

Die Kontraktion betrug aber 13.34 ccm,
Kontraktion von CO 3.18
10.16 Kontraktion
von H₂ ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$). $\frac{2}{3}$ der Kontraktion ist H₂,
 2 1 0
 $\frac{1}{3}$ ist O₂ 10.16 : 3.39 O₂
 6.78 H₂,
also CO 6.36 21.20
 H₂ 6.78 13.14
 13.14 8.06 ist der Rest des Gases,
 d. i. Stickstoff.

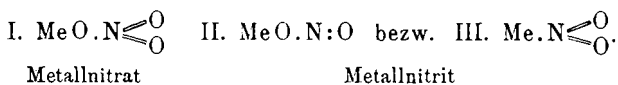
Resultat: 30.0 % Kohlenoxyd, 31.98 % Wasserstoff, 38.01 % Stickstoff.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

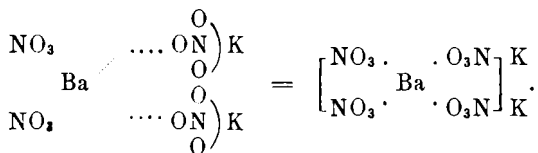
116. Oskar Baudisch:
Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XI.

(Eingegangen am 13. April 1916.)

Die Salze der Salpeter- und der salpetrigen Säure wurden bisher in fast allen Lehrbüchern der anorganischen Chemie folgendermaßen formuliert:



A. Werner hat zuerst in seinen »Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie« für die Nitrats eine neue Formulierung gebraucht. So wird z. B. die Bildung eines Nitratosalzes von ihm folgendermaßen geschrieben:



Bei den Nitriten, schreibt A. Werner, dürfte die Formel II für die Alkalinitrite, die Formel III für die Schwer- und Edelmetallnitrite zu wählen sein. Der Grund für diese Annahme ist der, daß die wäßrigen Alkalinitritlösungen stark elektrolytisch dissoziiert sind, während das bei den Schwer- und Edelmetallnitriten nicht der Fall ist.

In der Wernerschen Kaliumnitratformel, $\dots \text{ON} \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{K}$, wird gra-

phisch ausgedrückt, daß dem einen Sauerstoffatom eine besondere Nebenvalenz zur Verfügung steht. Das Metall befindet sich, wie das Halogen, beim Ammoniumchlorid in äußerer Sphäre.

Bevor ich zu einer Interpretierung der verschiedenen Konstitutionsformeln der Salze der Salpeter- und der salpetrigen Säure übergehe, möchte ich die experimentellen Befunde darlegen, welche erkennen lassen, daß die alten Formeln mit dreiwertigem und fünf-wertigem Stickstoff den Anforderungen nicht mehr genügen.

Beim Studium des lichtchemischen Zerfalles und Aufbaues der Nitate und Nitrite wurden von mir die ersten Beobachtungen gemacht, daß das Nitrat-Sauerstoffatom, damit bezeichne ich jenes aktive Sauerstoffatom, welches durch Lichtenergie aus Salzen der Salpetersäure abgespalten wird, eine prinzipiell andre Bindung am Stickstoff als das Nitrit-Sauerstoffatom besitzen muß.

Belichtet man z. B. Stickoxyd, NO , durch Wasser abgesperrt, in einem Quarzgläschen mit Hg-Licht, so kann man sehr bald in dem Wasser Ammoniumnitrit nachweisen. Es entsteht wohl salpetrige Säure, aber keine Salpetersäure.

Belichtet man Ammoniak mit überschüssigem reinen Sauerstoff in einem zugeschmolzenen Glaskolben am Tageslicht¹⁾, so entsteht wieder salpetrige, aber keine Spur Salpetersäure.

Genau das gleiche Resultat erhält man, wenn bei gleicher Versuchsanordnung an Stelle von Tageslicht Quecksilberlicht angewendet wird.

Bei diesen experimentellen Befunden ist auffallend, daß bei der Licht-Synthese von Salzen der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen die Oxydation bei der Nitritstufe stehen bleibt, obwohl noch genügend Sauerstoff zur Oxydation vorhanden ist.

Diese Verhältnisse ändern sich, wenn man gleichzeitig einen Sauerstoffüberträger zu dem System hinzufügt.

So wird z. B. Stickoxyd, NO , wenn man es wie oben unter Wasser abgesperrt belichtet, glatt zu Ammoniumnitrat oxydiert, wenn man in das Wasser ein Stückchen Phosphor bringt, oder wenn man eine Kaliumnitritlösung mit Methylalkohol versetzt und belichtet, so verschwindet das Nitrit schließlich vollkommen aus der Lösung, dagegen können wir Ammoniak und Nitrat in großer Menge nachweisen. Das Kaliumnitrat krystallisiert direkt aus der belichteten Lösung in großen Krystallen heraus.

¹⁾ Oskar Bäudisch, Z. Ang. 26, 612 (Aufsatzteil).

Belichten wir dagegen eine Kaliumnitratlösung in einer zugeschmolzenen luftleeren Flasche¹⁾, so geht nach einiger Zeit das Nitrat vollkommen in Nitrit über und reiner Sauerstoff ist in der Flasche nachweisbar.

Ja, wir können sogar von vornherein die Kaliumnitratlösung in einer aus reinem Sauerstoff bestehenden Atmosphäre belichten und bekommen trotzdem wieder Kaliumnitrit.

Wir ersehen aus den bisher angeführten Beispielen, daß die Tendenz, die Nitritstufe zu bilden, sehr groß sein muß, da sowohl durch Oxydation von Ammoniak als auch durch Reduktion von Nitrat diese reaktionsfähige Zwischenstufe entsteht.

Die Synthese vom Ammoniumnitrit gelingt überhaupt verhältnismäßig leicht, und wir können diese Verbindung in der Natur überall dort nachweisen, wo kräftige Oxydations- und Reduktionserscheinungen durch Lichtenergie bedingt werden. So z. B. auf dem Schnee von Firnen in über 4000 m Höhe²⁾ oder über dem Meeresspiegel.

Der Unterschied zwischen »Nitrat-Sauerstoff« und »Nitrit-Sauerstoff« ist aber von mir auch früher auf rein chemischem Wege erbracht worden³⁾.

Oxydiert man Zucker mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd oder mit Bleisuperoxyd in Carbonat-alkalischer Lösung bei ca. 80°, so entsteht aus dem gleichzeitig anwesenden Kaliumnitrat keine Spur Ammoniak oder Nitrit.

Wird jedoch bei der sonst gleichen Versuchsanordnung das Kaliumnitrat durch Kaliumnitrit ersetzt, so entweicht nach einiger Zeit ununterbrochen Ammoniak in deutlich nachweisbaren Mengen. Diese Ammoniakentwicklung hielt dann viele Tage an.

Nitrat und Nitrit verhalten sich aber auch sonst noch bei einigen lichtchemischen Reaktionen verschieden. So wird z. B. eine nitrat-haltige Jodkalium-Stärke-Lösung im Quecksilberlicht durch den abgespaltenen aktiven Sauerstoff nach kurzer Zeit tiefblau, während eine nitrithaltige Jodkalium-Stärke-Lösung nicht blau wird, dagegen einen deutlichen Jodoformgeruch aufweist⁴⁾.

Dagegen verhalten sich Nitrat und Nitrit gegen Manganacetatlösung oder gegen Aloin im Lichte ganz analog. In beiden Fällen kann man den abgespaltenen aktiven Sauerstoff nachweisen.

Aus den hier angeführten Beispielen ist ersichtlich, daß in der Bindung des »Nitrat-Sauerstoffs und des Nitrit-Sauerstoffs« ein Unter-

¹⁾ E. Laurent, Bull. de l'acad. roy. de scienc. d. Belg. [3] 21, 337.

²⁾ »Die Naturwissenschaft«, Heft 9 u. 10 [1914].

³⁾ B. 45, 2879 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1775 [1912].

schied bestehen muß, denn sonst könnten sich die Salze der Salpetersäure und die Salze der salpetrigen Säure, was die Aufnahme oder Abspaltung von Sauerstoff im Licht oder bei Peroxyd-Oxydationen anbetrifft, nicht so auffallend verschieden verhalten.

Der Erklärung dieser Verhältnisse kommen wir näher, wenn wir die A. Wernersche Formulierung der Nitate und Nitrite, ferner auch die Konstitutionsformeln der Doppelnitate und Doppelnitrite näher ins Auge fassen.

Die Doppelnitate, wie z. B. $\left[\begin{array}{cc} \text{NO}_3 \cdot & \cdot \text{O}_3\text{N} \\ \text{Ba} & \\ \text{NO}_3 \cdot & \cdot \text{O}_3\text{N} \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{K} \\ \text{K} \end{array}$, sind typische komplexe Sauerstoffsalze; die Formulierung der Bildung des Kaliumbariumnitrats wurde schon anfangs gegeben.

Von den Doppelnitriten schreibt dagegen Werner Folgendes:

»Die Nitroverbindungen der Schwer- und Edelmetalle haben die Fähigkeit, Nitrite vom Typus umzulagern unter Bildung von komplexen Nitrosalzen, in denen wahrscheinlich sämtliche Nitritgruppen in gleicher Weise durch den Stickstoff an das Schwermetall gebunden sind.«

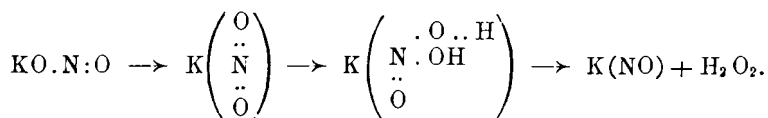
In diesem Sinn ist auch meiner Ansicht nach das verschiedene Verhalten der Nitate und Nitrite zu deuten.

Kaliumnitrat, $\text{K} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{NO} \dots \\ \text{O} \end{pmatrix}$ (Wernersche Formel), wird bei Belich-

tung in wäßriger Lösung zunächst Wasser anlagern, $\text{K} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{NO} \dots \text{OH}_2 \\ \text{O} \end{pmatrix}$,

und hierauf wird die Abspaltung des Sauerstoffatoms erfolgen, welches sich in rein wäßriger Lösung mit einem zweiten Atome zum Sauerstoff-Molekül verbindet.

Beim Kaliumnitrit liegen die Verhältnisse dagegen vollkommen anders, weil hier die Anlagerung des Wassers auch schon das Stickstoffatom in Mitleidenschaft zieht:

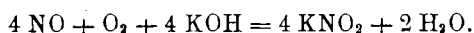


Der abgespaltene Sauerstoff wird in Form von naszierendem H_2O_2 auch hier leicht oxydable Substanzen kräftig oxydieren, was ja durch das Experiment zur Genüge bestätigt wurde. Das gebildete K(NO) bzw. H(NO) ist in der wäßrigen Lösung unbeständig und zerfällt sofort in NO und H , wodurch auch die Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak in einer mit Hg-Licht intensiv bestrahlten Kaliumnitritlösung verständlich wird. Durch diese Verhältnisse werden

aber auch noch andre chemische Synthesen und Analysen der Nitrate und Nitrite dem Verständnisse näher gebracht.

Wie ich anfangs erwähnte, wird Ammoniak trotz eines großen Sauerstoff-Überschusses im Licht nur zu Ammoniumnitrit oxydiert. Es wird auch Stickoxyd, durch Wasser abgeschlossen, vom Hg-Licht nur in Ammoniumnitrit verwandelt.

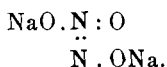
Ebenso wird trocknes Stickoxyd in Gegenwart von überschüssigem festen Alkali und Sauerstoff nur in Kaliumnitrit und nicht in Kaliumnitrat verwandelt:



Diese chemische Reaktion wurde von Klinger und mir¹⁾ zu einer quantitativen Bestimmungsmethode von Stickoxyd und von Sauerstoff ausgearbeitet.

Diese experimentellen Tatsachen bekommen jetzt auch eine theoretische Stütze. Ist nämlich bei der Oxydation des NO zum N₂O₃ Feuchtigkeit in dem Reaktionsgefäß vorhanden, wodurch die Gelegenheit zur Bildung von freier salpetriger Säure gegeben wird, so ist die Analyse ungenau, weil dann neben dem Nitrit auch wechselnde Mengen Kaliumnitrat entstehen. Aus Kaliumnitrit wird dagegen selbst bei großem Überschuß reinen Sauerstoffs kein Nitrat gebildet.

Man muß somit das Verhalten der freien Salpeter- und salpetrigen Säure von dem ihrer Salze gegen Sauerstoff scharf auseinanderhalten. In den freien Säuren ist der Sauerstoff außerordentlich beweglich, und NO wird in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sehr leicht bis zu Salpetersäure oxydiert. Den großen Unterschied in der Beständigkeit der freien Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und ihrer Salze sehen wir deutlich in dem sogenannten Angeli-Salz. Diese Verbindung ist das Natriumsalz der Nitro-hydroxylaminsäure, also die Säure des Stickoxyds, NO(N₂O₂). Angeli erteilt dem Natriumsalz die folgende Konstitutionsformel:

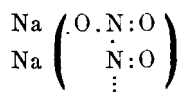


Aus dieser Formel ist jedoch die große Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung und der große Unterschied in den chemischen Eigenschaften zu den Alkalisalzen der untersalpetrigen Säure nicht zu ersehen.

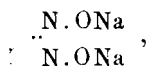
So zerfällt Angeli-Salz mit verdünnter Säure annähernd quantitativ in $2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Siehe Baudisch und Klinger, B. 45, 3231 [1912]; G. Klinger, B. 46, 1744 [1913].

Es spaltet, wie ich früher erwähnte, in alkalischer Lösung beim Kochen Stickoxyd und Wasserstoff ab. Es verbindet sich in stark alkalischer Lösung fast momentan mit Aldehyden zu Formhydroxamsäure¹⁾ unter Bildung intermediärer Verbindungen, die wegen ihrer blaugrünen Farbe als Nitrosoverbindungen anzusehen sind²⁾. Dabei wird genau ein Molekül Natriumnitrit gebildet. Alle diese Eigenschaften veranlassen mich, dieser Verbindung folgende Konstitutionsformel zu erteilen:



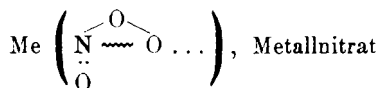
Betrachten wir daneben die Formel des Natriumsalzes der untersalpetrigen Säure:



so ergibt sich von selbst, daß ihr bezüglich der Bindungsfestigkeit der Stickstoffatome ein ganz anderer Charakter zukommen muß.

Im Angeli-Salz ist eben durch die Ammonisierung des einen Stickstoffatoms eine Verbindung von ganz anderen Eigenschaften gebildet worden. Gerade so wie in den aliphatischen Nitroverbindungen und bei den Aldoximen durch Ammonisierung des Stickstoffatoms aus den vorher verhältnismäßig stabilen Verbindungen labile entstanden sind.

Wollen wir uns auch bei der graphischen Darstellung der Salze der Salpeter- und salpetrigen Säure an die alten Valenzstriche halten, so wird vielleicht folgende Formulierung den hier entwickelten experimentellen Ergebnissen am besten entsprechen:



Alkalinitrit



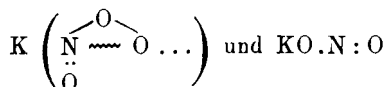
Schwer- und Edelmetallnitrit.

Aus der Metallnitritformel ist der Peroxyd-Charakter des einen Sauerstoffatoms zu ersehen.

¹⁾ Angeli-Arndt, Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

²⁾ B. 45, 1775 und 2879 [1912].

Aus den beiden Formeln



kann man eher erkennen, daß zum Beispiel das Nitrat in einer Sauerstoffatmosphäre im Licht Sauerstoff abspalten kann, während das beim Kaliumnitrit nicht der Fall ist. In Gegenwart von Alkohol wird dagegen das Kaliumnitrit im Licht in großer Menge zum Nitrat oxydiert, weil dem gebildeten Alkoholperoxyd die Fähigkeit einer solchen Oxydation zukommt. Die Synthese einer Stickstoffsauerstoffverbindung aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser bleibt dagegen, wenn kein Sauerstoffaktivator zugegen ist, wieder bei der Nitritstufe stehen.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

117. Oskar Baudisch und F. Jenner:

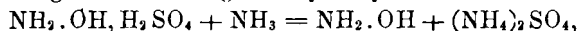
Notiz zu einer neuen Darstellung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylamin-Sulfat.

(Eingegangen am 13. April 1916.)

Bei unseren lichtchemischen Arbeiten mit Formhydroxamsäure und Formaldoxim benötigten wir absolut reines Hydroxylamin. Nach den bisherigen Methoden ist es schwierig, vollkommen reines Hydroxylamin in größeren Mengen darzustellen, da die Destillation des Hydroxylamins bekanntlich leicht außerordentlich starke Explosionen erzeugt. Wir brauchten für unsere Versuche große Mengen alkali- und chlorfreie absolut-alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin, zu deren Darstellung wir das verhältnismäßig billige Hydroxylaminsulfat verwandten.

Die neue Methode beruht in der Umsetzung von Hydroxylaminsulfat mit absolutem Ammoniak. Es war unsere Absicht, das Verfahren zu einer neuen praktischen Darstellung von freiem Hydroxylamin auszuarbeiten; wir wurden jedoch im August 1914 durch Ausbruch des Krieges an einer Weiterarbeit verhindert. Wir wollen deshalb die bisherigen Resultate, die uns bis zu der chemisch reinen absolut-alkoholischen Hydroxylaminlösung führten, veröffentlichen, da auf eine weitere Ausarbeitung der neuen Methode verzichtet werden muß.

Für eine glatte Umsetzung von Hydroxylaminsulfat mit Ammoniak:



ist der vollkommene Ausschluß von Feuchtigkeit eine wichtige Be-