

304. E. Drechsel: Beitrag zur Kenntniss der salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Natriumamid nimmt beim Aufbewahren in lufthaltigen Gefässen allmählich ein weissliches Aussehen an der Oberfläche an und scheint sein Volum zu vergrössern. Möglicherweise konnte hier eine Oxydation desselben zu einer Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2$ vorliegen, welche sich mit Wasser in Natronhydrat und Hydroxylamin zersetzen müsste. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, stellte ich einige Versuche an, indem ich Stückchen der weissen Masse in verdünnte Schwefelsäure warf und der heissen Flüssigkeit ein paar Tropfen Fehling'scher Lösung und Natronlauge im Ueberschusse zusetzte. In der That trat eine geringe Ausscheidung von rothem Kupferoxydul ein, welche für die Anwesenheit von Hydroxylamin, und somit auch der Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2$ zu sprechen schien, aber zu meinem Befremden stets ausblieb, wenn ich die weisse Masse anstatt in verdünnte Schwefelsäure nur in Wasser warf. Bei genauer Untersuchung zeigte sich nun, dass bei der Einwirkung der verdünnten Säure stets eine geringe Entwicklung von salpetriger Säure stattfand, die weisse Masse also Natriumnitrit enthielt, welches offenbar durch Oxydation aus dem Natriumamid entstanden war, und es war nun zu versuchen, ob vielleicht die salpetrige Säure im Stande sei, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit etwas Fehling'sche Lösung und kocht, so findet keine Reduction statt; die Flüssigkeit behält ihre blaue Farbe und bleibt auch bei längerem Kochen völlig klar. Wenn man aber die kochend heisse Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und sogleich wieder mit Natronlauge alkalisch macht, dann tritt sofort Reduction in grösserem oder geringerem Maasse ein, und ein gelber oder rother Niederschlag von Kupferoxydul scheidet sich ab. Sehr bequem kann man die Reaction auch auf folgende Weise anstellen. Man versetzt in einem Probirröhrchen etwa 10 ccm Wasser mit 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erhitzt zum Kochen, wirft in die kochende Flüssigkeit ein paar Körnchen Natriumnitrit und setzt dann etwas Fehling'sche Lösung und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, worauf sofort Reduction erfolgt. Wenn man die angesäuerte Flüssigkeit schnell abkühlt und dann kalt mit Kupferlösung und Natronlauge versetzt, so tritt die Reduction nur allmählich und anscheinend viel schwächer als in der Hitze ein, und ein nachträgliches Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit hilft nichts. Erhitzt man dagegen die abgekühlte saure Flüssigkeit vor dem Zusatze der Kupferlösung und

Natronlauge wieder bis zum Aufkochen, so tritt die Reduction wieder so stark wie vorher ein. Anstatt Fehling'scher Lösung kann man auch Kupfersulfatlösung anwenden, doch darf man von dieser nur sehr wenig zusetzen, damit der rothe Kupferoxydulniederschlag nicht durch einen schwarzen von Kupferoxyd verdeckt wird. Erhitzt man die angesäuerte Flüssigkeit erst einige Zeit zum Kochen, bis die salpetrige Säure ausgetrieben ist, und setzt nun die andern Reagentien zu, so bleibt die Reduction aus, der reducirende Körper ist also nicht mehr vorhanden.

Wie man sieht, ist zur Erzielung der Reduction die Einwirkung der Schwefelsäure (an deren Stelle man auch Phosphorsäure oder Salpetersäure anwenden kann) auf das Nitrit absolut nöthig und die salpetrige Säure selbst bewirkt die Reduction sicher nicht. Somit kommen für die Erklärung derselben nur noch die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure in Betracht und von diesen in erster Linie das Stickoxyd, welches bekanntlich daraus durch Einwirkung von Wasser nach der Gleichung: $3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{NO} + 2\text{NO}_3\text{H}$ entsteht. Leitet man dieses Gas durch kochende verdünnte Fehling'sche Lösung, so scheidet sich in der That allmählich etwas rothes Kupferoxydul aus, doch geht die Reduction anscheinend viel langsamer und in geringerem Maasse vor sich als in den oben beschriebenen Versuchen beobachtet wurde. Kann demnach auch wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass wenigstens ein Theil der Reduction in jenen Versuchen auf Rechnung des Stickoxydes, welches sich ja bilden muss, zu schreiben ist, so ist doch andrerseits die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Theil der salpetrigen Säure in anderer Weise als nach der angeführten Gleichung zerfällt und zwar könnte dies nach folgender Gleichung: $3\text{NO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{NO}_2\text{OH}$ in Salpetersäure und Hydroxylamin geschehen. Für diese Annahme spricht namentlich der Umstand, dass die Reduction auch in der schnell abgekühlten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, besonders, da eine kalt mit Stickoxyd gesättigte, verdünnte alkoholische Kupferlösung bei völligem Abschluss von Luft längere Zeit aufbewahrt zwar eine Absorption des über der Flüssigkeit stehenden Gases, aber keine Ausscheidung von Kupferoxydul erkennen liess. Dass sich eine salpetersaure Hydroxylaminlösung beim Kochen zersetzt, ist bekannt; der Befund, dass die saure Lösung nach einige Zeit fortgesetztem Kochen nicht mehr reducirt, würde sich dadurch ebenfalls erklären.

Leipzig, den 3. Mai 1887.