nach Gleichung (3), oder indirect nach Reduction zu Nitrosylschwefelsäure, also nach Gleichung (1), stattfindet. Da nach unseren früher angeführten Versuchen bei fünf Minuten langem Kochen ohne Zusatz von Ammoniumsulfat 16 bis 17 Proc. der Salpetersäure noch unverändert geblieben war, bei ebenso langem Kochen mit Ammoniumsulfat aber nur 7 Proc. der Salpetersäure unverändert wiedergefunden wurde (beide Male unter Berücksichtigung der unverändert verflüchtigten Säure), so liegt die Annahme nahe, dass denn doch mindestens ein Theil der Salpetersäure ohne vorherige Reduction zu Nitrosylschwefelsäure mit dem Ammoniak

reagirt hat, wobei dann Stickoxydul entstanden sein müsste. Ganz sicher ist dieser Schluss nicht, da ja die Umwandlung von HNO₃ in SO₅ NH unter Sauerstoffverlust durch die bei Gegenwart von NH₃ eintretende sofortige Zerstörung der sich bildenden SO₅ NH beschleunigt werden könnte; aber die späteren Versuche machen doch die Annahme einer theilweisen directen Reaction nach Gleichung (3) wahrscheinlich.

Da die Zerstörung der Stickstoffsäuren bei fünf Minuten langem Kochen nur eine unvollständige (92—93 Proc.) gewesen war, so wurden nunmehr zwei weitere Versuche gemacht, in denen eine halbe Stunde gekocht wurde.

Bei dem einen, wo man 0,4613 g Salpetersäurestickstoff und 2,174 g (NH₄)₂ SO₄, d. h. die genau theoretische Menge nach Gleichung (1) und (3) anwendete, blieb im Rückstande eine unbestimmbare Spur von Stickstoffsäuren; bei Anwendung von 2,20 g (NH₄)₂ SO₄, d. h. etwa 1 Proc. Überschuss von Ammoniak über die theoretischen Mengen hinterblieb gar kein durch das Nitrometer nachweisbarer Rückstand von Stickstoffsäuren.

Mithin war es erwiesen, dass bei concentrirter (66 grädiger) Schwefelsäure ein halbstündiges Kochen mit einer solchen Menge von Ammoniumsulfat, dass 1 At. N des NH₃ auf 1 At. N der Säuren kommt, zur Zerstörung der Salpetersäure und Entfernung aller Stickstoffsäuren genügt.

B. Versuche mit 60 grädiger Schwefelsäure.

Ausgangsmaterial war chemisch reine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,71, mit Zusatz von 0,4812 g Stickstoff in Form von Salpetersäure. Bei einem Versuche, nämlich zweistündigem Kochen mit aufgesetztem Glasrohr, entwichen 10,62 Proc. der Salpetersäure als solche, aber im Rückstande fand sich sämmtliche übrige Salpetersäure als solche wieder; der Rückstand verursachte nur eine spurenweise Reduction von Chamäleon. Bei dieser Verdünnung braucht also auf die Reduction von HNO₃ zu SO₅ NH durch Sauerstoff-Entweichen keine Rücksicht genommen zu werden.

Hier begannen wir nun gleich mit halbstündigem Kochen, und zwar in 2 Parallelversuchen, bei einem nach dem Verhältniss 1 HNO₃ auf 1 NH₃, bei dem anderen 3 HNO₃ auf 5 NH₃, mit 1 Proc. Überschuss an Ammoniumsulfat über die nach der Theorie berechneten Mengen. Der Verdampfungsverlust war hier, wie zu erwarten, geringer als früher (7,40 bez. 5,15 Proc.), im Rückstand war, was ebenfalls zu erwarten war und übrigens

auch bei allen folgenden Versuchen eintrat, keine Spur von salpetriger Säure, bez. Nitrosylschwefelsäure aufzufinden. Von der Salpetersäure fand sich im ersten Falle 88,82 Proc., im zweiten 81,28 Proc. unverändert vor. Halbstündiges Kochen ist also bei dieser Verdünnung lange nicht ausreichend, selbst bei Ammoniaküberschuss.

Drei weitere Versuche wurden mit zweistündigem Kochen gemacht. Der Verdampfungsverlust war in Folge der hier angewandten guten Rückflusskühlung in einem Falle gering, in zweien Null. Von Ammoniak wurde hier auf je drei HNO_3 angewendet, 1) 5 Mol., 2) 10 Mol., 3) 15 Mol. NH_3 . Unzerstörte Salpetersäure fand sich bei 1) 56,01 Proc., bei 2) 40,05 Proc., bei 3) 42,07 Proc. Also trotz dieses grossen Ammoniaküberschusses war nach zweistündigem Kochen immer noch ganz unvollständige Wirkung eingetreten.

Endlich wurde neun Stunden gekocht, 1. mit 10 Mol. NH_3 , 2. mit 15 Mol. NH_3 auf 3 Mol. HNO_3 . In beiden Fällen waren nun im Rückstande keine Stickstoffsäuren mehr nachzuweisen; die Reaction war also jetzt vollständig.

Die vorstehenden Versuche führen zu folgendem sicheren Schlusse. Salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, wird durch Kochen mit der dem Verhältnisse 1 NH_3 zu 1 Säurestickstoff entsprechenden Menge von Ammoniumsulfat in kürzester Zeit (5 Minuten) vollständig zerstört, selbst in 60 grädiger Schwefelsäure, also bei einer in Bleipfannen ganz leicht zu erreichenden Concentration. Dagegen ist Salpetersäure gegenüber dem Ammoniumsulfat weitaus beständiger. Selbst bei der concentrirtesten Schwefelsäure muss man etwa eine halbe Stunde kochen, kommt aber dabei allerdings schon mit Anwendung von 1 Mol. NH_3 auf 1 HNO_3 zum Ziel. Im Grossen müsste dies in Platin-, Eisen- oder Glasgefässen geschehen. Bei 60 grädiger Schwefelsäure aber, wie man sie in Bleipfannen erhält, kann man die Salpetersäure erst durch vielständiges Kochen mit grossem Ammoniaküberschuss entfernen.

Für die praktische Fabrikation ergibt sich hieraus selbstverständlich die Forderung, dass man jede Verunreinigung der zum Concentriren bestimmten Schwefelsäure mit Salpetersäure auf das sorgfältigste verhüten muss, da diese trotz der Behandlung mit Ammoniak mit ziemlicher Sicherheit bis in die Platinpfannen gelangen wird. Dagegen braucht man in Bezug auf salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) nicht so ängstlich zu

sein, da diese in jedem Stadium schnell und vollständig durch eine geringe Menge von Ammoniumsulfat entfernt werden kann. In dieser Beziehung ist es von Wichtigkeit, dass nach der Untersuchung von Lunge & Lwoff (d. Z. 1894, 347) die kleinsten Spuren von Salpetersäure durch Brucin nachgewiesen werden können, während dieses, entgegengesetzt den früheren Annahmen, auf salpetrige Säure oder Nitrosylschwefelsäure nicht reagiert, und man überhaupt früher annahm, dass bei Gegenwart von salpetriger Säure die Salpetersäure als solche sich gar nicht nachweisen lasse. Dies ist also durch Brucin leicht möglich.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenhurm in seiner Verwendung zur Salzsäurecondensation und die dabei erhaltenen Betriebsergebnisse.

Von
Georg Lasche.

Das Princip, welches den Plattenhürrmen zu Grunde liegt, ist bekanntlich, den zu condensirenden Gasen abwechselnd eine möglichst grosse Absorptionsfläche zu bieten und sie dann wieder durch siebartige Platten durchzutreiben, so dass also die Berührung zwischen den Gasen und dem Wasser eine möglichst vielfache und innige ist. Lunge und Rohrmann (D.R.P. No. 35 126, 40 625, 50 336)¹⁾ erreichen dies durch Thürme, welche wie folgt construit sind. Der unterste Thurmtheil mit geschlossenem Boden besitzt einen Eintrittsstutzen mit Muffe für die einströmenden, zu condensirenden sauren Gase und einen Auslaufsstutzen für die gebildete Salzsäure. Der darüber befindliche glatte Thurmtheil ist wie die folgenden in seinem Innern dicht über dem untersten Rand mit einem ringförmigen Vorsprung versehen, auf welchem der unterste der T-förmigen Querschnitt habenden Ringe mit der darin befindlichen Siebplatte gelagert wird. Auf diesen Ring werden die nächsten mit ihren zugehörigen Platten aufgebaut und da die Ringe so gut wie luftdicht auf einander geschliffen sind, bilden sie wieder für sich eine Art innern Thurm. 5 glatte Thurmstücke mit 50 Ringen und Platten lagern so übereinander. Darüber befindet sich der Schlussthurmtheil, welcher oben mit dem

¹⁾ Z. 1889, 386; 1890, 156.

Red.