

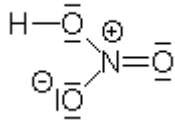
Salpetersäure, rauchend

Andere Namen: Starke Salpetersäure, "Hoko"-Säure (von hochkonzentriert); lat. Acidum nitricum fumans
CAS¹-No.: [7697-37-2]
EG-/EINECS-Nr.: 231-714-2
RID/ADR: UN 2032 - Kl. 8 / Ziff. 2a2

¹ = Chemical Abstracts Service registry number

Molekülmasse: 63,01 g/mol

Summenformel: HNO₃



Strukturformel:

Beschreibung:

Reine, wasserfreie Salpetersäure ist klar, farblos und raucht an feuchter Luft stark. Die Säure lässt sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen. Die wasserfreie Flüssigkeit hat eine geringere Viskosität als reines Wasser, während Salpetersäure-Wasser-Gemische viskoser als Wasser sind.

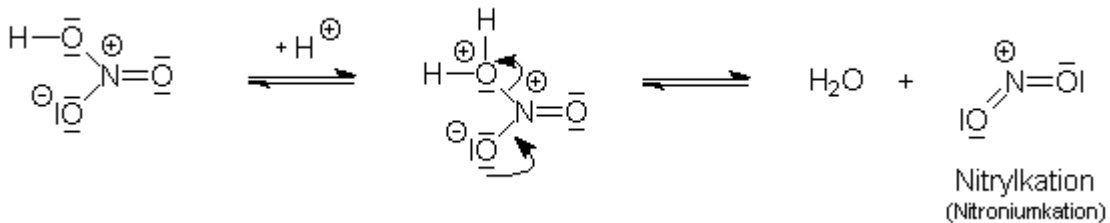
Rote, rauchende Salpetersäure ist konzentrierte Salpetersäure (Mindestgehalt 86% HNO₃), in der Stickstoffoxide enthalten sind. Es handelt sich um eine klare, gelbe bis rotbraune, beim Erhitzen flüchtige Flüssigkeit, die erstickende, gelbrote Dämpfe absondert.

Tab.: Viskositäten wäßriger Lösungen von Salpetersäure (Angaben in mPa x s in 20 °C, Massen-%)

Konz.:	0%	10%	20%	40%	60%	80%	100%
Visk.:	1,00	1,04	1,14	1,55	2,02	1,84	0,88

Reaktionen:

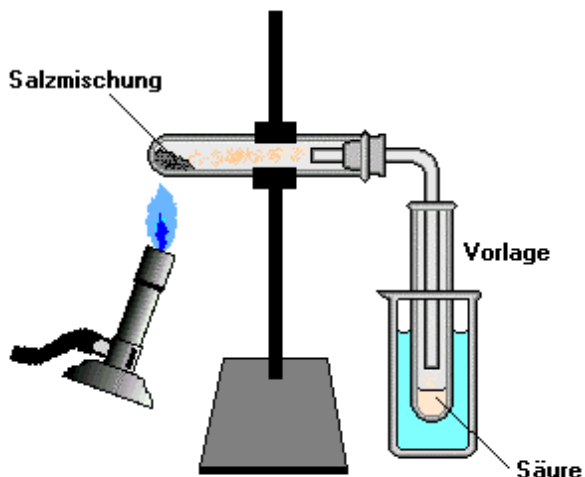
A



Darstellung:

(Große Vorsicht bei der Durchführung der Versuche, nur vom Lehrer oder Dozenten selbst auszuführen; rauchende Salpetersäure ist stark ätzend und brandfördernd, entstehende nitrose Gase sind giftig).

Die in der heutigen Zeit gebräuchliche Methode, Salpetersäure durch katalytische "Verbrennung" von Ammoniak zu Stickstoffoxiden (nach dem OSTWALD-Verfahren) herzustellen, kannte man im Mittelalter natürlich noch nicht. Eine Vorschrift aus historischer Zeit geht von Salpeter (Kaliumnitrat) aus, den man damals mit Alaun und Kupfervitriol mischte und trocken erhitzte. Diese Umsetzung lässt sich in einem unaufwendigen Demonstrationsversuch wie folgt zeigen:

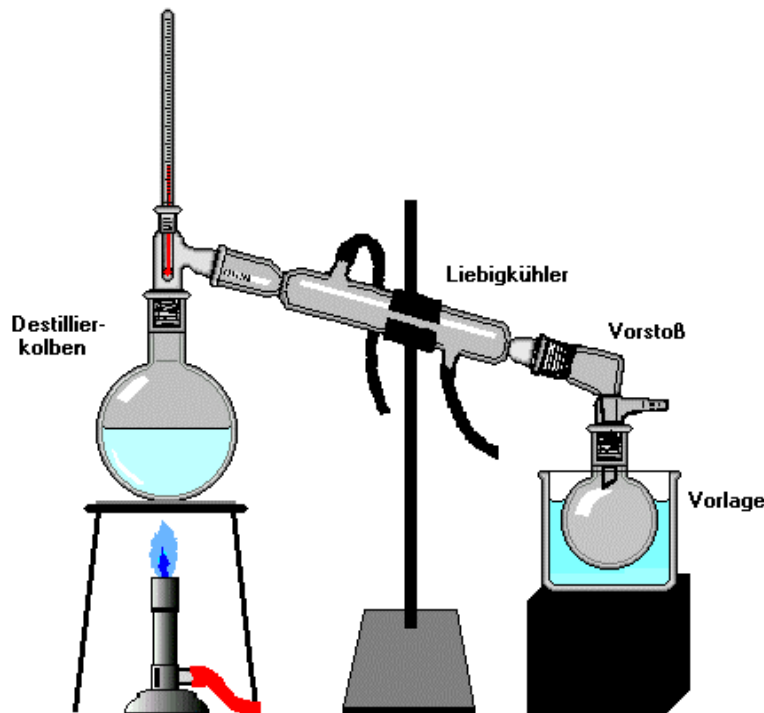


Man mißt je 2-3 Spatel folgender Salze ab: Kalisalpeter [Kaliumnitrat, KNO₃], Kalialaun [Kaliumaluminiumsulfat, KAl(SO₄)₂] und Kupfervitriol [Kupfersulfat-5-hydrat, CuSO₄]. Die drei Stoffe werden gut vermischt und in ein nahezu waagrecht eingespanntes Reagenzglas, am besten aus DURAN Glas, mit aufgesetztem rechtwinkligen Glasrohr gegeben. Der absteigende Schenkel des Glasrohrs ragt in ein leeres Reagenzglas, welches man in einem Becherglas mit Wasser von Kühlschranktemperatur kühl hält.

Nun wird die Salzmischung mit einem Gasbrenner erhitzt. Sie schmilzt und wird dunkel, während sich im Reagenzglas ein braunes Gas bildet (Vorsicht, giftig, reizt die Augen und Atemwege!). Im Verlauf der Erhitzung sammelt sich in der gekühlten Vorlage etwa 1 ml einer klaren Flüssigkeit. Jetzt tauscht man die Vorlage gegen ein neues Reagenzglas aus, das etwa 3 ml Wasser enthält, und läßt das Glasrohr etwa 2 mm in das Wasser eintauchen (nicht mehr, sonst besteht die Gefahr des Zurücksteigens von Wasser in das Probierglas mit der noch heißen Salzmischung!).

Gewinnung durch Destillationsverfahren

Man verwendet einen Destillationskolben, der mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist, oder eine komplette Destillationsapparatur mit Liebigkühler (wie abgebildet, zweckmäßigerweise mit Normschliffen, die man vor dem Versuch mit PTFE-Fett/Hostaflonfett sorgsam abdichtet). Auf Trockenheit der gesamten Apparatur ist peinlich zu achten!



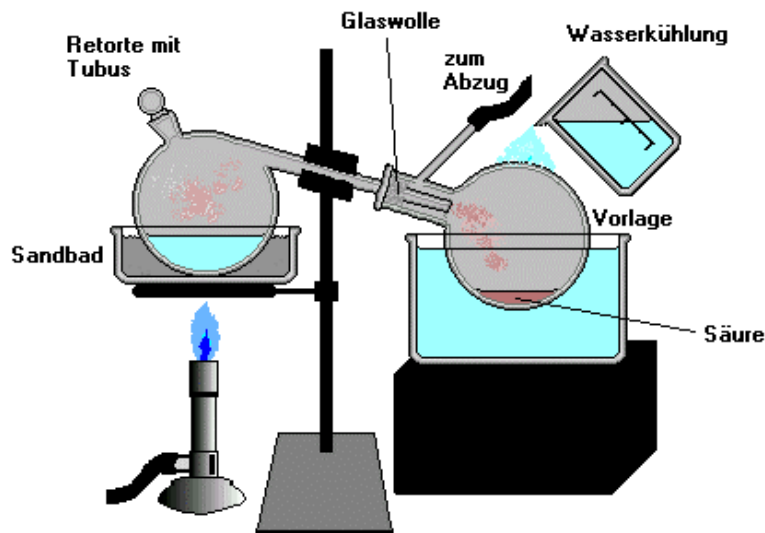
In den Destillationskolben links füllt man 25 ml konz. Schwefelsäure. Vorsichtig, in Portionen und unter guter Kühlung mit Eiswasser schüttet man 30 g gut getrocknetes, fein gepulvertes Kaliumnitrat durch einen Trichter hinein. Dazu gibt man noch ein wenig Silbernitrat (AgNO_3). Bei dieser Prozedur bilden sich bereits stechend riechende Dämpfe, nicht einatmen! Nach etwa einstündigem Stehen im verschlossenen Kolben wird die Mischung vorsichtig erwärmt; die zuerst übergehenden Tropfen (erkennbar an der gelb-braunen Farbe) werden gesondert aufgefangen.

Der als Vorlage dienende Rundkolben muß (am besten durch Einstellen in ein Becherglas mit kaltem Wasser) ebenfalls gut gekühlt werden. Bei dem Versuch destilliert fast reine Salpetersäure über (im Temperaturbereich von 83 bis 85 °C bei Atmosphärendruck). Sobald sich größere Mengen brauner Stickoxide bilden und sich das abtropfende Destillat bräunlich verfärbt, wird die Reaktion abgebrochen.

Sind präparativ größere Mengen reiner Salpetersäure darzustellen, so arbeitet man auf jeden Fall mit einer Schliffapparatur und destilliert wiederholt im Wasserstrahl-Vakuum (Siedekapillare verwenden). Der Siedepunkt der Säure liegt bei einem Druck von 26 mbar nur noch zwischen 36 und 38 °C!. Hier reicht zur Erwärmung des Destillierkolbens ein Wasserbad aus.

Hat man eine **Retorte** zur Verfügung, so kann man das noch im vergangenen Jahrhundert übliche Gewinnungsverfahren der rauchenden Säure demonstrieren. Mit dieser Methode vermeidet man den Kontakt der Salpetersäuredämpfe mit Kork- oder Gummistopfen, welche bereits nach kurzer Einwirkungszeit angegriffen werden.

Den Hals der Retorte läßt man möglichst weit in einen enghalsigen Kolben mit Seitenrohr ragen, gleichzeitig verschließt man den Kolbenhals mit einem dichten Pfropfen aus Glaswolle. Das Seitenrohr verbindet man mit einem Schlauch, der zum Abzug oder ins Freie führt. Der Vorlagekolben wird im Verlauf der Destillation (zur Kühlung) immer wieder mit kaltem Wasser übergossen. Dabei wird die Auffangwanne zweckmäßigerweise mit einem Saugheber versehen, um ein Überlaufen des Kühlwassers zu vermeiden.

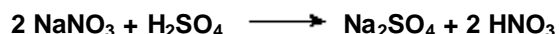


In die trockene (!) Retorte gibt man 36 g getrocknetes Kaliumnitratpulver und gießt (am besten durch eine in den Tubus gesetzte Trichterröhre) langsam und vorsichtig 20 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nun wird auf dem Sandbad erwärmt und die gebildete Salpetersäure überdestilliert. Gegen Ende der Destillation bilden sich in der Retorte größere Mengen von braunem Stickstoffdioxid. Sobald das abtropfende Destillat beginnt, sich dadurch braun zu verfärben, beendet man den Destillationsprozeß.

Vorsicht: Wird durch zu hohe Temperaturen gegen Ende der Umsetzung den Rückstand zu heiß, so besteht beim Erstarren des Schmelzkuchens die große Wahrscheinlichkeit eines Bruchs der Retorte. Um das wertvolle Glasgerät zu retten, wäre in diesem Fall vor dem vollständigen Erstarren (aber auch nicht wesentlich vorher!) in kleinen Portionen heißes Wasser einzugießen und so der Salzkuchen teilweise aufzulösen.

Nach ROJAHN präpariert man die rote rauchende Säure aus Natriumnitrat (Chilesalpeter) und konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung einer ähnlichen Apparatur wie folgt:

Man füllt 165 g trockenes Natriumnitrat und 100 g (Gramm, nicht Milliliter!) konz. Schwefelsäure in eine Retorte von mindestens 500 ml Inhalt (am besten mit vorgelegtem Liebigkühler) und destilliert das Gemisch (Sandbad verwenden). Zu Beginn geht reine Salpetersäure über. Wenn die Destillation ihrem Ende entgegengeht, verstärkt man die Flamme, was zur Bildung brauner Dämpfe von Stickstoffdioxid führt. Die braunen Dämpfe der nitrosen Gase lösen sich in der zuvor übergegangenen, farblosen Salpetersäure unter Bildung der roten, rauchenden Säure auf.



Möchte man die derart erzeugte, von Stickstoffdioxid gelb-bräunlich gefärbte Salpetersäure farblos haben (Entfernung der niederen Oxidationsstufen des Stickstoffs), so leitet man durch die noch warme Säure einen Strom von trockenem Kohlendioxid.

Gehaltsbestimmung (nach DAB 7, R 411)

Man beschickt einen Jodzählkolben mit 20 ml destilliertem Wasser und tariert auf der Analysenwaage. Man trägt 2,0 ml der zu untersuchenden Säure ein, wobei das Einbringen schnell vonstatten gehen sollte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gewicht der Untersuchungssubstanz ermittelt.

Danach wird die Lösung mit 40 ml Wasser und genau 50,00 ml 1 M-Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von 0,10 ml Methylorange-Indikatorlösung wird mit 1 M - Salzsäure zurücktitriert.

1 ml Normal-Natronlauge entspricht 63,01 mg HNO_3 .

Chemische und physikalische Kennzahlen der Reinsubstanz:

Parameter		Wert (z.B. M=Merck, R=Römpf)
Schmelzpunkt	mp	-41,1 °C (Hunnius); -41,6 °C (R)
Siedepunkt	bp	84 °C (Hunnius); 84,1 °C (R)
Relative Dichte 20°	s.g.	1,50 - 1,52 (Hunnius); etwa 1,50 (DAB 7); 1,522 (R)
Löslichkeit in Wasser	solubility (water)	in jedem Verhältnis mischbar

Gefahren

Wie andere starke Mineralsäuren führt Salpetersäure zu starken Verätzungen von Haut und Schleimhäuten. Eine Besonderheit ist die beim Kontakt mit der konzentrierten Säure auftretende Gelbfärbung der Haut, die sich durch die leichte Nitrierbarkeit der phenolischen Aminosäuren in den Eiweißbestandteilen der Haut erklären läßt. Beim Verschlucken kommt es zu lebensbedrohlichen Verätzungen der Mundschleimhaut, der Speiseröhre und des Magens, ggf. mit Erbrechen von dunkel gefärbten, "kaffeesatzartigen" Massen.

Weitere Umsetzungen

Kaliumnitrat eignet sich zur Darstellung von Salpetersäure im Labormaßstab [Lit. 14, S. 475f; 14a, S. 107]: (Große Vorsicht bei der Durchführung, nur vom Lehrer oder Dozenten auszuführen; Salpetersäure ist stark ätzend und brandfördernd, entstehende nitrose Gase sind giftig)

Man verwendet einen Destillationskolben, der mit einem seitlichen Destillationsansatz versehen ist, oder eine mit PTFE-Fett gut abgedichtete Schliffapparatur mit Liebigkühler. Auf Trockenheit der gesamten Apparatur ist peinlich zu achten. In den Kolben füllt man 25 ml konz. Schwefelsäure. Vorsichtig, langsam und unter guter Kühlung mit Eiswasser schüttet man 30 g gut getrocknetes, fein gepulvertes Kaliumnitrat durch einen Trichter hinein. Dazu gibt man noch ein wenig Silbernitrat (AgNO_3). Nach etwa einstündigem Stehen wird die Mischung vorsichtig erwärmt; die zuerst übergehenden Tropfen (erkennbar an der gelbbraunen Farbe) werden gesondert aufgefangen. Der als Vorlage dienende Kolben muß ebenfalls gut gekühlt werden. Bei dem Versuch destilliert fast reine Salpetersäure über. Sobald sich die überdestillierten Gase bräunlich verfärben, wird die Reaktion abgebrochen.

Literaturhinweise/Quellenangaben

H. Auerhoff und J. Knabe, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie 11. Aufl. 1983, S. 61 (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart)

Deutsches Arzneibuch 6. Ausg. Neudruck 1951, S. 26: Monographie Rauchende Salpetersäure - Acidum nitricum fumans (Deutscher Apotheker-Verlag, Stuttgart)

Deutsches Arzneibuch 7. Ausg. 1968, Kommentar von Böhme/Hartke, S. 299 (WVG, GOVI Verlag) - R 411 / Salpetersäure, rauchende

Deutsches Arzneibuch 10. Ausgabe Grundlieferung 1991 (Deutscher Apotheker-Verlag)

HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis 5. Aufl. Bd. x (Springer-Verlag)

HUNNIUS Pharmazeutisches Wörterbuch 7. Aufl. (Walter de Gruyter, Berlin und New York) - Eintrag Salpetersäure

RÖMPP Chemielexikon Hrsg. Falbe/Regitz 9. Aufl., Band 5 / Pl-S, S. 3973f (Thieme Verlag, Stuttgart 1995) - Eintrag Salpetersäure