



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: G 01 N 25/48

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

636 446

(21) Gesuchsnummer: 5949/78

(73) Inhaber:
Zellweger Uster AG, Uster

(22) Anmeldungsdatum: 31.05.1978

(24) Patent erteilt: 31.05.1983

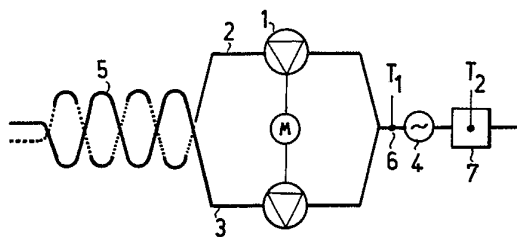
(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1983

(72) Erfinder:
Friedrich Oehme, Rüti ZH

(54) Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Gemisch mit Wasser oder anderen Säuren.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Gemisch mit Wasser oder anderen Säuren, wobei der Probe ein leicht nitrierbarer chemischer Stoff in hinreichender Menge zugesetzt und zur Reaktion gebracht wird. Die dabei auftretende Reaktionswärme wird kontinuierlich oder intervallweise gemessen und aus der Temperaturerhöhung die Menge des Salpetersäuregehaltes bestimmt. Das Verfahren eignet sich einerseits für die kontinuierliche Säurebestimmung, andererseits sind die Temperaturmessungen für die Datenverarbeitung ohne weiteres verwertbar.

An apparativem Aufwand werden eine Zweikanal-Dosierpumpe (1), ein Rührwerk (4) und zwei Temperaturmesszellen (6, 7) benötigt; unter Umständen sind die Proben mittels eines Wärmeaustauschers (5) auf gleiche Ausgangstemperatur einzustellen.



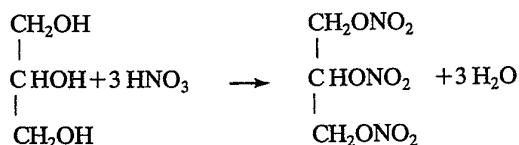
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Gemisch mit Wasser, oder anderen Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass die als Lösung vorliegende Probe mit einem leicht nitrierbaren chemischen Stoff zur Reaktion gebracht wird, und dass die dabei auftretende Reaktionswärme als Mass für die Menge an Salpetersäure gemessen und ausgewertet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als leicht nitrierbare chemische Stoffe solche verwendet werden, die einerseits von Salpetersäure unter Wärmeentwicklung nitriert werden, andererseits mit Schwefelsäure nicht unter Sulfonierung reagieren.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als leicht nitrierbare chemische Stoffe aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und die Homologen Xylole eingesetzt werden.

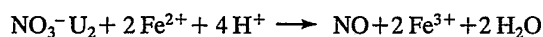
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion diskontinuierlich in einem gegen die Umwelt wärmeisolierten Gefäss vorgenommen wird, in das zunächst eine Reaktionspartner der Nitrierung eingeführt und nach Erreichen einer konstanten, mit einem Messfühler gemessenen Temperatur der zweite Reaktionspartner zugesetzt wird, und die sich ergebende, mit dem genannten Messfühler ermittelte Temperaturerhöhung als Mass für die Salpetersäurekonzentration bewertet wird.



Von Bedeutung ist, dass bei allen derartigen Nitrierungen neben der Nitroverbindung Wasser entsteht. Um eine unerwünschte Verdünnung der nitrierend wirkenden Salpetersäure durch Wasser zu vermeiden, wird die Salpetersäure nicht allein, sondern im Gemisch mit Schwefelsäure als sogenannte Nitriersäure verwendet. Diese Nitriersäure ist ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure von wechselnder Zusammensetzung; das Mischungsverhältnis beider Säuren kann zwischen 2:1 und 1:2 variiert werden.

Dieses Verhältnis erfährt nun bei der Nitrierung eine Änderung, einmal durch den Verbrauch der Salpetersäure im Verlauf der Nitrierung, zum anderen durch das gebildete Wasser. Für die Aufarbeitung und Wiederverwendung der Nitriersäure ist es aber von grosser praktischer Bedeutung, die Restkonzentration an Salpetersäure zu bestimmen.

Bisher bekannt gewordene Bestimmungsmethoden arbeiten durchwegs diskontinuierlich. Sie beruhen beispielsweise darauf, dass die zu untersuchende Probe mit einem Überschuss von Eisen (II) salzen gekocht und nach Ablauf der Reaktion



der Rest an Fe^{2+} -Ionen oxidimetrisch titriert wird.

Eine andere Möglichkeit ist die, dass das bei derselben Reaktion gebildete Stickoxid in einem Gasmessrohr aufgefangen wird. Aus der auf Normalbedingungen umgerechneten Menge an NO-Gas kann wiederum auf die Menge an Salpetersäure in der Probe geschlossen werden.

Eine dritte Möglichkeit ist die, dass in einem Nitrometer nach Lunge die Probe mit metallischem Quecksilber zur Reaktion gebracht wird:



5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion durch kontinuierliches Vermischen einer flüssigen Probe, deren Salpetersäuregehalt bestimmt werden soll, mit einem leicht nitrierbaren chemischen Stoff vorgenommen wird, wobei Probe und leicht nitrierbarer chemischer Stoff durch Kontakt in einem Wärmeaustauscher (5) auf gleiche Ausgangstemperatur gebracht werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Gemisch mit Wasser oder anderen Säuren, durch Messung der bei der Nitrierung von organischen Stoffen auftretenden Reaktionswärme.

Salpetersäure und ihre Salze, die Nitrate, spielen in der chemischen Verfahrenstechnik eine bedeutende Rolle. Als Beispiel sei die Nitrierung organischer Stoffe genannt, bei welcher durch Einwirkung eines als Nitriersäure bezeichneten Gemisches aus Salpetersäure und Schwefelsäure entweder eine oder mehrere Nitrogruppen ($-\text{NO}_2$) im Rahmen einer Substitutionsreaktion in das Molekül eingeführt oder aber Moleküle mit Hydroxylgruppen ($-\text{OH}$) in Salpetersäure-Ester überführt werden. Der erste Fall kann durch die Darstellung von Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, der zweite dagegen durch die Veresterung von Glycerin zum Glycerin-tri-nitrat veranschaulicht werden:

Wiederum kommt es zur Bildung von Stickoxid NO, das auch in diesem Fall gasvolumetrisch bestimmt und auf Salpetersäure umgerechnet wird.

Alle diese Verfahren haben aber den Nachteil, dass sie zeitlich aufwendig und arbeitsintensiv sind. Zudem können sie nicht vollautomatisch ausgeführt werden.

Sie sind in der Literatur in folgenden Druckschriften enthalten:

- W. Leithe, Analytische Chemie in der industriellen Praxis, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1964, Seite 58/59;
- G. Wagner, Gasanalytisches Praktikum, Franz Deuticke, Wien 1944, Seite 84/85;
- F.P. Treadwell u. W.T. Hall, Analytical Chemistry, Vol. II, John Wiley & Sons, Inc; New York 1961, Seite 386 f und 566 f.

Gegenstand der Erfindung gemäss den in den Ansprüchen offenbarten Verfahrensschritten ist nun ein Verfahren, das ermöglicht, dass die Salpetersäurebestimmung sowohl einfacher als auch vollautomatisch und kontinuierlich ausgeführt werden kann, sofern eine verfahrenstechnische Notwendigkeit – beispielsweise bei der kontinuierlichen Herstellung von Nitroglycerin nach dem Biazziverfahren besteht.

Mit der nachfolgenden Beschreibung und den Figuren wird das Verfahren näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 ein Temperaturdiagramm,
Fig. 2 ein Diagramm Konzentration/Temperaturdifferenz,
Fig. 3 das Schema der apparativen Anordnung.

Das Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure, besteht darin, dass in einem Kalorimeter eine abgemessene Menge einer leicht nitrierbaren Substanz, beispielsweise Benzol oder Toluol, eingefüllt wird. Nach Eintauchen eines Temperaturfühlers einer Temperaturmesseneinrichtung wird bei mässigem mechanischem

Rühren der Probe gewartet, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Dieser Zustand besteht darin, dass zeitproportional ein geringfügiger Temperaturanstieg zu beobachten ist, wie dies in Fig. 1 durch Kurventeil 11 angedeutet ist. Dieser Temperaturanstieg wird durch die beim Rühren zugeführte mechanische Arbeit verursacht.

Nun wird eine bestimmte Menge der auf ihren Salpetersäuregehalt zu untersuchenden Probe zugesetzt (Punkt 12 in Fig. 1). Die Menge wird so bemessen, dass ein so grosser Überschuss des leicht nitrierbaren Stoffes vorhanden ist, dass vorzugsweise nur Mononitroverbindungen gebildet werden.

Die sofort einsetzende Nitrierung des Toluols macht sich durch einen Temperaturanstieg gemäss Abschnitt 13 in Fig. 1 bemerkbar. Wenn alle Salpetersäure reagiert hat, tritt wieder ein stationärer Zustand ein (Kurventeil 14). Die Steigung der Kurventeile 11 und 14 ist nicht immer die gleiche, was dadurch bedingt ist, dass das System vor und nach der Toluolzugabe eine unterschiedliche spezifische Wärme bzw. verschiedene Wärmekapazitäten aufweist.

Die in Fig. 1 mit 15 bezeichnete Temperaturdifferenz ist nun ein Mass für die Salpetersäurekonzentration der Probe.

Es ist nun ein besonderes Merkmal der Verwendung von Toluol oder einem anderen leicht nitrierbaren aromatischen Kohlenwasserstoff, dass bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen die in der Nitriersäure vorliegende Schwefelsäure keinerlei Reaktion mit dem Toluol (im Sinne einer Sulfonierung) eingeht und damit auch nicht zu einer Temperaturerhöhung führt. Andererseits darf aber auch nicht ausser Betracht gelassen werden, dass das Mischungsverhältnis von Salpetersäure und Schwefelsäure bzw. der Wassergehalt des Säuregemisches Einfluss auf die spezifische Wärme des Gemisches und damit auf die Wärmekapazität der Probe hat.

Eine wechselnde Wärmekapazität bedeutet aber, dass dieselbe Wärmemenge zu verschiedenen Temperaturanstiegen führt. Aus diesem Grund empfiehlt sich, im Interesse möglichst kleiner Fehler der Salpetersäurebestimmung eine Eichung der Messanordnung mit Proben bekannter Zusammensetzung vorzunehmen, die so gewählt werden, dass sie den Belangen des zu überwachenden Prozesses entsprechen.

Wie Fig. 2 erkennen lässt, besteht ein linearer Zusammenhang 20 zwischen dem Temperaturanstieg ΔT und der Salpetersäurekonzentration $c(\text{HNO}_3)$.

Die Messung von ΔT kann anhand eines aufgezeichneten 5 Temperatur-Zeit-Diagrammes gemäss Fig. 1 erfolgen. Aber auch andere bekannte Methoden der Temperaturmessung bestehen, beispielsweise derart, dass nach Ingangsetzen der Nitrierungsreaktion in kurzen Zeitintervallen der Temperaturanstieg gemessen wird. Unterschreitet dieser einen vorwählbaren Wert, 10 ist die Nitrierung beendet und die aufgetretene Temperaturdifferenz ΔT wird digital angezeigt oder ausgedruckt.

Es ist ein weiteres Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens, dass es zur Bestimmung der Salpetersäure, beispielsweise in Nitriersäure, kontinuierlich gestaltet werden kann.

15 Dazu wird gemäss Fig. 3 mit einer Zweikanal-Dosierpumpe 1 durch den ersten Kanal 2 eine zeitlich konstante Menge des leicht nitrierbaren Substanz und durch den zweiten Kanal 3, wiederum zeitlich konstant, die zu untersuchende Nitriersäure gefördert. Die beiden Probenströme werden unter Rühren in 20 einem Rührwerk 4 vermischt.

Bei derartigen kontinuierlichen Temperaturmessungen muss in Betracht gezogen werden, dass die leicht nitrierbare Substanz und die auf ihren Salpetersäuregehalt zu untersuchende Probe mit unterschiedlichen Eintrittstemperaturen vorliegen 25 können. Um dadurch bedingte Fehler in der Messung von ΔT zu vermeiden, wird die leicht nitrierbare Substanz und die zu untersuchende Probe in einem Wärmeaustauscher 5 so miteinander in Kontakt gebracht, dass an der Messstelle 6 am Ausgang des Wärmeaustauschers 5 beide dieselbe Temperatur haben.

30 Diese Temperatur wird als T_1 gemessen. Die durch die Nitrierung zustandekommende höhere Temperatur wird ebenfalls in einer Messzelle 7 als T_2 gemessen. Mit den bekannten Mitteln der Temperaturmesstechnik wird die Differenz $\Delta T = T_2 - T_1$ gebildet. Der Betrag von ΔT kann entweder direkt angezeigt, oder mit einem Schreiber über der Zeit aufgezeichnet werden. 35 Mit den bekannten Mitteln der Datenverarbeitung kann aber auch ΔT mit einer Gerätekonstanten multipliziert werden, so dass direkt die gefragte Salpetersäurekonzentration angezeigt oder geschrieben wird.

Fig. 1

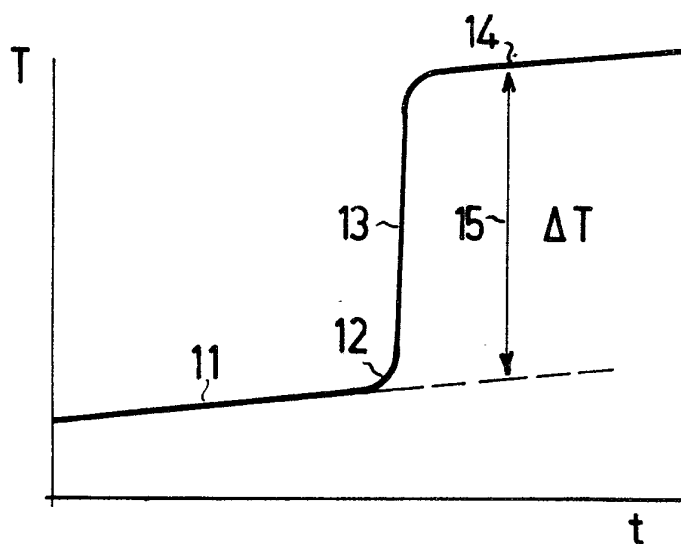


Fig. 2

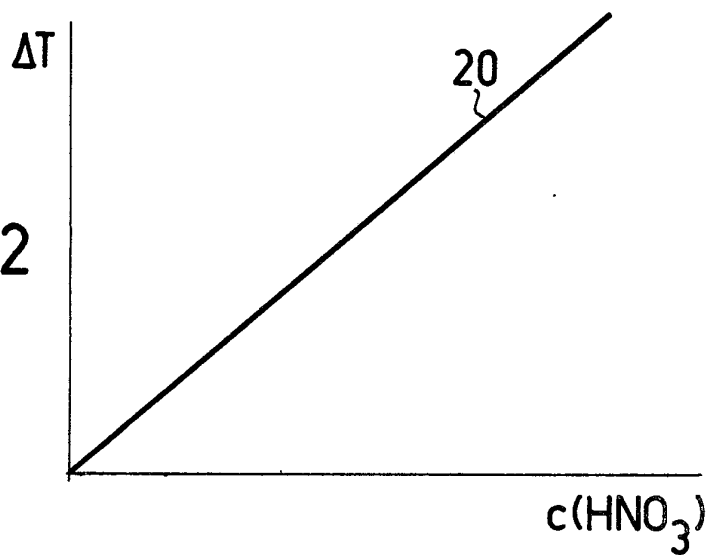


Fig. 3

