

189. Victor H. Veley: Ueber das Hydrat der Salpetersäure $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Bemerkungen über Reactionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen.

(Eingeg. am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim).

Da es den Anschein hat, dass sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der Salpetersäure bei einer procentischen Zusammensetzung von etwa 33 pCt., welche einem Hydrat der Formel $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HNO}_3 = 33.33\text{pCt.}$, $\text{H}_2\text{O} = 66.66\text{pCt.}$) entspricht, verändert oder modificirt werden, so wird es nicht ohne Interesse sein, die weiteren Beweise dafür, welche sich aus verschiedenen Quellen herleiten lassen, heranzuziehen.

1. F. Kohlrausch und O. Grotian¹⁾ fanden, dass der Maximalwerth der elektrischen Leitfähigkeit (10^6 K^0) einer Concentration entspricht, welche oberhalb 30 pCt. und unterhalb 37 pCt., jedoch näher an ersterem als an letzterem Punkt liegt. Gegenwärtig bin ich in Gemeinschaft mit Herrn T. T. Manley mit einer sorgfältigeren Prüfung der Leitfähigkeit der Säure innerhalb dieser und anderer besonderer Concentrationsgrenzen beschäftigt.

2. W. H. Perkin sen.²⁾ hat beobachtet, dass die Curve, welche von den Werthen für die specifische magnetische Rotation nach der procentischen Zusammensetzung gebildet wird, bis zu der Concentration von 33 pCt. aufwärts eine gerade Linie bildet und dass von da ab die Richtung der Curve sich ändert.

3. Meine früheren Versuche haben gezeigt³⁾, dass die Metalle Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismuth sich nicht in verdünnter Salpetersäure lösen, vorausgesetzt, dass sowohl die Säure als auch das Metall in Bewegung erhalten wird und dass man eine Substanz, wie Wasserstoffsperoxyd, Kaliumchlorat etc. zusetzt, um die Bildung von salpetriger Säure zu verhindern. Dagegen erwies es sich trotz einer grossen Anzahl von Versuchen als unmöglich, die Auflösung des Metalls zu verhindern bei Anwendung von Säuren von grösserer Concentration als 33 pCt., ausgenommen in einem einzigen Fall, in welchem metallisches Silber zur Anwendung kam. Da die experimentellen Daten dieses Versuchs früher nicht angeführt worden sind, so mag es nicht ohne Nutzen sein, dieselben hier zu veröffentlichen:

Zwei Proben von je 50 ccm verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. $\frac{13}{11} = 1.239$. Gehalt an Säure = 38.16 pCt.) wurden in zwei verschiedene

¹⁾ F. Kohlrausch u. O. Grotian, Ann. Phys. Chem. [6] 154, 227.

²⁾ W. H. Perkin, Chem. Soc. Trans. 1893, 73.

³⁾ Veley, Phil. Trans. 1891 (A) 312; cf. Clemente Montemartini Gaz. Chim. Ital. 22, 1892.

Bechergläser gebracht (1 und 2); in das Becherglas 1 wurde ferner ein Stück reiner Silberfolie vom Gewicht 1.183 g und 1 g Kalium-superoxyd und in 2 ein Stück einer ebensolchen Folie vom Gewicht 1.620 g und 1 g Kaliumcarbonat gebracht. Die Moleculargewichte der beiden Verbindungen sind nahezu dieselben ($K_2O_4 = 142.2$ und $K_2CO_3 = 138.2$), jede derselben vermindert also den Procentgehalt der Säure auf den gleichen Werth, nämlich auf 37.32 pCt., während gleichzeitig die erstere Substanz der Säure eine kleine Menge Wasserstoff-superoxyd zuführt. Durch den Becher 1 wurde ein beständiger Strom Kohlendioxyd geleitet, während die Flüssigkeit in 2 in Ruhe gelassen wurde.

Der Gewichtsverlust der Silberfolie in 1 betrug nur 0.0048 g, in 2 dagegen 1.4968 g; hier war nur ein ganz kleines und unregelmässiges Fragment des Metalls übrig geblieben. Unter diesen Bedingungen verhindert also die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd die Auflösung des metallischen Silbers in der Säure.

4. Meine Versuche über die Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure haben gezeigt¹⁾, dass die Reaction zwischen Stickoxyd und Salpetersäure nur bei Säuren von geringerer Concentration als 30—32 pCt. streng umkehrbar ist, oberhalb dieser Grenze findet eine tiefergehende Zersetzung statt.

Alle oben angeführten experimentellen Befunde deuten also auf dieselbe Schlussfolgerung hin, dass bei einer Concentration, welche dem Hydrat $HNO_3 \cdot 7H_2O$ entspricht, eine Veränderung in den Eigenschaften und der chemischen Beständigkeit der Salpetersäure eintritt. Es ist daher von Interesse festzustellen, ob die Werthe für die anderen physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte, Ausdehnung durch die Wärme, Wärmecapacität und Lösungswärme, sowie auch die Untersuchung gewisser chemischer Reactionen eine weitere Bestätigung dieser Annahme bringen.

Reactionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen. Vor etwa vier Jahren machte ich die Annahme²⁾, dass viele Reactionen in der organischen Chemie, welche man gewöhnlich als direct zwischen Salpetersäure und der Kohlenstoffverbindung stattfindend darstellt, in Wirklichkeit durch die Anwesenheit von salpetriger Säure bedingt werden. Zu jener Zeit hatte Herr C. F. Cross gezeigt, dass Jutefaser nur dann ein Nitrosoproduct liefert, wenn die angewandte Salpetersäure salpetrige Säure enthält, andernfalls wird sie einfach ebenso hydrolysirt wie bei Anwendung von Schwefelsäure.

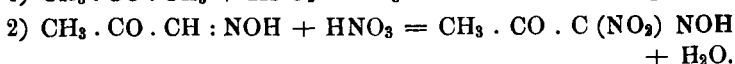
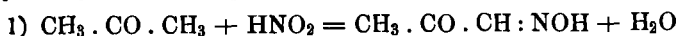
Aber in neuerer Zeit haben meine Ansichten eine Bestätigung erfahren durch die sehr interessanten und eingehenden Untersuchungen

¹⁾ Veley, Proc. Roy. Soc. 52, 42 (1892).

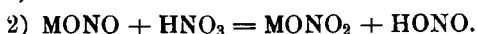
²⁾ Journ. Soc. Chem. Indust. 1891.

von Behrend in Gemeinschaft mit Schmitz und Tryller¹⁾. Diese Forscher haben endgültig bewiesen, dass zwischen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und Aceton (ebenso wie anderen Ketonen und Aldehyden) keine Reaction stattfindet, wenn nicht salpetrige Säure zugegen ist, welche man dadurch zuführen kann, dass man eine geringe Menge der rothen rauchenden Säure zusetzt.

Unter diesen Bedingungen bildet sich zunächst das Isonitrosoketon, welches darauf durch die überschüssige Salpetersäure nitriert wird und Acetylmethylnitrosäure gemäss den folgenden Gleichungen liefert:

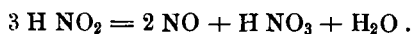


Die bei den Metallen stattfindenden Reactionen dagegen lassen sich folgendermaassen darstellen:



Wie das Aceton eine lange Zeit hindurch von Salpetersäure nicht angegriffen wird, die Reaction aber durch Zusatz entweder von salpetriger Säure oder von Isonitrosoaceton herbeigeführt werden kann, so bleiben in derselben Weise auch Silber, Kupfer etc. unangegriffen durch reine Salpetersäure, die Reaction kann aber rasch herbeigeführt werden durch Hinzufügen von salpetrigen Dämpfen oder von Kaliumnitrit. Während aber in dem ersteren Falle ein Ersatz von Wasserstoff zuerst durch die Isonitroso- und darauf durch die Nitrogruppe stattfindet, bildet sich im letzteren Falle ein Metallnitrit und dann ein Nitrat; in beiden Fällen aber sind die gleichen Bedingungen zur Herbeiführung einer chemischen Veränderung erforderlich.

Andererseits hat Denniger²⁾ bewiesen, dass gewisse Hydroxybenzoesäuren durch solche Reagentien, welche salpetrige Säure liefern, wie Kaliumnitrit und Salzsäure, nitriert werden können; es ist jedoch möglich, dass sich hier intermediär ein Nitrosoderivat bildet, welches dann durch die aus der Zersetzung der salpetrigen Säure hervorgehende Salpetersäure entweder oxydirt oder nitriert wird.



Offenbar aber hat der Verfasser diesen Punkt nicht untersucht.

Es ist daher von ausserordentlichem Interesse, nachzuforschen, ob andere Beispiele aufgefunden werden können, welche die Nothwendigkeit der Gegenwart von salpetriger Säure für die Erzeugung chemischer

¹⁾ Behrend u. Schmitz, Ann. d. Chem. 277, 310; Behrend u. Tryller, Ann. d. Chem. 283, 209.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 550.

Veränderungen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen illustriren, denn dieselben können dazu dienen, die sehr complexen Zersetzungen der Salpetersäure aufzuklären; von diesen ist zwar schon viel bekannt, doch bleibt noch Vieles zu erforschen.

Oxford, Universitäts-Laboratorium. April 1895.

190. C. Paal und F. Fritz: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf asym. Hydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. April.)

Bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin entsteht, wie vor einiger Zeit der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig gezeigt hat¹⁾, als Hauptproduct das asym. *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, neben Bis-*o*-nitrobenzylphenylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und geringen Mengen des *o*-Nitrophenylmethanazobenzols, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

In der Absicht, zu Verbindungen vom Typus: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{R}_2$, und aus diesen durch Acylierung und nachfolgende Reduction

zu ringförmigen Verbindungen von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \cdot \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

zu gelangen, haben wir das Verhalten des *o*-Nitrobenzylchlorids gegen asym. Hydrazine untersucht.

Zur Anwendung kamen asym. Methylphenyl- und Diphenylhydrazin. Bei beiden Substanzen nahm die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen keinen glatten Verlauf. Aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Methylphenylhydrazin wurde eine Substanz erhalten, welche sich als *o*-Nitrobenzylmethylanilin herausstellte. Da das angewandte Hydrazinderivat frei von Methylanilin war, so konnte die oben erwähnte Verbindung nur dadurch entstehen, dass ein Theil des *o*-Nitrobenzylchlorids bezw. die in demselben enthaltene Nitrogruppe auf das Hydrazin oxydirend unter Bildung von Methylanilin gewirkt habe.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2896.