

Salpetersäure zum Rauchen bringen

Eric Täuscher, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Chemie und Biotechnik

Zusatzinformationen

Anbei finden Sie die gescannten Originalvorschriften aus den in der Publikation genannten Literaturquellen Wiegleb 1786 (**1.** Original Text) und die beiden Berzelius Bücher von 1825 und 1835 (**2.** und **3.** Original Text). Für die Studierenden war es problemlos möglich, die „Berzelius-Anleitungen“ (1835) selbständig, nach kurzer Rückfrage beim Assistenten umzusetzen. Die Sprache und Ausdrucksart der Zeit um 1830 trug durchaus auch zu einem einprägsamen Syntheseerlebnis bei.

Unter **4.** findet sich eine Abbildung einer Salpetersäure-Destillation im industriellen Maßstab.

Auf Nachfrage, ob wir die Destillation von Berzelius im Ofen auch zu Wege bringen, haben wir uns an den klassischen Aufbau gewagt (**5.**). Es wird also die Salpetersäuregewinnung analog zu **2.** Figur 1 gezeigt.

Der Link zu einem "Unboxing Video" auf Youtube^(R) findet sich unter **6.**

1. Original Text (Auszug)

Johann Christian Wiegleb, *Handbuch der allgemeinen Chemie*, 2. Band, 1786, Berlin und Stettin Verlag Friedrich Nicolai.

andern Körpern geschickt. Wenn die bloße concentrirte Vitriolsäure gebraucht wird, so erlangt man **Glaubers rauchenden Salpetergeist** (Spiritus Nitri fumans Glauberi) folgendergestalt. Man schüttet in eine steinerne oder gläserne beschlagene Retorte, die dem Maasse nach 5 bis 6 Pfund enthalten muß, zwey Pfund gereinigten trocknen und gestosenen Salpeter, und gießet darüber, durch eine gläserne Röhre, die bis in den Bauch der Retorte reicht, ein Pfund Vitriolöl, worauf sie alsobald entweder in den Reverberirofen oder auch in eine Sandkapelle gebracht und mit einer gut schließenden Vorlage versehen werden muß. Zur Verwahrung der Fugen ist

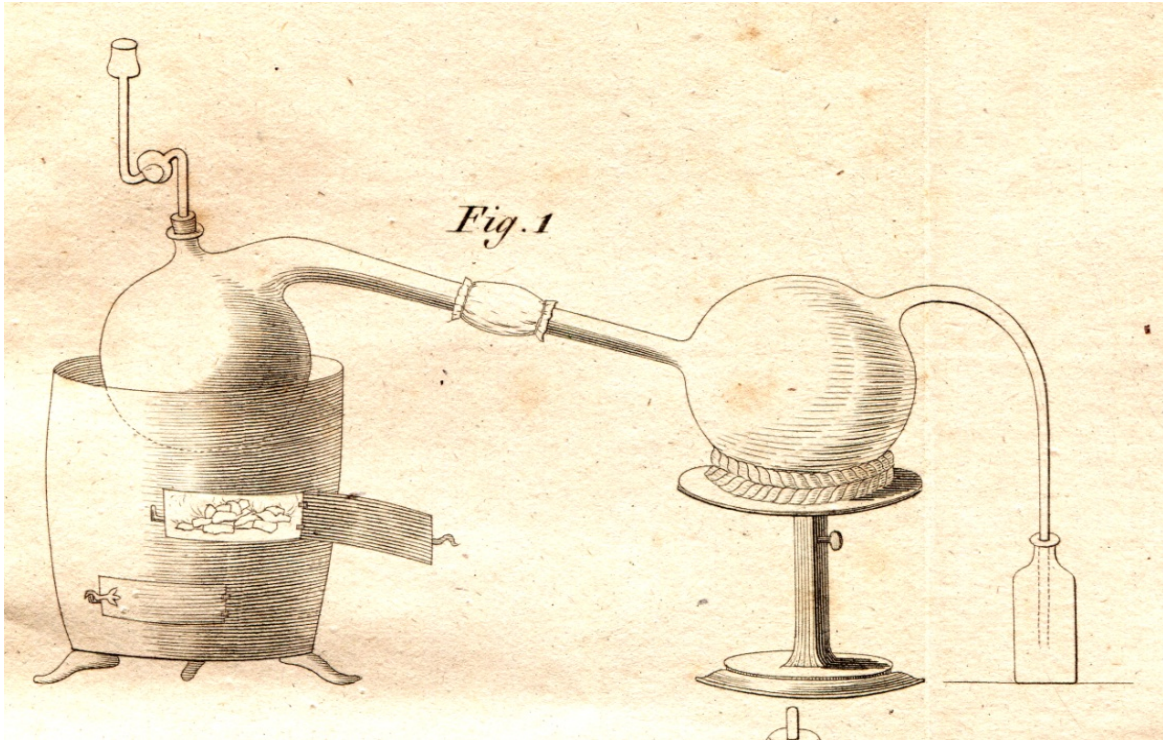
B 2

vor.

vornehmlich der fette Rütt mit Nußen zu gebrauchen, der von den Dämpfen dieser Säure nicht so leicht angegriffen werden kann. Im Anfang der Arbeit wird nur sehr gelindes Feuer gehalten, und mit vieler Behutsamkeit nach und nach verstärkt; weil sonst bey einer zu frühen Uebereilung, die ganze Mischung zu einer stürmischen Wirkung und Aufbrausung gebracht werden kann. Gegen das Ende der Arbeit kann das Feuer immer mehr verstärkt, und damit so lange angehalten werden, bis keine Dämpfe mehr aus der Retorte zu bemerken sind, und die Vorlage nicht mehr warm ist. Nach gänzlicher Erkaltung der Destillirgefäße, eröffnet man die Vorlage vorsichtig, und schüttet die darinn befindliche starke Flüssigkeit in ein Glas mit eingeriebenem gläsernen Stöpsel, das man noch überdieß mit Pech belegen kann. Zu dem

2. Original Text (Auszug)

J. Jacob Berzelius übersetzt von F. Wöhler, *Lehrbuch der Chemie* 1. Band, 2. Abth., 1825, Dresden, Arnoldische Buchhandlung.



II. Säuren und Oxyde des Stickstoffes.

1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird aus salpetersaurem Kali (Salpeter) durch Destillation mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Eisen gewonnen.

Die Destillation mit Schwefelsäure geschieht in einem ähnlichen Apparate, wie ich bei Bereitung des Chlors (Fig.

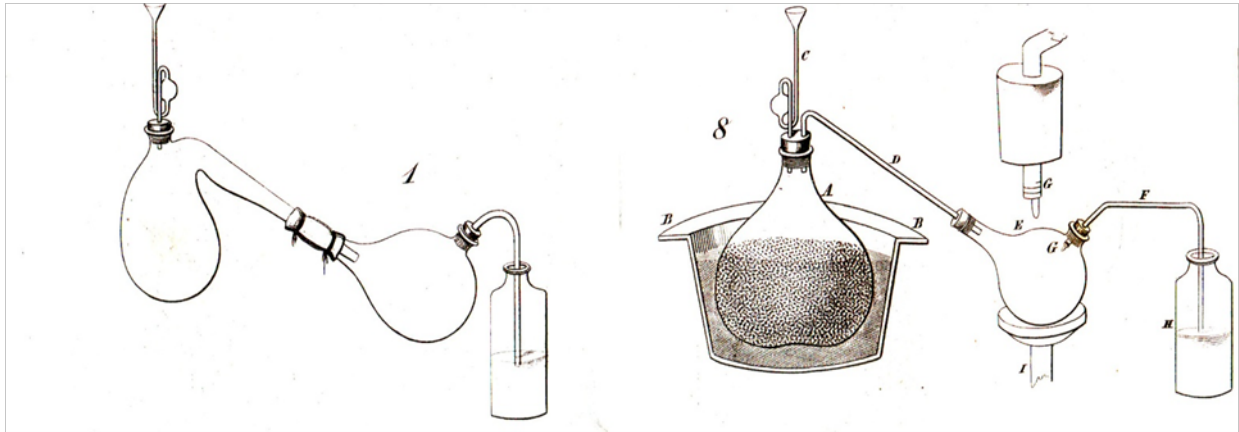
(Fig. 1. Taf. III.) beschrieben habe, nur dafs man eine grofse Vorlage wählt, und dafs die Flasche dabei leer gelassen und mit Schnee oder kaltem Wasser umgeben wird. Auf 100 Theile Salpeter werden 48,5 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte erfordert, und die Destillation geschieht bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Salpeters, und die Salpetersäure wird frei und geht über. Während dessen erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, dafs die Säure durch die Hitze zersetzt, Sauerstoffgas entwickelt und eine rothgefärbte Gasart, salpetrichte Säure, gebildet wird, die aus weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff, als die Salpetersäure, besteht. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr wird die Säure zerlegt, so dafs gegen den Schluß der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzgrad anwenden muß, das Gefäfs inwendig ganz undurchsichtig wird. Das Rohr in der Vorlage dient zu Ableitung des entwickelten Sauerstoffgases, damit es das Gefäfs nicht zersprengt; die Säure, welche vom Gase mechanisch mit fortgeführt wird, verdichtet sich in der Flasche. Giefst man Wasser in die Flasche, so erhält man mehr Säure, weil sich dann die salpetrichte Säure mit dem Sauerstoffe verbindet und im Wasser gelöst wird; diese Säure wird aber sehr dünn, und nimmt, so wie sie nach und nach mehr concentrirt wird, eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an. Je vorsichtiger bei der Destillation verfahren, und je weniger Hitze dabei angewendet wird, desto weniger wird die Säure zerlegt, und desto reiner fällt sie aus.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger gefärbt. Wird sie bei dem möglichst geringen Grade von Hitze überdestillirt, so ist sie gelblich; bei höherer Temperatur wird sie roth, bis dunkelbraun und undurchsichtig. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampfe angefüllt, und in der Luft stöfst sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Ihr specifisches Gewicht ist 1,50 bis 1,55.

3. Original Text (Auszug)

J. Jacob Berzelius übersetzt von F. Wöhler, *Lehrbuch der Chemie* 2. Band, (Heft 5)

4. Auflage, 1835, , Dresden, Arnoldische Buchhandlung.



II. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.

1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure findet sich ziemlich selten fertig gebildet in der Natur, und im freien Zustande niemals. Spuren davon, verbunden mit Ammoniak, findet man fast immer im Regenwasser nach Gewittern. Im Mineralreich kommt sie in Verbindung mit Kali und Natron vor. Das Salz, welches sie mit dem Kali bildet, und welches in grosser Menge im Handel vorkommt, ist allgemein bekannt unter dem Namen Salpeter. Da man aus diesem die Säure gewinnt, so hat dieselbe den Namen Salpetersäure beibehalten, ungeachtet der Name ihres Radikals in keinem Zusammenhang damit steht.

Die Salpetersäure wird durch Destillation einer Mischung von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäure erhalten, in einem Apparate, wie Fig. 1. Tab. III, dessen Vorlage mit einer Leitungsröhre zur Abführung gasförmiger Substanzen versehen ist. Die Retorte braucht nicht, wie in der Figur, mit einer Sicherheitsröhre versehen zu sein, sondern es kann ihre Flaschenöffnung mit einem eingeschliffenen Glaspfropf verschlossen werden. In Ermangelung einer tubulirten Retorte kann man auch eine untubulirte anwenden, dann aber muss der Hals, nach Einschüttung des Salpeters, sorgfältig gereinigt, und die Schwefelsäure hierauf vermittelst eines Trichters mit so langer Röhre eingegossen werden, dass

keine Säure auf den Retortenhals fließen kann, was man auch nachher beim Herausziehen des mit Säure benetzten Trichters sorgfältig zu vermeiden suchen muss. Auf 100 Theile Salpeter nimmt man 97 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte mit dem Gemische wird in einem Sandbad erhitzt, und während der ganzen Operation braucht man keine höhere Temperatur als $+ 125^{\circ}$. Die von Anfang an teigige Masse kommt nicht eher zum Schmelzen, als bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, wobei sich zuletzt gelbe Dämpfe zeigen und sich etwas Sauerstoffgas entwickelt, welches durch die Ableitungsröhre weggeht. Sobald das Salz in der Retorte geschmolzen ist, nimmt man die Vorlage mit der Säure ab, hebt die Retorte aus dem Sandbade heraus und giesst das geschmolzene Salz durch die Flaschenöffnung, oder, wenn keine solche vorhanden ist, durch den, vorher etwas erwärmten und so von aller anhängenden Säure befreiten Retortenhals aus. Auf diese Weise schafft man am leichtesten den Rückstand aus der Retorte heraus. Er besteht aus zweifach schwefelsaurem Kali, welches nun, nachdem es, am besten in einer Platinschale, erstarrt ist, zu mehrfachem Behuf aufbewahrt werden kann.

Bei dieser Operation ist gerade doppelt so viel Schwefelsäure angewendet worden, als zur Sättigung des Kali's im Salpeter gerade erforderlich gewesen wäre, und diess ist die Ursache, warum das in der Retorte zurückbleibende Salz zweifach schwefelsaures Kali ist. Der Verlauf dabei ist folgender: die eine Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali des Salpeters und macht die Salpetersäure daraus frei, welche sich mit dem Wasser vereinigt, das von der Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Kali verbindet, frei wird. Die andere Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich, ohne aber ihr Wasser fahren zu lassen, mit dem schwefelsauren Kali zu zweifach schwefelsaurem Salz, welches das in ihm enthaltene Wasser bei der zur Abdestillirung der Salpetersäure angewendeten Temperatur nicht fahren lässt. Die wasserhaltige Salpetersäure destillirt von dem Salze ab und geht in die Vorlage über. Wendet man, wie man ehemals vorschrieb, nur gerade so viel Schwefelsäure an, als das Kali des Salpeters, um ein neutrales Salz zu bilden, erfordert, nämlich gerade halb so viel als nach der

vorhergehenden Vorschrift, so treten eine Menge Erscheinungen ein, die man früher weder zu vermeiden noch zu erklären verstand, von denen aber neuerlich Phillips gezeigt hat, dass sie durch Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vermieden werden können, und deren Grund jetzt von Mitscherlich ausgemittelt worden ist.

Ich werde nun auch diese fehlerhafte Bereitungsmethode beschreiben, da die Kenntniss ihres Verlaufes von Interesse ist. Nach dieser Methode destillirt man 100 Th. Salpeter mit $48\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, nämlich gerade mit der Quantität, die mit dem Kali des Salpeters ein neutrales Salz bildet. Hierbei entsteht bei einer gelinden Hitze, von $+ 125^{\circ}$, zweifach schwefelsaures Kali, indem die Hälfte des Salpeters zersetzt wird und die Säure davon in die Vorlage überdestillirt, worauf bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht. Die Hitze wird alsdann verstärkt, das Salz fängt an zu schmelzen und die ganze Masse stark sich aufzublähen, so dass sie leicht übersteigen kann. Zugleich erfüllt ein rother Rauch die Gefässe, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, welches durch die Ableitungsröhre der Vorlage entweicht. Die überdestillirende Säure wird zuletzt dunkelroth. Man hatte bald erkannt, dass diese Erscheinungen auf einer Zersetzung der Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas beruhten, und man nahm an, dass die wasserhaltige Schwefelsäure nicht so viel Wasser enthielte, als die Salpetersäure nöthig hätte, zufolge dessen der Theil der Salpetersäure, welcher dieses zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser nicht vorfand, zersetzt würde und Sauerstoffgas entwickelte. Auf den Grund dieser Annahme schlug Phillips die Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vor, und es glückte ihm, die ganze Menge der Salpetersäure fast ohne alle Zersetzung zu erhalten; er glaubte zu finden, dass die Salpetersäure $1\frac{1}{2}$ mal so viel Wasser aufgenommen habe, als die Schwefelsäure, in der zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlichen Menge angewandt, hätte liefern können. Mitscherlich zeigte hierauf, dass die Ursache der Zersetzung der Säure nicht in einem Mangel an Wasser besteht, sondern darin, dass bei $+ 125^{\circ}$ die Schwefelsäure den Salpeter nicht weiter zersetzen kann, als bis sie mit seinem Kali zweifach schwefelsaures Salz

gebildet hat. Das so gebildete saure Salz vermag erst bei einer höheren Temperatur den übrigen Salpeter zu zersetzen und sich mit seinem Kali zu neutralem Salz zu verbinden; allein diese Temperatur ist schon so hoch, dass die Salpetersäure davon zersetzt wird, gleich wie es bekanntlich mit den Dämpfen der concentrirten Säure der Fall ist, wenn man sie durch eine bis zu demselben Grade erhitzte Röhre treibt.

Die Produkte dieser beiden verschiedenen Bereitungsverfahren der Salpetersäure sind von einander sehr verschieden.

Die bei ersterer Operation in die Vorlage übergegangene Säure ist entweder ganz farblos, oder besitzt nur eine schwach gelbliche Farbe. Sie ist wasserhaltige Salpetersäure in ihrem concentrirtesten Zustand. Wasserfreie Salpetersäure hat man noch nicht darstellen können. Die gelbliche Farbe, welche die Säure zuweilen hat, rührt von einer geringen Menge salpetriger Säure her, die sich öfters zu Ende der Operation bildet. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,522 bei $+ 12^{\circ}$. Bei gelindem Erhitzen geht die salpetrige Säure weg, die Farbe verschwindet und das spec. Gewicht vermindert sich zu 1,521. Nach Mitscherlich enthält die Säure von 1,522 spec. Gewicht 13,83 p. Ct. Wasser, was weniger ist, als sie enthalten müsste, wenn sie alles Wasser, welches die Schwefelsäure abgeben konnte, aufgenommen hätte; allein nach Austreibung der salpetrigen Säure enthält die Säure von 1,521 spec. Gewicht $14\frac{1}{4}$ p. Ct. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{5}$ vom Sauerstoffgehalt der Salpetersäure ist und also die richtige Proportion ausmacht. Phillips, der vorher die Zusammensetzung der wasserhaltigen Salpetersäure untersucht hatte, fand darin 19,84 p. Ct. Wasser, was, nach einer gleichen Quantität wasserfreier Säure berechnet, $1\frac{1}{2}$ mal so viel beträgt, als Mitscherlich fand. Es ist unbekannt, ob die von Phillips untersuchte Säure, deren spec. Gewicht 1,5033 war, zufälligerweise diese grössere Wassermenge enthielt, oder ob wirklich eine solche bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser existirt. Die höchst concentrirte wasserhaltige Säure bildet in der Luft einen weissen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserfreien Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem

4. Salpetersäure - Destillation in der Industrie

Quelle: De Dietrich Process Systems (Bild mit freundlicher Genehmigung aufgenommen)

<https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/mineral-acid-treatment/nitric-acid-treatment/high-concentration-nitric-acid> (aufgerufen am 10.09.2020)

B. B. McInteer, R. M. Potter, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1965** 4 (1), 35-42. DOI: 10.1021/i260013a011



5. Nachbau eines mit Holz befeuerten Laborofens zur Destillation.

Zum Glück hatte ich einen alten Laborofen in meinem Bestand. Es wurde ein Aufbau analog zur Literatur unter 2. unternommen. Zum Schutz des Glases wurde eine Keramikmatte (weißes "Tuch") unter die Retorte gelegt (als Ersatz für Asbest).



Nun wurde der Ofen mit Holzscheiten (sogenannten Schleißen) angebrannt. Wenig Holz genügt!



Die Reaktion startet und wenig NO_x wird entwickelt bevor HNO_3 entsteht.



Ofen brennt und die Reaktion läuft. Erstaunlich wie wenig Heizmaterial man benötigt.



Natürlich muss gekühlt werden. Das Auffanggefäß wird außen mit Papier umwickelt und mit Wasser bespritzt - diese Art der Kühlung genügt völlig. Gut zu sehen, die Retorte ist während der Reaktion kaum mit NO_x gefüllt.



Wenn solch ein Ofen (wir hatten das reine emaillierte Blechmodell innen mit VermiculitTM ausgestattet) verfügbar ist und man einen interessierten Studenten hat, kann auch dieser Aufbau, insbesondere die Regulierung von Luftzutritt und Holzmenge das Geschick des Experimentator schulen.

6. Videolink

Ein "Unboxing Video", ein Video also, welches die Versandart und Verpackungsweise von kommerziell rauchender Salpetersäure zeigt, kann bei Youtube^(R) angesehen werden. Link:

<https://www.youtube.com/watch?v=87cZm9450v8>