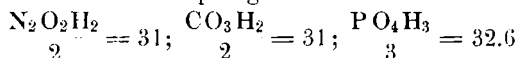


248. W. Zorn: Ueber eine neue Darstellungsweise der untersalpetrigen Säure.

(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entsteht die untersalpetrige Säure durch Reduktion der Salpetersäure sowie der salpetrigen Säure, wenn deren Salze mit Natriumamalgam behandelt oder¹⁾ wenn Natriumnitrat oder Nitrit bei Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode elektrolysiert werden.

Es ist bis jetzt kein anderes Reduktionsmittel bekannt, welches aus diesen Salzen untersalpetrige Säure erzeugt und muss ich die Angabe von Menke²⁾, dass durch Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigsaures Natrium entstehe, entschieden bestreiten, da es mir trotz sehr zahlreicher und mannigfach abgeänderter Versuche nie gelungen ist, auf diesem Wege auch nur die geringste Spur eines untersalpetrigsauren Salzes zu erhalten. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass hier eine Verwechslung mit kohlsaurem resp. phosphorsaurem Salz vorliegt, welche Säuren gleiches resp. fast gleiches Äquivalent wie die untersalpetrige Säure besitzen.



und welche daher bei Bestimmung ihres Metallgehaltes auch für untersalpetrigsaure Salze stimmende Zahlen ergeben. Auch der Umstand, dass Menke grössere Mengen seines untersalpetrigsauren Silbers mit Jodäthyl in Röhren einschmelzen konnte, ohne dabei etwas besonderes zu beobachten, beweist, dass sein Salz nicht Nitrosylsilber war, da dieses schon in kleinsten Quantitäten mit Jodäthyl heftige Explosionen hervorbringt.

Da die Darstellung der untersalpetrigen Säure mittelst Natriumamalgam oder durch Elektrolyse immerhin zeitraubend und kostspielig ist, so habe ich lange nach einem anderen Reduktionsmittel gesucht, welches das Natrium ersetzen könnte.

In der grossen Reihe von Reduktionsmitteln, welche ich in dieser Richtung anwandte, habe ich nur eines gefunden, welches in gewünschtem Sinne wirkte und dem Zwecke entsprach; es ist dies das Eisenoxydulhydrat.

Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat reducirt Natriumnitrat, sowie Nitritlösung sehr energisch, indem es in Eisenoxydulhydrat übergeht. Die Reduktion erfolgt unter starker Erwärmung und liefert als Endprodukte: untersalpetrige Säure, Ammoniak, Stickstoff und reichliche Mengen Stickoxydul.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1509.

²⁾ Journal of the Chemical Society T. 189 p. 401.

Durch Abkühlen lässt sich die Reaktion beliebig mässigen und dadurch die Zersetzung der gebildeten untersalpetrigen Säure verhindern. Dieselbe entsteht aber stets nur in kleiner Menge.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man reinen, chlorfreien Eisenvitriol (wie er im Handel vorkommt) in Wasser löst und mit so viel dünner Kalkmilch ausfällt, dass die Reaktion neutral oder eben noch sauer ist; Ueberschuss von Kalk ist zu vermeiden.

Dem nicht zu dicken Brei von Eisenoxydulhydrat und Gyps wird eine Lösung von Natriumnitrit (1 Nitrit auf 10 Vitriol) zugesetzt und das Ganze womöglich unter Kühlung sich selbst überlassen. Unter starkem Schäumen verläuft die Reduktion in wenigen Stunden, und ist dann alles Oxydul in Oxyd verwandelt. Man colirt und presst aus und erhält aus der filtrirten Lösung nach vorsichtigem Neutralisiren mit Essigsäure¹⁾ durch Zusatz von Silbernitrat den Niederschlag von Nitrosylsilber, welches hierbei sofort vollständig rein niederfällt, da bei der Reduktion durch Eisenoxydul niemals, wie so leicht durch Natriumamalgam, Hydroxylamin entsteht, welches das Nitrosylsilber mit metallischem Silber verunreinigt.

Man erhält aus 1 kg Eisenvitriol und 100 gr Nitrit etwa 10 gr reines Nitrosylsilber.

Das auf diese Weise erhaltene Salz ist, wie Analyse und Reaktionen ergaben, vollständig identisch mit dem mittelst Natriumamalgam erhaltenen.

Heidelberg, 26. April 1882.

249. E. Meissl: Ueber die Veränderungen des Milchcaseins.

[Mittheilungen aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.]

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einem im hiesigen Laboratorium ausgemittelten Verfahren gelingt es, die Kuhmilch unter geeigneten Bedingungen, ohne irgend welchen Zusatz, nur durch Erwärmen derart zu conserviren, dass sie sich in luftdicht verschlossenen Flaschen jahrelang hält, ohne zu gerinnen. Solche Milch rahmt zwar wie jede andere auf, das abgeschiedene Fett lässt sich aber durch Einstellen in warmes Wasser und Schütteln leicht wieder in derselben vertheilen und die Milch unterscheidet sich un-

¹⁾ Man kann auch das Neutralisiren ganz unterlassen und das Nitrosylsilber durch fraktionirte Fällung erhalten, da Silberoxydhydrat erst niedergeschlagen wird, wenn alles Nitrosylsilber ausgeschieden ist, welcher Moment leicht durch die Farbe des Niederschlages erkannt wird.