

Über das System N_2O_5 — HNO_3

Von

Ernst Berl und H. H. Saenger

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der
Technischen Hochschule Darmstadt

(Mit 15 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Salpetersäureanhydrid N_2O_5 ist verhältnismäßig leicht zugänglich, entweder indem N_2O_4 durch Ozon gemäß: $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$ oxydiert wird (Helbig, Atti R. Acad. dei Lincei Roma 12, I, S. 210) oder dadurch daß man höchstkonzentrierte Salpetersäure, welche durch die moderne Hochkonzentration verdünnter Salpetersäure fast 100%ig anfällt (vgl. u. a. Berl und Samtleben, Z. ang. Chem. 35, 1922, S 201), mit Phosphorsäureanhydrid nach Berthelot entwässert und das gebildete N_2O_5 bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (30–35°) überdestilliert und in einer kalten Vorlage verdichtet.

Es scheint, als ob durch die elektrischen Entladungen mit außerordentlich hohen Frequenzen die Herstellung des Ozons billiger gestaltet werden könnte, als es bislang der Fall war. Die moderne Erzeugung von Phosphor in Großöfen ermöglicht, Phosphorsäureanhydrid zu billigeren Preisen als ehemals herzustellen. Es ist daher zu erwarten, daß auch N_2O_5 wesentlich billiger erzeugt werden kann, als es bislang der Fall gewesen ist.

Es war nun von Interesse, die Eigenschaften von Lösungen von N_2O_5 in 100%iger Salpetersäure genauer zu studieren, da voraussichtlich mit derartigen überkonzentrierten Salpetersäuren chemische Wirkungen erzielt werden können, welche bisher nicht erzielt worden sind. Überdies würden unter Umständen derartige Systeme ein Interesse besitzen, weil ihre Transportkosten durch Vermeidung des Transportes von Wasser geringer gehalten werden können.

In der Literatur fanden wir keine eingehenderen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Systems N_2O_5 — HNO_3 . In dem „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ von K. A. Hoffmann, 1924, S. 114, findet sich die Bemerkung, daß N_2O_5 mit konzentrierter Salpetersäure „eine kristallisierbare Verbindung $2NO_3H + N_2O_5$ “ liefere.

A. Darstellung der Ausgangsstoffe.

Die 100%ige Salpetersäure wurde gewonnen, indem durch rote, rauchende Salpetersäure der Firma Merck bei 40° bis zum

Farbloswerden Luft hindurchgeleitet wurde. Diese farblose, ca. 96%ige Säure, gemischt im Verhältnis 1:3 mit konzentrierter reiner Schwefelsäure wurde der Vakuumdestillation in der von Berl und Samtleben (Z. ang. Chem. 35, 1922, S. 201) beschriebenen Weise unterworfen. Es konnten so 60—70% der Ausgangssäure als 100%ige HNO_3 gewonnen werden. Die Säure wurde bei -20° aufbewahrt.

Das N_2O_5 wurde nach Berthelot in der Arbeitsvorschrift von Ruß und Pokorny¹ dargestellt, in dem durch Vermischen der durch Luftdurchleiten entnitrosierten, ca. 96%igen Salpetersäure mit P_2O_5 Stickstoffpentoxyd gebildet und dies dann im Ozonstrom in eine mit fester Kohlen-säure gekühlte Vorlage bei 33 — 35° übersublimiert wurde. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff passierte einen Strömungsmesser, drei Waschflaschen mit KOH , $KMnO_4$ und H_2SO_4 , drei hintereinander geschaltete Siemenssche Ozonröhren (Spannung 8000 Volt), den Entwicklungskolben, ein Rohr mit P_2O_5 , das U-förmig ausgebildete Auffanggefäß — dessen einer Schenkel einen Durchmesser von 33 mm , der andere einen von 8 mm hatte — wieder ein Rohr mit P_2O_5 und dann ein erhitztes, schwer schmelzbares Rohr; letztere Vorrichtung diente zur Zersetzung des überschüssigen Ozons in Sauerstoff. Es wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 10 l O_2 -Stunde gearbeitet, da hierbei die Ausbildung der Kristalle und auch die Stromausbeute der Ozonlage am günstigsten sind. Da die radial nach innen wachsenden Kristalle des Stickstoffpentoxyds sehr fest an der Glaswand haften, ist es notwendig, sie von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab loszustoßen, um am Schluß der Herstellung sie leicht und ohne zu lange Berührung mit der Außenluft ausbringen zu können. Ist die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes größer als 15 l pro Stunde, so bilden sich die N_2O_5 -Kristalle nicht mehr in langen Nadeln, sondern in Knollen aus, die so fest an der Glaswand haften, daß sie kaum noch durch einen Glasstab losgestoßen werden können. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde später noch einmal oder zweimal P_2O_5 zu der — natürlich vorher durch Eis-Kochsalz-Kältemischung abgekühlten — zähen Masse im Entwicklungskolben unter Umrühren zugegeben, z. B. bei der Anwendung von 200 g Salpetersäure, wenn ca. 20 g N_2O_5 übergegangen waren; mehr als 40 bis 50 g ließen sich jedoch nicht gewinnen, man müßte denn die Sublimation im Ozonstrom mehrere Tage fortsetzen. Das frisch dargestellte N_2O_5 wurde nur dann mit der 100%igen HNO_3 zusammengebracht, wenn es vollkommen farblos war, andernfalls wurde es durch Sublimation im Ozonstrom gereinigt.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für freies N_2O_5 , welche über HNO_3 hinausgehen, enthalten.

¹ Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1051, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1051.

Tabelle 1.

Gefunden d. Titra- tion Proz. N_2O_5	Enthält Proz.		Gefunden d. Titra- tion Proz. N_2O_5	Enthält Proz.		Gefunden d. Titra- tion Proz. N_2O_5	Enthält Proz.	
	HNO_3	N_2O_5		HNO_3	N_2O_5		HNO_3	N_2O_5
85·71	100	—	90·71	65	35	95·71	30	70
86·42	95	5	91·42	60	40	96·43	25	75
87·13	90	10	92·14	55	45	97·14	20	80
87·85	85	15	92·85	50	50	97·86	15	85
88·56	80	20	93·57	45	55	98·57	10	90
89·28	75	25	94·28	40	60	99·29	5	95
89·99	70	30	95·00	35	65	100·00	0	100

B. Herstellung der Lösungen von N_2O_5 in Salpetersäure.

Unter möglichster Vermeidung des Zutrittes von Luftfeuchtigkeit wurde das N_2O_5 in kleineren Mengen allmählich zu der auf ca. -20° abgekühlten 100%igen HNO_3 gegeben und durch Schütteln bei verschlossener Flasche für Lösung gesorgt. Die Lösung geht im Anfang verhältnismäßig schnell vor sich; es tritt kaum eine Gelbfärbung ein. Erst bei Gehalten oberhalb 88% Gesamt- N_2O_5 macht sich die Gelbfärbung durch den Zerfall von N_2O_5 zu N_2O_4 bemerkbar, verstärkt sich oberhalb 89% Gesamt- N_2O_5 und wird beträchtlich bei 90% Gesamt- N_2O_5 . Oberhalb 90% N_2O_5 (30% freiem N_2O_5) tritt keine Lösung mehr ein, auch bei langem Schütteln des Bodenkörpers mit der Lösung nicht; die Lösung ist also bei 90% Gesamt- N_2O_5 (30% freiem N_2O_5) mit diesem gesättigt. Die Löslichkeit der Kristalle erfolgt um so rascher, je kleiner sie sind. Die Gelbfärbung erreicht bei den konzentriertesten Lösungen wohl eine tief weingelbe Tönung, doch ist sie bei 89·98% Gesamt- N_2O_5 nur durch 0·09% und bei 90·10% Gesamt- N_2O_5 durch 0·33% N_2O_4 bedingt. Hebt man diese Lösungen bei Zimmertemperatur auf, so nimmt mit steigendem Alter der Lösung die Gelbfärbung bzw. der Nitrosegehalt zu. Will man die Lösung des N_2O_5 in HNO_3 dadurch herbeiführen, daß man die abgekühlte HNO_3 zu den N_2O_5 -Kristallen gibt, so entstehen Lösungen, die einen wesentlich höheren Gehalt an Zersetzungsprodukten enthalten; dies liegt wohl daran, daß die Lösung exotherm verläuft und infolge lokaler Erwärmungen, die besonders stark bei den Kristallen auftreten, welche fest an der Wandung haften, eine stärkere Zersetzung eintritt als bei dem anderen Mischungsverfahren. Für diese Erklärung sprechen auch die bei dieser Art der Auflösung aufsteigenden vielen kleinen Gasbläschen, herrührend von dem bei der Zersetzung von N_2O_5 zu N_2O_4 gebildeten Sauerstoff.

Die Lösungen wurden zwecks Vermeidung von Zersetzung bei Eis-Kochsalz-Kühlung (durchschnittlich -15°) aufgehoben und nur die für die jeweilige Untersuchung zu entnehmende

Menge kurz vor der Ausführung des Versuches auf die nötige Temperatur gebracht. Während die Lösungen unterhalb 88·9% Gesamt- N_2O_5 bei Zimmertemperatur sich noch nicht allzu schnell veränderten, zeigten die über 88·9% Gesamt- N_2O_5 meistens schon bei 15° eine Entwicklung von Bläschen (Sauerstoff), die mit steigender Konzentration zunahm.

Die so bereiteten Lösungen wurden folgenden Untersuchungen unterworfen:

C. Eigenschaften der Lösungen.

1. Ermittlung der chemischen Zusammensetzung.

Der Gehalt an HNO_3 bzw. N_2O_5 wurde festgestellt, indem 2–3 g der Säure, abgewogen in einer Säurepipette nach Berl (Chem. Ztg. 34, 1910, S. 428) nach Verdünnung mit kaltem Wasser in einem mit Glasstöpsel versehenen Erlenmeyer-Kolben mit $n/1$ NaOH unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert wurden. Der Gehalt an N_2O_4 wurde nach Volhard (Raschig, Z. ang. Chem. 18, 1905, S. 1286) an 10–15 g Säure durch Zugabe der wässrigen Auflösung zu $n/10$ $KMnO_4$ -Lösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Permanganates nach Zugabe von Jodkalium mit $n/10$ $Na_2S_2O_3$ -Lösung ermittelt.

2. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht wurde in einem enghalsigen, mit Marke und Glasstöpsel versehenen Flaschenpyknometer mit 10 cm^3 bei 15·0° bestimmt. Das Pyknometer war mit destilliertem Wasser geeicht.

Tabelle 2.

$d \frac{15 \cdot 0^{\circ}}{4^{\circ}}$	% N_2O_5	% N_2O_4
1·530	85·98	—
1·553	87·05	—
1·571	87·60	—
1·572	87·64	0·003
1·582	87·93	—
1·588	88·04	0·02
1·593	88·17	0·03
1·595	88·22	0·03
1·605	88·44	0·02
1·612	88·65	0·01
1·630	89·24	0·03
1·643	89·98	0·09
1·645	90·10	0 33

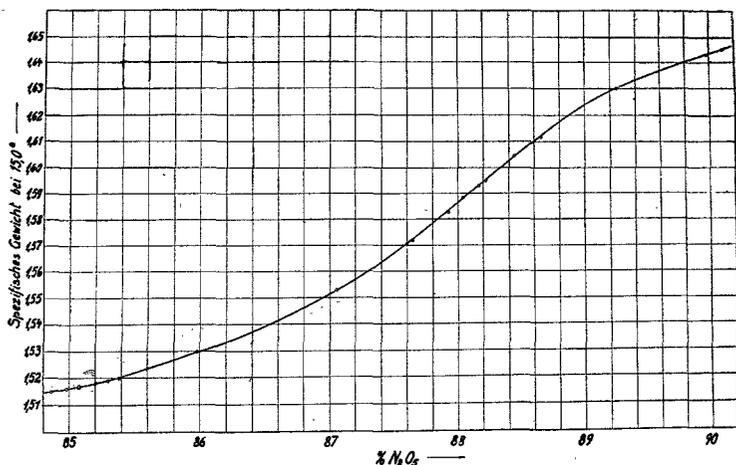


Fig. 1.

Bei der graphischen Darstellung sind die spezifischen Gewichte der Säuren mit 85—85.71% Gesamt-N₂O₅ der Arbeit von Lunge und Rey (Z. ang. Chem. 4, 1891, S. 165) entnommen. Wie Fig. 1 zeigt, nimmt das spezifische Gewicht der Säuren mit wachsendem Gehalt an N₂O₅ zu. Die Kurve zeigt einen Wendepunkt in der Gegend von 88.9% N₂O₅.

Das spezifische Gewicht der N₂O₅-Kristalle wurde ebenfalls ermittelt. Die Bestimmung geschah nach der Verdrängungsmethode. Da N₂O₅ mehr oder minder stark mit fast allen bei niedriger Temperatur noch flüssigen Stoffen reagiert bzw. sich in ihnen löst, wurde als Verdrängungsflüssigkeit eine gesättigte Auflösung von N₂O₅ in HNO₃ benutzt, deren spezifisches Gewicht vorher und nachher ermittelt wurde, um für die Konstanz der Sättigung eine Gewähr zu haben. Das hierfür benötigte Pyknometer von 20 cm³ Rauminhalt hatte die Form des im Handbuch von Ostwald-Luther, 1925, Fig. 121, abgebildeten Gefäßes. In das trockene, mit fester Kohlensäure gekühlte Pyknometer wurden die N₂O₅-Kristalle (7—9 g) schnell hineingegeben, auf mg genau gewogen, wobei das sich mit H₂O beschlagende Pyknometer mehrmals abgewischt wurde. Hierauf wurde die gesättigte, auf —20° abgekühlte Säure zugegeben, durch Rühren mit einem dünnen Glasstäbchen die Luft entfernt und nach Aufsetzen des Verschlusses schnell gewogen, wobei wieder für Entfernung der Wasserhaut Sorge getragen wurde. Nach beendeter Wägung ist die Temperatur auf —5° bis höchstens 0° gestiegen. Es wurden fünf verschiedene Bestimmungen ausgeführt, deren Mittel den Wert 2.05 ergaben.

3. Elektrische Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach Kohlrausch (Z. phys. Chem. 2, 1888, S. 561) mit Wheatstonescher Brücke

und Wechselstrom bestimmt. Das Widerstandsgefäß hatte die Form einer U-Röhre; die kreisrunden Platinelektroden von 1 cm Durchmesser waren in den Glasschliffen eingeschmolzen, mit denen das U-Rohr verschlossen wurde; an den Glasschliffen angebrachte Marken sorgten für die unveränderliche gegenseitige Lage der Elektroden. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit $n/1$ KCl bestimmt. Die Messungen wurden bei 18.0° vorgenommen. Wie die Werte der Tabelle 3 und der Fig. 2 zeigen, steigt die elektrische Leitfähigkeit bei 100%iger $HNO_3 = 85.71\% N_2O_5$ zunächst an, erreicht ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Das Maximum liegt bei $88.88\% N_2O_5$. Dies entspricht einer Zusammensetzung gemäß: $N_2O_5 \cdot 6 HNO_3$.

Tabelle 3.

$\times 10^{-4}$	% N_2O_5	% N_2O_4	$\times 10^{-4}$	% N_2O_5	% N_2O_4
599	85.98	—	1483	88.44	0.02
673	86.14	—	1491	88.61	0.03
1100	86.89	—	1475	89.19	0.03
1254	87.19	< 0.01	1470	89.24	0.03
1376	87.48	< 0.01	1376	89.67	0.02
1400	87.60	< 0.01	1333	89.98	0.09
1460	88.06	0.03	1326	90.10	0.33

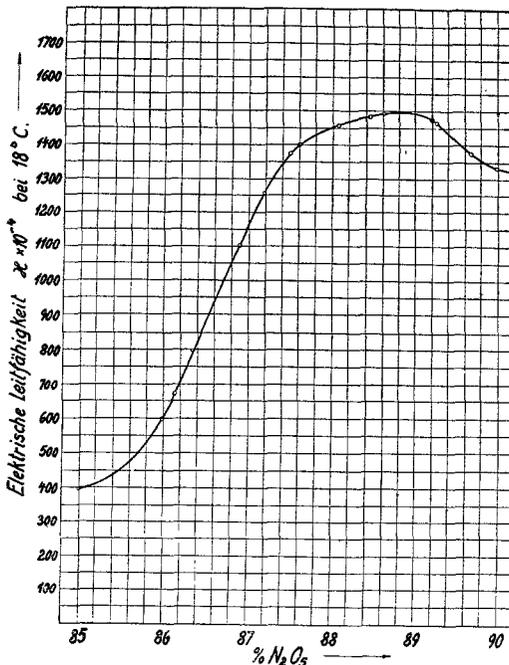


Fig. 2.

Die Werte unter 85.7% N_2O_5 sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommen.

4. Dampfdruck.

Für die Bestimmung des Dampfdruckes erwies sich die Glasfederanometer-Methode als am geeignetsten. Wir arbeiteten mit einem Glasmanometer nach Scheffer und Treub (Z. phys. Chem. 87, 1913, S. 308), das uns in liebenswürdiger Weise vom Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir auch an dieser Stelle danken. Wie Scheffer und Treub arbeiteten auch wir nach der Auskompensierungsmethode. Die Bewegungen der Nadel des Glasfederanometers wurden mit einem Ablesemikroskop verfolgt, wobei eine Genauigkeit von 0.2–0.1 mm Hg-Säule erzielt wurde. Zur Druckablesung diente eine in mm eingeteilte Spiegelglasskala. Zur besseren Regulierung der Luftzuführung während der Bestimmung war die kleine Glaskugel *v* als Vorvolumen angebracht (s. Fig. 3). Die Feineinstellung des Druckes geschah in der üblichen Weise durch Veränderung des Volumens mit der in Fig. 3 auf der rechten Seite dargestellten Vorrichtung. Die mit den Säuredämpfen in Berührung kommenden Schiffe waren nur im unteren Drittel

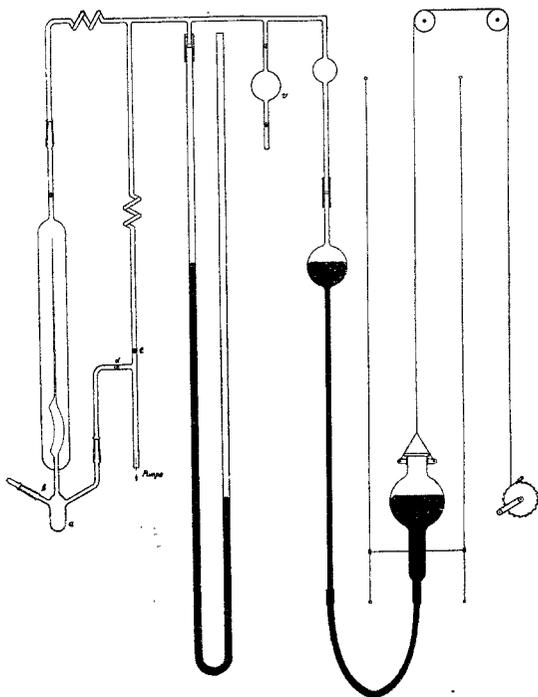


Fig. 3.

mit Ramsayfett eingeschmiert, das mittlere Drittel war mit konzentrierter Phosphorsäure befeuchtet, das obere Drittel war trocken. Diese Art der Abdichtung genügte stets. Eine Reaktion zwischen Säuredämpfen und Dichtungsmaterial konnte nicht stattfinden, wodurch die die wirklichen Verhältnisse verschleiernden Nebenreaktionen ausgeschlossen waren. Die Säure wurde in gekühltem Zustande (-20°) durch einen kleinen, langen Trichter durch b in a eingegeben, b verschlossen und bei geöffnetem Hahn d mit flüssiger Luft ausgefroren und dann die Apparatur bei geöffneten Hähnen d und e mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. War genügend evakuiert, so wurde auf die Dichtigkeit der Apparatur bei geschlossenen Hähnen d und e geprüft und dann die Substanz durch schmelzendes Eis bei $0\cdot0^\circ$ aufgeschmolzen. Waren Luftblasen in der Lösung, so wurde nochmals ausgefroren und wieder evakuiert. Hierauf wurde die Dampfdruckbestimmung vorgenommen. Das Dampfdruckgefäß tauchte in einen Thermostaten. Die Dampfdrucke wurden von $0\cdot0$ — $40\cdot0^\circ$ in Intervallen von $5\cdot0^\circ$ bestimmt. Bei den Säuren mit mehr als 89·9% Gesamt- N_2O_5 scheint eine Volumenvergrößerung beim Ausfrieren stattzufinden, da beim Ausfrieren dieser Säuren zweimal das Gefäß a zersprang. Daher wurde die Säure vorher mit Alkohol-Kohlensäureschnee-Kältemischung auf ungefähr -40° bis -50° abgekühlt — diese Säuren lassen sich sehr gut unterkühlen — und dann erst bei geringem Bewegen der Flüssigkeit das Ausfrieren mit flüssiger Luft vorgenommen. Die bei den Dampfdruckbestimmungen angewandten Temperaturen hatten keinen Einfluß auf die Elastizität der Glasfeder, denn diese zeigte am Ende eines jeden Versuches die gleiche Nullstellung wie am Anfang. Da bei fast allen Säuren schon oberhalb 25° (bei denen mit weniger als 87% Gesamt- N_2O_5 oberhalb 30° , bei denen mit mehr als 89% schon bei 20°) eine merkliche Zersetzung stattfindet, ist für diese Temperaturgebiete eigentlich eine genaue Druckangabe nicht angebracht. Wenn wir für einige Säuren dennoch diese Werte angeben, so geschieht es nur, um von der Größenordnung des Dampfdruckes bei diesen Werten Kenntnis zu geben (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Gesamt- N_2O_5	85·93 %	87·64 %	88·81 %	89·24 %	89·67 %	90·10 %
0·0	15·3	—	18·5	22·9	34·8	50·0
5·0	21·7	24·2	26·2	34·3	49·8	72·0
10·0	28·4	31·8	36·8	47·4	71·0	103·8
15·0	38·3	41·4	51·8	67·2	102·0	157·0
20·0	51·2	55·5	73·0	96·0	156·7	241·0
25·0	64·3	75·0	103·0	142·0	226·0	323·0
30·0	77·3	99·8	178·4	213·7	422·7	464·0
35·0	95·5	138·0	265·8	—	—	692·0
40·0	120·1	197·0	—	—	—	—

Tabelle 5.

Dampfdruck bei 0·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
15·3	85·93	0·01
17·1	87·44	0·01
17·9	88·22	0·01
18·1	88·61	0·01
18·5	88·81	0·01
22·9	89·24	0·03
42·6	89·98	0·09
50·0	90·10	0·33

Tabelle 6.

Dampfdruck bei 5·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
21·7	85·93	<0·01
24·2	88·22	0·01
26·2	88·61	0·01
34·3	89·19	0·03
49·8	89·67	0·02
72·0	90·10	0·33

Tabelle 7.

Dampfdruck bei 10·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
28·4	85·93	<0·01
29·2	87·44	0·01
31·8	88·22	0·01
33·5	88·44	0·02
36·8	88·65	0·02
71·0	89·67	0·02
87·3	89·98	0·09
103·8	90·10	0·33

Tabelle 8.

Dampfdruck bei 15·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
38·3	85·93	<0·01
39·3	86·89	0·01
41·4	87·64	<0·01
45·1	88·22	0·02
47·2	88·44	0·01
51·8	88·81	0·03
67·2	89·24	0·03
102·0	89·67	0·02
157·0	90·10	0·33

Tabelle 9.

Dampfdruck bei 20·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
51·2	85·93	<0·01
55·5	87·05	<0·01
64·4	88·22	0·01
73·0	88·81	0·01
96·0	89·24	0·03
156·7	89·67	0·02
241·0	90·10	0·33

Tabelle 10.

Dampfdruck bei 25·0°.

<i>p</i> mm	% N ₂ O ₅	% N ₂ O ₄
64·3	85·93	<0·01
71·0	87·05	0·01
75·0	87·64	0·01
79·8	88·22	0·01
103·0	88·81	0·01
142·0	89·24	0·03
226·0	89·67	0·02
323·0	90·10	0·33

Die graphische Darstellung der Dampfdrucke als Funktion des Prozentgehaltes an N₂O₅ bei den Temperaturen 0·0°, 5·0°, 10·0°, 15·0°, 20·0° und 25·0° zeigt, daß bei 88·9% Gesamt-N₂O₅ die Zunahme des Dampfdruckes eine wesentliche Steigerung erfährt, die dann bei ca. 90% Gesamt-N₂O₅ sich stark jener des reinen N₂O₅ nähert (s. hierzu Daniels und Bright, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1920, S. 1131).

Der Dampfdruck von 100%iger Salpetersäure wurde von uns erneut bestimmt, da die von Sprösser und Taylor (Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 1872) nach der dynamischen Methode gefundenen Werte uns nach den von uns für das System N₂O₅—HNO₃ gefundenen Dampfdruckwerten als zu

niedrig erschienen. Tatsächlich fanden wir auch andere Werte als jene Forscher, die wir hier folgen lassen.

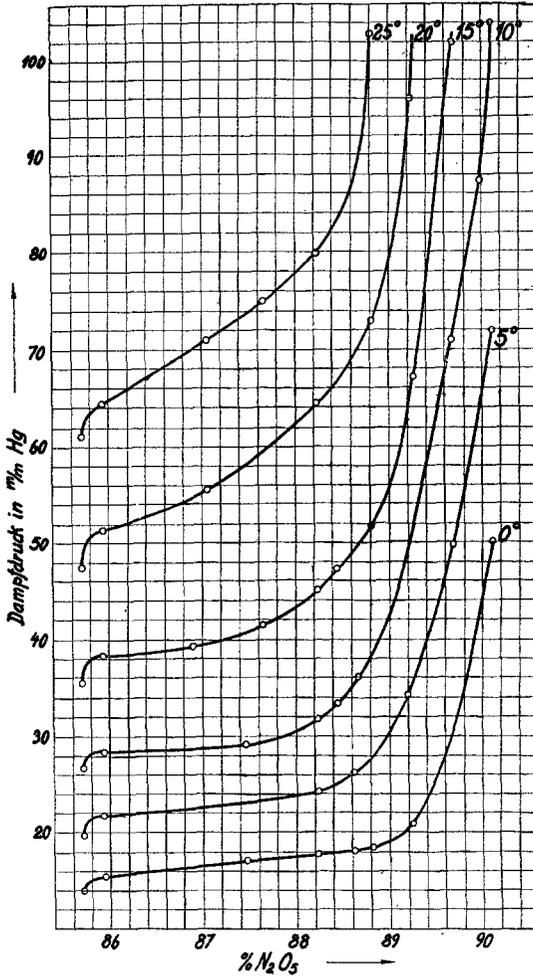


Fig. 4.

Tabelle 11.
Dampfdruck von 100 %iger HNO_3 .

Temperatur	Unsere Werte	Werte von
	<i>p_{mm}</i>	Sprösser & Taylor
		<i>p_{mm}</i>
0·0°	14·0	11
5·0°	19·6	15
10·0°	26·5	22
15·0°	35·5	30
20·0°	47·3	42
25·0°	61·0	57
30·0°	77·4	77

5. Siedepunkt.

Bekanntlich zersetzt sich 100%ige Salpetersäure schon oberhalb 40° merklich unter Bildung von N_2O_4 . Bei den Säuren mit mehr als 85.70% Gesamt- N_2O_5 ist diese Zersetzung noch ausgeprägter, so daß die genaue Ermittlung des Siedepunktes auf Schwierigkeiten stößt. Da der Normalsiedepunkt die Temperatur darstellt, bei der der Dampfdruck 760 mm beträgt, wurde der Siedepunkt im Anschluß an die Dampfdruckbestimmungen ermittelt, indem die Säure in dem am Glasmanometer angebrachten Gefäß so lange erwärmt wurde, bis der Druck 760 mm erreicht war. Die gefundenen Werte sind in Fig. 5 und Tabelle 12 dargestellt.

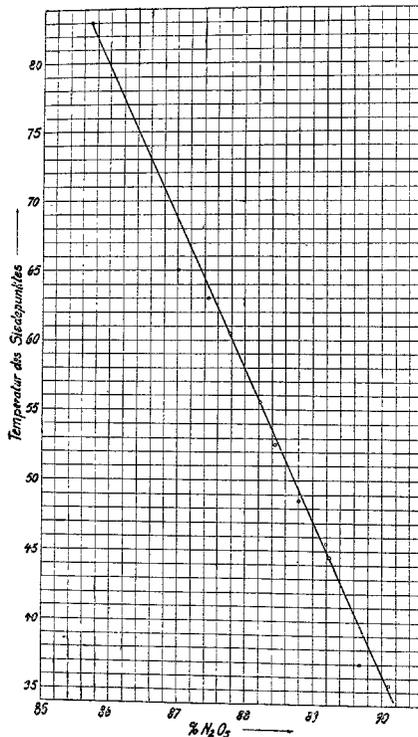


Fig. 5.

Tabelle 12.
Siedepunkte.

Siede- temperatur	% N_2O_5	% N_2O_4	Siede- temperatur	% N_2O_5	% N_2O_4
65°	87.05	< 0.01	48.5°	88.81	0.01
63°	87.44	< 0.01	45.5°	89.19	0.03
60.5°	87.77	0.01	44.5°	89.24	0.03
55.5°	88.22	0.03	37.5°	89.67	0.02
52.5°	88.44	0.02	35.5°	90.10	0.33

6. Gefrierpunkt.

Der Gefrierpunkt der Lösungen wurde festgestellt, indem ca. 10 g der Säure in einem mit Glasstopfen versehenen Reagenzglas in einem Kältebad von Alkohol und Kohlendioxid auf etwa -40° oder tiefer, je nach der N_2O_5 -Konzentration, abgekühlt wurden und dann durch Rühren der Lösung mit einem Pentanthermometer für gleichmäßige Abkühlung und durch Reiben für rechtzeitiges Auskristallisieren gesorgt wurde. Es wurde abermals, sowohl an derselben wie an zwei oder drei anderen Proben festgestellt, bei welcher Temperatur die Lösung gefriert und schmilzt. Während die Lösungen bis 88·9% Gesamt- N_2O_5 verhältnismäßig leicht auszukristallisieren waren, machte sich bei den Lösungen mit mehr als 88·9% Gesamt- N_2O_5 eine starke Verzögerung des Auskristallisierens bemerkbar, die bequem eine Unterkühlung um -30° bis -40° ermöglichte. Im Gegensatz zu den Säuren mit weniger als 88·9% Gesamt- N_2O_5 waren diese Lösungen bei tieferen Temperaturen sehr viskos. Auch die äußere Beschaffenheit der Kristalle unterschied sich: die Säuren mit weniger als 88·9% Gesamt- N_2O_5 schieden wesentlich größere Kristalle ab als die mit mehr als 88·9% Gesamt- N_2O_5 . Wie die Werte der Tabelle 13 und der Verlauf der Kurve in Fig. 6 deutlich zeigen, liegt bei 88·9% Gesamt- N_2O_5 ein Minimum vor, das einer Zusammensetzung: $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{HNO}_3$ entspricht. Den Gefrierpunkt des Stoffes dieser Zusammensetzung haben wir nicht bestimmt, doch gestatten die gefundenen Werte hier die Interpolation vorzunehmen.

Tabelle 13.

Gefrierpunkte.

	% N_2O_5	% N_2O_4
— 43°	86·89	< 0·01
— 46°	87·44	< 0·01
— 48°	87·64	< 0·01
— $53\cdot5^\circ$	88·06	0·03
— $54\cdot5^\circ$	88·17	0·03
— 57°	88·44	0·02
— 61°	88·60	0·03
— 62°	88·65	0·03
— 69°	89·03	0·03
— 68°	89·08	0·03
— 56°	89·51	0·02
— 45°	89·98	0·09
— 42°	90·10	0·33

7. Spezifische Wärme.

Für die Bestimmungen der spezifischen Wärme wie auch der Lösungswärme wurde ein einfaches Kalorimeter verwandt,

das aus einem stabilen Glasgefäß ($d = 14 \text{ cm}$, $h = 16 \text{ cm}$) bestand, das in einer runden Weißblechbüchse ($d = 17 \text{ cm}$) auf ca. 5 cm hohen Korken ruhte. Die Weißblechbüchse war am Boden und an den Wandungen mit einer 15 mm starken Filzschicht umgeben und am oberen Rand gegen das Glasgefäß durch Filz ab-

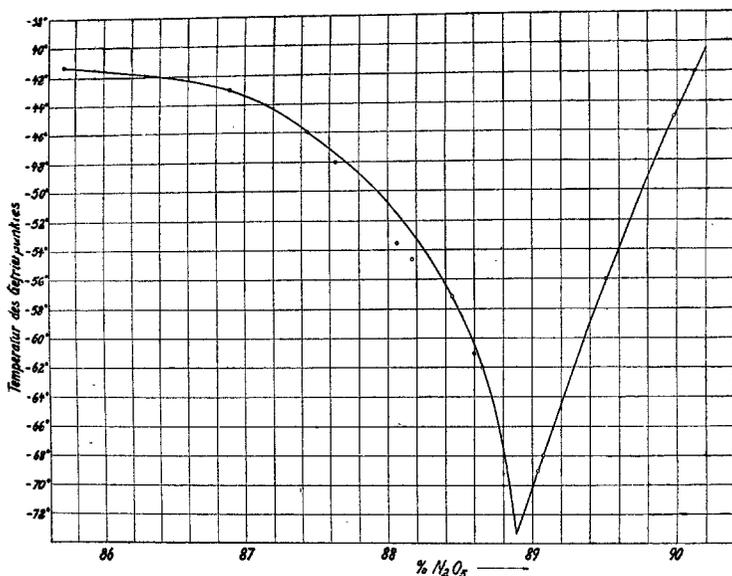


Fig. 6.

gedichtet. Das Glasgefäß enthielt bei allen Messungen 700 cm^3 Wasser. Zur Temperaturablesung wurde ein Beckmann-Thermometer benutzt. Die Durchmischung des Kalorimeterinhaltes wurde durch einen mit der Hand auf- und abwärts bewegten Rührer aus Glas bewerkstelligt. Die zur Untersuchung kommenden Säuren wurden in ampullenförmige Gefäße in Mengen von $30\text{--}40 \text{ g}$ eingeschlossen, in schmelzendem Eis auf 0.0° abgekühlt und dann in das Kalorimetergefäß gebracht. Wie üblich gliederte sich die Bestimmung in Vor-, Haupt- und Nachversuch. Die spezifische Wärme wurde nach der bekannten Formel bestimmt. Die Temperaturerniedrigung betrug durchschnittlich $0.4\text{--}0.5^\circ$. Die Tabelle 14 enthält die gefundenen Werte, Fig. 7 die zugehörige graphische Darstellung.

Tabelle 14.

Spezifische Wärme c	% N_2O_5
0.409	85.71
0.390	86.71
0.387	86.89
0.382	87.77

Spezifische Wärme c	% N_2O_5
0·385	88·06
0·389	88·44
0·392	88·66
0·407	89·03
0·415	89·24
0·419	89·51
0·422	89·98

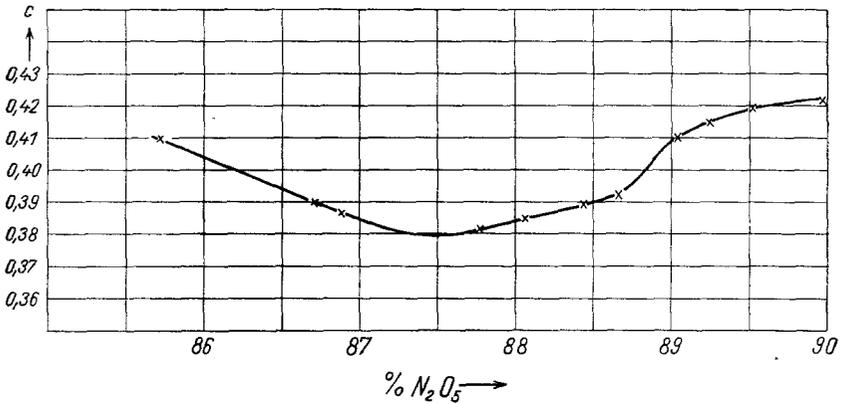


Fig. 7.

Spezifische Wärme.

8. Lösungswärme.

Als Kalorimeter diente das unter 7 beschriebene Gefäß. Die Säure wurde in Glaskügelchen von 22 mm Durchmesser mit einem kleinen, langen Trichterchen eingefüllt und mit ca. 2 cm langen Kapillaren beiderseits abgeschmolzen. Es kamen durchschnittlich 10 g zur Auflösung. Die Lösung des Kugelinhalt wurde durch Zerstoßen der Kugel mit einem unten verbreiterten Glasstab bewirkt. Dieser Glasstab stand während der ganzen Bestimmung im Kalorimetergefäß und war natürlich im Wasserwert einbegriffen. Die Glaskugel muß nahezu vollständig gefüllt sein, damit bei ihrer Zertrümmerung durch die schnell aufsteigenden Luftblasen keine Säuretröpfchen aus dem Kalorimetergefäß hinausgeschleudert werden.

Die Berechnung und Ausführung geschah in der üblichen Weise. Wie die Werte der Tabelle 15 und der Fig. 8 zeigen, nimmt die Lösungswärme mit steigendem Gehalt an N_2O_5 linear zu.

Tabelle 15.

cal	% N_2O_5	% N_2O_4	cal	% N_2O_5	% N_2O_4
125·27	86·71	< 0·01	135·20	89·03	0·03
126·10	86·89	< 0·01	137·36	89·51	0·02
128·60	87·48	< 0·01	138·26	89·98	0·09
129·96	88·02	0·03	140·75	90·28	0·08
132·47	88·65	0·01			

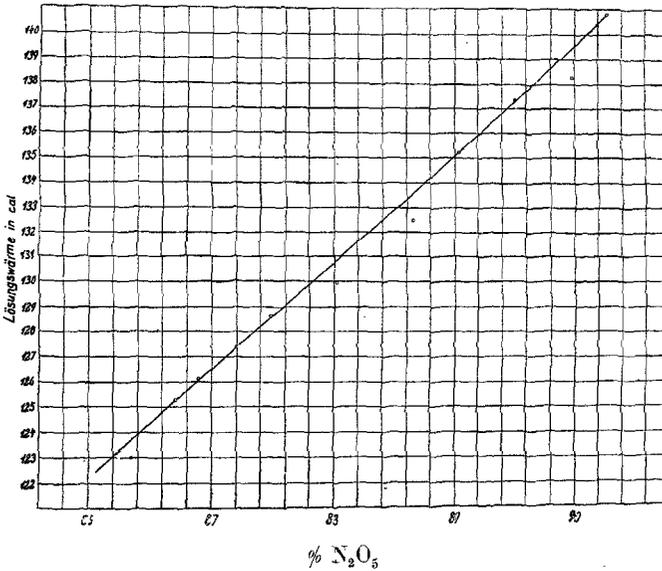


Fig. 8.

9. Korrosionsversuche.

Die Werkstofffrage ist für Herstellung und Verwendung solcher Lösungen von N_2O_5 in HNO_3 von sehr großer Wichtigkeit. Wir untersuchten, wie sich diese Säuren gegen Schmiedeeisen, Gußeisen ohne Gußhaut, Gußeisen mit Gußhaut und V2A-Stahl verhalten. Es wurden 10 cm^3 Säure zu jedem Probestück gegeben und in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefäßen sechs Tage bei Zimmertemperatur auf die Probestücke einwirken gelassen. Die Probestücke wurden vor Zugabe der Säure durch Abreiben mit Alkohol von Fett und sonstigen Verunreinigungen befreit, im Trockenschrank bei 110° mindestens eine Stunde getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Nach Ablauf von 6×24 Stunden wurden die Säuren von den Probestücken abgegossen, diese mit Wasser während einiger Minuten gründlich abgespült, durch einen Leinenlappen oberflächlich getrocknet, mit einem gut mit Alkohol befeuchteten Leinenlappen abgetupft, wieder mit einem Leinenlappen oberflächlich getrocknet, im Trockenschrank mindestens eine Stunde bei 110° gehalten, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Der Gewichtsverlust wurde in Beziehung zu dem ursprünglichen Gewicht und zu der ursprünglichen Oberfläche des Probestückes gebracht. Um ein Bild von der Veränderung der Säuren nach ihrer sechstägigen Einwirkung auf die Probestücke bekommen zu können, wurde ein Teil der Säure mit $n/10$ $KMnO_4$ -Lösung titriert. Hierbei zeigte sich, daß der $KMnO_4$ -Verbrauch außerordentlich stark zunimmt, u. zw. am wenigsten stark beim Schmiedeeisen, am stärksten bei den Gußeisenproben. Der große

$KMnO_4$ -Verbrauch ist in erster Linie auf die weitgehende Umwandlung des N_2O_5 in N_2O_4 zurückzuführen, daneben natürlich auch auf die durch den Korrosionsprozeß entstandenen Metallverbindungen.

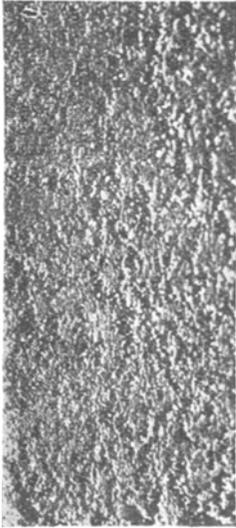


Fig. 9. Korrodiertes Schmiedeeisen. 3fache Vergrößerung.

a) Verhalten gegen Schmiedeeisen.

Die verwendeten prismatischen Probestücke hatten die Abmessungen $4 \times 10 \times 25 \text{ mm}$, also eine Oberfläche von 7.8 cm^2 , ihr Gewicht betrug im Durchschnitt 7.7 g . Die Stücke waren aus blankgewalztem Bandeisen geschnitten. Die Zusammensetzung des Materials war:

$$\begin{aligned} C &= 0.15\%, \\ SiO_2 &= 0.07\%, \\ Mn &= 0.06\%, \\ P &= 0.08\%, \\ S &= 0.05\%. \end{aligned}$$

Die ehemals blanken Stücke waren nach der sechstägigen Einwirkung der Säure völlig aufgerauht unter deutlich sichtbarer Volumenverminderung (s. Fig. 9).

Tabelle 16.

Korrosion von Schmiedeeisen.

% N_2O_5	Gesamt-Gewichtsverlust	% Verlust	Verlust je cm^2	je 1 g Säure $cm^3 \text{ n}/10 \text{ KMnO}_4$
85.93	0.827	10.78	0.106	—
87.05	1.016	13.14	0.130	13.8
88.17	1.316	16.99	0.169	20.7
89.19	1.290	16.37	0.164	25.3
89.67	1.394	17.96	0.175	25.4

Ein Blick auf die Werte der Tabelle 16 zeigt, daß mit steigendem Gehalt an N_2O_5 die Korrosion zunimmt, ebenso auch die Anzahl der von 1 g Säure verbrauchten $cm^3 \text{ n}/10 \text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Bei einer Einwirkung einer Säure mit 86-89% Gesamt- N_2O_5 während 36 Tagen konnte ein Gewichtsverlust von 24.94% festgestellt werden, was deutlich zeigt, daß die Korrosion bei dem Schmiedeeisen außerordentlich stark ist.

b) Verhalten gegen Gußeisen ohne Gußhaut.

Es gelangten zylindrische Probestücke ($h = 25 \text{ mm}$, Durchmesser = 10 mm , Fläche = 9.4 cm^2), die aus gußeisernen Stäben

durch Abdrehen und Abschneiden hergestellt waren, zur Verwendung. Ihr Gewicht betrug im Durchschnitt 14 g. Die Zusammensetzung war:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 3.60\%, \\ \text{Mn} &= 0.49\%, \\ \text{Si} &= 0.12\%, \\ \text{S} &= 0.12\%, \\ \text{P} &= 0.61\%. \end{aligned}$$

Auch bei dem Gußeisen ohne Gußhaut war die Korrosion verhältnismäßig stark. Die Probestücke zeigten nach dem Herausnehmen aus der Säure eine glatte, hier und da rissige Schicht, die zum großen Teil aus abgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) bestand und durchschnittlich 0.2 g wog. Diese Schicht konnte durch Abreiben mit einem Leinenlappen oder durch Abschaben mit dem Messer sehr leicht entfernt werden, worauf dann das blanke Gußeisen erschien (s. hierzu Fig. 10—12).

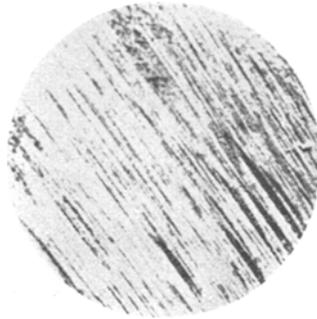


Fig. 10.

Gußeisen ohne Gußhaut vor der Korrosion. 4.5fach vergrößert.

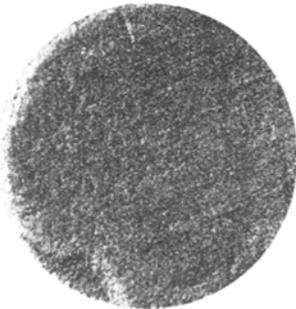


Fig. 11.

Gußeisen ohne Gußhaut, korrodiert.
Die Schicht ist noch vorhanden.
4.5fache Vergrößerung.

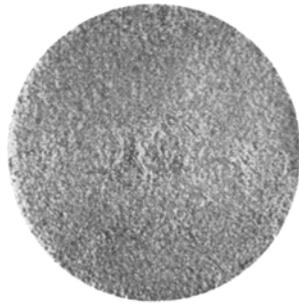


Fig. 12.

Gußeisen ohne Gußhaut, korrodiert.
Die Schicht ist entfernt.
4.5fache Vergrößerung.

In der folgenden Tabelle 17 ist bei der Angabe des Gewichtsverlustes in g , Prozenten oder je cm^2 unter a) das korrodierte Stück mit der hauptsächlich aus Graphit bestehenden Schicht gewogen, während unter b) das Gewicht des blank geriebenen Probestückes angegeben ist. Wo nur ein Wert vorhanden ist, bezieht sich dieser auf blank geriebene Stücke.

Tabelle 17.
Korrosion von Gußeisen ohne Gußhaut.

$\%$ N_2O_5	Gesamtverlust in g	$\%$ Verlust	Verlust je cm^2 in g	je 1 g Säure cm^3 $n/10$ KMnO_4
85·93	1·209	8·24	0·128	—
87·05	1·466	10·16	0·156	30·5
87·64	1·494	10·38	0·159	43·5
87·77	1·488	10·67	0·158	—
88·17	a) 1·553	a) 10·94	a) 0·165	—
	b) 1·811	b) 12·76	b) 0·183	—
88·22	a) 1·477	a) 10·62	a) 0·157	43·8
	b) 1·724	b) 12·40	b) 0·183	—
89·19	1·625	11·12	0·172	47·4
89·67	a) 1·644	a) 11·27	a) 0·174	42·39
	b) 1·898	b) 13·01	b) 0·201	—
89·98	1·589	10·43	0·165	47·1

Die Korrosionsversuche an Gußeisen ohne Gußhaut zeigen, daß ähnlich wie beim Schmiedeeisen die Korrosion mit steigendem N_2O_5 -Gehalt der Säuren zunimmt, ebenso der Verbrauch von $n/10$ KMnO_4 für 1 g Säure. Der KMnO_4 -Verbrauch ist gegenüber Schmiedeeisen ungefähr doppelt so groß. Die Säure ist nach stattgefundener Korrosion tief dunkelbraun gefärbt. Es verdient erwähnt zu werden, daß unmittelbar nach Zugabe der Säure zu den Probestücken aus Gußeisen ohne Gußhaut eine Braunfärbung der Lösung eintritt und bereits nach 5 Minuten eine beträchtliche Temperatursteigerung einsetzt, während bei den Korrosionsversuchen an den anderen Materialproben die Braunfärbung nicht so schnell und die Temperaturerhöhung wesentlich später und bei weitem nicht in dem Maße wie bei dem Gußeisen ohne Gußhaut stattfindet.

c) Verhalten gegen Gußeisen mit Gußhaut.

Da sich bei vielen Korrosionserscheinungen des Gußeisens gezeigt hat, daß der Gußhaut hierbei eine besondere Rolle zufällt, wurden auch Korrosionsversuche an Gußeisenstücken gemacht, die ihre Gußhaut noch besaßen. Die Zusammensetzung der verwendeten Probestücke war die gleiche wie die beim Gußeisen ohne Gußhaut. Die Probestücke waren zylindrisch, die Abmessungen waren im Durchschnitt $h = 39$ mm und $d = 12\cdot5$ mm ; die Fläche betrug 18 cm^2 , das Gewicht ungefähr 30 g . An der einen ebenen Fläche des Gußeisenzylinders war die Gußhaut nicht

vorhanden. Das Probestück wurde in die Säure bis kurz unterhalb der verletzten Gußhaut getaucht. Durch die sechstägige Einwirkung der Säuren bildete sich ebenfalls eine hauptsächlich aus

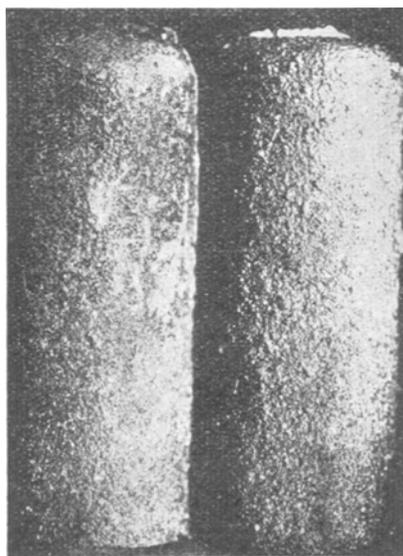


Fig. 13.

Gußeisen mit Gußhaut. Rechts: Unverletztes Probestück. Links: Korrodiertes mit der entstandenen Schicht. 2·8 fache Vergrößerung.

Graphit bestehende, leicht zu entfernende Schicht, deren Größe teilweise aus Tabelle 18 ersichtlich ist. Die Werte der Tabelle 18 zeigen, daß die Korrosion des Gußeisens mit Gußhaut von der Konzentration an N_2O_5 nahezu unabhängig ist und daß dieses Material bei weitem nicht so stark angegriffen wird wie Gußeisen ohne Gußhaut und Schmiedeeisen. Die Gußhaut hat also im vorliegenden Falle korrosionshemmende Eigenschaften. Wie Fig. 13 zeigt, macht sich die Korrosion im Aussehen der Oberfläche dadurch kenntlich, daß die rauhe Oberfläche der Gußhaut durch den Eingriff der Säure eingeebnet wird.

Der Verbrauch an $n/10$ $KMnO_4$ ist größenordnungsmäßig derselbe wie beim Gußeisen ohne Gußhaut.

Tabelle 18.

% N_2O_5	Korrosion von Gußeisen mit Gußhaut.			je 1 g Säure cm^3 $n/10$ $KMnO_4$
	Gesamt-Gewichtsverlust in g	% Verlust	Verlust je cm^2	
85·93	1·447	5·05	0·107	—
87·05	1·581	5·05	0·098	39·4
87·48	1·535	4·95	0·086	43·5
87·77	1·591	5·35	0·118	—
88·17	a) 1·628	a) 5·27	a) 0·085	—
	b) 1·907	b) 6·32	b) 0·101	
88·22	a) 1·581	a) 5·12	a) 0·088	46·7
	b) 1·832	b) 5·94	b) 0·102	
88·44	1·665	5·39	0·093	36·8
88·66	1·736	5·89	0·129	—
88·81	1·668	5·40	0·093	46·7
89·19	1·758	6·04	0·098	48·1
89·67	a) 1·700	a) 5·57	0·095	39·0
	b) 1·800	b) 6·49	0·110	
89·98	1·698	5·69	0·095	47·6
90·10	1·716	5·77	0·096	54·1

d) Verhalten gegen V2A-Stahl.

Die Probestücke aus Kruppschem V2A-Stahl wurden von einem Werkstück (Rundstab von 15 mm Durchmesser) mit naturhartem Stahl abgeschritten und an einer Schmirgelscheibe blank geschmirgelt. Leider hatten die Probestücke verschiedene Größe, trotzdem zeigen die Werte der Tabelle 19 recht gut, wie mit zunehmendem Gehalt an N_2O_5 die Korrosion des V2A-Stahles sich steigert.

Tabelle 19.

Korrosion von V2A-Stahl.

% N_2O_5	Gesamt-Gewichtsverlust in g	% Verlust	Verlust je cm^2	je 1 g Säure cm^3 $n/10$ $KMnO_4$
85·93	0·147	0·62	0·013	—
87·05	0·371	3·49	0·044	13·7
87·64	0·380	3·76	0·048	13·7
88·17	0·972	4·15	0·082	—
88·22	0·713	5·05	0·095	—
88·66	0·830	5·75	0·057	—
89·19	0·846	6·43	0·101	33·2
89·98	1·090	9·84	0·174	28·3

Die Oberfläche der korrodierten Stücke unterschied sich von der der nichtkorrodierten. Sie war völlig schwarz, wohl infolge der gebildeten Metalloxyde, und stark aufgeraut. (S. hierzu Fig. 14 und 15.)

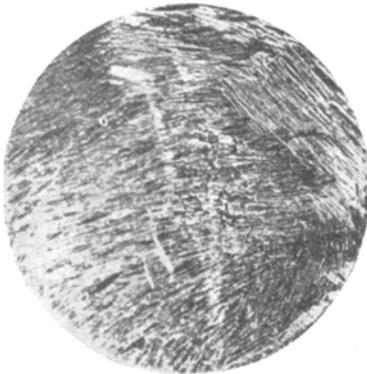


Fig. 14.

V2A-Stahl, nicht korrodiert.

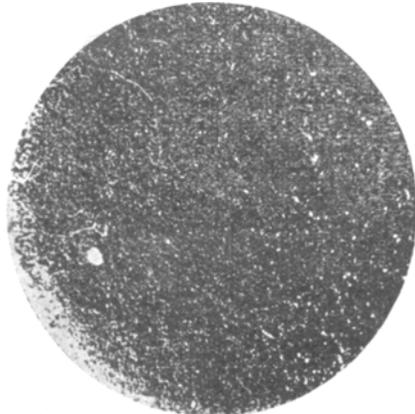


Fig. 15.

V2A-Stahl, korrodiert.

Aus der korrodierten Oberfläche konnte man durch Reiben einige der schwarzen Körnchen lostrennen. Die bei der Korrosion hinterbleibende Säure verbraucht mit steigendem N_2O_5 -Gehalt größere Mengen an $n/10$ $KMnO_4$. Die Lösung ist von in Lösung gegangenen Nickel dunkelgrün gefärbt.

Die Werte der Tabellen 16 bis 19 sind nicht völlig einwandfrei, da öfters die Glasstöpsel durch den höheren Innendruck abgehoben wurden und Luftfeuchtigkeit zum Inhalt zutreten konnte.

Die vorstehenden Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen zeigen, daß die untersuchten Werkstoffe kaum für die Herstellung und Aufbewahrung in Frage kommen, da sie einen Zerfall der Säure in Nitrose stark begünstigen und dabei selbst starke Korrosion erleiden. Von den untersuchten Stoffen käme am ehesten noch das Gußeisen mit Gußhaut in Betracht. Es ist naturgemäß unmöglich, aus dem kleinen und eng begrenzten Maßstab unserer Laboratoriumsversuche auf das Verhalten des Materials im großen gültige Schlüsse zu ziehen. So liegt es z. B. durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß in den Poren des Gußeisens Oxydation stattfindet und so unter Bildung von CO , CO_2 und Kohlenwasserstoffen ein Sprengen des Gefäßes erfolgen kann, wie man es beim Schwefelsäureoleum Gußeisen gegenüber feststellt.

D. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich durch Auflösen von kristallisiertem N_2O_5 in 100%iger Salpetersäure höchstkonzentrierte Säuren herstellen lassen, die kaum durch N_2O_4 verunreinigt sind. Die Löslichkeit hat bei 90% Gesamt- N_2O_5 — nahezu entsprechend einem Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{HNO}_3$ (89.96% Gesamt- N_2O_5) — ihre Grenze erreicht. Von diesen Säuren wurden neben der chemischen Zusammensetzung bestimmt: spezifisches Gewicht, elektrische Leitfähigkeit, Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt, Lösungswärme, spezifische Wärme und Verhalten gegen Schmiedeeisen, Gußeisen und V2A-Stahl.

Das spezifische Gewicht von N_2O_5 wurde bei 0° mit 2.05 festgestellt.