

Käthe-Kollwitz-Gymnasium

Wesseling

Bogenstraße

50389 Wesseling

FACHARBEIT

im

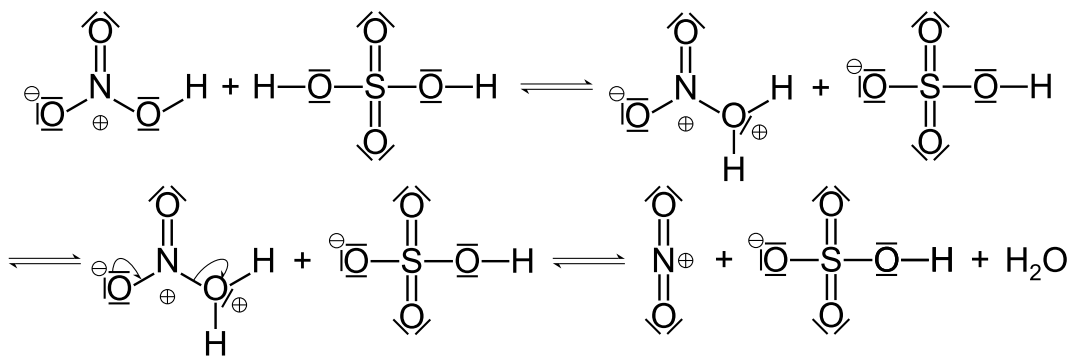
Leistungskurs Chemie

Klassenstufe 12

2011/12

Betreuende Lehrerin: Karin Gloger

Verfahren zur synthetischen Darstellung von Nitriersäure aus
Kupfersulfat-Pentahydrat und Natriumnitrat



Laslo Hunhold

Bonner Straße 41

50389 Wesseling

30.03.2012

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	3
II	Hauptteil	4
1	Darstellung konzentrierter Schwefelsäure	4
1.1	Elektrolyse von Kupfersulfat-Pentahydrat	4
1.1.1	Versuch	5
1.1.2	Berechnung der Parameter	6
1.2	Destillation	8
1.2.1	Versuch	8
1.2.2	Azeotropie	9
1.3	Eigenschaften	9
1.3.1	Hygroskopie	9
2	Darstellung konzentrierter Salpetersäure	9
2.1	Salzbildungsreaktion	10
2.2	Eigenschaften	11
2.2.1	Mesomerie	11
2.2.2	Stabilität	11
2.2.3	Lagerungshinweise	12
3	Synthese von Nitriersäure	12
3.1	Reaktionsmechanismus	12
3.2	Eigenschaften & Lagerungshinweise	14
III	Schluss	15
	Literaturverzeichnis	16

Einleitung

Dynamit. Nach seiner Entdeckung 1866 und Patentierung 1867 durch Alfred Nobel [1] hatte es im Verlauf der darauffolgenden hundert Jahre einen entscheidenden Einfluss auf die Weltgeschichte [2]. Erst dieses Mittel ermöglichte den großtechnischen Abbau von Rohstoffen und die Umsetzung gewaltiger Bauvorhaben wie der Hoover-Talsperre [2] oder den Panamakanal [3].

1936 lag der Jahresverbrauch von Dynamit in den USA bei 136,08 Millionen Tonnen, von denen 65,32Mt allein für den Abbau von Rohstoffen aufgewandt wurden (32,21Mt für 453,59Mt Kohle; 9,07Mt für 45,36Mt Eisen; 24,04Mt für u.a. Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zink und Aluminium; 150Mbbbl(US-behördlich) \approx 17,6Mm³ Kalkstein). Der restliche Verbrauch von 70,76Mt setzte sich aus dem von Bauvorhaben, Hafenerweiterungen und der Agrarwirtschaft zusammen [2].

In seinem Wirken wurden das Verkehrswesen (Straßen-, Schienen- und Kanalbau) und die Energie- und Wasserversorgung erweitert [4].

Diese Facharbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Nitriersäure, einem der wichtigsten Komponenten bei der Herstellung von Trinitroglycerol, dem explosiven Hauptbestandteil des Dynamits, mit dem Ziel, nicht nur die Herstellungsprozesse zu analysieren, sondern auch den Reaktionsmechanismus der Nitriersäuresynthese zu erläutern.

Die Auswahl des Materials erfolgte nach dem Kriterium, möglichst wenige Fremdaussagen als gegeben zu zitieren, sondern Beobachtungen mit Gesetzmäßigkeiten formal zu erklären und vorauszusagen.

Obwohl sich das hier dargestellte Verfahren zur Gewinnung einzelner Reinstoffe von heutigen industriellen unterscheidet, werden zur Darstellung alleinig Kupfersulfat-Pentahydrat und Natriumnitrat benötigt und Bezüge zur Elektro- und analytischen Chemie hergestellt, die sich aus der Tatsache ergeben, dass die Darstellung stufenweise vollzogen wird.

Es bleibt weiterhin anzumerken, dass das hier dargestellte Verfahren in seiner Effizienz denen im industriellen Maßstab zeitlich und energetisch nachsteht und dieses mit dem Ziel entwickelt wurde, einen möglichst tiefen Einblick in die o.g. Bereiche zu geben und die geringe Quantität des Produkts mit einer einfachen Beschaffbarkeit der Edukte in der Bilanz anzugleichen.

Hauptteil

Dieses Darstellungsverfahren verläuft schrittweise und beginnt mit der Darstellung konzentrierter Schwefelsäure aus Kupfersulfat-Pentahydrat mit Hilfe der Elektrolyse und Destillation.

Im Anschluss erfolgt die Darstellung von Salpetersäure auf Basis von einem Teil der zuvor dargestellten konzentrierten Schwefelsäure und Natriumnitrat unter Ausnutzung von freiwilligen Salzbildungsreaktionen.

Die abschließende Synthese zu Nitriersäure besteht aus der Kombination von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure unter kontrollierten Bedingungen.

Neben den Erläuterungen hinsichtlich der Versuchsanordnungen werden sowohl chemisch als auch technisch relevante Parameter bestimmt und spezifische Eigenschaften der Produkte behandelt, um im Endeffekt genaue Aussagen über benötigte und erzeugte Stoffmengen machen und ökonomischer Arbeiten zu können.

Es gilt für jeden Versuch das Tragen angemessener Sicherheitsbekleidung und die Durchführung unter einer Ventilationshaube. Genauere Anmerkungen zur Sicherheit finden sich in den jeweiligen Versuchsausführungen.

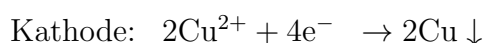
1 Darstellung konzentrierter Schwefelsäure

Das Prinzip dieser Teildarstellung ist das Erzeugen niedrig konzentrierter Schwefelsäure aus Kupfersulfat-Pentahydrat in einer Elektrolysezelle und eine darauffolgende Konzentration in einer Destillationsapparatur.

Dieser Abschnitt wird den Versuchsaufbau beider Apparaturen einschließlich der Durchführungen erläutern und die optimale Umsetzungsspannung darlegen.

1.1 Elektrolyse von Kupfersulfat-Pentahydrat

Das Prinzip dieses Versuchs ist die Reduktion von Kupfer-Kationen an der Kathode und die Zersetzung von Wasser an der Anode.



Elementares Kupfer lagert sich an der Kathode ab und der aus der Zersetzung von Wasser entstehende Sauerstoff entweicht, während die Kupferkationen-

Konzentration und der pH-Wert sinken.

Mit der Entfernung von Kupferkationen aus der Lösung werden auch Kupfersulfatpentahydrat-Komplexbindungen gelöst und freie Sulfationen gebildet, die in Kombination mit den H^+ -Kationen Schwefelsäure darstellen.

Die vollständige Umsetzung ist somit empirisch erkennbar, wenn die charakteristische Blaufärbung der Lösung durch diese Komplexbindungen verschwindet.

Beim Anfertigen der 0,75 – molaren Kupfersulfatpentahydratlösung gilt es zu beachten, dass die molare Masse des Hydratsalzes ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) nicht $159,61\text{g mol}^{-1}$, sondern $249,69\text{g mol}^{-1}$ beträgt, aufgrund der Tatsache, dass fünf Wassermoleküle koordinativ an ein Kupfersulfatmolekül gebunden sind.

1.1.1 Versuch

Der Aufbau besteht aus einer Platin- und Kupferelektrode, einem säureresistenten Behälter und einer Spannungsquelle, die mit beiden Elektroden so verbunden ist, dass die Platinelektrode als Anode und die Kupferelektrode als Kathode agieren.

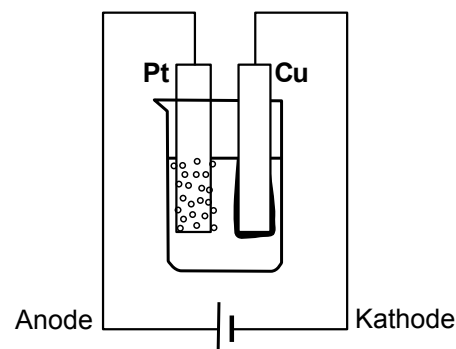


Abbildung 1: Elektrolyse-Apparatur

Das Elektrolyt stellen 100ml 0,75 – molarer Kupfersulfatpentahydratlösung, die aus 93,25ml Wasser (*dest.*) und 18,727g Kupfersulfatpentahydrat bzw. 100ml Wasser (*dest.*) und 11,971g Kupfersulfat hergestellt wird, dar.

Es wird so lange ein Strom der Stärke von 5A angelegt, bis die Lösung nicht mehr blau gefärbt ist. Während der Elektrolyse lässt sich beobachten, dass an der Anode Sauerstoffgas entsteht und an der Kathode elementares Kupfer angelagert wird (rechnerisch: 4,77g, gewogen(trocken): 4,25g).

Die Abweichung vom berechneten Wert lässt sich neben der allgemeinen Messungenauigkeit auch mit der permanenten Anlagerung elementaren Kupfers an der Kup-

ferkathode erklären, die für das Trockengewicht des lockeren unerhebbar ist.

1.1.2 Berechnung der Parameter

Anders als bei einem GALVANISCHEN ELEMENT, welches Spannung aufgrund freiwilliger Elektronenübergänge über eine elektrische Potentialdifferenz erzeugt, werden bei der Elektrolyse Elektronenübergänge entgegen eines elektrischen Potentials erzwungen.

Damit in erster Linie eine Elektrolyse stattfindet, muss somit zuerst diese Potentialdifferenz der Elektroden, bezeichnet als *Zersetzungsspannung* U_Z , überwunden werden.

Ein weiterer Faktor ist die Überspannung, die sich u.a. aus der Hemmung von Elektrolysereaktionen durch Abscheidungsprodukte an den Elektroden ergibt und welche alleinig in Wärmeenergie an den Elektroden umgesetzt wird. Dies geschieht vor allem bei Gasbildungsreaktionen [5, S. 771].

Im Falle dieses Versuchs ist die Anodenüberspannung η_A für hoch, weil Sauerstoff an der Platinanode abgeschieden wird; η_K für Kupfer kann vernachlässigt werden, da es als Abscheidungsprodukt im Gegensatz zum gasförmigen Sauerstoff als leitfähiges Metall den Stromfluss nicht behindert und folglich die benötigte Zersetzungsspannung nur in geringem Maße beeinflusst.

Diese ergibt sich aus der (allgemeinen) NERNST'schen Gleichung (bei $T = 298,15\text{K}$) unter Einbeziehung der Überspannung η_A an der Anode:

$$U_Z = E_{Anode} - E_{Kathode} = E_{\text{O}_2} - E_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{O}_2}^0 = 1,23\text{V} [6] \quad // \quad 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

$$E_{\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V} [6] \quad // \quad \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^0 + \frac{0,0592}{z}\text{V} \cdot \lg\left(\frac{c_{\text{H}^+}^4}{c_{\text{H}_2\text{O}}^4}\right) + \eta_A = 1,23\text{V} + \frac{0,0592}{4}\text{V} \cdot \lg(c_{\text{H}^+}^4) + \eta_A$$

$$\text{mit } pH = -\lg(c_{\text{H}^+}) \Rightarrow E_{\text{O}_2} = 1,23\text{V} - 0,0592\text{V} \cdot pH + \eta_A$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{z}\text{V} \cdot \lg\left(\frac{c_{\text{Cu}^+}}{c_{\text{Cu}^{2+}}}\right)^2 = 0,34\text{V} + \frac{0,0592}{2}\text{V} \cdot \lg(c_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$U_Z = [1,23\text{V} - 0,0592\text{V} \cdot pH + \eta_A] - [0,34\text{V} + \frac{0,0592}{2}\text{V} \cdot \lg(c_{\text{Cu}^{2+}})]$$

$$= 0,89\text{V} - 0,0592\text{V} \cdot [pH - 0,5 \cdot \lg(c_{\text{Cu}^{2+}})] + \eta_A$$

Im Verlauf der Reaktion sinken der pH-Wert und die Kupferkationenkonzentration. Mit dem Vorhandensein von mehr Molekülen der starken Schwefelsäure wird auch

das Protolysegleichgewicht des Wassers auf die der korrespondierenden Säure (Oxoniumkation) verschoben.

Als Folge daraus wird die Anodenreaktion kinetisch gehemmt, weil das Edukt vor der Umsetzung je nach pH-Wert mehr oder weniger protoniert wird.

Damit steigt die Überspannung mit dem Fortschreiten des Experiments und in Verbindung mit Senkung des pH-Werts auch die Zersetzungsspannung.

Die Gesamtspannung ergibt sich aus der Summe von Zersetzungsspannung und dem Produkt aus Zellwiderstand und Stromstärke:

$$U_{gesamt} = U_Z + R_{Zelle} \cdot I$$

Um die Gesamtspannung zu bestimmen ist es folglich Voraussetzung, den Zellwiderstand zu messen, der sich während der Elektrolyse ändert. Zu einem bestimmten Zeitpunkt bei einer Kupfersulfatkonzentration von $0,1\text{mol}^{-1}$ und einem pH-Wert von ≈ 1 ergibt sich für die Gesamtspannung:

$$\begin{aligned} U_{gesamt} &= 0,89\text{V} - 0,0592\text{V} \cdot (1 + 0,5 \cdot 10) + \eta_A + R_Z \cdot 5\text{A} \\ &= 0,5348\text{V} + \eta_A + R_Z \cdot 5\text{A} \end{aligned}$$

Bis zum heutigen Tage ist es noch nicht möglich, rein rechnerisch den Zellwiderstand und die Überspannung zu bestimmen, sodass in diesem Fall die Zersetzungs- und Gesamtspannung zurückgreifend auf die Variablen der unberechneten Faktoren ausgedrückt werden.

Die dargelegte Formeln für die Zersetzungs- und Gesamtspannung gelten somit zwar im gesamten Zeitraum der elektrolytischen Umsetzung bzw. zu einem bestimmten Zeitpunkt, die variablen Bestandteile bedürfen aber in der Gesamtheit einer individuellen Betrachtung, die aber den Rahmen dieser Facharbeit überschreiten würde.

Bei einer angelegten Stromstärke von 5A dauert die Umsetzung von $0,075\text{mol CuSO}_4$ nach FARADAY:

$$t = \frac{n \cdot z \cdot F}{I} = 0,075\text{mol} \cdot 2 \cdot 96485,34\text{Asmol}^{-1} \div 5\text{A} = 2894,560\text{s} \approx 48,24\text{min}$$

Trotz der antiproportionalen Beziehung von Stromstärke zu Umsetzungsdauer steigerte eine Erhöhung der Stromstärke auch die Überspannung, die zwar zu einer vermehrten Wärmeentwicklung, aber nicht zu einer erhöhten Stoffumsetzung führte.

1.2 Destillation

Mit der Destillation soll die Konzentration der aus dem ersten Versuch hervorgegangenen niedrig konzentrierten Schwefelsäure auf den azeotropen Punkt von 98,3% (bei 338°C)[7] gesteigert werden.

1.2.1 Versuch

Der Aufbau der Destillationsapparatur besteht aus einem Destillationskolben auf einer Heizoberfläche mit optionalem Magnetrührer, einem mit dem Destillationskolben verbundenen Destillationskopf mit angeschlossenen Liebigkühler und einem Auffangbehälter.

Wie in der Abbildung dargestellt, sollte die Flussrichtung des Kühlwassers innerhalb des Liebigkühlers entgegen des Gefälles verlaufen, um ein zu frühes und rapides Abkühlen des Destillats zu vermeiden.

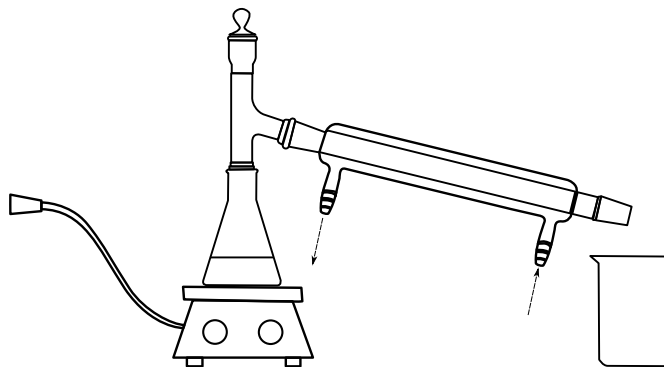


Abbildung 2: Destillationsapparatur

Mit Erhöhung der Temperatur erreicht die Schwefelsäure bei ihrem Siedepunkt von 279,6°C ungefähr eine Konzentration von 75%. Schwefelsäuredampf ist erkennbar an seiner Dichte und relativen Schwere im Vergleich zu Wasserdampf.

Ist dieser Punkt erreicht, sollte die Destillation so lange fortgesetzt werden, wie neben dem Säuredampf auch Wasserdampf im Liebigkühler kondensiert, um schließlich eine Stoffmengenkonzentration von $\approx 98,3\%$ zu erreichen.

Es ist anzumerken, dass mit Fortschreiten der Destillation, besonders nach Überschreiten des Siedepunktes der Schwefelsäure, der pH-Wert des Destillats sinkt, weil analog die Menge an mitgeschleppter Schwefelsäure innerhalb des Dampfes zunimmt.

1.2.2 Azeotropie

Ab einem bestimmten Punkt lässt sich die konzentrierte Schwefelsäure nicht mehr durch Destillation vom Wasser trennen. Dies geht auf die Azeotropie der Schwefelsäure zurück, die bei 98,3% Mengenanteil bei der selben Temperatur mit Wasser in den gasförmigen Zustand übergeht und somit destillativ untrennbar verbunden ist. Würde man nun die Temperatur noch weiter erhöhen, zerfielen die Schwefelsäure in Schwefeltrioxid und Wasser, womit letztendlich die Konzentration nicht gesteigert, sondern die nutzbare Stoffmenge verringert werden würde.

Damit greift nicht mehr das Prinzip der Destillation, ein Stoffgemisch zweier Stoffe unterschiedlicher Siedetemperatur zu trennen.

Um wasserfreie Schwefelsäure zu erhalten, ist eine Sättigung mit Schwefeltrioxid nötig, welches verbleibendes Wasser zu Schwefelsäure umsetzt.



Diese Methode ist aber im Kontext dieser Darstellung nicht relevant.

1.3 Eigenschaften

Die Schwefelsäure weist einige besondere Eigenschaften auf, die sie als eine der stärksten Mineralsäuren auszeichnet.

1.3.1 Hygroskopie

Die starke Hygroskopie [7], die sie u.a. Protonen und Hydroxygruppen aus organischen Verbindungen abspalten lässt, ist darauf zurückzuführen, dass sich Schwefelsäure in einem chemischen Gleichgewicht des Selbstentwässerns befindet:



Jegliche Feuchtigkeit wird exotherm absorbiert, sodass eine Verdünnung stets mit der Zugabe von Schwefelsäure zu Wasser und nicht umgekehrt erfolgen und bei der Lagerung auf eine trockene Umgebung geachtet werden sollte.

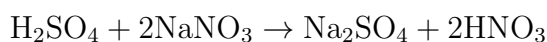
2 Darstellung konzentrierter Salpetersäure

Die Darstellung konzentrierter Salpetersäure (Azeotrop: 69,2% [7]) ähnelt dem zweiten Teil der Darstellung konzentrierter Schwefelsäure, weil es sich hier ebenso um

eine Destillation handelt, der aber eine Salzbildungsreaktion vorangeht. Zum Aufbau der Destillationsapparatur ist auf Abschnitt 1.2.1 auf Seite 8 zu verweisen.

Man gibt 2,40ml konzentrierte Schwefelsäure ($\underline{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,025\text{mol}$; $\underline{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98,08\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\underline{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} \approx 98,3\% \approx 0,983\text{g}(\text{ml})^{-1}$; $\underline{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025\text{mol} \cdot 98,08\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2,452\text{g}$; $\underline{V(\text{H}_2\text{SO}_4)} = m(\text{H}_2\text{SO}_4) \div \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,452\text{g} \div 0,983\text{g}(\text{ml})^{-1} \approx 2,49\text{ml}$) in den Destillierkolben und fügt 4,250g Natriumnitrat hinzu ($\underline{n(\text{NaNO}_3)} = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05\text{mol}$; $\underline{M(\text{NaNO}_3)} = 84,99\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\underline{m(\text{NaNO}_3)} = n(\text{NaNO}_3) \cdot M(\text{NaNO}_3) = 0,05\text{mol} \cdot 84,99\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 4,250\text{g}$).

Das Stoffmengenverhältnis 2:1 ergibt sich aus der Reaktionsgleichung:



Das weitere Vorgehen entspricht dem der vorherigen Destillation, nur dass in diesem Fall im Destillationskolben das Natriumsulfat-Salz übrig bleibt und die konzentrierte Salpetersäure mit einem azeotropen Mengenanteil von 69,2% das Destillat bildet. Die Stoffmenge an Salpetersäuredestillat beträgt $\approx 0,05\text{mol}$ mit einem geringen Verlust aufgrund der Thermolyse der Salpetersäure während der Destillation.

Es ist anzumerken, dass im Verlauf der Destillation u.a. giftiges Stickstoffdioxid als Produkt dieser Umsetzung (siehe Abschnitt 2.2.2 auf Seite 11) entsteht und aufgrund dessen die Durchführung unter einer Ventilationshaube unabdingbar ist.

2.1 Salzbildungsreaktion

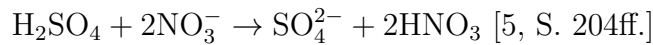
Nach BRØNSTED reagieren in einem Säure-Base-System die stärkste Säure mit der stärksten Base unter Bildung der jeweils schwächsten korrespondierenden Base und Säure.

Nach seiner Definition sind *Säuren Protonendonatoren* und *Basen Protonenakzeptoren*, deren jeweilige Stärke ausgedrückt in dem Wert der Säure- bzw. Basekonstante in dem Zusammenhang beschrieben wird, dass die jeweils stärkste Säure der schwächsten Base entspricht und umgekehrt.

Je kleiner die Säure- bzw. Basenkonstante ist, desto größer ist das Bestreben, Protonen abzugeben bzw. aufzunehmen. Aufgrund der Tatsache, dass eine Säure mit der Abgabe ihres Protons zu einer bestimmten Base wird, bezeichnet man dieses Paar als *korrespondierendes Säure-Base-Paar*.

Im Falle der Reaktion von Schwefelsäure ($pK_{S(\text{H}_2\text{SO}_4)} \approx -3$; $pK_{B(2\text{H}^++\text{SO}_4^{2-})} \approx 17$)

mit gelöstem Natriumnitrat ($pK_{S(\text{HNO}_3)} = -1,32$; $pK_{B(\text{H}^++\text{NO}_3^-)} = 15,32$) agieren die Schwefelsäure als stärkste Säure und die gelösten Nitrationen als stärkste Base.



Im Zuge der folgenden Reaktion bilden sich nach o.g. Gesetz aus der Schwefelsäure die korrespondierende Base SO_4^{2-} und aus den Nitrationen die korrespondierende Säure Salpetersäure.

2.2 Eigenschaften

2.2.1 Mesomerie

Die Mesomerie der Salpetersäure ergibt sich aus der Tatsache, dass sich zur Ermöglichung der Bindung beider einzelner Sauerstoffatome an das Stickstoffatom eine freie Elektronenladung ergibt, die aufgrund der Gleichwertigkeit beider keinem eindeutig zugeordnet werden kann.

Man bezeichnet ein solches Elektron als *delokalisiert*.

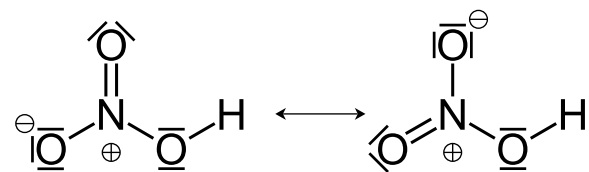
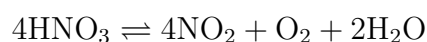


Abbildung 3: Mesomere Grenzformeln der Salpetersäure

Zum Ausdruck dieses Zustandes werden *Grenzformeln* aufgestellt, die einen jeweiligen Grenzzustand des Ladungsflusses darstellen. In Wirklichkeit befindet sich das Elektron zwischen diesen beiden Zuständen.

2.2.2 Stabilität

Die Salpetersäure befindet sich in einem chemischen Gleichgewicht, welches u.a. bei Licht- und Wärmezufuhr auf die Eduktseite umschlägt und die Bildung von Stickstoffdioxid hervorruft.



Mit höherer Säurekonzentration setzt bei Raumtemperatur eine Gelbfärbung aufgrund des gelösten Stickstoffdioxids ein, die darauf zurückzuführen ist, dass mit weniger Wasser in der Lösung genau wie bei Licht- oder Wärmezufuhr das Gleich-

gewicht nach rechts verschoben wird.

Ist die umgebende Atmosphäre mit Sauerstoff bzw. Stickstoffdioxid angereichert, verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

Bezogen auf den Prozess der Destillation empfiehlt es sich, nach Möglichkeit eine *Vakuumdestillation* durchzuführen, die mit der Verminderung des Innendrucks der Destillationsapparatur den Siedepunkt der Salpetersäure herabsenkt und folglich oben beschriebene thermolytische Prozesse dieser verlangsamt und den Verlust während der Destillation vermindert.

2.2.3 Lagerungshinweise

Folgernd aus o.g. Tatsachen ist die Salpetersäure am besten *kühl, lichtgeschützt* und *luftdicht* (zur Anreicherung der Atmosphäre) zu lagern, um den Zerfall in dem Maße zu verlangsamen, dass eine längerfristige Lagerung auch in hochkonzentrierter Form möglich ist.

3 Synthese von Nitriersäure

Die Synthese von Nitriersäure erfolgt mit der Kombination von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure. Dabei ist zu beachten, dass dies unter kontrollierten Bedingungen geschieht, da es sich hierbei um eine Verdünnung zweier konzentrierter starker anorganischer Säuren (*Mineralsäuren*) handelt, die *stark exotherm* abläuft. Um einer Überhitzung vorzubeugen, sollte das Reaktionsgefäß in einem Eisbad o.ä. platziert und unter starkem Rühren die gleichmäßige Reaktionsverteilung gesichert werden.

Aus 0,05mol, $\approx 98,3\%$ er Schwefel- und 0,05mol, $\approx 69,2\%$ er Salpetersäure, die sich aus den in vorherigen Kapiteln beschriebenen Verfahren ergeben, lassen sich 0,1mol Nitriersäure synthetisieren.

3.1 Reaktionsmechanismus

Die Synthese zu Nitriersäure erfolgt in zwei Schritten.

Im 1. Schritt spaltet sich ein Proton von der Schwefelsäure ab und setzt sich an die Hydroxygruppe der Salpetersäure (*Protonierung*). Diese Protonisierung ist nur mit

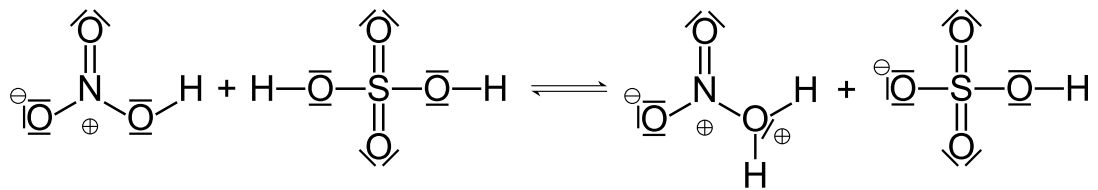


Abbildung 4: 1. Schritt - Protonierung der Salpetersäure

einer starken Säure wie der Schwefelsäure möglich, die aufgrund ihrer Säurestärke ein starkes Bestreben hat, zu deprotonieren.

Es entsteht eine instabile Verbindung, aus der im 2. Schritt ein *Wassermolekül* eliminiert wird.

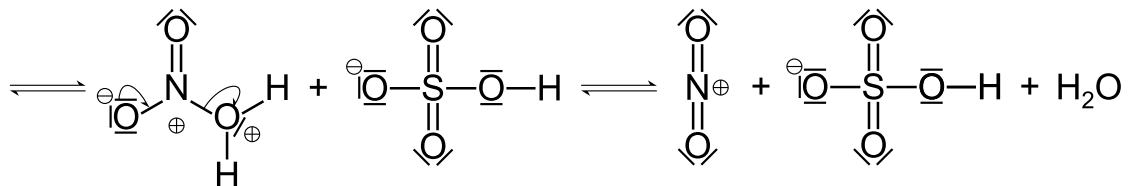


Abbildung 5: 2. Schritt - Elektronenübergänge und Abspaltung von Wasser

Diese Spaltung geht einher mit dem Übergang zweier Elektronen. Bei ersterem handelt es sich um das delokalisierte der Nitriersäure (siehe Abschnitt 2.2.1 auf Seite 11) (A.d.A.: Abb. 4 und 5 betrachten zur Vereinfachung eine mesomere Grenzformel des Salpetersäuremoleküls), bei zweiterem um ein Valenzelektron des Stickstoffs, welches durch ersteres ersetzt wird.

Es gilt zu beachten, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und es nie zu einer kompletten Umsetzung zu Nitriersäure kommt.

Die Reaktionsgleichung dieses Reaktionsmechanismus lautet:



Aus den azeotropen Stoffmengenkonzentrationen ($\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 98,3\%$; $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,02 \text{ mol l}^{-1}$; $\omega(\text{HNO}_3) \approx 69,2\%$; $\rho(\text{HNO}_3) = 10,98 \text{ mol l}^{-1}$) folgt ein optimales Volumenverhältnis von 1:1,096 analog zum Stoffmengenverhältnis von 1:1.

Daraus folgt, dass sich zwar die individuellen Konzentrationen unterscheiden, unter Einbeziehung der jeweiligen molaren Massen aber die Volumina angleichen.

Im nächsten Abschnitt wird auf die Eigenschaften der Nitriersäure und Lagerung Bezug genommen.

3.2 Eigenschaften & Lagerungshinweise

Als Stoffgemisch mit nur teilweiser Umsetzung weist es z.T. die selben Eigenschaften auf wie konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure. Es gilt besondere Vorsicht zu wahren hinsichtlich der elektrophilen Eigenschaften des Nitroniumions, welches auch schwache Reduktionsmittel zu einer Reaktion bringt.

Durchaus ist die Nitriersäure zwar mittelfristig unter kühlen, lichtgeschützten und luftabgeschlossenen Bedingungen lagerbar, aber es ist unvermeidbar, dass mit der Zeit trotzdem eine Thermo- und Photolyse stattfindet.

Daran anschließend ist es somit zu empfehlen, der Lagerfrage auf die Weise zu begegnen, die Nitriersäure zu gegebener Nötigkeit darzustellen und nur über kurze Zeiträume zu verwahren.

Dieses Handeln liegt auch im Interesse der Abfallreduzierung nicht nur bei den Haupt-, sondern auch den Nebenprodukten, die beim Darstellungsprozess anfallen und die je nach Produkt mehr oder weniger ein Entsorgungsproblem darstellen.

Schluss

Wie bereits zu Beginn angemerkt, ist ein Vergleich dieses Verfahrens zu großtechnischen nur bedingt möglich.

Weiterführend zu potentiellen Anwendungsgebieten der Nitriersäure bei der Sprengstoffherstellung ergeben sich natürlich ungleich mehr Möglichkeiten im Gesamtbereich der organischen Chemie, der einstweilen der Nitrierung bedarf.

Betrachtet man aber weiterhin erstere Anwendungsgebiete, so sollte zum Abschluss auf die Gefährlichkeit nicht nur der Nitrierprodukte, sondern auch die des Nitrierprozesses hingewiesen werden, der zumeist bei der Dynamitherstellung im Falle von unsachgemäßer Durchführung zu Explosionen führte.

Aufgrund der Komplexität des elektrochemischen Sachverhaltes konnte leider kein Bezug zu näherungsweise Bestimmungsarten der Zellwiderstände und den Überspannungen, z.B. mit der Tafel-Gleichung, genommen werden, die eine empirisch naheliegendere Gesamtspannung hätten hervorbringen können, aber auch ein eigenes Facharbeitsthema darstellen.

Im Bezug auf die Grundlegende Fragestellung der Darlegung eines Verfahrens, welches die Darstellung von Nitriersäure nur unter Verwendung von Kupfersulfat-Pentahydrat und Natriumnitrat beschreibt, erweist es sich unter Voraussetzung der proportionalen Hochrechnung der jeweiligen Stoffmengen als von Grund auf insofern ökonomisch, dass zielgerichtet nach Stoffmenge (in diesem Falle 0,1mol) das gewünschte Produkt hervorgebracht werden kann.

Das Verfahren wurde mit dem Ziel entwickelt, die Menge an schwer entsorgbaren Nebenprodukten zu minimieren. Von der geringen Thermolyse der Salpetersäure abgesehen entsteht während des gesamten Verfahrens als einziges maßgebliches Nebenprodukt Natriumsulfat, welches als Reinstoff durchaus nach minimaler Reinigung von Schwefelsäureresten für andere Zwecke genutzt werden kann.

Verweisend auf den letzten Abschnitt sollte in der Verfolgung o.g. Ziele auch erwogen werden, wie sich nicht nur Lagerungs- und Entsorgungsprobleme lösen lassen, sondern auch, wie und wann das Produkt benötigt wird.

In der Lösung dieser Fragen liegt der Schlüssel in ökonomischerem Arbeiten, welches auch bei der industriellen Produktion von Dynamit an den Tag gelegt wird und wurde und einer der Gründe dafür ist, dass die industrielle Revolution einzog.

Literaturverzeichnis

- [1] Jones, Glyn: The trial of Alfred Nobel. In: New Scientist, Band 100 Jg. 1983, Heft 1380, S. 189-191.
- [2] Magee, H. W.: Dynamite, man's mighty slave. In: Popular Mechanics, Band 68 Jg. 1937, Heft 5, S. 658-661, 116A, 118A.
- [3] Enock, C. Renigald: The Panama Canal. Charleston 1914, S.179
- [4] Slawter, Clayton R.: Dynamite's giant power. In: Popular Science, Band 120 Jg. 1932, Heft 1, S. 50-51, 114-115.
- [5] Duré, Gerhard / Groteklaes, Michael / Leven, Volker / Schwister, Karl: Taschenbuch der Chemie. Leipzig ⁴2010
- [6] Gerthsen, Tarsilla: Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren. Band 1. Karlsruhe 2006, S. 394f.
- [7] Kurzweil, Peter / Scheipers, Paul: Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente. Wiesbaden ⁹2012, S. 147, 149.

Erweitertes Periodensystem der Elemente

nach SEABORG (1912-1999)

Block	s		d	f	g	f														d										p					
Orbital	s^1	s^2	d^1	f^1	g^{1-18}	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6		

Periode																																																																																						
1	<table border="1"> <tr> <td>1</td><td>H</td><td>2</td><td>He</td> </tr> <tr> <td>1,008</td><td></td><td>4,0026</td><td></td> </tr> </table>																		1	H	2	He	1,008		4,0026																																																													
1	H	2	He																																																																																			
1,008		4,0026																																																																																				
2	<table border="1"> <tr> <td>3</td><td>Li</td><td>4</td><td>Be</td> </tr> <tr> <td>6,94</td><td></td><td>9,0122</td><td></td> </tr> </table>																		3	Li	4	Be	6,94		9,0122																																																													
3	Li	4	Be																																																																																			
6,94		9,0122																																																																																				
3	<table border="1"> <tr> <td>11</td><td>Na</td><td>12</td><td>Mg</td> </tr> <tr> <td>22,990</td><td></td><td>24,305</td><td></td> </tr> </table>																		11	Na	12	Mg	22,990		24,305												<table border="1"> <tr> <td>5</td><td>B</td><td>6</td><td>C</td><td>7</td><td>N</td><td>8</td><td>O</td><td>9</td><td>F</td><td>10</td><td>Ne</td> </tr> <tr> <td>10,81</td><td></td><td>12,011</td><td></td><td>14,007</td><td></td><td>15,999</td><td></td><td>18,998</td><td></td><td>20,180</td><td></td> </tr> </table>						5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	10,81		12,011		14,007		15,999		18,998		20,180																					
11	Na	12	Mg																																																																																			
22,990		24,305																																																																																				
5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																																																											
10,81		12,011		14,007		15,999		18,998		20,180																																																																												
4	<table border="1"> <tr> <td>19</td><td>K</td><td>20</td><td>Ca</td><td>21</td><td>Sc</td> </tr> <tr> <td>39,098</td><td></td><td>40,078</td><td></td><td>44,956</td><td></td> </tr> </table>																		19	K	20	Ca	21	Sc	39,098		40,078		44,956												<table border="1"> <tr> <td>13</td><td>Al</td><td>14</td><td>Si</td><td>15</td><td>P</td><td>16</td><td>S</td><td>17</td><td>Cl</td><td>18</td><td>Ar</td> </tr> <tr> <td>26,982</td><td></td><td>28,085</td><td></td><td>30,974</td><td></td><td>32,06</td><td></td><td>35,45</td><td></td><td>39,948</td><td></td> </tr> </table>						13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	26,982		28,085		30,974		32,06		35,45		39,948																	
19	K	20	Ca	21	Sc																																																																																	
39,098		40,078		44,956																																																																																		
13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																																																											
26,982		28,085		30,974		32,06		35,45		39,948																																																																												
5	<table border="1"> <tr> <td>37</td><td>Rb</td><td>38</td><td>Sr</td><td>39</td><td>Y</td> </tr> <tr> <td>85,468</td><td></td><td>87,62</td><td></td><td>88,906</td><td></td> </tr> </table>																		37	Rb	38	Sr	39	Y	85,468		87,62		88,906												<table border="1"> <tr> <td>22</td><td>Ti</td><td>23</td><td>V</td><td>24</td><td>Cr</td><td>25</td><td>Mn</td><td>26</td><td>Fe</td><td>27</td><td>Co</td><td>28</td><td>Ni</td><td>29</td><td>Cu</td><td>30</td><td>Zn</td> </tr> <tr> <td>47,867</td><td></td><td>50,942</td><td></td><td>51,996</td><td></td><td>54,938</td><td></td><td>55,845</td><td></td><td>58,933</td><td></td><td>58,693</td><td></td><td>63,546</td><td></td><td>65,38</td><td></td> </tr> </table>						22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	47,867		50,942		51,996		54,938		55,845		58,933		58,693		63,546		65,38					
37	Rb	38	Sr	39	Y																																																																																	
85,468		87,62		88,906																																																																																		
22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn																																																																					
47,867		50,942		51,996		54,938		55,845		58,933		58,693		63,546		65,38																																																																						
6	<table border="1"> <tr> <td>55</td><td>Cs</td><td>56</td><td>Ba</td><td>57</td><td>La</td><td>58</td><td>Ce</td> </tr> <tr> <td>132,91</td><td></td><td>137,33</td><td></td><td>138,91</td><td></td><td>140,12</td><td></td> </tr> </table>																		55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	132,91		137,33		138,91		140,12												<table border="1"> <tr> <td>40</td><td>Zr</td><td>41</td><td>Nb</td><td>42</td><td>Mo</td><td>43</td><td>Tc</td><td>44</td><td>Ru</td><td>45</td><td>Rh</td><td>46</td><td>Pd</td><td>47</td><td>Ag</td><td>48</td><td>Cd</td> </tr> <tr> <td>91,224</td><td></td><td>92,906</td><td></td><td>95,96</td><td></td><td>97,91</td><td></td><td>101,07</td><td></td><td>102,91</td><td></td><td>106,42</td><td></td><td>107,87</td><td></td><td>112,41</td><td></td> </tr> </table>						40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	91,224		92,906		95,96		97,91		101,07		102,91		106,42		107,87		112,41	
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce																																																																															
132,91		137,33		138,91		140,12																																																																																
40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd																																																																					
91,224		92,906		95,96		97,91		101,07		102,91		106,42		107,87		112,41																																																																						
7	<table border="1"> <tr> <td>87</td><td>Fr</td><td>88</td><td>Ra</td><td>89</td><td>Ac</td><td>90</td><td>Th</td> </tr> <tr> <td>[223,02]</td><td></td><td>[226,03]</td><td></td><td>[227,03]</td><td></td><td>232,04</td><td></td> </tr> </table>																		87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	[223,02]		[226,03]		[227,03]		232,04												<table border="1"> <tr> <td>72</td><td>Hf</td><td>73</td><td>Ta</td><td>74</td><td>W</td><td>75</td><td>Re</td><td>76</td><td>Os</td><td>77</td><td>Ir</td><td>78</td><td>Pt</td><td>79</td><td>Au</td><td>80</td><td>Hg</td> </tr> <tr> <td>178,49</td><td></td><td>180,95</td><td></td><td>183,84</td><td></td><td>186,21</td><td></td><td>190,23</td><td></td><td>192,22</td><td></td><td>195,08</td><td></td><td>196,97</td><td></td><td>200,59</td><td></td> </tr> </table>						72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	178,49		180,95		183,84		186,21		190,23		192,22		195,08		196,97		200,59	
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th																																																																															
[223,02]		[226,03]		[227,03]		232,04																																																																																
72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg																																																																					
178,49		180,95		183,84		186,21		190,23		192,22		195,08		196,97		200,59																																																																						
8	<table border="1"> <tr> <td>119</td><td>Uue</td><td>120</td><td>Ubn</td><td>121</td><td>Ubu</td><td>122</td><td>Ubb</td> </tr> <tr> <td>[295]</td><td></td><td>[297]</td><td></td><td>[299]</td><td></td><td>[304]</td><td></td> </tr> </table>																		119	Uue	120	Ubn	121	Ubu	122	Ubb	[295]		[297]		[299]		[304]												<table border="1"> <tr> <td>81</td><td>Tl</td><td>82</td><td>Pb</td><td>83</td><td>Bi</td><td>84</td><td>Po</td><td>85</td><td>At</td><td>86</td><td>Rn</td> </tr> <tr> <td>204,38</td><td></td><td>207,2</td><td></td><td>[208,98]</td><td></td><td>[209,99]</td><td></td><td>210,98</td><td></td><td>222,02</td><td></td> </tr> </table>						81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	204,38		207,2		[208,98]		[209,99]		210,98		222,02													
119	Uue	120	Ubn	121	Ubu	122	Ubb																																																																															
[295]		[297]		[299]		[304]																																																																																
81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn																																																																											
204,38		207,2		[208,98]		[209,99]		210,98		222,02																																																																												
9	<table border="1"> <tr> <td>169</td><td>Uhe</td><td>170</td><td>Usn</td><td>171</td><td>Usu</td><td>172</td><td>Ush</td> </tr> <tr> <td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td> </tr> </table>																		169	Uhe	170	Usn	171	Usu	172	Ush	[]		[]		[]		[]												<table border="1"> <tr> <td>114</td><td>Ufl</td><td>115</td><td>Uup</td><td>116</td><td>Uuq</td><td>117</td><td>Uus</td><td>118</td><td>Uuo</td> </tr> <tr> <td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td><td>[]</td><td></td> </tr> </table>						114	Ufl	115	Uup	116	Uuq	117	Uus	118	Uuo	[]		[]		[]		[]		[]																	
169	Uhe	170	Usn	171	Usu	172	Ush																																																																															
[]		[]		[]		[]																																																																																
114	Ufl	115	Uup	116	Uuq	117	Uus	118	Uuo																																																																													
[]		[]		[]		[]		[]																																																																														

17

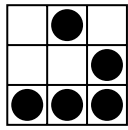
	g^1	g^2	g^3	g^4	g^5	g^6	g^7	g^8	g^9	g^{10}	g^{11}	g^{12}	g^{13}	g^{14}	g^{15}	g^{16}	g^{17}	g^{18}	
†	123 Ubt [326]	124 Ubn [332]	125 Ubp [333]	126 Ubn [334]	127 Ubs [336]	128 Ubn [340]	129 Ubn [342]	130 Ubn [346]	131 Ubn [348]	132 Ubn []	133 Ubn []	134 Ubn []	135 Ubn []	136 Ubn []	137 Ubn []	138 Ubn []	139 Ubn []	140 Ubn []	
‡	173 Ust []																		

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die Facharbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die Stellen der Facharbeit, die dem Wortlaut oder wesentlichen Inhalt anderer Werke entsprechen, mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Wesseling, den 30.03.2012

(Unterschrift des Schülers)



„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.“

Justus von Liebig (1803-1873), dt. Chemiker