

383. J. D. van der Plaats: Ueber die untersalpetrige Säure.

(Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Jahre 1871 hat E. Divers¹⁾ Untersuchungen mitgetheilt über die Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkalinitrate. Er erhielt dadurch eine Flüssigkeit, die mit Essigsäure neutralisirt, durch Silbernitrat einen gelben Niederschlag gab. Divers behauptete, dieser Körper habe die Zusammensetzung AgNO . Die angeführten Analysen ergeben jedoch im Durchschnitt 1 pCt. Ag weniger, als jene Formel verlangt. Diese Verbindung war also noch nicht rein, was Divers selber zugesteht. Besagter Chemiker hat von diesem Körper einige Eigenschaften festgestellt²⁾, die Untersuchung, seinem Versprechen entgegen, aber nicht weiter fortgesetzt.

Folgendes ist eine erste Mittheilung über die Resultate einer eingehenderen Untersuchung dieses Gegenstandes, welche ich auf Anrathen des Herrn Prof. E. Mulder unternommen habe.

Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers. Etwa 40 Gr. Kaliumnitrit werden im dreifachen Gewichte Wassers gelöst. Die Lösung wird mit Natriumamalgam (am besten 1 Th. Natrium auf 30 Th. Quecksilber) in Portionen von 5 Gr. versetzt. Die Einwirkung ist heftig; unter starker Gasentwicklung³⁾ wird das Natrium oxydirt. Man kühlt mit kaltem Wasser ab, um die Reduction zu mässigen, und setzt Amalgam zu, bis es nicht mehr oxydirt wird. Die erhaltene, stark alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, und sodann mit Silbernitrat gefällt. Der entstandene Niederschlag ist ein Gemenge von Silberacetat und Silberhyponitrit; das Erste wird unter dem Einfluss des Lichtes bald zersetzt. Wenn man also den Niederschlag nachher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so bleibt Silberoxyd zurück, und löst sich nur das untersalpetrigsaure Silber, welches aus seiner Lösung durch Neutralisation mit Ammon als ein schön gelbes Pulver gefällt wird.

Mit 40 Gr. Kaliumnitrit erhält man auf diese Weise etwa 6 Gr. Silbersalz, also noch nicht $\frac{1}{10}$ der theoretischen Menge. Versuche, durch andere Reductionsmittel oder auf anderem Wege untersalpetrigsaure Salze zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London. Vol. XIX, p. 425. Diese Berichte IV, S. 481.

²⁾ Divers hat ebenfalls die Reactionen der durch Amalgam reducirten Lösung von Kaliumnitrat geprüft, in dem Falle, wo alles freie Alkali darin genau durch Essigsäure gebunden worden war. Für die Kenntniss der untersalpetrige Säuren sind diese Reactionen aber ohne Werth, da dieselbe in mancher Hinsicht ein von diesen Angaben ganz abweichendes Verhalten zeigt.

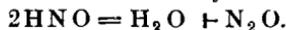
³⁾ Das entweichende Gas ist ein Gemenge von ungefähr 40 pCt. Stickstoff und 60 pCt. Stickstoffoxydul. Es enthält keinen Wasserstoff. — P. de Wilde: Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique. 2. Série. 1863. T. XV, p. 560. — Staa: Ebendas. p. 526.

Der auf die oben beschriebene Weise erhaltene Körper besitzt nach nochmaliger Reinigung durch Lösen in verdünnter Salpetersäure die Formel AgNO (oder ein Vielfaches derselben), wie die Resultate der Analysen beweisen.

	Berechnet.	Gefunden.		
Ag	78.26	78.18; 78.31; 78.23; 78.33; 78.29; 78.15		
N	10.14	10.31	10.04	10.36
O	12.60			
	<u>10.00</u>			

Eigenschaften des untersalpetrigsauren Silbers. Dasselbe ist ein amorpher, nicht hygroskopischer Körper von blassgelber Farbe, der durch das zerstreute Licht nicht zersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser. Das Silbersalz erträgt eine Wärme von 100° ganz gut; auch wenn es sich auf dem feuchten Filtrum befindet. Es kann mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Oberhalb 110° zersetzt es sich, wahrscheinlich unter Bildung von Silbernitrat. Beim Glühen hinterlässt die Verbindung nur reines Silber. Bei raschem Erhitzen auf etwa 150° explodirt sie unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen es leicht; durch Neutralisation wird das Silbersalz wieder vollständig gefällt. Kohlensäure zersetzt es nicht, Natronlauge greift es erst bei 70° an. Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und kochende Essigsäure machen die untersalpetrige Säure frei. Am leichtesten erhält man die freie untersalpetrige Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure. Man versetzt das feuchte Salz, in Wasser fein vertheilt, mit soviel Salzsäure, dass noch ein geringer Ueberschuss der Silberverbindung nicht angegriffen wird. Die von den unlöslichen Silbersalzen abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und farblos wie Wasser, doch von stark saurer Reaction. Sie enthält weder Silber noch Chlor. Mit Silbernitrat giebt sie einen gelben Niederschlag, der durch Hinzufügung von Ammon stärker wird. Die Flüssigkeit ist also eine wässrige Lösung der untersalpetrigen Säure. Diese Lösung ist ziemlich beständig; sie kann ohne Zersetzung selbst mit Essigsäure und Salpetersäure gekocht werden. Sie färbt Jodkalium-Stärke blau und reducirt Chamäleonlösung. Allmählig zersetzt sie sich, und nach ein oder zwei Wochen ist nur noch eine Spur Säure übrig geblieben. und die Flüssigkeit reagirt fast neutral. Silbernitrat giebt sodann keinen Niederschlag mehr, Ferrosulfat keine Braunfärbung. Wahrscheinlich zersetzt sich die untersalpetrige Säure demnach in Stickstoffoxydul und Wasser:



Die freie untersalpetrige Säure und ihr Silbersalz werden durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und reines Stickstoffoxydul zersetzt. Durch viele gasometrische Analysen wurde diese Thatsache

festgestellt. Damit ist bewiesen, dass der untersalpetrigen Säure die Formel HNO zukommt.

Andere Salze als das Silbersalz habe ich noch nicht in festem Zustande erhalten. Das Natrium- und das Ammonium-Salz existiren in Lösung, oxydiren sich aber leicht.

Ueber die Structur der untersalpetrigen Säure und ihrer Salze sind ausgedehnte theoretische Betrachtungen anzustellen. Die Hauptfrage ist, ob das Wasserstoffatom am Sauerstoff oder unmittelbar am Stickstoff angelagert ist, m. a. W. ob die Formeln der besprochenen Verbindungen sind:



Die bis jetzt bekannten Thatsachen reichen noch nicht hin, diese Frage zu beantworten.

Utrecht, Mai 1877.

384. Otto N. Witt: Ueber einige neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 6. August.)

Die Notiz des Hrn. A. W. Hofmann auf S. 1378 des letzten Heftes dieser Berichte veranlasst mich auch heute, mit einigen geschichtlichen Daten die Mittheilungen des Hrn. Verfassers zu ergänzen.

Im Anschluss an das Chrysoïdin und dessen Verwandte habe ich die hydroxylirten Azokörper mit Rücksicht auf ihre färbenden Eigenschaften studirt und um ihrer Unlöslichkeit in Wasser zu begegnen, speciell die von ihnen sich ableitenden Sulfosäuren ins Auge gefasst. Im October vorigen Jahres sandte ich ein Muster eines hydroxylirten, sulfonirten Azobenzols unter dem Namen: „Jaune acide“ an meinen Freund Hrn. Nölting in Lyon und erbat mir seine Ansicht über dessen Anwendbarkeit für die Seidenfärberei. Durch den erhaltenen Bescheid ermuthigt, habe ich meine Arbeit fortgesetzt und seit dem Frühling dieses Jahres findet sich unter den Fabrikationsprodukten der Firma Williams Thomas & Dower eine ganze Reihe neuer Orange-farbstoffe, welche als Sulfosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper unter dem Namen „Tropaeoline“ dem Färber vortreffliche Dienste leisten. Ihre Fabrikation, bis jetzt nur in mässigem Maassstabe betrieben, ist in rascher Entfaltung begriffen.

Gleichzeitig und in jeder Beziehung unabhängig hat die Firma Poirrier in Paris den Gegenstand bearbeitet und ihr gebührt das Verdienst, einige der schönen Derivate des Naphtols zuerst auf den Markt gebracht zu haben. Aus dieser Quelle scheint mir auch das Produkt zu stammen, dessen Untersuchung Hr. Hofmann veröffentlicht, obgleich er vor einiger Zeit in diesen Berichten die Absicht ausgesprochen hat, dies Gebiet der Azofarbstoffe dessen bisherigen Bearbeitern zu überlassen.