

Da ich bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung elementares Titan brauchte, so benutzte ich die Gelegenheit, zwei Bestimmungen des spec. Gewichts zu machen. Das Element war in bekannter Weise durch Ueberleiten von Natriumdämpfen über Fluortitankalium im Wasserstoffstrome und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser dargestellt. Es bildete ein dunkeleisengraues, feines Pulver. Durch Auskochen und tagelanges Stehen im luftverdünnten Raum ist sorgfältig jede Spur anhaftender Luft entfernt worden; die Menge, zwar nicht beträchtlich (1.9770 und 1.5944 g), füllte ungefähr die Hälfte des kleinen, sehr leichten Pyknometers. Die Berechnung ist mit Berücksichtigung der nöthigen Correctionen nach der von Kohlrausch¹⁾ entwickelten Formel (14):

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$$

gemacht. Es ergab sich:

I	3.4973
II	3.5888
	Mittel 3.5430

Ich halte die höhere Zahl für die richtigere, da sie aus mehreren, bei verschiedenen Temperaturen wiederholten, unter einander sehr wenig abweichenden Bestimmungen gewonnen ist. Nach dieser würde sich das Atomvolum des Titans zu 13.4 berechnen, was mit L. Meyer's Annahme gut stimmt.

Graz, 22. April 1893. Institut für angewandte medic. Chemie.

203. C. Paal: Zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. April.)

Das letzte Heft (No. 6) dieser Berichte, S. 771, enthält eine Mittheilung von W. Wislicenus: »Zur Kenntniss des Hydroxylamins«, in welcher dieser Forscher eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure aus Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit beschreibt.

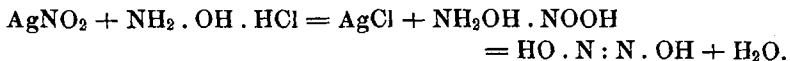
Seit längerer Zeit mit dem Studium der untersalpetrigen Säure beschäftigt, machte sich mir das Bedürfniss nach einer ergiebigeren Darstellungsweise derselben geltend.

¹⁾ Leitfaden d. prakt. Phys. 6. Aufl. S. 39.

Die Reduction der Nitrite mit Natriumamalgam nach Zorn¹⁾ lieferte nur geringe Ausbeuten an untersalpetrigsaurem Silber. Bei den in Gemeinschaft mit Hrn. F. Kretschmer angestellten Versuchen wurde niemals das von Zorn angegebene Maximum der Ausbeute erhalten.

Nach mancherlei Misserfolgen gelang es uns, das Auftreten der untersalpetrigen Säure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin festzustellen.

Wir liessen Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin in verdünnter, wässriger Lösung bei 0° einwirken in der Erwartung, dass sich die Bildung der gesuchten Säure nach folgender Gleichung vollziehen würde²⁾:



10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in einem geräumigen Becherglase in ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Hineinwerfen von Eisstücken und äussere Kühlung mit Eiswasser auf 0° gebracht und nun in kleinen Antheilen 23 g Silbernitrit eingetragen. Die Umsetzung geht sogleich vor sich, was an dem Uebergange des salpetrigsauren Silbers in weisses, schwammiges Chlorsilber zu bemerken ist. Gasentwicklung tritt anfänglich nicht oder höchstens spurenweise auf, woraus hervorgeht, dass das in der ersten Phase entstehende salpetrigsaure Hydroxylamin in kalter, verdünnter Lösung wenigstens kurze Zeit als solches vorhanden ist. Die Anwesenheit desselben ergibt sich auch aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Probe der Lösung ein reichlicher Niederschlag von salpetrigsaurem Silber entsteht.

Nachdem alles Silbernitrit unter Umrühren eingetragen, giesst man die Lösung, welche stark sauer reagirt, vom Silberniederschlage ab und giebt nach einiger Zeit etwas Silbernitrat hinzu. Es fällt Silberhyponitrit $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ als gelber, flockiger Niederschlag in geringer Menge aus.

Leider ist die Ausbeute so unbedeutend, dass die Darstellung grösserer Mengen von untersalpetrigsaurem Silber auf diesem Wege nicht möglich ist.

Bei weiteren, in Gemeinschaft mit Hrn. Kretschmer angestellten Versuchen zeigte sich, dass die Menge des gelben Silberniederschlages etwas vermehrt wird, wenn man Silbernitrit im Ueber-

¹⁾ Die untersalpetrige Säure und deren organische Derivate. Habilitationsschrift. Heidelberg, 1879.

²⁾ Ueber diese Versuche habe ich schon in der Decembersitzung (1892) der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen eine kurze Mittheilung gemacht.

schuss (ungefähr $\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge) anwendet. Die Flüssigkeit, die Silber gelöst enthält und aus welcher reichliche Mengen von Stickoxydul entweichen, wird vom Niederschlage abgossen, wenn nöthig auch filtrirt und so lange stehen gelassen, bis eine Probe beim Neutralisiren mit Ammoniak einen gelben Niederschlag giebt. Man versetzt dann die Gesamtmenge mit Silbernitrat und stark verdünntem, wässrigem Ammoniak, so lange noch Fällung erfolgt. Diese enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Silbernitrat beigemischt. Zur Entfernung desselben wird der gelbe Niederschlag auf dem Filter so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als im Filtrat noch Silber nachzuweisen ist. Zur weiteren Reinigung nimmt man das Reactionsproduct in stark verdünnter, kalter Salpetersäure auf, wobei etwas metallisches Silber zurückbleibt, filtrirt und neutralisirt mit Ammoniak.

Den so erhaltenen rein gelben Niederschlag bringt man auf's Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser, Alk. ol und Aether aus und trocknet ihn im evacuirten Exsiccator bei Zimmertemperatur. Obwohl die Substanz dem nach den Angaben von Zorn (l. c.) dargestellten untersalpetrigsauren Silber täuschend ähnlich sieht, ergaben die Analysen einen zu geringen Gehalt an Silber. Sie gab ferner die Reactionen der salpetrigen Säure, trotzdem die Verbindung in Wasser vollkommen unlöslich war und ihr durch Behandlung mit heissem Wasser kein Silbernitrit entzogen werden konnte. Es war daher anzunehmen, dass in dem Körper ein unlösliches Doppelsalz von Silbernitrit und Hyponitrit vorliege. In der That lieferten die Silberbestimmungen Zahlen, welche mit den für ein Doppelsalz: $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{AgNO}_2$ berechneten Werthen nahe übereinstimmen.

Von dem Silberhyponitrit unterscheidet sich unsere Substanz auch durch ihre geringere Widerstandsfähigkeit gegen Wärme.

Durch langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Doppelsalz in kleinen, gelben Krystallkörnchen, welche fest an den Gefässwänden haften und sich auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung wenigstens oberflächlich zersetzen.

Wir beabsichtigen, das Verhalten der Hydroxylaminsalze gegen Silbernitrit noch eingehender zu studiren und das neue Doppelsalz auch aus den Componenten in ammoniakalischer Lösung darzustellen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir auch salpetrige Säure unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf Benzylhydroxylamin, $\text{NH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, haben einwirken lassen. Bis jetzt konnte nur Benzylalkohol als Reactionsproduct erhalten werden. Wir betrachten übrigens diese Versuche noch nicht als abgeschlossen.

Salzburg, den 21. April 1893.