

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Dritte, völlig neu gestaltete Auflage

Herausgegeben von

W. FOERST

15. BAND

Saccharin bis Silicone

Mit 309 Abbildungen

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Dritte, völlig neu gestaltete Auflage

In Gemeinschaft mit

Prof. Dr.-Ing. S. BALKE, München - Prof. Dr. K. BERNHAUER, Stuttgart -
Prof. Dr. B. BLASER, Düsseldorf - Dr. D. DELFS, Leverkusen - Dr. H. HAAS,
Mannheim-Waldhof - Prof. Dr. K. HAMANN, Stuttgart - Prof. Dr. F. KIERMEIER,
Weihenstephan/Obb. - Prof. Dr. Dr. h. c. W. KLEMM, Münster - Prof. Dr. G. NATTA,
Mailand - Prof. Dr. med. H. OETTEL, Ludwigshafen/Rh. - Dr. H. RAAB, Lever-
kusen - Prof. Dr.-Ing. W. REERINK, Essen - Dipl.-Ing. E. RÖMER, Darmstadt -
Dr. E. THIELER, Bad Homburg v. d. Höhe - Prof. Dr. E. WICKE, Münster -
Prof. Dr. Dr. h. c. K. WINNACKER, Frankfurt/M.-Höchst

herausgegeben von

DR. WILHELM FOERST

Redaktion

Dr. Hertha Buchholz-Meisenheimer

15. BAND

Saccharin bis Silicone

Mit 309 Abbildungen



URBAN & SCHWARZENBERG · MÜNCHEN · BERLIN

1 9 6 4

Autorenverzeichnis zum 15. Band

Aßmann, H., Dipl.-Ing., s. Klamann

Baumann, J., Dr., und Forthmann, G., Dipl.-Ing., Hans Giesicke, Goslar am Harz
Siliciumverbindungen, anorg. (Kieselgur)

Behring, H. v., Dr., Behringwerke AG., Marburg
Sera und Impfstoffe (Geschichtliches; Einleitung; Gesetzliche Bestimmungen)

Bock, R., Prof. Dr., s. Winkhaus

Böhm, B., Dr., Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen *Schwefelwasserstoff (Sulfide)*

Bratzler, K., Dr., Lurgi-Gesellschaften mbH., Frankfurt/Main
Schwefelwasserstoff (Claus-Verfahren)

Doerges, A., Dr., Lurgi-Gesellschaften mbH., Frankfurt/Main
Schwefelwasserstoff (Vorkommen; Bildung)

Dräger, K., Dr., Behringwerke AG., Marburg *Sera und Impfstoffe (Gewinnung der Sera)*

Ebenhöck, F. L., Dr., und Ziese, W., Dr., †, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen
am Rhein *Siliciumverbindungen, anorg. (Kieselöl, Kieselgel)*

Edler, E., Dr.-Ing., ehemals Svenska Skifferolje A.B., Närke-Kvarntorp, Schweden, jetzt
B. Seibert GmbH., Saarbrücken *Schieferöl*

Engelhardt, H., Dr., Behringwerke AG., Marburg
Sera und Impfstoffe (Herstellung von Bakterien-Impfstoffen)

Enk, E., Dr., Wacker-Chemie GmbH., Werk Burghausen *Silicium (mit Siliciden)*

Fiehn, H., Dipl.-Ing., Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt Berlin
Schweißen und Schneiden

Flakus, W., Dr., und Seyfried, K., Dr., Institut für anorg. Chemie der Universität Köln
Schwefelwasserstoff (Eigenschaften, Analyse, Sulfane)

Fluck, E., Doz. Dr., Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg
Schwefel und -verbindungen (Bindungsverhalten des Schwefels)

Forthmann, G., Dipl.-Ing., s. Baumann

Gätzi, K., Dr., J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Acaricide; Fungicide)

Gaugler, F., Bison-Werk, Stuttgart-Untertürkheim
Schreib- und Zeichenmaterialien (Tinten)

Grätz, W., Dipl.-Chem., Dynamit-Nobel AG., Werk Rheinfelden *Salzsäure*

Günther, O., Prof. Dr. med., Paul-Ehrlich-Institut, Frankfurt/Main
*Sera und Impfstoffe (Mechanismus der Antikörperbildung und
der Antigen-Antikörper-Reaktion)*

Haak, A. R., Dipl.-Chem., s. v. Schoenaich

- Hake, A., Dr.,** Fa. Ruthner, Elektrochemisch-Metallurgische Industrieanlagen, Wien, und
Leitner, R., Dr., UNITERM, Gesellschaft für universelle Wärmetechnik mbH., Wien
Schwefel und -verbindungen (Schwefelkohlenstoff)
- Heide, K., Dr.,** Behringwerke AG., Marburg *Sera und Impfstoffe (Reinigung der Sera)*
- Heinerth, E., Dr.-Ing.,** Henkel & Cie., GmbH., Düsseldorf
Siliciumverbindungen, anorg. (Techn. Alkalisilicate)
- Hennessen, W., Prof. Dr. med.,** Behringwerke AG., Marburg
Sera und Impfstoffe (Herstellung von Virus-Impfstoffen)
- Hessler, W., Dr.,** Chem. Werke Werner & Mertz GmbH., Mainz *Schuhpflegemittel*
- Heubach, E., Dr., und Ottawa, N., Dr.,** Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
Schwefel und -verbindungen (Ammoniumthiosulfat)
- Heyse, M., Dr., †,** Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
Schwefel und -verbindungen (Natriumthiosulfat)
- Hofmann, H. J., Dr.,** s. Steuer
- Hoppe, R., Prof. Dr.,** Anorg.-Chem. Institut der Universität Münster
Silicium (Silicide, Allgemeines)
- Janson, A., Dr., und Scholtz, F. Dr., †,** Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein
Schwefel und -verbindungen (Dithionite u. Derivate von Sulfinsäuren)
- Kaiser, W. F., Dr.-Ing.,** Rodenkirchen/Köln, Rubensstr. 5
Selen und -verbindungen (Gewinnung des Rohseleniums, Selenverbindungen)
- Klamann, D., Priv.-Doz., Dr. techn., und Aßmann, H., Dipl.-Ing.,** ESSO Forschungslaboratorien,
Hamburg-Harburg *Schmiermittel*
- Klein, G., Dr.,** Ges. f. Linde's Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth b. München *Sauerstoff*
- Knüsli, E., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Herbicide und Algicide)
- Körner, L., Dr.,** Behringwerke AG., Marburg
Sera und Impfstoffe (Wertbemessung; Sterilitätskontrolle)
- Laue, W., Dr.,** Gewerkschaft Viktor, Castrop-Rauxel *Salpetersäure (Kaliumnitrat)*
- Lauterbach, H., Dr.-Ing.,** ehemals Norddeutsche Affinerie, Hamburg *Silber*
- Leitner, R., Dr.,** s. Hake
- Lobschat, H., Dipl.-Chem.,** Fa. Günther Wagner, Pelikan Werke, Hannover
Schreib- u. Zeichenmaterialien (Tuschen)
- Margot, A., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Nematicide; Molluskicide)
- Müller, Paul, Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
*Schädlingsbekämpfung (Einleitung, Insekticide, Mittel gegen Bakterieninfektionen
und gegen Virusinfektionen der Pflanzen usw.)*
- Oettel, H., Prof. Dr. med.,** Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein
*Alle toxikologischen Abschnitte (mit Ausnahme des toxikologischen Abschnitts
zum Stichwort „Schädlingsbekämpfung“)*

VIII Autorenverzeichnis

- Osswald, Ph., Dr., †, und Schäfer, H. K., Dr., Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
Salpetersäure
- Ottawa, N., Dr., s. Heubach
- Peter, S., Prof. Dr., Gewerkschaft Elwerath, Werk Nienhagen, Celle
Schwefelwasserstoff (Naßentschweilung)
- Pichler, A. v., Dr.-Ing., Demag Elektrometallurgie GmbH., Duisburg
Sauerstoff (Ozon)
- Pickhart, P., Prof. Dr., Degussa, Frankfurt/Main
Silberverbindungen
- Pleisteiner, H., Dr., Cassella Farbwerke Mainkur AG., Frankfurt-Fechenheim/Main, und
Schick, P., Dr., ehemals in der gleichen Firma
Schwefelfarbstoffe
- Podschus, R., Dr., ehemals Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
*Schwefel und -verbindungen (Schwefeldioxyd, Schwefelsäure (u. Oleum),
Schwefeltrioxyd, Sulfite, Chlorsulfonsäure, Thionyl- und Sulfurylchlorid)*
- Reiff, M., Dr., J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Rodenticide)
- Rieder, G., Dr., und Wiebke, G., Dr., Elektroschmelzwerk Kempten GmbH., Grefrath bzw.
München
Siliciumcarbid
- Rieß, G., Dr., Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
Schwefel und -verbindungen (Schwefelchloride, Schwefelfluoride)
- Roters, H., Dr., Degussa, Hanau/Main
Silberlegierungen
- Schäfer, H. K., Dr., s. Osswald
- Schick, P., Dr., s. Pleisteiner
- Schmeißer, M., Prof. Dr., und Voss, P., Dr., Institut für anorg. Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule, Aachen
Anorg. Siliciumverbindungen (außer SiO₂ und Silicaten)
- Schnurrbusch, K., Dr., Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen
Siliciumverbindungen, org.; Silicone
- Schoenaich, St., Frhr. v., Dipl.-Ing., Hamburg, und Haak, A. R., Dipl.-Chem., ESSO Forschungs-
laboratorien, Hamburg-Harburg
Schmiermittel (Schmierfette)
- Scholtz, F. Dr., †, s. Janson
- Schütz, W., Dr., Maschinen- u. Schleifmittelwerke AG., Offenbach/Main
Schleifen und Schleifmittel
- Schwanhäußer, E., Dr., Schwan-Bleistift-Fabrik, Nürnberg
Schreib- u. Zeichenmaterialien (Bleistifte, Farbstifte, Kopierstifte usw.)
- Seebaum, H., Dr., Ruhrgas AG., Essen
Schwefelwasserstoff (Trockenreinigung)
- Seel, F., Prof. Dr., Institut für anorg. Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
Säure-Base-Theorien
- Seyfried, K., Dr., s. Flakus
- Snatzke, G., Dr., und Tschesche, R., Prof. Dr., Organ.-chem. Institut der Universität Bonn
Saponine
- Sommer, W., Dr.-Ing., ehemals Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein
Salpetersäure (Natriumnitrat, Calciumnitrat, Natriumnitrit, weitere Nitrite)

- Speich, H., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Wirtschaftliche Bedeutung)
- Stamm, H., Prof. Dr.,** Th. Goldschmidt, AG., Essen
Schwefel und -verbindungen (Übersicht über Schwefeloxycyd u. Schwefelsauerstoffsäuren, Thioschwefelsäure, Thionsäuren u. Thionate)
- Stastny, F., Dr.-Ing.,** Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein
Schaumstoffe
- Stenger, E. G., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Toxikologie)
- Steuer, S., Dr.-Ing.,** und **Hofmann, H. J., Dr.,** Schwan-Bleistift-Fabrik, Nürnberg
Schreib- und Zeichenmaterialien (Kugelschreiber)
- Tausend, A., Dr.-Ing.,** II. Physikal. Institut der Techn. Universität Berlin
Selen und -verbindungen (Eigenschaften, Reinselen)
- Thieler, E., Dr.,** ehemals Metallgesellschaft AG., Frankfurt/Main
Schwefel und -verbindungen (Elementarschwefel)
- Treboux, J., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Prüfung von Schädlingsbekämpfungsmitteln; Gesetzliche Bestimmungen)
- Tschesche, R., Prof. Dr.,** s. Snatzke
- Voigt, A., Dr.-Ing.,** Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst
Schwefel und -verbindungen (Sulfaminsäure mit Sulfamaten u. Sulfamid)
- Voss, P., Dr.,** s. Schmeißer
- Weiler, H., Dr.,** Behringwerke AG., Marburg
Sera und Impfstoffe (Abfüllung)
- Weiß, A., Prof. Dr.,** Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg
Siliciumverbindungen anorg. (Siliciumdioxycyd und Silicate, Allgemeines)
- Wiebke, G., Dr.,** s. Rieder
- Winkhaus, G., Dr.,** und **Bock, R., Prof. Dr.,** Institut für anorg. Chemie u. Kernchemie, Johann-Gutenberg-Universität, Mainz
Schwefel und -verbindungen (Nitricle und Imide, Schwefel-Brom-Verbindungen)
- Ziegler, Kl., Dr.,** Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule, Aachen
Seide
- Ziese, W., Dr.,** †, s. Ebenhöch
- Zinkernagel, R., Dr.,** J. R. Geigy AG., Basel/Schweiz
Schädlingsbekämpfung (Materialschutz)

Abkürzungen

Symbole

Fp	Schmelzpunkt	n	Brechungsindex
E. P.	Erstarrungspunkt	[α]	Drehung
Kp	Siedepunkt	T _k	Kritische Temperatur
Kp ₇₆₀	Siedepunkt bei 760 mm Druck	p _k	Kritischer Druck
D	Spezifisches Gewicht	V _k	Kritisches Volumen
D ₄ ²⁰	Dichte bei 20°C, bezogen auf Wasser von 4°C	MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
		MIK	Maximale Immissionskonzentration

Maßeinheiten

A	Ångström	m	Meter
Amp.	Ampere	min	Minute
at (und at abs.)	Technische absolute Atmosphäre	mm	Millimeter
Atm	Physikalische Atmosphäre	mm W. S.	Millimeter Wassersäule
atü	at über Atmosphärendruck	mP	Millipoise
°Bé	Grad Baumé	nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
°C	Grad Celsius	Ω	Ohm
cal	Kleine Kalorie	P	Poise
cm	Centimeter	ppm	cm ³ /m ³ (parts per million)
Coul.	Coulomb	s	Sekunde
cP	Centipoise	t	Tonne
g	Gramm	V	Volt
h	Stunde	val	Äquivalent
kcal	Kilokalorie	W	Watt
kg	Kilogramm	X	ist durch die Gitterkonstante d des Kalkspats bei 18°C definiert, d = 3029,45 X (X ≈ 1,002 · 10 ⁻¹³ m)
kX	ca. 10 ⁻¹⁰ m (s. X)		
l	Liter		

Patente

AP.	Amerikanisches Patent	NP.	Norwegisches Patent
Aust. P.	Australisches Patent	Oe. P.	Österreichisches Patent
Belg. P.	Belgisches Patent	Poln. P.	Polnisches Patent
Can. P.	Canadisches Patent	Russ. P.	Russisches Patent
Dän. P.	Dänisches Patent	Schwed. P.	Schwedisches Patent
DBP.	Deutsches Bundespatent	Schwz. P.	Schweizer Patent
DRP.	Deutsches Reichspatent	Tschech. P.	Tschechoslowakisches Patent
DWP.	Deutsches Wirtschafts-Patent (DDR)	Ung. P.	Ungarisches Patent
EP.	Englisches Patent	DAS.	Deutsche Auslegungsschrift (ab 1.1.1957 für bekanntgemachte Patentanmeldungen)
FP.	Französisches Patent	DBP.-Anm.	Deutsche Bundespatent-Anmeldung
Finn. P.	Finnisches Patent	DRP.-Anm.	Deutsche Reichspatent-Anmeldung
Holl. P.	Holländisches Patent	Zus. P.	Zusatzpatent
Ind. P.	Indisches Patent	[A. Prior.]	Amerikanische Priorität
It. P.	Italienisches Patent	[D. Prior.]	Deutsche Priorität
Jap. P.	Japanisches Patent		usw.
Jug. P.	Jugoslawisches Patent		

Firmen

Firmennamen sind im allgemeinen nur so weit gekürzt, daß sie ohne Schlüssel lesbar sind. Für einige sehr oft zitierte Firmen werden folgende Abkürzungen verwendet:

BASF	Badische Anilin- & Sodafabrik AG.	Merck	E. Merck, Chemische Fabrik (Darmstadt)
De Bataafse	N. V. de Bataafse Petroleum Maatschappij	MLB	Meister Lucius & Brüning (jetzt Farbwerke Hoechst AG.)
DEGUSSA	Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler	Philips	N. V. Philips Metaal Gloeilampenfabrieken
Dehydag	Deutsche Hydrierwerke GmbH.	Du Pont	E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.
ICI	Imperial Chemical Industries, Ltd.	La Roche	F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Chemische Fabrik (Basel)
I. G.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG.	Wacker	Wacker-Chemie GmbH., vorm. Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie
I. G. Lu.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Ludwigshafen		
I. G. Lev.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Leverkusen		
I. G. Hoechst	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst		
	usw.		

Warenzeichen

Ab 14. Bd. sind wir dazu übergegangen, die als Warenzeichen in Deutschland bzw. bei der Madrider Union eingetragenen Handelsnamen ausschließlich in solchen Abschnitten zu kennzeichnen (durch ein Sternchen), in denen Handelsprodukte aufgeführt sind, die das speziell behandelte Sachgebiet betreffen (im allg. sind derartige Abschnitte durch eine Überschrift wie „Handelsprodukte“ oder „Verwendung und Handelsprodukte“ kenntlich gemacht).

Wir haben vorgesehen, alle Warenzeichennamen auch im Gesamtregister, das nach Erscheinen des letzten Bandes herauskommt, zu kennzeichnen, so daß das Gesamtregister dann als Nachschlagewerk für Warenzeichennamen verwendbar ist.

Grundsätzlich berechtigt die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u. dgl. in diesem Handbuch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen.

Bücher

Mehrfach zitierte Bücher sind wie folgt gekürzt:

BEILSTEIN	BEILSTEINS <i>Handbuch der organischen Chemie</i> , 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
D. A. B. 6	<i>Deutsches Arzneibuch</i> , Berlin 1947 (6. Aufl.)
D'ANS-LAX	J. D'ANS, E. LAX: <i>Taschenbuch für Chemiker und Physiker</i> , 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949
FRIEDL.	P. FRIEDLÄNDER: <i>Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige</i> , Springer-Verlag, Berlin, Bd. 1-25, 1888-1942
GMELIN	GMELINS <i>Handbuch der Anorganischen Chemie</i> , 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH., Weinheim (Bergstraße)
HOUBEN-WEYL	HOUBEN-WEYL: <i>Methoden der organischen Chemie</i> , 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart

XII Abkürzungen

KIRK-OTHMER	R. E. KIRK, D. F. OTHMER: <i>Encyclopedia of Chemical Technology, The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1947–1957</i> , Neuauflage ab 1963
LANDOLT-BÖRNSTEIN 5. Aufl.	H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN: <i>Physikalisch-Chemische Tabellen</i> , 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1923–1936
LANDOLT-BÖRNSTEIN 6. Aufl.	H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN: <i>Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik</i> , 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, erscheint ab 1950 fortlaufend
LUNGE-BERL	G. LUNGE, E. BERL: <i>Chemisch-technische Untersuchungsmethoden</i> , 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1931–1940 (8 Bände)
Naturforsch. u. Medizin in Dtschl.	<i>Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946</i> , für Deutschland bestimmte Ausgabe der „FIAT Review of German Science“, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, jetzt Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße)
ULLMANN, 2. Aufl.	F. ULLMANN: <i>Encyklopädie der technischen Chemie</i> , 2. Aufl., Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928–1932
U. S. P.	<i>Pharmacopeia of the United States of America</i>
WINNACKER- WEINGAERTNER	K. WINNACKER, E. WEINGAERTNER: <i>Chemische Technologie</i> , Carl Hanser-Verlag, München 1950–1954
WINNACKER-KÜCHLER	K. WINNACKER, L. KÜCHLER, 2. Aufl. des zuvor genannten Buches, Carl Hanser-Verlag, München 1958–1961
BIOS	British Intelligence Objectives Subcommittee Reports
CIOS	Combined Intelligence Objectives Subcommittee Reports
FIAT	Field Information Agency Technical Reports
PB	Publication Board (Washington)
DIN	Deutsche Industrienorm
ASTM	American Soc. for Testing Materials (amerikanische Normungsstelle)
RAL	Reichsausschuß für Lieferbedingungen

Zeitschriften

Alle Zeitschriften sind nach dem System der *Periodica Chimica* gekürzt (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit Standortsangaben, bearbeitet von M. Pflücke und Alice Hawelek, Verlag Chemie GmbH., Berlin 1940; 2. Aufl. 1952 [Akademie-Verlag GmbH., Berlin, und Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße]). Sie können mühelos entschlüsselt werden.

SACCHARIN s. Süßstoff

SÄURE-BASE-THEORIEN

Die Begriffe „Säure“ und „Base“ sind immer wieder neu gefaßt und erweitert worden.

Das Wort Säure (lat. acidum) ist im Sprachgebrauch sehr alt und wurde zuerst als Sammelbezeichnung für saure Pflanzensäften und die etwa seit 1200 bekannten Mineralsäuren angewendet. Nachdem bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts Säuren allein durch ihren Geschmack, ihre Wasserlöslichkeit und ihr großes Auflösungsvermögen für andere Stoffe charakterisiert worden waren, gab BOYLE 1680 eine Reihe chemischer Kennzeichen für Säuren an: die Rotfärbung vorher blauer Lösungen von Pflanzenfarbstoffen, die Fällung von Schwefel aus dessen Alkali-Lösung und den Verlust aller ihrer Eigenschaften beim Umsetzen mit Alkalien.

Das Wort Alkali stammt von dem arabischen Wort „al kalja“, worunter man die in Pflanzenaschen aufgefundenen kohlensaurigen Salze verstand, welche dem Wasser einen laugartigen Geschmack erteilen. Es war auch bekannt, wie man diese „milden“ Alkalien mit gebranntem Kalk in Ätzalkalien umwandeln kann. Daneben kannte man sehr frühzeitig den „Uringest“ (Ammoniak), den man „flüchtiges“ Alkali nannte. Der geschichtliche Begriff Base, der zum erstenmal von dem westfälischen Chemiker TACKEN (*Tachenius*) 1666 klar ausgesprochen worden ist, reicht weiter als der Begriff Alkali. So umfaßt dieser z. B. auch eine Reihe von Schwermetalloxyden, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit dem Wasser zwar keinen alkalischen Geschmack erteilen, jedoch ebenso wie die Alkalien mit Säuren salzartige Stoffe ergeben. Man dachte sich, die (flüchtige) Säure habe bei diesen Neutralisationsvorgängen ihre Basis (Grundlage) gefunden, von der sie sich durch Glühen wieder abtrennen läßt.

Zu jener Zeit war die Kenntnis von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe sehr unvollständig. In Anlehnung an die Phlogistontheorie (*Stahl*, 1710) meinten damalige Forscher, daß alle Säuren eine „acidum universale“ enthielten, welche die meisten mit Schwefelsäure, andere mit Salzsäure oder Phosphorsäure identifizierten. Berühmte Chemiker, wie BERGMANN, BERTHOLLET und PRIESTLEY, meinten, daß Kohlendioxyd (= fixe Luft) das wirkliche Säureprinzip darstelle. LAVOISIER betrachtete das Element Sauerstoff (daher der Name oxygenium = Säurebildner) als das eigentliche Säureprinzip. Seine Ansicht, daß alle Säuren Sauerstoff und ein Nichtmetall enthalten, wurde bald allgemein anerkannt, ebenso wie die Vorstellung, daß Basen mit Metalloxyden („Metallkalke“) identisch sind. Als DAVY 1814 durch Analyse zeigen konnte, daß Salzsäure (zunächst acidum oxymuriaticum genannt) keinen Sauerstoff enthält, mußte man sich an den Gedanken gewöhnen, daß eine Reihe von Stoffen (so auch Jodwasserstoff, Blausäure) Säuren waren, ohne Sauerstoff zu enthalten. DAVY war der Auffassung, daß es überhaupt keine bestimmten säurebildenden Grundstoffe gibt, die für sich allein zur Bildung einer Säure führen, sondern daß die Azidität eine Folge des Zusammenwirkens aller Elemente eines Stoffes ist. Im Gegensatz hierzu sprach sich GAY-LUSSAC dafür aus, daß Chlor in Salzsäure, Jod in Jodwasserstoff und Cyan in Blausäure in ähnlicher Weise Säureprinzipien seien wie Sauerstoff in anderen Säuren. Erst kurz nach 1830 war die Zeit endlich reif für eine Betrachtungsweise, die DULONG schon frühzeitig nachdrücklich vertreten hatte und die besagte, daß Wasserstoff dasjenige Element sei, das allen Säuren gemeinsam ist. Stark mitwirkend war hierbei, daß GRAHAM 1833 gezeigt hatte, daß man aus Phosphorpentoxyd durch Zusatz verschiedener Wassermengen drei Säuren gewinnen konnte, die mit Basen verschiedene Reihen von Salzen ergaben. In einer bedeutungsvollen Abhandlung stellte LIEBIG fest, daß Säuren Wasserstoffverbindungen sind, in welchen Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs sowie BOYLES und LIEBIGS Kriterien waren nun die wichtigsten Kennzeichen einer Säure.

Säure-Base-Begriff nach ARRHENIUS. Als ARRHENIUS (1884) und später OSTWALD die Theorie der elektrolytischen Dissoziation entwickelt hatten, wurde klar, daß Wasserstoff-Ionen die Träger der sauren und Hydroxyl-Ionen die Träger der basischen Eigenschaften einer wäßrigen Lösung sind, sowie daß die Salzbildung nach vorheriger Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen zu Wasser (Neutralisation) durch Rekombination der verbleibenden Kationen und Anionen zu deuten ist. Die ARRHENIUS-Definitionen lassen sich in der

Reaktionsbeschreibung „Säure + Base = Salz + Wasser“ zusammenfassen. Man legte sehr großes Gewicht darauf, daß der Basebegriff nur solche Stoffe umfaßte, die entweder selbst abspaltbare Hydroxyl-Ionen enthalten, oder Stoffe von basischem Charakter (wie Ammoniak und Metalloxyde), die Hydroxyl-Ionen in wäßriger Lösung liefern können, ohne Basen im strengen Sinne zu sein. (Auf dieser Konzeption beruht die irrige Vorstellung, die heute noch in vielen Lehrbüchern zu finden ist, daß Ammoniak in wäßriger Lösung unbedingt als Ammoniumhydroxyd formuliert werden müsse.)

Viele haben wohl geglaubt, daß diese Auffassung von Säuren und Basen alle Zeiten überdauern würde; in der Tat wird sie auch heute noch von vielen Chemikern vertreten und in der chemischen Literatur verwendet. Versuche mit Basen in anderen Lösungsmitteln zeigten aber im Verlaufe der Zeit, daß der Basebegriff nach ARRHENIUS doch zu speziell ist. So erwiesen FRANKLINS Untersuchungen, daß in flüssigem Ammoniak Amidionen, NH_2^- , und nicht Hydroxylionen die natürlichen Träger der basischen Eigenschaften sind. Diesem Sachverhalt wird man gerecht, wenn man in den Mittelpunkt der Betrachtung die elektrolytische Disproportionierung des Lösungsmittels ($2\text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}_2^+ + \text{OH}^-$, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$) stellt, und als säureanaloge Verbindungen diejenigen Stoffe ansieht, die dasselbe Kation wie das Lösungsmittel liefern, und als basenanalogue Verbindungen die, welche dasselbe Anion enthalten. Stoffe, die sich zum Lösungsmittel wie Kohlendioxyd oder Ammoniak zu Wasser verhalten, d. h. den Säure- bzw. Baseanhydriden entsprechen, werden folgerichtig als „Ansolvosäuren“ bzw. „Ansolvobasen“ bezeichnet. Diese Erweiterung der ARRHENIUS-Definitionen wurde insbes. von G. JANDER (seit 1935) angewendet. So zufriedenstellend sie zunächst erscheint, so haftet ihr doch der Mangel an, daß die Definition einer Stoffklasse von einem ihr nicht angehörenden Stoff (dem Lösungsmittel) abhängig gemacht wird, wobei überdies die ins Auge gefaßte Funktion lösungsmittelunabhängig ist. Endlich sind die ARRHENIUS-Definitionen hinsichtlich der theoretischen Behandlung von „protolytischen“ Vorgängen in Wasser schwerfällig und sie verleiten zu irrigem Vorstellungen. Dies beruht darauf, daß bei den betrachteten Reaktionen nur ein Teil der in den Stoffen enthaltenen Teilchen eigentliche Träger der Umsetzung sind.

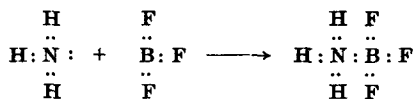
Säure-Base-Definition nach BRÖNSTED. Den Teilchenstandpunkt hat J. N. BRÖNSTED 1923 als erster folgerichtig vertreten: Er definierte Säuren als Teilchen, die Protonen an andere, die so definierten Basen abgeben können. (Man war sich 1923 bereits darüber im klaren, daß in wäßrigen Lösungen das Proton zum Oxonium-Ion, OH_3^+ solvatisiert ist.) Ein „korrespondierendes“ Säure-Base-Paar ist durch die Wechselbeziehung $\text{baH}^+ \rightleftharpoons \text{ba} + \text{H}^+$ gegeben, d. h. die Base (ba) wird nun die Basis, welche mit dem Proton die Säure ergibt. (Korrespondierende Säuren und Basen unterscheiden sich damit stets durch ihre Ladung!) Die Zusammenstellung HCl/Cl^- , $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{OH}_3^+/\text{OH}_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ enthält „Molekül“- („Neutral“-), „Kation“- und „Anion“-Säuren bzw. -Basen sowie „amphotere“ Teilchen, die gleichzeitig als Säuren und Basen wirken können. (Um Verwechslungen vorzubeugen und den Teilchenstandpunkt hervorzuheben, empfiehlt es sich, bei Anwendung der BRÖNSTEDSchen Definitionen von „Ionensäuren“ bzw. „-basen“ zu sprechen.)

Die Stärke einer Säure in Wasser ist durch deren Säurekonstante (auch „Säuredissoziationskonstante“ genannt) bzw. thermodynamisch richtiger den Säureexponent bestimmt; die Säurekonstante ist als Gleichgewichtskonstante der Säurereaktion mit Wasser, $\text{baH}^+ + \text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{ba} + \text{OH}_3^+$, durch $K_s = a_{\text{ba}} \cdot a_{\text{OH}_3^+} / a_{\text{baH}^+}$ und der Säureexponent durch $\text{p}K_s = -\log K_s$ definiert. Ein Vorteil der BRÖNSTEDSchen Definition ist, daß durch K_s auch die Basekonstante der korrespondierenden Base, d. h. die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{ba} + \text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{baH}^+ + \text{OH}^-$ festliegt: $K_b = K_w / K_s$ (K_w = Ionenprodukt des Wassers). Für die Umsetzung einer Säure mit einer beliebigen Base (ba^*), $\text{baH}^+ + \text{ba}^* \rightleftharpoons \text{ba} + \text{ba}^*\text{H}^+$, gilt $K = K_s K_b^* / K_w = K_s / K_s^* = K_b^* / K_b$. Die BRÖNSTEDSchen Definitionen gestatten es damit, eine sehr große Anzahl von Reaktionen, die auf Protonenübertragungen zurückzuführen sind, in sehr einheitlicher Weise theoretisch zu behandeln. (Salzhydrolysen, bei denen Wasser als Säure oder Base wirkt, sind hierbei eingeschlossen.)

Eine Erweiterung der Säure-Base-Definition von BRÖNSTED stellt die Konzeption von H. LUX (1939) und H. FLOOD (1947) dar, nach der Stoffe, welche Sauerstoff-Ionen enthalten oder abspalten können als Basen, und solche, welche diese Ionen anlagern können, als Säuren in oxydischen Systemen betrachtet werden. V. GUTMANN und I. LINDQUIST haben die Säure-Base-Konzeption auf beliebige Ionenübergänge übertragen (1954).

Säure-Base-Begriff nach LEWIS. Nach G. N. LEWIS (1938) sollen neben den „Proton-Säuren“ auch diejenigen keinen Wasserstoff enthaltenden Verbindungen (= „Ansolvosäuren“) als Säuren betrachtet werden, welche die Eigenschaften von Basen im BRÖNSTEDSchen Sinne (= „LEWIS-Basen“) „rasch neutralisieren“ können. Hierdurch wurden wiederum alle diejenigen Stoffe in die Gruppe der Säuren eingeschlossen, für welche BOYLES Kennzeichen

zutrafen. Die Definition von LEWIS schloß sich eng an seine valenztheoretischen Vorstellungen an: Die Komplexbildung von (Lewis-) Säure und -Base wird damit erklärt, daß eines der (immer vorhandenen) einsamen Elektronenpaare der Base die bei Säuren (vom Standpunkt der Oktett-Lehre) vorhandene Elektronenlücke auffüllt:



Um den — sehr umfassenden — Säurebegriff von LEWIS einzuschränken, schlug J. BJERRUM 1951 vor, die LEWIS-Säuren als „Antibasen“ zu bezeichnen.

Da alle hier angeführten Säure-Base-Theorien nebeneinander im Gebrauch sind, sollte zur Vermeidung von Verwechslungen jedesmal festgestellt werden, in welchem Sinne die Begriffe Säure und Base aufzufassen sind. Nachfolgend sind die verschiedenen Begriffe an Beispielen erläutert und vergleichend zusammengestellt:

Reaktion		ARRHENIUS	BRÖNSTED - BJERRUM	LUX/FLOOD	LEWIS
1. H_2SO_4 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. OH^-	Stoff = Teilchen: Stoff: Teilchen:	Säure Base	Säure Base		Proton-Säure Base
2. SO_3 + CaO bzw. O^{2-}	Stoff = Teilchen: Stoff: Teilchen:	Säure-Anhydrid Base-Anhydrid	Antibase Base	Säure Base	Säure Base

F. Seel

SALBEN s. *Arzneimittelzubereitung*, 4. Bd., S. 23; s. *Pharmakotherapeutica*, 13. Bd., S. 412, 413

SALICYLSÄURE s. *Oxycarbonsäuren, aromatische*, 13. Bd., S. 88

SALPETERSÄURE (mit Stickstoffoxyden, salpetriger Säure usw.)

Geschichtliches	3	Handelsformen und Transport	39
Vorkommen	4	Verwendung und Wirtschaftliches	39
Struktur	4	Literatur	40
Physikalische Eigenschaften	4	Toxikologie	40
Chemische Eigenschaften	6		
Technische Herstellung	6	Salpetrige Säure (mit Alkylestern)	41
Übersicht über die Verfahren	6	Stickstoffoxyde (mit Nitrosylschwefelsäure) ..	43
Aus Nitraten	7	Distickstoffoxyd	43
NO-Synthese nach dem direkten Verfahren ..	8	Stickstoffoxyd	45
Lichtbogenverfahren	8	Distickstofftrioxyd	46
Thermische NO-Synthese (Wisconsin- Verfahren)	10	Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxyd ..	47
NO-Synthese im Kernreaktor	11	Distickstoffpentoxyd	48
Ammoniakverbrennung	12	Nitrosylschwefelsäure	49
Absorption der nitrosen Gase	22	Toxikologie der Stickstoffoxyde	50
Vergleich der Verfahren	30	Nitrate und Nitrite	52
Abgaskontrolle	30	Natriumnitrat	52
Hochkonzentrierte Salpetersäure nach dem direkten Verfahren	31	Kaliumnitrat	57
Konzentrierung der Salpetersäure	35	Calciumnitrat	61
Betriebskontrolle	38	Natriumnitrit	64
		Weitere Nitrite	66
		Toxikologie der Nitrate und Nitrite	67

Geschichtliches. Bereits im frühesten Altertum war die Salpetersäure bekannt. Sie wurde von den Ägyptern zum Auflösen von Silber verwendet und wahrscheinlich durch Destillation von Salpeter mit Vitriolen oder Alaun hergestellt. LAVOISIER gab an, daß Salpetersäure eine Verbindung

von Stickstoffoxyd und Sauerstoff ist, und CAVENDISH konnte ihre Entstehung aus Luftstickstoff unmittelbar nachweisen, indem er elektrische Funken auf feuchte Luft einwirken ließ. Um die Mitte des 17. Jahrhunderts zersetzte GLAUBER Kalisalpeter mit Schwefelsäure; er erhitzte die Mischung in einer Glasretorte und erhielt als Kondensat eine braune, rauchende Salpetersäure. Das Verfahren wurde in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts technisch weiterentwickelt und durch Verwendung gußeiserner Retorten und des billigeren Natronsalpeters in den großtechnischen Maßstab übertragen (Näheres zu diesen Verfahren s. S. 8). Geschichtliche Entwicklung der Lichtbogenverfahren s. S. 8, der Ammoniakverbrennung s. S. 12.

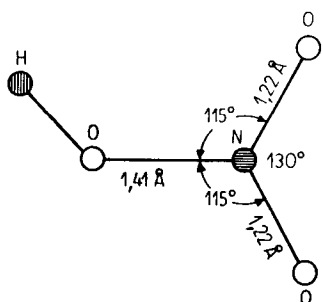
Vorkommen. In der Natur kommt Salpetersäure nur in Form ihrer Salze vor, in Bindung an Natrium, Calcium, Kalium oder Ammonium. Die Bildung dieser Nitrates beruht auf elektrischen Entladungen in der Atmosphäre oder der bakteriellen Oxydation von Ammoniumsalzen oder organischen Stickstoffverbindungen.

Struktur. Im Gegensatz zum fünfwertigen Phosphor bildet der fünfwertige Stickstoff keine Orthosäure H_3NO_4 , sondern stets nur die Metasäure HNO_3 . Ein Salz Na_3NO_4 läßt sich zwar durch Zusammenschmelzen von NaNO_3 und Na_2O unter Luftabschluß gewinnen; diese hygroskopische Verbindung zerfällt jedoch mit Wasser sofort zu NaNO_3 und $2\text{Na}(\text{OH})$ (E. Zintl, W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 [1938]).

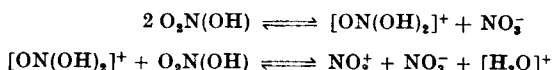
In der undissoziierten Salpetersäure ist der Wasserstoff stets an Sauerstoff gebunden. Das Molekül $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$ ist im Gaszustand eben. Seine aus Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelten Atomabstände und Valenzwinkel sind aus Abb. 1 ersichtlich (L. R. Maxwell, V. M. Mosley, J. chem. Physik 8, 738 [1940]). Das Molekül ist diamagnetisch.

Die Struktur der flüssigen wasserfreien bzw. konz. Salpetersäure ist komplex, ihre Untersuchung schwierig. Die zur Zeit vorherrschenden Anschauungen darüber stützen sich vor allem auf optische Untersuchungen (H. Remy: Lehrbuch der Anorg. Chemie, 9. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1957, Bd. 1, S. 905 ff.). Wasserfreie Salpetersäure besteht überwiegend aus Molekülen der Form $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$, welche jedoch z. T. dissoziiert sind, nach:

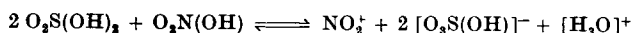
Abb. 1. Struktur der Salpetersäuremolekel im Dampfzustand



und



So erklärt sich auch die sonst nicht verständliche erhebliche elektrische Leitfähigkeit von wasserfreier Salpetersäure. Das Nitronium-Ion NO_2^+ konnte auch in Verbindungen wie $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ nachgewiesen werden. Es tritt ferner auf im Kristallgitter des festen Distickstoffpentoxyds, das als $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ aufzufassen ist, sowie in den Mischungen von konz. Salpeter- und Schwefelsäure, deren stark nitrierende Wirkung es vermutlich verursacht:

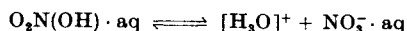


Über Salpetersäure als ionisierendes Lösungsmittel s. G. JANDER: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer 1949; s. a. 12. Bd., S. 19.

Feste wasserfreie Salpetersäure ist wahrscheinlich als $[\text{ON}(\text{OH})_2]^+[\text{NO}_3]^-$ zu formulieren. Die NO_3 -Gruppe im Kristallgitter von Nitraten ist eben.

In hochkonzentrierter wasserhaltiger Salpetersäure treten außer $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$ die Hydrate $\text{O}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fp $-37,85^\circ\text{C}$) und $\text{O}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fp $-18,5^\circ\text{C}$) auf. Das Kristallgitter des festen Monohydrats besteht aus Schichtebenen, in welchen NO_3^- -Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen mit $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Gruppen zweidimensional verknüpft sind (V. Luzzati, Acta crystallogr. [London] 4, 120 [1951]).

Je stärker Salpetersäure mit Wasser verdünnt wird, um so mehr verschwinden die erwähnten Moleküle und Ionen zugunsten der normalen Dissoziation einer starken Säure:



Physikalische Eigenschaften. Salpetersäure, HNO_3 , Mol.-Gew. 63,02, ist in reinem Zustand wasserklar; Kp 87°C (G. B. Taylor, Ind. Engng. Chem. 17, 633 [1925]) bzw. 83°C (E. Berl,

Z. Angew. Chem. 35, 202 [1922]) (die Unterschiede in den Kp-Werten sind auf Zersetzungsprodukte, die sich schon bei kurzem Sieden der Säure bilden, zurückzuführen. Sie erhöhen den Kp); Kp₄₈ 28°C (Siedepunkte von verdünnter Salpetersäure s. Abb. 2). Fp -41,6°C; Schmelzwärme 2,503 kcal/Mol; Verdampfungswärme 9,43 kcal/Mol bei 48 mm Hg, 7,25 kcal/Mol bei 760 mm Hg; Verdampfungsentropie 32,2 cal/Grad·Mol bei 48 mm Hg. Bildungsenthalpie (HNO₃_{fl}, 25°C) $\Delta H_B = -41,33$ kcal/Mol; Freie Bildungsenthalpie (HNO₃_{fl}, 25°C) $\Delta G_B/T = -63,96$ cal/Mol·Grad.

Spez. Wärme (in cal/g·Grad) bei 20°C 0,420, bei 40°C 0,425, bei 60°C 0,427 (spez. Wärme von Salpetersäure mit 1–100% HNO₃ zwischen 2,5 und 60°C s. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg. Band II b, S. 1657).

Molare Verdünnungswärme:

Mole H ₂ O:	1	2	3	4	5	10	100	1000	∞
kcal:	3,134	4,800	5,808	6,448	6,866	7,610	7,827	7,882	7,968

Spez. Gewicht s. Tab. 1, spez. Gewicht unter Druck s. C. H. DUFFY u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 48, 431 [1956].

Tabelle 1. Dichte von Salpetersäure, NO-frei, bei 15°C

Die Änderungen der Dichte mit der Temperatur sind interpoliert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., HW 1, S. 395.

D ₁₅	Änderung d. Dichte für 1°C	°Bé	100 kg enthalten		1 l enthält	
			kg N	kg HNO ₃	kg N	kg HNO ₃
1,000	0,000	0,0	0,02	0,10	0,000	0,001
1,005	0,014	0,7	0,22	1,00	0,002	0,010
1,030	0,023	4,1	1,22	5,50	0,013	0,057
1,055	0,032	7,4	2,19	9,84	0,023	0,104
1,090	0,043	11,9	3,46	15,52	0,038	0,169
1,120	0,051	15,4	4,51	20,22	0,050	0,226
1,150	0,060	18,8	5,53	24,83	0,064	0,286
1,185	0,070	22,5	6,71	30,12	0,080	0,357
1,220	0,080	26,0	7,86	35,26	0,096	0,430
1,255	0,087	29,3	9,04	40,56	0,113	0,509
1,285	0,096	32,0	10,06	45,16	0,129	0,580
1,315	0,106	34,6	11,11	49,88	0,146	0,656
1,345	0,114	37,0	12,23	54,90	0,165	0,738
1,375	0,127	39,4	13,43	60,27	0,185	0,829
1,400	0,135	41,2	14,54	65,27	0,204	0,914
1,420	0,139	42,7	15,55	69,77	0,221	0,991
1,440	0,143	44,1	16,63	74,64	0,240	1,075
1,460	0,146	45,4	17,81	79,94	0,260	1,167
1,490	0,152	47,4	19,96	89,56	0,297	1,334
1,502	0,163		21,17	95,08	0,318	1,427
1,507	0,166		21,63	97,08	0,326	1,463
1,510	0,167	48,7	21,84	98,05	0,330	1,481
1,515	0,170	49,0	22,06	99,02	0,334	1,500
1,519	0,172		22,18	99,52	0,337	1,512
1,520	0,172	49,4	22,20	99,62	0,338	1,514

Zur Dichte und Konzentration wäßriger Salpetersäure zwischen 5 und 100°C s. J. H. PERRY: Chemical Engineers' Handbook, 3. Aufl., Mc. Graw Hill, New York 1950, S. 180.

Salpetersäure von höheren Konzentrationen als 90% enthält fast immer gelöstes NO₂, das die Dichte der Flüssigkeit erhöht. Um Tab. 1 auch dann noch anwenden zu können, wird der Prozentgehalt an NO₂ durch oxydimetrische Titration festgestellt und der entsprechende, aus Tab. 2 zu entnehmende Korrekturwert von der gemessenen Dichte abgezogen

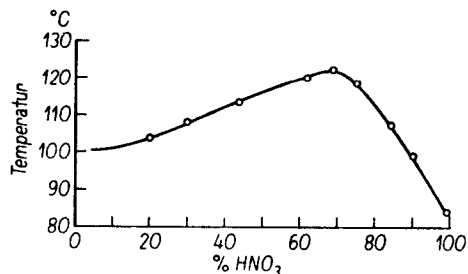


Abb. 2. Siedepunkte von Salpetersäure in Abhängigkeit von der Konzentration

Tabelle 2. Korrekturfaktor für die Dichte von konz. Salpetersäure bei NO₂-Gehalt

% NO ₂	Korrekt.	% NO ₂	Korrekt.	% NO ₂	Korrekt.	% NO ₂	Korrekt.
0,50	0,0008	3,50	0,0217	6,50	0,0430	9,50	0,0633
1,00	0,0030	4,00	0,0253	7,00	0,0465	10,00	0,0660
1,50	0,0068	4,50	0,0288	7,50	0,0500	10,50	0,0698
2,00	0,0105	5,00	0,0323	8,00	0,0533	11,00	0,0730
2,50	0,0143	5,50	0,0360	8,50	0,0566	11,50	0,0760
3,00	0,0180	6,00	0,0395	9,00	0,0600	12,00	0,0785
						12,50	0,0820

Chemische Eigenschaften. Die reine, fast 100%ige Salpetersäure zersetzt sich beim Stehen, vor allem in Licht, unter Entwicklung von NO₂ und O₂. Durch Verdünnung mit Wasser wird die Zersetzung stark herabgesetzt. Verdünnte Salpetersäure läßt sich ohne Zersetzung destillieren. Unter der Quecksilberlampe werden sowohl verdünnte Salpetersäure als auch Alkalinitratlösung zu niederen Stickstoffoxyden abgebaut. Bei der Elektrolyse entwickelt starke Salpetersäure an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Stickstoffdioxid, verdünnte Salpetersäure an der Kathode auch Wasserstoff. An einer gekühlten Quecksilberkathode kann Salpetersäure mit guten Ausbeuten zu NH₂OH reduziert und dieses bei Zufuhr von Chlorwasserstoff als festes Chlorhydrat ausgeschieden werden (*I. G., DRP. 677 326, 1937*).

Rauchende Salpetersäure oxydiert Schwefel, Selen und Phosphor bereits in der Kälte, Arsen wird auch von verdünnter Salpetersäure oxydiert und gelöst. Konz. Salpetersäure, bes. im Gemisch mit Schwefelsäure, oxydiert Kohlenstoff von ca. 50°C aufwärts zu CO₂. NO₂ und NO werden in konz. Salpetersäure leicht gelöst und können durch Erhitzen und Luft wieder ausgeblasen werden (s. S. 48).

Unedle Metalle werden von verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Wasserstoff, nitrosen Gasen, Stickstoff, Hydroxylamin und Ammoniak angegriffen. Aluminium ist gegen konz. Salpetersäure bei milden Temperaturen passiv. Von den edlen Metallen werden Cu, Hg, Ni und Ag gelöst. Mit Kupfer bildet sich in konz. Salpetersäure bevorzugt NO₂, in verdünnter Salpetersäure bevorzugt NO. Bei Auflösung der Edelmetalle wirkt die Gegenwart von HNO₂ stark beschleunigend. Entfernt man die salpetrige Säure durch Zusatz von etwas Harnstoff oder durch Durchleiten von CO₂, so wird das Auflösen der Metalle unterbunden. Au, Pt, Ir und Rh werden durch Salpetersäure nicht angegriffen. Über die Beständigkeit von Metallen und Nichtmetallen gegen Salpetersäure s. a. *1. Bd., S. 968/70*.

Konz. Salzsäure ergibt mit konz. Salpetersäure das besonders aggressive Königswasser, das auch Gold löst. Es enthält Chlor und NOCl.

SO₂ reduziert HNO₃ in mittleren und hohen Konzentrationen. Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat werden von 90%iger und höher konzentrierter Salpetersäure nicht merklich angegriffen, was auf die Unlöslichkeit der betreffenden Nitrats in starker Salpetersäure zurückgeführt wird.

Als Werkstoff im Apparatebau verwendet man für Salpetersäure bis zu 70% heute ausschließlich austenitische Chromnickelstähle (V2A), in Deutschland vor allem den titanstabilisierten Werkstoff Nr. 4541, in USA den kohlenstoffarmen Werkstoff Nr. 4306 (US-Nr. 304 L) mit maximal 0,03% C. Cr-Ni-Mo-Stähle (V4A) sind für höhere Konzentrationen und Temperaturen oberhalb 40°C nicht geeignet. Für konzentrierte Salpetersäure eignen sich Aluminium, Ferrosilicium und Tantal. Für die Kompressoren zur Verdichtung der Nitrosegase, die besonders gefährdet sind, benutzt man Chromguß- oder Chromnickelgußlegierungen. Über Korrosionsprobleme bei der Salpetersäurefabrikation vgl. H. G. ZELDERS, *Chem. Weekbl. 52, 66 [1956]*.

Technische Herstellung

Übersicht über die Verfahren. Das historische Verfahren, Salpetersäure durch Zersetzung von Nitraten mit konz. Schwefelsäure zu gewinnen (s. S. 7), hat bis an den Anfang unseres Jahrhunderts eine wesentliche Rolle gespielt. Das Verfahren liefert als einziges von allen technischen Verfahren in einer Stufe hochkonzentrierte HNO₃ (> 90%). Es ist jedoch den modernen Verfahren wirtschaftlich weit unterlegen und spielt deshalb keine Rolle mehr.

An seine Stelle sind die Verfahren auf Basis des Luftstickstoffs getreten, die stets in mehreren Stufen verlaufen. In der ersten Stufe wird NO gewonnen, das in weiteren Verfahrensschritten oxydiert und mit Wasser umgesetzt wird. Gegebenenfalls folgt noch eine Konzentrierung.

Die direkten Verfahren der NO-Synthese bringen Stickstoff bei Temperaturen oberhalb 2000°C direkt mit Sauerstoff zur Reaktion.

Das Lichtbogenverfahren (s. S. 8) erfordert billige elektrische Energie (z. B. aus Wasserkraftwerken), die nur zu einem geringen Prozentsatz chemisch genutzt wird. Die NO-Konzentration der Reaktionsgase ist sehr gering (bis 3%), so daß direkt nur eine schwache Salpetersäure (30–33%) erhalten werden kann. Alle derartigen Anlagen sind inzwischen stillgelegt.

Als weitere direkte Verfahren wurden neuerdings in USA eine thermische NO-Synthese, das Wisconsin-Verfahren (s. S. 10) und die NO-Synthese im Kernreaktor (s. S. 11) bearbeitet. Das thermische Verfahren besitzt im Erdgas eine günstigere Energiebasis als das Lichtbogenverfahren, es liefert jedoch ebenso wie dieses nur geringe NO-Konzentrationen im Reaktionsgas.

Ammoniakverbrennung (s. S. 12). Das direkte Verfahren der NO-Synthese verlor seine Bedeutung, seit Methoden zur katalytischen Oxydation von Ammoniak zur technischen Reife entwickelt waren (ab 1908) und zudem durch das HABER-BOSCH-Verfahren unbegrenzte Mengen NH_3 zur Verfügung standen (etwa ab 1911). Vorübergehend wurden auch große Mengen Ammoniak durch Druckhydrolyse von Kalkstickstoff erzeugt (A. Frank, DRP. 134289, 1900; vgl. auch 5. Bd., S. 67; B. Waeser [s. Literatur S. 40], S. 335).

Wird zur Verbrennung reiner Sauerstoff benutzt, so erhält man nach Kondensation des Wasserdampfes ein Gasgemisch, das frei von Inertgas ist und neben z. B. 60% NO nur noch O_2 enthält. Wegen des hohen Preises von Sauerstoff und aus Sicherheitsgründen wird dieses Verfahren technisch zur Zeit nicht angewendet.

Das übliche Verfahren arbeitet mit Luft und liefert NO-Konzentrationen bis zu 11%.

Die Oxydation des NO mit überschüssigem Sauerstoff aus den Verbrennungsgasen oder mit sekundär zugesetzter Luft zu NO_2 verläuft als langsame Gasreaktion in den Rohrleitungen und gegebenenfalls in besonderen Oxydationstürmen, die den Absorptionskolonnen vorgeschaltet werden. Die Absorption des NO_2 in Wasser wird unter Kühlung in Füllkörper- und Bodenkolonnen vorgenommen.

Man erhält bei diesem Verfahren 45–70%ige Salpetersäure, der in einer weiteren Stufe noch Wasser entzogen werden kann, wobei man Konzentrationen bis zu 99% HNO_3 erreicht. Als wasserentziehende Mittel werden Schwefelsäure oder Magnesiumnitratlösung verwendet.

Die heute wichtigen technischen Varianten für Ammoniakverbrennung und Absorption unterscheiden sich vor allem durch die angewendeten Drücke. Bis zur Einführung der V2A-Stähle als Baumaterial wurden ausschließlich drucklose Anlagen gebaut. Als nächster Schritt folgte die der Absorption bei ~0,5 atü. Solche Anlagen sind heute noch vielfach im Gebrauch, werden jedoch nicht mehr neu errichtet. In modernen Anlagen treten folgende Kombinationen auf:

1. Verbrennung bei Atmosphärendruck, Absorption bei Mitteldruck (1,5–3,5 atü)
2. Verbrennung und Absorption bei Mitteldruck (1,5–3,5 atü)
3. Verbrennung und Absorption bei höherem Druck (8 atü)

Hochkonzentrierte Salpetersäure im direkten Verfahren (s. S. 31). Dieses Verfahren verwendet ebenfalls die Reaktionsgase der Ammoniakverbrennung. Durch Oxydation und Kondensation werden zunächst etwa 60%ige HNO_3 und N_2O_4 gewonnen. In einer zweiten Stufe wird das in der 60%igen HNO_3 gelöste N_2O_4 in einem Autoklaven unter Druck oxydiert. Man erhält so ohne Konzentrierung direkt 98%ige HNO_3 .

Aus Nitraten

In Deutschland wurde Salpetersäure bis zum ersten Weltkrieg, in außerdeutschen Ländern auch noch später, ausschließlich durch Umsetzen von Nitraten mit Schwefelsäure und anschließende Destillation nach GLAUBER hergestellt. Nach Th. HENRY, *Ind. Engng. Chem.* 45, 1386 [1953] beträgt die Darstellung aus NaNO_3 heute weniger als 10% der Gesamtproduktion. Der wichtigste Rohstoff war Chilesalpeter. Anfang des ersten Weltkrieges wurde in Deutschland als Ersatz für den Chilesalpeter auch synthetischer Kalksalpeter aus Norwegen verwendet.

Der Chilesalpeter wurde technisch ausschließlich in gußeisernen Retorten, meist in zwei Reaktionsstufen, zersetzt. In der ersten Stufe waren Temperaturen von 120–170°C, in der zweiten Stufe bis 200°C, z. T. bis 400°C, üblich. Die Zersetzungstemperatur muß der Konzentration der Schwefelsäure und dem Mischungsverhältnis von Säure zu Salpeter angepaßt sein. Das Mischungsverhältnis wird gewöhnlich auf Natriumhydrogensulfat als Endprodukt berechnet, z. T. wurde auch weniger Schwefelsäure verwendet. Am verbreitetsten war das Verfahren von C. UEBEL (*Chem. Fabrik Rhénania, DRP. 106962*, 1898; *C. Uebel, DRP. 127647*, 1900, *277092*, 1913), bei dem drei gußeiserne Retorten in Form liegender Zylinder in einer gemeinsamen Feuerung eingebaut waren. Nach Beendigung der ersten Reaktionsstufe in den beiden oberen Retorten wurde das Reaktionsgut in die darunterliegende dritte Retorte abgelassen, in der etwa 300°C heißes Hydrogensulfat vorgelegt war. In beiden Stufen ist die Neigung zum Schäumen zu beachten. Die Salpetersäuredämpfe wurden in Steinzeugapparaten fraktioniert kondensiert. Die Ausbeute an Salpetersäure betrug etwa 95%, die Konzentration lag in der ersten Stufe, die den weitaus größten Anteil ausmachte, bei 90–95%. Ein teilweiser Zerfall zu Stickstoffoxyden ließ sich infolge der hohen Temperaturen nicht vermeiden.

Die BASF (*DRP. 227377*, 1908) entwickelte ein kontinuierliches Verfahren mit fünf Reaktionsstufen, bei dem die Temperaturen von 110°C bis auf 300°C gesteigert und 60% der Gesamtsäure mit 96–97% HNO₃ in der ersten Stufe gewonnen wurde.

Hinsichtlich der Güte des Produktes, der Ausbeute und Wirtschaftlichkeit wurden diese Verfahren durch das Vakuumverfahren nach Fr. VALENTINER (*DRP. 63207*, 1891) übertroffen, das nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten, die bei der Abdichtung der Apparate auftraten, weite Verbreitung erlangte. Man arbeitete bei einem Druck von 30 mm Hg und mit 96,4%iger Schwefelsäure. Die Temperatur der Hauptreaktion lag bei 120–130°C; 80% der Gesamtsäure fiel als 96- bis 100%ig. HNO₃ an. Ein Teil der in der Endstufe abdestillierenden Dünnsäure wurde der Ausgangsmischung zugegeben.

Ausführliche Darstellung dieser alten Verfahren s. G. LUNGE: *Handb. der Schwefelsäurefabrik. Vieweg, Bd. I, S. 166, Braunschweig 1916*; ULLMANN, 2. Aufl., 9. Bd., S. 4.

In jüngster Zeit hat H. PAULING (*DBP. 931588*, 1952) die kontinuierliche Herstellung von Salpetersäure durch Umsetzen von Schwefelsäure mit Natronsalpeter wieder aufgegriffen, wobei er eine heiß gesättigte wäßrige Lösung von NaNO₃ anstelle von verdünnter Salpetersäure auf eine „PAULING-Kolonne“ nach Abb. 21, S. 36, laufen läßt.

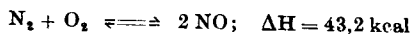
NO-Synthese nach dem direkten Verfahren

Lichtbogenverfahren

Um die Jahrhundertwende setzten Bestrebungen ein, den Chilesalpeter als Stickstoffquelle zu ersetzen. Obwohl die Bedeutung der unmittelbaren Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff heute zugunsten der Ammoniakverbrennung ganz zurückgetreten ist, wurden die damals gewonnenen Erfahrungen bei der Lichtbogenzerlegung von Kohlenwasserstoffen erneut verwertet. Der SCHÖNHERR-Ofen der BASF (s. S. 9) bildet die Grundlage des heute bei den CHEM. WERKEN HÜLS betriebenen Verfahrens zur Umwandlung von Methan in Acetylen (→ Kohlenwasserstoffe [Umwandlungen], 10. Bd., S. 130).

Schon 1781 stellten CAVENDISH und PRIESTLEY fest, daß beim Verbrennen von Wasserstoff in überschüssiger Luft Salpetersäure nachgewiesen werden könne. 1785 berichtet CAVENDISH, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft Salpetersäure entsteht. 1897 erhielt RAYLEIGH in ähnlicher Weise Salpetersäure aus Luft mit der beachtlichen Ausbeute von 49 g HNO₃/kWh.

Die theoretischen Grundlagen des Lichtbogenverfahrens sind in erster Linie von W. NERNST untersucht worden. Das Gleichgewicht der Reaktion



wird, entsprechend dem endothermen Charakter der Reaktion, durch hohe Temperaturen zugunsten von NO verschoben. So bilden sich nach W. NERNST (*Z. anorg. allg. Chem.* 49, 227 [1907]) bei 1227°C 0,1 Vol.-% NO, bei 2027°C 1,23 Vol.-% NO, bei 2427°C 2,44 Vol.-% NO und bei 2927°C 4,39 Vol.-% NO. Wesentlich für die Ausbeute ist ferner die Zersetzungsgeschwindigkeit des NO. Reines NO von Atmosphärendruck wird bei 827°C in 380 min, bei 1227°C in 3,3 min, bei 1627°C in 0,017 min und bei 2027°C in 0,00008 min zur Hälfte zersetzt. Diese Zahlen zeigen, daß man das Gasgemisch auf etwa 3000°C erhitzen und dann möglichst rasch auf etwa 1000°C abschrecken muß. Durch Anwendung von Druck wird das Gleichgewicht nicht beeinflusst, die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion wird jedoch durch Druck erhöht.