

die Kohlensäure und die Salpetersäure nicht nur in einer Reihe von Verbindungen isomorph, sondern auch isoster sind.

Die Durchführbarkeit dieser Auffassung werde ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nachweisen.

Mannheim, 2. Mai 1874.

200. W. Hasenbach: Ueber Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure.

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachstehende Arbeit, ursprünglich zur eigenen Information unternommen, hatte zum Zweck, die Quellen der Salpetersäureverluste bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zu studiren; es wurden im Verlauf derselben Resultate gefunden, die vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen, weshalb ich sie veröffentliche.

Die Verlustquellen der Salpetersäure beim Kammerprocess sind wahrscheinlich dreierlei Art.

Ein Theil derselben wird von der Kammersäure zurückgehalten.

Ein Theil geht in Folge mangelhafter Absorption im Gay-Lussac Thurm, oder fehlerhafter Leitung des Processes in die Luft.

Ein Theil wird möglicherweise (und sogar wahrscheinlich) zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt.

Ich habe mich vorläufig nur mit dem in der Kammersäure absorbirten Theil beschäftigt.

Es handelte sich hierbei darum, eine genaue und nicht zu complicirte Methode der Salpetersäurebestimmung in der Kammersäure zu finden. Mit Vortheil glaubte ich zu diesem Zweck die Einwirkung von schwefelsaurem Ammon auf nitrose Schwefelsäure verwenden zu können, wenn es mir gelang, die Natur dieser Verbindung festzustellen.

Hierzu habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Eine Nitrose (Thurmsäure), die nach Gerstenhöfer's Methode untersucht, einen Salpetersäuregehalt, entsprechend 4.8 pCt. Natronsalpeter haben sollte, wurde mittelst einer Pipette unter eine Kalilauge von ca. 1.17 spec. Gew. derart geschichtet, dass die 1.7 schwere Säure sich auf dem Boden des Kolbens ansammelte. Lässt man die Nitrose sehr langsam und vorsichtig ausfließen, so entwickelt sich bei der Reaction keine Spur von Stickoxyd.

In der erhaltenen Lösung sind die Salpetersäureverbindungen der Nitrose jedenfalls als salpétrigsaures Kali enthalten, und es lässt sich in ihr der Stickstoff nach der Methode von Siewert (Reduction mit Zinkstaub und Eisenfeile) sehr genau als Ammoniak bestimmen.

In 10 C. C. dieser Nitrose wurden so gefunden

- I. 0.10619 Grm. Stickstoff,
 II. 0.10620 - -

also in 2 Bestimmungen nahezu gleiche Resultate.

Dieser Stickstoffgehalt entspricht bei einem spec. Gew. der Nitrose von 1.7 einem Gehalt von 3.78 pCt. Chilisalpeter, durch Titriren mit chromsaurem Kali wurden gefunden 4.8 pCt., also ist die Tabelle, die Gerstenhöfer für die Werthbestimmung der Nitrose auf Grund dieser Titrirung giebt, nicht richtig.

Nachdem auf diese Weise der Stickstoffgehalt der Nitrose festgestellt war, wurde untersucht, in welcher Weise dieselbe sich mit schwefelsaurem Ammon zersetzt.

10 C. C. der Nitrose wurden mit ganz reiner, namentlich nitrosefreier Schwefelsäure von 1.66 spec. Gew. auf ca. 150 C. C. verdünnt, hierzu ca. 6 Grm. reines schwefelsaures Ammon gegeben, der Kolben luftdicht verschlossen, die Luft aus ihm durch Kohlensäure verdrängt, der Kolben unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure erhitzt und das sich entwickelnde Stickgas in einem Eudiometer mit Kalilauge aufgefangen.

Erhalten wurden 0.248528 Grm. Stickstoff.

Gefunden 220 C. C.

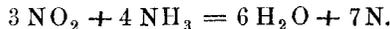
14° C. Temp.

732^{mm} Bar. Stand

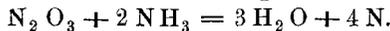
in zwei mit einander fast übereinstimmenden Versuchen.

In der nitrosen Thurmsäure können die Salpeterverbindungen entweder als Untersalpetersäure, oder als salpetrige Säure, oder als ein Gemenge von beiden Verbindungen enthalten sein.

Im ersten Fall müsste die Umsetzung stattfinden nach der Gleichung:



Im zweiten Fall nach der Gleichung:



Im ersten Fall müssten also $\frac{3}{7}$ der bei der Zersetzung mit schwefelsaurem Ammon gefundenen Stickstoffmenge, im zweiten Fall die Hälfte derselben, dem Stickstoff entsprechen, der in der nitrosen Säure enthalten ist.

Gefunden wurde durch directe Bestimmung (Ueberführen in Ammoniak) 0.10619 Grm. Stickstoff durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon

0.248528 Grm. Stickstoff,

$\frac{3}{7}$ hiervon giebt die Zahl 0.106512.

Eine zweite Nitrose in derselben Weise untersucht ergab:

Stickstoff direct bestimmt 0.0950 Grm.,

durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon 0.21628 Grm.

Gefunden 201 C. C. N

18° C. Temp.

710^{mm} Bar. Stand,

‡ hiervon giebt 0.09272.

Es ist also hiermit bewiesen, dass die in der Thurmsäure enthaltene Stickstoffverbindung (jedenfalls eine Lösung der bekannten Kammerkrystalle) Untersalpetersäure und nicht salpetrige Säure, wie meistens angenommen wird, enthält.

Zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen in der Kammersäure war die Zersetzung mit schwefelsaurem Ammon ohne Weiteres nicht anwendbar. Es ist sehr wohl denkbar, dass die bedeutend schwächere Kammersäure (spec. Gew. von 1.54), die Stickstoffverbindungen in einer anderen Form enthält, vielleicht gar nicht als constante chemische Verbindung, sondern nur mechanisch beigemischt, zumal ihr bei der jetzt noch meist üblichen Zersetzung der Nitrose durch Dampf und Wasser eine Säure zugeführt wird, die die Salpeterverbindungen nicht mehr als Untersalpetersäure enthält, wie die oft blaue Farbe des zersetzten Nitrose-Ablaufes beweist.

Es musste daher erst die Natur der Stickstoffverbindungen festgestellt werden, in der sie in der Kammersäure enthalten sind.

Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure ist Siewert's Methode nicht mehr anwendbar, da man zu grosse Mengen in Arbeit nehmen müsste; ebenso wollte es nicht gelingen, die Salpeterverbindungen nach deren Ueberführen in Salpetersäure (durch chromsaures Kali) durch Destillation einer grösseren Menge von Kammersäure zu concentriren.

Nach Weber reducirt schweflige Säure die Stickstoffverbindungen nitroser Schwefelsäure zu Stickoxyd, aus dessen Menge sich der Stickstoffgehalt einer solchen Säure bestimmen lassen musste.

Um diese Methode zu prüfen, wurden 10 C. C. der Nitrose die 0.10619 Grm. Stickstoff in dieser Menge enthält, mit reiner Schwefelsäure von 1.66 spec. Gew. auf ca. 100 C. C. verdünnt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, schweflige Säure durchgeleitet, die abziehenden Gase über eine Schicht glühender Kupferdreispähne geleitet und über Kalilauge aufgefangen.

Erhalten wurden 0.10964 Grm.

Gefunden 98 C. C.

14° Temp.

725^{mm} Bar. Stand.

Die Methode ist also anwendbar.

Zu bemerken ist übrigens, dass die Nitrose durch schweflige Säure zwar vollkommen denitrificirt wird, die Reduction der Salpeterverbindungen dagegen nicht blos bis zu Stickoxyd, sondern zuweilen bis zur Bildung von Stickoxydul geht.

Diese für die Schwefelsäurefabrikation in letzter Zeit so wichtig gewordene Reaction, bedarf indessen noch einer genaueren Untersuchung; bei einigen vorläufigen Versuchen wurde sowohl Stickoxyd wie Stickoxydul erhalten, ohne dass indessen festgestellt wurde, unter welchen Verhältnissen das eine oder das andere hauptsächlich auftritt.

Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure wurden 400 C. C. Säure verwandt, und die Salpeterverbindungen in ihr durch schweflige Säure reducirt.

Gefunden wurde 0.0444 Grm. Stickstoff,

41 C. C.

18° Temp.

716^{mm} Bar. Stand.

Die Zersetzung der Nitrose erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmen sehr beschleunigt.

Mit schwefelsaurem Ammon zersetzt, gaben 400 C. C. dieser Kammersäure 0.09409 Grm. Stickstoff.

Gefunden 82 C. C.

9° Temp.

727^{mm} Bar. Stand,

$\frac{3}{4}$ hiervon giebt 0.0403.

Durch Zersetzung mit schwefliger Säure gefunden 0.0445.

Also sind auch in dieser Kammersäure die Stickstoffverbindungen in der Form von Untersalpetersäure enthalten.

Dasselbe Resultat wurde bei 3 anderen in gleicher Weise untersuchten Kammersäuren gefunden, eine Reihe längere Zeit fortgesetzter Bestimmungen wird lehren, ob dasselbe für alle Verhältnisse des Kammerganges Gültigkeit hat.

Kammersäure, deren Stickstoff man durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon bestimmen will, muss mit dem gleichen Volumen reiner Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. versetzt werden, da sonst schon Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, während man die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt, stattfindet.

0.0445 Grm. Stickstoff in 400 C. C. Kammersäure entsprechen ca. 16.9 Grm. Chilisalpeter in Cubikfuss dieser Säure. Nimmt man diesen Gehalt als Durchschnittsgehalt (bei den von mir ausgeführten Bestimmungen stellte er sich in der That fast als dieser heraus) so repräsentirt er bei einer Production von 60000 Ctr. 66⁰ Schwefelsäure ein Quantum von ca. 38 Ctr. Chilisalpeter, d. i. ungefähr 6 pCt. des Salpeters, der zur Fabrikation dieser Säuremenge verbraucht wird.

Ich behalte mir diesen Gegenstand, namentlich die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrose, zur weiteren Untersuchung vor, und werde seinerzeit darüber berichten.

Heufeld, im Mai 1874.