

kannt wurde; 3. aus Aethylen, das wir als Bibromäthylen analysirten.

Die Reaction verläuft also ähnlich der des salzsauren Phenyläthylamins, nur dass außerdem eine weitere Zersetzung in Ammoniak und Chloräthyl stattfindet. Aus der Thatsache, dass in dem Gasgemische sich freies Mono- und Diäthylamin vorfinden, müssen wir schliessen, dass dieselben bei jener Temperatur durch das bei der Zersetzung gebildete Ammoniak in Freiheit gesetzt werden, obwohl nach Würtz das Monoäthylamin sich in wässriger Lösung energischer verhält als das Ammoniak.

Eine eingehendere Mittheilung über die vorliegenden Versuche veröffentlichen wir in der Gazzetta chimica.

Rom, Juli 1879. Instituto chimico.

378. W. Zorn: Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure sowie des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Nitrosylsilbers, das Ausgangsmaterial zu den Untersuchungen der untersalpetrigen Säure, ist bekanntlich eine zwar einfache, aber sie fordert doch, wenn es sich um grössere Mengen handelt, ziemlich viel Mühe und Aufmerksamkeit, da das langsame Eintragen grösserer Quantitäten Natriumamalgam in die Nitritlösung und die darauffolgende Neutralisation immerhin längeren Zeitaufwand nothwendig macht.

Ich habe mir zwar in jüngster Zeit damit geholfen, dass ich das Natriumamalgam in berechneter Menge in grossen Stücken in die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates gab, die untere Kugel mit der entsprechenden Menge Nitritlösung und die obere Kugel bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser füllte. Regulirt man nun die Reaction durch langsames Ausströmenlassen der dabei entwickelten Gase und vermeidet zu starke Erwärmung durch Einstellen des ganzen Apparates in einen Kübel Wasser, so geht die Reduction sehr viel gleichmässiger von Statten als dies durch Eintragen des Amalgams mit der Hand geschehen kann, und die Ausbeute an Nitrosylsilver ist nicht nur eine fast mühelose, sondern auch wegen der grösseren Gleichmässigkeit der Einwirkung eine günstigere als nach dem früheren Verfahren.

Immerhin ist bei der Bereitung grösserer Mengen der Aufwand an Natrium und Essigsäure ein ganz beträchtlicher und ich suchte daher schon seit langer Zeit nach einer besseren Methode zur Darstellung des Nitrosylsilbers.

Bis jetzt ist keine andere Bildungsweise der untersalpetrigen Säure mit Sicherheit¹⁾ bekannt. Alle diesbezüglichen Versuche von mir, sowie von van der Plaats²⁾ waren von negativem Erfolg. Obwohl letzterer (l. c.) unter anderem auch die Reduction von Nitrit durch den galvanischen Strom ohne günstiges Resultat versucht hatte, schien mir es doch von Interesse, die Elektrolyse eines Nitrits oder Nitrats genauer zu untersuchen. Die ersten Angaben über eine solche liegen von Thorpe³⁾ vor; derselbe fand unter den Reductionsprodukten von Kaliumnitrat keine untersalpetrige Säure, am negativen Pol entwickelte sich nur Wasserstoff; zu demselben Resultat kam auch van der Plaats bei der Reduction von Nitrit.

Beide wandten als Elektroden Platinplatten an.

Als ich eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit durch den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen elektrolysierte, konnte ich am negativen Pol nur eine ganz unbedeutende Gasentwicklung beobachten. Dagegen bildeten sich ganz erhebliche Mengen Ammoniak, während sich untersalpetrigsaures Salz, sowie Hydroxylamin auch nicht in den geringsten Spuren nachweisen liessen.

Ich ersetzte nun das Platin der negativen Elektrode durch Quecksilber, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass sich auf diese Weise zunächst Natriumamalgam bilden müsse und dieses dann auf die bekannte Weise auf die Nitritlösung einwirke.

Der Versuch bestätigte dies vollkommen. Wendet man bei der Elektrolyse von Kalium- oder Natriumnitrit am negativen Pol eine Quecksilberelektrode an, so tritt an demselben nach kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein und Ammoniak wird vorerst nicht gebildet; dieses tritt in grösserer Menge erst auf, wenn in der Flüssigkeit kein Nitrit mehr vorhanden ist. Unterbricht man dann die Operation, neutralisiert die Flüssigkeit mit Essigsäure, so erhält man durch Fällen mit Silbernitrat reichliche Mengen Nitrosylsilbers. Wurde die Elektrolyse nach Beginn der Ammoniakentwicklung noch länger fortgesetzt, so tritt nach dem Versetzen der neutralisierten Flüssigkeit mit überschüssigem Silbernitrat neben der Fällung von Nitrosylsilber stürmisches Aufbrausen der Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Silber

¹⁾ Die Angaben von A. E. Menke (Journal of the Chemical Society T. 189, p. 401), dass sich beim Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigsaures Salz bilde, kann ich nicht bestätigen. Bei einer Reihe von Versuchen erhielt ich selbst nach mannigfachen Abänderungen, nach Neutralisiren der Schmelze mit Essigsäure und Fällen mit Silberlösung nie eine Spur Nitrosylsilber, dagegen nur das demselbe so äusserst ähnlich ausschende, phosphorsaure Silber.

Ich muss daher die Angaben von Menke zum mindesten als ungenau bezeichnen, wenn ich auch die Möglichkeit ihrer Richtigkeit nicht ganz in Abrede stellen will.

²⁾ Dessen Inauguraldissertatio S. 11.

³⁾ Journ. Chem. Soc. London New. Ser. 1873, XI, p. 541.

ein. Aber auch wenn die Elektrolyse nicht so lange fortgesetzt wird, bis alles Nitrit zersetzt ist, tritt, wenn auch in weit geringenem Grade, Reduction des zur elektrolysierten Flüssigkeit zugesetzten Silbersalzes ein. Es entsteht also bei der Elektrolyse von Nitrit stets Hydroxylamin. Dasselbe wurde ausser durch die Reduction von Silberlösung noch durch die anderen für dasselbe charakterischen Reactionen erkannt. Quecksilberchlorid wird durch die Lösung zu metallischem Quecksilber, Kupferoxydhydrat zu Kupferoxyd reducirt. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass das auf elektrolytischem Wege erhaltene Nitrosylsilber vollständig identisch mit dem auf die frühere Weise dargestellten ist.

Was die Ausbeute an Nitrosylsilber betrifft, so ist dieselbe eine so günstige, dass die neue Darstellungsweise unbedingt der früheren vorzuziehen ist, sie ist zudem ökonomischer, da der elektrische Strom wesentlich billiger als Natrium ist und zur Neutralisation sehr viel weniger Essigsäure nothwendig ist, da nur der weiter zersetzte Theil des Nitrites zu neutralisiren ist.

Aber auch das Hydroxylamin entsteht in so reichlicher Menge, dass man dasselbe, wenn es sich um die Darstellung von Nitrosylsilber handelt, aus der Lösung durch Quecksilberoxyd entfernen muss, da es sonst das zunächst niederfallende Nitrosylsilber zerstört. Es ist ersichtlich, dass auf dem genannten Wege sich keine grossen Quantitäten Hydroxylamin ansammeln können, weil das freie Hydroxylamin in wässriger Lösung rasch in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt. Ich werde versuchen, ob sich durch Elektrolyse von Nitrat in saurer Lösung das Hydroxylamin ebenso vortheilhaft darstellen lässt wie dies bei dem Nitrosylsilber der Fall ist.

Es ist noch zu erwähnen, dass Nitrat bei der Elektrolyse ganz dieselben Produkte liefert wie das Nitrit, nur dauert die Zersetzung noch einmal so lange, weil das Nitrat zuerst zu Nitrit reducirt wird.

Ausser mit dem schon früher vorläufig mitgetheilten¹⁾ Versuchen über die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Amine, Phenol und Acetessigester, welche theilweise unerwartete Resultate ergaben, bin ich mit der Elektrolyse der freien untersalpetrigen Säure, sowie mit der Untersuchung der Einwirkung des Nitrosylsilbers auf gebromte Fett säureäther beschäftigt und hoffe bald ausführlich darüber berichten zu können.

Heidelberg, d. 23. Juli 1879.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2217.