XX. *Ueber die Destillation der Salpetersäure;
von E. Mitscherlich.*

Bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure, um Salpetersäure daraus zu gewinnen, treten durch die verschiedenen Verbindungen, welche die Schwefelsäure mit dem Kali eingehen kann, Umstände ein, welchen man bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Schwefelsäure und Kali vereinigen sich in drei verschiedenen Verhältnissen, für die Zerlegung des Salpeters ist jedoch nur das neutrale und das zweite saure Salz von Interesse. Die Eigenschaften der neutralen Verbindung sind bekannt. Das saure Salz enthält doppelt so viel Säure, als das neutrale, und so viel Wasser, daß sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1:6 verhält; dieses Wasser verliert das Salz weder bei seinem Schmelzpunkt (200°), noch überhaupt eher, als bis es sich zersetzt; eine Erscheinung, welche das schwefelsaure Eisenoxydul und viele andere Salze gleichfalls zeigen, die die letzte Proportion Wasser erst bei 200° bis 300° verlieren; man könnte daher das saure schwefelsaure Kali besser, als eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat und neutralem schwefelsauren Kali ansehen, wofür außerdem noch andere Thatsachen sprechen; das saure schwefelsaure Kali besteht also in 100 Theilen aus:

Schwefelsäure	58,80
Kali	34,61
Wasser	6,59.

Daß das saure schwefelsaure Kali, welches man bis zur Rothglühhitze erhitzt hat, noch Wasser enthält, folgte schon aus Gay-Lussac's und Geiger's Versuchen; man kann dieses überdem sogleich daraus ersehen, daß wenn man in das schmelzende saure schwefelsaure Salz geschmolzenes Kochsalz hineinwirft, sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Gleiche Theile Salpeter und saures schwefelsaures Kali, wozu die Hälfte Wasser hinzugesetzt worden war, wurden so lange in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis sich rothe Dämpfe zeigten, welches, als das Gemenge eine Temperatur von 220° erreicht hatte, stattfand; das Wasser, welches überdestillirt war, enthielt nur $1\frac{1}{2}$ Proc. von der Salpetersäure des Salpeters; ein Beweis, daß saures schwefelsaures Kali und Salpeter erst bei einer Temperatur von 220° auf einander einzuwirken anfangen. Setzt man das Erhitzen der Retorte fort, so füllt sich die Retorte mit rothen Dämpfen, wasserhaltige Salpetersäure geht über und ein Theil Salpetersäure wird zersetzt, Sauerstoff entwickelt sich und die salpetrichen Salpetersäure (*acide nitreux*), welche dabei gebildet wird, wird von der in der Vorlage befindlichen wasserhaltigen Salpetersäure aufgelöst. Selbst wenn die Retorte schon roth glüht, entwickeln sich noch rothe Dämpfe; so daß selbst bei dieser Temperatur noch nicht aller Salpeter, welcher durch das saure schwefelsaure Kali zerlegt werden kann, zersetzt ist. Die Zerlegung der Salpetersäure in salpetrichen Salpetersäure und Sauerstoff rührt davon her, daß Salpetersäure vom sauren schwefelsauren Kali nur eine Proportion Wasser erhalten kann, und daß eine Salpetersäure, welche nur eine Proportion Wasser enthält, bei einer erhöhten Temperatur durch bloßes Kochen sich schon theilweise zerlegt.

Nimmt man zur Darstellung der Salpetersäure aus dem Salpeter nur so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um mit dem Kali ein neutrales Salz zu bilden, so ist, wenn Salpeter und Kali auf einander eingewirkt haben, eine flüssige Masse in der Retorte, welche aus Salpeter, saurem schwefelsauren Kali und Salpetersäure besteht. Bei den ersten Einwirkungen entstehen rothe Dämpfe, die durch Zersetzung organischer Stoffe oder des Kochsalzes, womit der Salpeter verunreinigt war, hervorgebracht worden; diese verschwinden jedoch sehr bald, und

die Salpetersäure destillirt farbenlos über, die Temperatur, welche dazu nothwendig ist, übersteigt nicht 150° ; ist die Salpetersäure, welche die Hälfte von der im angewandten Salpeter enthaltenen Salpetersäure beträgt, übergegangen, so ist in der Retorte saures schwefelsaures Kali und Salpeter enthalten; diese wirken nun auf die Weise, welche ich vorher angeführt habe, auf einander; Sauerstoffgas und rothe Dämpfe entwickeln sich und in der Vorlage sammelt sich eine von salpetricher Salpetersäure gefärbte Säure. Es ist natürlich, dafs, da diese Zersetzung von der Einwirkung des sauren schwefelsauren Kali's auf den Salpeter, welche nur bei einer höheren Temperatur stattfindet, herrührt, es gleichgültig ist, ob man viel oder gar kein Wasser zu dem Gemenge aus Salpeter und Schwefelsäure hinzusetzt; durch einen Zusatz von Wasser erhält man nur die eine Hälfte Salpetersäure, welche zuerst übergeht, verdünnter. Bei einem Versuch, bei welchem nur so viel Schwefelsäure zum Salpeter hinzugesetzt wurde, als hinreichend ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, also 48,41 Th. Schwefelsäure auf 100 Th. Salpeter, betrug, obgleich die Erhitzung der Retorte bis zum Schmelzen fortgesetzt wurde, und viel Wasser in der Vorlage sich fand, um so viel als möglich die gebildete salpetricher Salpetersäure und das sich dabei entwickelnde Sauerstoffgas wieder zu vereinigen, die erhaltene Salpetersäure nur sechs Siebentel von der, welche in dem Salpeter, welcher vorher geschmolzen worden war, enthalten war.

Nimmt man auf 100 Th. Salpeter 72,6 Th. Schwefelsäure, so entwickeln sich, man mag wenig oder viel Wasser zusetzen, am Ende der Operation gleichfalls viel rothe Dämpfe; man mufs eine sehr hohe Temperatur anwenden, um die letzte Menge Salpeter zu zersetzen, und von der Salpetersäure geht gleichfalls ein Theil verloren.

Wendet man dagegen auf 100 Th. Salpeter 96,8 Th.

Schwefelsäure, also so viel, daß saures schwefelsaures Kali gebildet wird, so verliert man keine Salpetersäure. Die Destillation geht sehr leicht und schnell von Statten, so daß man an Zeit und Brennmaterial erspart; will man den Versuch genau machen, so wendet man gereinigten und geschmolzenen Salpeter und concentrirte destillirte Schwefelsäure an. Die Destillation findet bei 120° bis 125° statt; die Masse schmilzt nicht, sondern wird nur breiartig. Die Salpetersäure, welche man so erhält, hat ein spec. Gew. von 1,522 bei $12\frac{1}{2}^{\circ}$, wurde diese wieder der Destillation unterworfen, so zeigte, wenn die Destillation, nachdem ein Theil übergegangen war, unterbrochen wurde, die Säure in der Vorlage ein spec. Gewicht von 1,54, und die in der Retorte zurückgebliebene ein spezifisches Gewicht von 1,521. Die Salpetersäure von 1,522 enthält 86,17 Procent Salpetersäure, die von 1,54 enthält 88,82 Procent; die Letztere war jedoch etwas gelblich gefärbt. Der Gehalt an Salpetersäure wurde durch Sättigen mit kohlen-saurem Baryt und durch die Bestimmung des gebildeten salpetersauren Baryts ermittelt. Die Säure von 1,522 specif. Gewicht kocht bei 86° , sie zersetzt sich sehr leicht, so daß beim Destilliren derselben sich immer rothe Dämpfe bilden; enthielte die concentrirteste Säure so viel Wasser, daß sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1:5 verhielt, so würde dieses 14,36 Procent betragen.

Setzt man zu der Säure von 1,522 Wasser hinzu, so steigt der Kochpunkt der Säure; der Destillation unterworfen, geht eine concentrirtere Säure zuerst über, und die schwächere Säure zuletzt. Dieses findet immer statt, wenn man nicht so viel Wasser zusetzt, daß die Salpetersäure 44 Procent davon enthält, sie hat alsdann ein spezifisches Gewicht von 1,40, und kocht bei $120\frac{1}{2}$ bis 121° *); setzt man mehr Wasser hinzu, so ist der

*) Wenn man diese Säure in gläsernen Gefäßen kocht, so stößt sie sehr heftig und kann eine Temperatur von 125° annehmen, ohne

Kochpunkt unter 120° und tiefer, je nachdem die zugesetzte Wassermenge größer ist. Der Destillation unterworfen, geht bei einer so verdünnten Säure zuerst eine schwache und dann zuletzt die stärkere über; man sieht daraus, daß die Säure, welche bei 121° kocht, wieder eine bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser ist. Diese Verbindung ist vollkommen farblos und zersetzt sich nicht beim Destilliren. Dasselbe tritt bei der Destillation der Salpetersäure aus dem Salpeter ein; setzt man nämlich, wenn man auf 100 Th. Salpeter 96,8 Th. Schwefelsäure genommen hat, nicht so viel Wasser hinzu, daß die ausgeschiedene Salpetersäure 44 Proc. enthalten kann, so geht zuerst eine concentrirtere und nachher eine schwächere Säure über, nimmt man mehr Wasser, so findet das Entgegengesetzte statt.

Bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Salpeter ist es daher am besten, eine Säure von ungefähr 1,4 darzustellen, und diese für den verschiedenen Gebrauch mit Wasser zu verdünnen, und so viel Schwefelsäure zum Salpeter zu setzen, daß man saures schwefelsaures Kali erhält; man muß also auf 100 Theile Salpeter 96,8 Theile concentrirte Schwefelsäure und ungefähr 40,45 Theile Wasser nehmen, der Salpeter enthält gewöhnlich etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser und die Schwefelsäure ist gleichfalls selten so concentrirt, daß sie nur $18\frac{1}{2}$ Procent enthält, so daß man die nöthige Quantität Wasser nur ungefähr angeben kann. Enthält der Salpeter etwas Kochsalz oder organische Materien, so entwickeln sich beim Anfange der Operation rothe Dämpfe; wenn sie aufgehört haben, wechselt man die Vorlage. Die Salpetersäure, welche man nachher erhält, ist chemisch rein. Das Wasser kann man entweder, und dieses ist vorzuziehen, in der Vorlage vorschlagen, welche man, wenn die rothen Dämpfe auf-

Dämpfe zu bilden; legt man aber ein Stückchen Platin hinein, und erhält den Kochpunkt fortdauernd bei $120\frac{1}{2}$ bis 121° .

gehört haben sich zu entwickeln, anwendet, oder auch gleich zur Schwefelsäure hinzusetzen. Geschieht das Letztere, so bildet die Masse in der Retorte eine Flüssigkeit, welche ruhig kocht; die ganze Destillation findet bei einer Temperatur von 130° bis 132° statt. Gegen das Ende der Operation sondert sich das saure schwefelsaure Kali aus. Zeigen sich gegen das Ende rothe Dämpfe, so kann man die Operation als beendigt ansehen; setzt man die Destillation noch bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Kali's fort, so gewinnt man noch etwas Salpetersäure. Die rothen Dämpfe entstehen wahrscheinlich dadurch, daß an einigen Stellen die Retorte eine hohe Temperatur erhält, wodurch etwas Salpetersäure zersetzt wird; ist das saure schwefelsaure Kali geschmolzen, so ist die Destillation beendigt. Man erhält eine Säure von 1,4 bis 1,395 spec. Gewichts *).

Was die rothe rauchende Säure anbetrifft, welche man erhält, wenn man saures schwefelsaures Kali und Salpeter der Destillation unterwirft, oder wenn man Salpeter mit der Hälfte der so eben angeführten Menge Schwefelsäure destillirt, so habe ich schon früher angeführt, daß sie aus einer wasserhaltigen Salpetersäure be-

*) Hr. Herrmann hat mir die große Gefälligkeit erzeigt, in seiner Fabrik einige Versuche ausführen zu lassen; 28 Pfund gereinigter Salpeter gab mit $13\frac{2}{16}$ Pfund Schwefelsäure von 1,85 versetzt in 46 Stunden 34 Pfund Salpetersäure von 1,30 bei 25° . Zur Destillation wurden $\frac{2}{3}$ Maass Holzkohlen verwandt. 28 Pfund gereinigter Salpeter dagegen mit $27\frac{1}{8}$ Pfund Schwefelsäure destillirt, gaben $36\frac{1}{8}$ Pfund Salpetersäure von 1,30 bei 21° in 33 Stunden; an Holzkohlen wurden dazu verwandt $\frac{1}{2}$ Maass. In der Vorlage waren 10 Pfund Wasser vorgeschlagen. Thénard erhielt, wenn er auf 100 Theile geschmolzenen Salpeter $66\frac{2}{3}$ Th. Schwefelsäure nahm, 40,8 Th. sehr concentrirte Salpetersäure, und wenn er zu derselben Menge Salpeter 144 Th. Schwefelsäure hinzusetzte 81,6 Th. fast eben so concentrirte Salpetersäure. Daß bei Thénard's Angaben oder bei seinen Versuchen irgend ein Irrthum stattfinden müsse, sieht man leicht aus den angeführten Angaben.

steht, welche salpetrichte Salpetersäure (*acide nitreux*) aufgelöst enthält, ein Theil concentrirte Salpetersäure löst ungefähr die Hälfte ihres Gewichts davon auf. Man kann bei einer niedrigen Temperatur die salpetrichte Salpetersäure abdestilliren; unterwirft man diese noch einmal der Destillation, so erhält man sie ganz rein.

Was die Zusammensetzung der Salpetersäure und der salpetrichten Säure (*acide hyponitreux*) anbetrifft, so ist sie, wie wir sie jetzt kennen, von Berzelius durch genaue Versuche durch die Analyse nämlich des salpetersauren und salpetrichtsauren Blei's, ermittelt, bei welcher Untersuchung er die salpetrichtsauren Salze, die man vorher verkannt hatte, entdeckte. Durch directe Verbindung des Stickstoffoxyds und Sauerstoffgases erhielt Gay-Lussac ganz dieselben Resultate und bestimmte dabei die Zusammensetzung der salpetrichte Salpetersäure. Dulong zeigte, daß die Versuche von Berzelius und Gay-Lussac übereinstimmen, und daß man bei der Destillation des salpetersauren Blei's salpetrichtsaure Salpetersäure (*acide nitreux*) erhalte. Ueber die Verbindungen des Wassers mit der Salpetersäure hat schon früher Dalton die richtigen Bestimmungen gemacht. Von einigen Gelehrten wird die salpetrichte Salpetersäure nicht als eine eigne Oxydationsstufe, sondern auf Analogien gestützt, als eine Verbindung zweier Oxydationsstufen angesehen. Die salpetrichte Säure verbindet sich nämlich auch mit der Schwefelsäure, und Verbindungen anderer Säuren unter einander sind gleichfalls nicht selten; so verbinden sich, wie Gay-Lussac gefunden hat, Chromsäure und Schwefelsäure zu schönen octaëdrischen Krystallen. Von anderen Gelehrten wird dagegen die salpetrichte Salpetersäure als eine eigene Oxydationsstufe angesehen, besonders in Frankreich, und mit dem Namen *acide nitreux*, die salpetrichte Säure dagegen mit dem Namen *acide hyponitreux* bezeichnet. Ob die rauchende Säure salpetrichte Säure oder salpetrichtsaure Salpeter-

säure enthalte, kann man durch directe Versuche nicht beweisen; das Letztere ist am wahrscheinlichsten und am einfachsten.

Die concentrirte farblose Salpetersäure von 1,522 hat einige ausgezeichnete Eigenschaften; man kann Eisen, Zinn und andere Metalle hineinlegen, damit erwärmen, ja kochen, ohne dafs eine Oxydation derselben statt findet, ihre Oberfläche bleibt vollkommen metallisch, Zink dagegen wird sogleich heftig angegriffen. Dafs salpetersaure Baryterde durch Salpetersäure aus ihrer Auflösung mit Wasser gefällt wird, ist eben so bekannt, als dafs kohlensaure Baryterde nicht von Salpetersäure angegriffen wird, weil salpetersaure Baryterde sich nicht in Salpetersäure auflöst. Die concentrirte Salpetersäure von 1,522 fällt gleichfalls sehr leichtlösliche salpetersaure Salze, z. B. salpetersaures Kupfer oder salpetersaure Kalkerde aus ihrer Auflösung als ein krystallinisches Pulver *).

XXI. Ueber die Zersetzung des Wassers; von Hrn. Despretz.

(*Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 222.*, woher auch die folgende Notiz.)

Man weiß seit langer Zeit, dafs das Eisen in der Rothglühhitze das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt, und dafs umgekehrt ein Strom dieses Gases dem gebildeten Oxyd seinen Sauerstoff vollständig

*) Die Versuche über die Gewinnung der Salpetersäure sind für die Herausgabe eines kurzen Handbuchs der Chemie angestellt; ich werde in einem der folgenden Hefte ähnliche Resultate über die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure anführen. Ich bin bei diesen Versuchen wie bei den folgenden, für die viele Destillationen gemacht wurden, durch meinen Gehülfen Hrn. Wolff sehr unterstützt worden.