Ueber mehrbasische Verbindungen der Säuren des Stickstoffs

von

Dr. Franz Meissner.

Die salpetrige Säure bildet bekanntlich meistens Salze, die sich von der Monhydroxyl-Salpetrigen Säure

$$\begin{matrix} \text{III} & \text{O} \\ \text{N} & \text{OH} \end{matrix}$$

ableiten; es gibt jedoch auch Verbindungen einiger Metalle, die als Salze der Trihydroxyl-Salpetrigen Säure

$$\begin{matrix} & \text{OH} \\ \text{III} & \text{OH} \\ \text{N} & \text{OH} \end{matrix}$$

aufzufassen sind. Man kennt bis jetzt aber nur eine Aethylverbindung dieser Säure, diejenige, welche sich von dem ersten Säuretypus ableitet, den sogenannten Salpeteräther:

$$\begin{matrix} \text{III} & \text{O} \\ \text{N} & \text{O}(\text{C}^2\text{H}^5) \end{matrix}$$

Desgleichen ist von der Salpetersäure auch nur ein Aethyläther bekannt, der der Monhydroxyl-Säure:

$$\begin{matrix} \text{V} & \text{O} \\ \text{N} & \text{O} \\ & \text{O}(\text{C}^2\text{H}^5) \end{matrix}$$

hingegen kennt man nicht Aether der Tri- und Perhydroxyl-Säuren, obwohl es Metallsalze gibt, welche Verbindungen der beiden letzten Säuren darstellen.

Der Gedanke, dass es auf irgend eine Weise gelingen möge, von anderen Verbindungen des III und V werthigen Stickstoffs zu den mehrbasischen Aethylsalzen zu gelangen, ist derjenige, welcher dieser Arbeit zu Grunde liegt, und um ihn zu verwirklichen, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

A. Fünfwerthiger Stickstoff.

1) Versuche zur Darstellung von Nitrylchlorid.

Das Chlorid der einbasischen Salpetersäure

$$\overset{V}{N}\begin{matrix} O \\ O \\ Cl \end{matrix}$$

fasste ich desshalb in's Auge, weil ich daraus möglicherweise durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid die Verbindung $NOCl^3$, das noch nicht bekannte Chlorid der dreibasischen Salpetersäure, erhalten konnte, nach der Gleichung:

$$NO^2Cl + PCl^5 = NOCl^3 + POCl^3.$$

Dieses neue Chlorid, $NOCl^3$, konnte dann zu dem dreibasischen Salpetersäureäther führen, wenn Natriumalkoholat darauf einwirkt, indem die drei Chlor sich gegen drei äquivalente Aethoxylgruppen unter Bildung von Natriumchlorid auswechseln konnten.

Ich versuchte deshalb zunächst Nitrychlorid darzustellen.

Da dasselbe nach Angaben von R. Müller[1]) bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salpetrig-Salpetersäureanhydrid immer mit Nitrosylchlorid verunreinigt erhalten wird, und dieses, wegen des nahe liegenden Siedepunktes, schwierig von ersterem zu trennen ist, so wurde eine Angabe von Odet und Vignon[2]) benutzt, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Silber- resp. Bleinitrat schliesslich Salpetersäureanhydrid entstehe, zuerst aber Nitrylchlorid neben Bleiphosphat sich bilde nach der Gleichung:

$$2\,POCl^3 + 3\,(NO^3)^2Pb = 6\,NO^2Cl + (PO^4)^2Pb.^3$$

---

[1]) Annal. Ch. u. Ph. 122, 1.

[2]) Compt. rend. 69; 1142; im Auszug: Zeitschr. f. Chemie 1870, Bd. VI.

Dieses NO^2Cl gibt dann bei weiterer Einwirkung auf Bleinitrat Salpetersäureanhydrid, wie die Gleichung zeigt:

$$2\,NO^2Cl + (NO^3)^2Pb = 2\,N^2O^5 + PbCl^2.$$

Da hiernach also Nitrylchlorid auf überschüssiges Bleinitrat weiter zersetzend einwirkt, so schien es am geeignetsten, nicht nach Angabe der Verfasser Phosphoroxychlorid zu Bleinitrat tropfen zu lassen, sondern umgekehrt, Bleinitrat nach und nach zu Phosphoroxychlorid zu bringen.

Bei einem Versuche, welcher mit 83 Gr. Phosphoxychlorid und der berechneten Menge fein zerriebenen Bleinitrates (265 Gr.) in einer Retorte ausgeführt wurde, zeigte sich folgendes:

Bei gewöhnlicher (Winter-) Temperatur entstand keine Einwirkung. Beim Erwärmen entwickelten sich rothe Dämpfe, die sich in der auf — 15° abgekühlten Vorlage als rothe Flüssigkeit condensirten. Beim weiteren, stärkeren Erhitzen, nachdem das Bleinitrat allmählich zugebracht worden war, entstanden immer mehr rothe Dämpfe, weshalb das Erwärmen unterbrochen wurde. Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hatte, wurde rektifizirt. Das Thermometer stieg gleichmässig bis 110°. Das Erstübergegangene (bis 60°) wurde wieder destillirt. Der flüchtigste Theil ging bis 30° über, dann wurde die Flüssigkeit farblos und erwies sich als Phosphoroxychlorid. Den Siedepunkt des Nitrylchlorids geben Odet und Vignon zu + 5° an und beschreiben dasselbe als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Dagegen war das Product, welches ich erhalten habe, blutroth gefärbt und ging bis 30° über. Es konnte also kein reines Product sein und wenn es überhaupt Nitrylchlorid enthielt, dasselbe nur gemengt mit Nitrosylchlorid und Salpetersalpetrigsäureanhydrid enthalten. Vom angewandten Phosphoroxychlorid wurde nach dem Rektifiziren wieder über die Hälfte des angewandten ganz rein zurück erhalten, es hatten sich ferner 57 Gr. Bleichlorid neben etwas Bleiphosphat gebildet, das meiste Bleinitrat war nicht angegriffen worden.

Da auf diese Weise kein Nitrylchlorid zu gewinnen war, wurde eine andere Darstellungsweise versucht. Schiff[1]) hat bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Monydroxyl-Salpetersäure eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die er als Nitryl-

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. 102, 11. Compt. rend. 28, 86.

chlorid bezeichnet. Unter Bildung von Salzsäure soll die Einwirkung folgendermassen vor sich gehen:

$$NO^3H + PCl^3, Cl^2 = NO^2Cl + POCl^3 + ClH.$$

Es wurde käufliche reine Salpetersäure von spez. Gew. = 1,4 mehrmals mit concentrirter Schwefelsäure bei 80° – 110° destillirt, so dass schliesslich eine Säure vom spez. Gew. = 1,52 erhalten wurde, welche 86,2% N^2O^5 und 13,8% OH^2 enthält, d. h. reine Monhydroxyl-Salpetersäure war. Bei der Einwirkung wurde mit der Vorsicht verfahren, dass die Salpetersäure langsam in eine mit Kältemischung umgebene Retorte gebracht wurde, worin sich Phosphorsuperchlorid befand. In der auf — 15° abgekühlten Vorlage sammelte sich ein kleiner Theil des entstehenden gelbrothen Dampfes als blutrothe Flüssigkeit, welcher mit übergerissenes Phosphoroxychlorid beigemengt war. Die erstere Flüssigkeit zeigte sich bei der Rektifikation in so geringer Menge vorhanden, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte, und auch von dieser Art der Darstellung abgesehen werden musste.

Nun schien es am vortheilhaftesten nach Williamson[1]) das Nitrychlorid durch Einwirkung von Sulphurylhydroxylchlorid auf Salpeter darzustellen, da sich hierbei nichts Anderes als saures schwefelsaures Kali und Nitrylchlorid bilden sollte nach der Gleichung:

$$SO^3HCl + NO^3K = SO^4HK + NO^2Cl.$$

Der Versuch verlief indess ähnlich wie der vorige; es entwickelte sich ein gelbrother Dampf, der nur zum kleinern Theil in der auf — 15° abgekühlten Vorlage condensirt werden konnte.

Da es mir auf keine dieser Weisen gelang, Nitrylchlorid zu erhalten, so war ich genöthigt, von ihm abzusehen, um zu den mehrbasischen Aethern der Salpetersäure zu gelangen. Ich wende mich nun zu den mehrbasischen Salzen dieser Säure.

2) Das fünfbasische Bleinitrat.

Dieses Salz wird bekanntlich aus dem neutralen Bleinitrat durch Zufügen von Ammoniak erhalten und es hat nach Berzelius

---

[1]) Liebig u. Kopp, Jahresber. 7, 308.

die Zusammensetzung NO^6HPb^3, leitet sich also von der Perhydroxyl-Säure ab. Seine Constitution kann dann sein:

$$\overset{\text{v}}{\text{N}}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\\\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\\\text{O—Pb(OH)}\end{matrix}$$

oder den Wasserstoff als Wasser gedacht:

$$\overset{\text{v}}{\text{N}}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\\\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\\\text{O Pb—O—PbO}\end{matrix}\quad\overset{\text{v}}{\text{N}}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\\\left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\}\text{Pb}\end{matrix}\quad + OH^2$$

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dieses Salz könnte sich durch einfache Umsetzung der fünfbasische Aether neben Jodblei und Alkohol bilden, oder, wenn wasserfreie Salz angewandt wird, ohne den letzten nach folgenden Gleichungen:

$$NO^6HPb^3 + 6\,C^2H^5J = N(OC^2H^5)^5 + 3\,PbJ^2 + C^2H^6O.$$

$$N^2O^{11}Pb^6 + 12\,C^2H^5J = 2\,[N(OC^2H^5)^5] + 6\,PbJ^2 + O(C^2H^5)^2.$$

Eine Analyse des auf die oben angegebene Weise dargestellten basischen Nitrates ergab den nämlichen Bleioxydgehalt, wie ihn Berzelius gefunden hatte.[7] Denn 0,5623 Gr. angewandte bei 100° getrocknete Substanz ergab 0,4780 Gr. Pb O=90,8%PbO. Berzelius fand 90,8%, während die Formel 91,4% verlangt.

Es wurde eine kleine Menge davon fein zerrieben und bei 150° so lange getrocknet, bis die berechnete Menge Wasser fortgegangen war, und dann dieses wasserfreie Nitrat mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und diese im Luftbade allmählich bis 170° erhitzt. Die Einwirkung fing zwischen 140°—150° an, indem das weisse Salz sich gelb färbte. Nach mehrtägigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet. Es zeigte sich nur geringer Druck in derselben. Bei der Rektifikation des flüssigen Röhreninhaltes wurde erhalten Aethyläther, neben unzersetztem Jodäthyl und eine Spur Salpetersäureäther. Da Letzterer sich nicht beim Destilliren nachweisen lassen konnte, indem sein Siedepunkt mit dem vom Jodäthyl nahezu übereinstimmt, so versetzte ich das höher Siedende mit salpetersäurefreier Natronlauge und prüfte diese dann auf Salpetersäure, wobei sich eine kleine

Menge derselben nachweisen liess. Der feste Röhreninhalt wurde mit lauwarmem Wasser ausgelaugt und dann krystallisiren gelassen. Zuerst schied sich etwas dreibasisches Bleinitrat, dann aber hauptsächlich nur neutrales Salz der einbasischen Salpetersäure aus. Die Einwirkung war also in der Weise vor sich gegangen, dass unter dem Einfluss des Jodäthyls von dem fünfbasischen Salze sich Bleioxyd trennte und dieses sich damit in Bleijodid und Aethyläther umsetzte, während dreibasisches Salz übrig blieb. Sodann trennte sich vom dreibasischen Nitrat weiter Bleijodid unter Bildung von neutralem Salz der einbasischen Säure und Umsetzung mit Jodäthyl zu Aethyläther und Bleijodid.

Ein Aether der Per- oder Trihydroxyl-Salpetersäure liess sich also auf diese Weise nicht erzeugen.

B. Dreiwerthiger Stickstoff.

Für den Zweck, einen dreibasischen Aether der salpetrigen Säure darzustellen, musste ich vorzüglich zwei Nitrite in's Auge fassen:

1) Das rothe Nitrit, von Berzelius, Chevreul und Peligot untersucht, als viertelsalpetrigsaures Bleioxyd bezeichnet, von der angegebenen Zusammensetzung: $N^2O^8H^2Pb^4 = NO^4HPb^2$. Für dasselbe könnten, je nachdem man in ihm den Wasserstoff als zur Constitution gehörig oder als Krystallwasser annimmt, die folgenden zwei Formeln aufgestellt werden:

$$\begin{array}{l} \overset{\text{III}}{N}\left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb \\ \quad O\ Pb(OH) \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \overset{\text{III}}{N}\left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb \qquad Pb\left\{\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. \overset{\text{III}}{N} + OH^2 \\ \quad O\ Pb{-}O{-}Pb\ O \end{array}$$

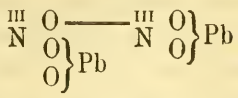
2) Das gelbe Nitrit, meist von denselben Chemikern untersucht, wird von denselben z. Th. halbuntersalpetersaures Bleioxyd genannt, Berzelius und Bromeis bezeichnen es als halbsalpetrigsaures Bleioxyd. Die Zusammensetzung soll sein: $N^2O^5Pb^2 + OH^2$ nach Bromeis oder $N^2O^5Pb^2 + 4OH^2$ nach Berzelius u. A. Es könnte folgendermassen constituirt sein:

$$\overset{\text{III}}{N}\begin{array}{l}OH\\ \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb\end{array} \quad \text{oder} \quad \overset{\text{III}}{N}\begin{array}{l}O\\ O\,.\,Pb(OH)\end{array}$$

---

[1]) Gmelin, Lehrbuch III, 140.

oder aber im getrockneten Zustande:



Beide Salze wurden von mir untersucht, beide aber von anderer Zusammensetzung, als wie vorstehend angegeben, gefunden.

1. Das rothe basische Bleinitrit.

Dasselbe wurde dargestellt nach den Angaben von Berzelius: 1 Th. Bleinitrat wurde mit $1\frac{1}{2}$ Th. granulirtem Blei und 50 Th. Wasser 12 Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand, gekocht. Die Flüssigkeit wurde bald gelb, ohne sich durch weiteres Kochen wieder ganz zu entfärben. Dabei schied sich aber ein weisses krystallinisch pulvriges Salz aus, welches, da es nicht Bleicarbonat sein konnte, indem die Kohlensäure der Luft so viel als möglich abgehalten worden war, ein Salz einer Stickstoffsäure sein musste. Die weiter unten angeführte Untersuchung desselben erwies es denn auch als das fünfbasische Bleinitrat.

Die durch längeres Kochen erhaltene Flüssigkeit wurde, noch heiss, rasch in einen Kolben, welcher in heissem Wasser stand, filtrirt, dann die Oeffnung des Kolbens verkorkt und derselbe im Wasser langsam erkalten gelassen. Da die sich gebildeten rothen Krystalle noch mit weissem Salz untermischt waren, wurden sie von letzterem so viel wie möglich durch Schlemmen getrennt, und dann in ausgekochtem, von Kohlensäure ganz freiem Wasser umkrystallisirt. Diese Operation wurde mehrmals, d. h. so oft wiederholt, als noch weisses Salz neben den rothen Krystallen bemerkt werden konnte. Hierdurch wurde die Verbindung in kurzen, dicken, ziegelrothen Nadeln, deren Pulver viel heller und gelber war, rein erhalten.

Das luftrockene Salz wurde nun der Analyse unterworfen.

Das Bleioxyd wurde als Bleisulphat oder als Glührückstand bestimmt. Die salpetrige Säure wurde nach der Methode von Lang[1]) bestimmt. Dieselbe gründet sich darauf, dass 2 Bleisuperoxyd 2 Sauerstoff abgeben, um ein rothes salpetrigsaures Salz in Nitrat zu verwandeln. Nach 12 Stunden ist die Oxydation

[1]) Jahresber. 1862, p. 581.

vor sich gegangen. Aus dem fehlenden Bleisuperoxyd lässt sich dann die Menge der salpetrigen Säure berechnen. Dieselbe wird gewöhnlich etwas zu hoch gefunden.

a) Verlust über Schwefelsäure.

0,7080 Gr. verloren nach 2 Tagen
0,0015 „ = 0,2%, Nach weiteren 4 Tagen war nichts mehr verloren gegangen.

b) Wasserbestimmungen.

I.

0,5176 Gr. Subst. verloren im Luftbade
0,0055 „ = 1,1% bei 100°
0,0091 „ = 1,8% bis 112°.

II.

0,6905 Gr. (über SO^4H^2 getrocknet) wurden allmählich bis 153° erhitzt und verloren
0,0165 „ = 2,4%.

c) Bestimmung der salpetrigen Säure.

I.

Die Substanz von b) II.
0,6905 Gr. wurden dazu verwandt. Zur Oxydatino wurden verbraucht
0,5070 „ PbO^2, entsprechend
0,0706 „ N^2O^3 = 10,2% N^2O^3.

II.

0,7080 Gr. (über SO^4H^2 getrocknet) wurden oxydirt von
0,4585 „ PbO^2, entsprechend
0,0729 „ N^2O^3 = 10,3% N^2O^3.

d) Verlust durch Glühen ($N^2O^3 + OH^2$).

0,4328 Gr. (lufttrocken) verloren beim Glühen
0,0543 Gr. = 12,6% [$N^2O^3 + OH^2$]
Der Glührückstand betrug demnach
87,4% PbO.

e) Bleibestimmungen.

I.

Die angewandte Substanz von b) I
0,5176 Gr. ergab
0,6137 „ SO^4Pb, welches
0,4517 „ PbO entspricht, oder
= 87,3% PbO.

II.

0,5199 Gr. luftrocknes Salz gaben
0,6175 „ SO^4Pb, oder
0,4545 „ PbO = 87,4% PbO

III.

0,6045 Gr. (1 Tag über SO^4H^3) gaben
0,7175 „ SO^4Pb, entsprechend
0,5281 „ = 87,4% PbO.

Es wurden auch
0,3198 Gr. lufttrocknes Salz höher, als auf 153° erhitzt. Bis 163° erlitten sie Verlust von 0,0088 Gr. = 2,7%. Es ging also von da an salpetrige Säure mit weg.

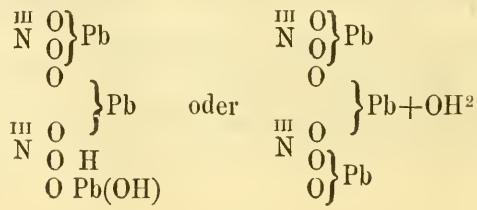
Aus diesen Resultaten berechnet sich für das Salz die Formel:

$$N^2O^3, 3PbO, OH^2$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet	gefunden				
3PbO =	87,7	87,4	87,3	87,4	87,3	
N^2O^3 =	9,9	10,2	10,3	—	—	12,6
OH^2 =	2,4	2,4	—	—	—	
	100,0					

Demnach würde das Salz $N^2O^6Pb^3 + OH^2$ die folgende Constitution haben müssen:



2. Das gelbe basische Bleinitrit.

Dasselbe wurde nach der Methode von Berzelius dargestellt. 100 Th. Bleinitrat wurden mit 78 Th. granulirtem Blei und Wasser bei 70–75° längere Zeit digerirt. Die sich bildende Flüssigkeit, welche durch die Bildung von fünfbasischem Bleinitrat gleichfalls getrübt wurde, schied nach dem Filtriren das Salz ab. Dasselbe behandelte ich in derselben Weise, wie das rothe Nitrit, indem ich dasselbe durch Schlemmen und mehrmaliges Umkrystallisiren von ihm zuerst noch beigemengten weissem pulvrig-krystallinischem fünfbasischen Nitrat reinigte. So wurden schöne grosse hellgelbe Schuppen erhalten, die unter dem Mikroskop wohl krystallisirt erschienen. Wie schon früher Bromeis[1]) angegeben hat, sind es verwachsene rhombische Prismen mit zerstreut aufsitzenden Pyramiden.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

a) Ueber Schwefelsäure.

0,6190 Gr. verloren in zwei Tagen
0,0023 „ = 0,4%. Nach weiteren 6 Tagen war kein Verlust mehr eingetreten.

b) Wasserbestimmungen.

I.

0,5020 Gr. lufttrockene Substanz verloren
0,0200 „ = 3,9% bei 100°.
0,0260 „ = 5,2% „ 110°.

Dabei werden die Krystalle weiss und zerfallen.

II.

0,3345 Gr. über SO^4H^2 getrocknet verloren
0,0303 „ beim Erhitzen auf 175°,
= 9,1%.

c) Salpetrige Säure.

I.

0,6109 Gr. lufttrockene Substanz wurde oxydirt von
0,5317 „ PbO^2. Dies entspricht
0,0845 „ = 13,9% N^2O^3.

[1]) Jahresber. II, 280.

II.

Die Substanz von b) II.
0,3345 Gr. wurde oxydirt von
0,2513 „ PbO^2; entsprechend
0,0398 „ = 11,9% N^2O^3.

Bei dem Trocknen ist hier also schon etwas salpetrige Säure mit weggegangen.

d) Gesammtverlust an $N^2O^3 + OH^2$.

I.

0,8620 Gr, verloren beim Glühen
0,1900 „ = 22,04% ($N^2O^3 + OH^2$).

II.

0,3365 Gr. (über SO^4H^2 getrocknet) verloren
0,0740 „ = 22,1% ($N^2O^3 + OH^2$).

e) Bleibestimmungen.

I.

0,3808 Gr. Substanz gaben
0,4020 „ SO^4Pb = 0,2958PbO = 77,7%PbO.

II.

0,4370 Gr. gaben 0,4615 Gr. SO^4Pb = 0,3397 Gr. PbO
= 77,7%PbO.

III.

0,5450 Gr. gaben 0,5748 Gr. SO^4Pb =
0,4231 Gr. PbO = 77,7%PbO.

Aus diesen Resultaten berechnet sich für das Salz die Formel:

$$N^2O^3, Pb^2O^2, 3OH^2$$

wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	berechnet:	gefunden:						
2PbO	= 77,4	—	—	—	—	77,7	77,7	77,7
N^2O^3	= 13,2	13,9	21,0	22,0	22,1	—	—	—
$3OH^2$	= 9,4	—						
	100,0							

Die Constitution des Salzes von der empirischen Zusammensetzung:

$$NO^4PbH^3$$

kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} \overset{III}{N}\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OPb(OH) \end{array} \quad \text{oder} \quad \overset{III}{N}\begin{array}{l} OH \\ O \\ O \end{array}\Big\} Pb + OH^2 \\ \text{oder} \quad \overset{III}{N}\begin{array}{l} O - \overset{III}{N}\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\Big\} Pb \\ O \\ O \end{array}\Big\} Pb \qquad + 3OH^2. \end{array}$$

Die vorstehenden Resultate weichen also von denen früherer Untersucher ab. Es kann das nur darin seinen Grund haben, dass jene kein reines durch wiederholtes Umkrystallisiren von dem weissen feinkrystallinischen Salz, welches stets mit entsteht und einen viel höheren Bleigehalt, aber geringeren Stickstoff- und Wassergehalt besitzt, zur Untersuchung verwandt haben.

Das wiederholt erwähnte, bei der Darstellung der beiden Nitrite (des gelben und rothen) durch Behandeln von Bleinitratlösung in der Wärme mit metallischem Blei stets mit entstehende krystallinische weisse Salz war, wie die Untersuchung ergab, weder ein Carbonat noch ein Nitrit, denn es entwickelte, mit Schwefelsäure übergossen, keine Spur von Gas, sondern es war ein Nitrat und zwar, nach einer damit ausgeführten Bleibestimmung, das sogenannte fünfbasische Bleinitrat: NO^6HPb^3, welches Berzelius durch Fällen von neutraler Bleinitratlösung durch überschüssiges Ammoniak als weisses amorphes Pulver erhalten hat.

0,4153 Gr. über SO^4H^2 getrocknete Substanz gaben 0,5088 Gr. SO^4Pb oder 0,3745 Gr. $PbO = 90{,}2\%PbO$.

Dieser Bleioxydgehalt entspricht am nächsten dem Salze NO^4HPb, welches 91,4% Bleioxyd verlangt. Berzelius fand 90,8% Bleioxyd.

In Erwägung nun, dass dieses Nitrat in grösserer Menge bei der Darstellung des rothen Nitrits, also beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen, entsteht, in weiterer Erwägung, dass dabei sich rothe Dämpfe entwickeln, während, wenn die Temperatur 75° nicht übersteigt, von diesen Dämpfen nichts bemerkt werden kann, und in Erwägung, dass die Bildung des gelben Salzes der

des rothen vorausgeht, wird der Verlauf der Reaction wohl folgender sein:

1. Bildung des gelben Nitrits (NO^4PbH^3):

$$5[(NO^3)^2Pb] + 10Pb + 15OH^2 = 10NO^4PbH^3 + 5PbO$$
$$(NO^3)^2Pb + 5PbO + OH^2 = 2NO^6HPb^3$$
$$\Sigma\ 6[(NO^3)^2Pb] + 10Pb + 16OH^2 = 10NO^4PbH^3 + 2NO^6HPb^3$$

2. Bildung des rothen Nitrits ($N^2O^7Pb^3H^2$):

$$4NO^4PbH^3 + Pb = N^2O^7Pb^3H^2 + 2PbO + N^2O^2 + 5OH^2.$$

Das hierbei entstehende Bleioxyd kann sich nun direct entweder zu dem gelben Nitrit fügen und rothes Nitrit bilden nach der Gleichung:

$$2NO^4PbH^3 + PbO = N^2O^7Pb^3H^2 + 2OH^2.$$

oder es kann von Nitrat aufgenommen werden unter Bildung des fünfbasischen kaum löslichen Salzes:

$$(NO^3)^2Pb + 5PbO + OH^2 = 2NO^6HPb^3.$$

Eine Thatsache freilich, welche ich noch beobachtet habe, findet durch diese Gleichungen keine Erklärung, das ist die Thatsache, dass die Mutterlauge von der Darstellung des gelben und auch des rothen Nitrits gelb gefärbt war, und zwar die vom letzteren weniger als die vom ersteren. Da vermuthet wurde, dass diese Färbung von gelbem basischem Nitrit herrühren würde, so wurde die Flüssigkeit in der Wärme vorsichtig eingedampft, aber es schied sich kein gelbes basisches Nitrit beim Erkalten aus. Als das Eindampfen weiter fortgesetzt wurde, erschienen weisse seidenglänzende Blättchen eines salpetrigsauren Salzes, das, wie ich später angeben werde, auch durch Eindampfen der neutralen Nitritsalzlösung in gelinder Wärme entsteht. Dies lässt mich vermuthen, dass die gelbe Farbe der Mutterlaugen von darin gelöstem neutralen Bleinitrit hergerührt hatte.

3. Einwirkung von Jodäthyl auf das rothe basische Bleinitrit.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das wasserfreie rothe Nitrit, d. h. auf das neutrale Salz der dreibasischen salpetrigen Säure, konnte durch Umsetzung der Aether der dreibasischen salpetrigen Säure resultiren. Um dies zu prüfen,

wurde fein geriebene Substanz genommen, welche auf 150° so lange erhitzt worden, bis sämmtliches Wasser fortgegangen war.

Bei einem vorläufigen Versuche wurden 6,5 Gr. so getrockneten Salzes mit 8 Gr. Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und im Luftbade bis auf 130° erhitzt, bei welcher Temperatur die beginnende Einwirkung zu bemerken war. Nach längerem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet, wobei sich nur ein geringer Druck zeigte. Es wurden nun abermals 31,5 Gr. Nitrit mit 39,6 Gr. Jodäthyl in 4 Röhren eingeschlossen und einer Temperatur von 140° mehrere Tage lang ausgesetzt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen wiederum einen geringen Druck. Die Flüssigkeit ging beim Destilliren von 40° an über, das Meiste aber siedete bei 70—75°, war also noch unzersetztes Jodäthyl. Die ganze Flüssigkeit wurde daher als Jodäthyl angesehen und mit neuem Nitrit in 2 Röhren eingeschlossen und diese längere Zeit bis 150° erhitzt.

Die nun erhaltene Flüssigkeit zeigte beim Rektificiren sicher, dass wohl Aethyläther aber kein höher siedendes Product als Jodäthyl vorhanden, also wohl kein dreibasischer Salpetrigsäureäther entstanden war. Der gebildete Aethyläther verdankt sein Vorhandensein, wie zu erwarten war, der Umsetzung von Jodäthyl mit Bleioxyd, welches letztere vom rothen Bleinitrit weggenommen, indem dieses Salz in gelbes Nitrit übergeführt worden war. Dasselbe liess sich aus dem festen Röhreninhalt leicht durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser ausziehen und in gelben Blättern, die unter dem Mikroskop dieselben Krystalle zeigten, wie das Salz $N^2O^5Pb^2 + 3OH^2$, nur dass die aufsitzenden Pyramiden fehlten, krystallisirt erhalten. Als Bleioxydgehalt ergab sich folgender: 0,1567 Gr. über SO^4H^2 getrocknete Substanz gab 0,1660 Gr., SO^4Pb oder 0,1210 Gr. $PbO = 77,9\%$ PbO. Das gelbe Nitrit verlangt: 77,4%.

Da die Mutterlauge von diesen gelben Krystallen noch sehr gelb gefärbt war, so konnte sich darin auch das neutrale Nitrit befinden, was in der That der Fall gewesen war, denn es zersetzte sich beim weiteren Eindampfen die Lösung gerade so, wie das weiter unten vom neutralen Nitrit gezeigt wird. Das Jodäthyl hatte also zunächst bei 130—140° folgendermaassen eingewirkt:

$$N^2O^6Pb^3 + 2C^2H^5J = PbJ^2 + O(C^2H^5)^2 + N^2O^5Pb^2,$$

sodann aber war bei 150° auch das gelbe basische Nitrit unter Bildung neutralen Nitrites weiter verändert, und dieses letztere

dabei vielleicht selbst schon zum Theil umgesetzt worden unter Bildung von Nitroäthan. Wenigstens deutet darauf hin, dass die letzten Reste des Flüchtigen, welche bei der Destillation zurückblieben, einen an Nitroäthan erinnernden Geruch besassen.

Jodäthyl und Bleioxyd für sich in Röhren eingeschlossen, fangen erst unter Bildung von Aethyläther bei 150° an sich langsam umzusetzen, wie ein besonderer Versuch mir ergeben hat.

4. Das neutrale Bleinitrit und das weisse basische Bleinitrit.

Die Darstellung des neutralen oder einfachen Bleinitrits ist nur aus dem rothen basischen Nitrit angegeben.[1]) Es musste sich voraussichtlich aber auch aus dem gelben Nitrite $N^2O^5Pb^2 + 3OH^2$ bilden. Ich leitete in eine Lösung des letztern Salzes Kohlensäure, bis die überschüssige Basis vollständig ausgeschieden war. Als Filtrat erhielt ich eine gelbe Flüssigkeit, welche das einfache Nitrit enthielt, eine eben solche, wie sie aus der farblosen Lösung des rothen Nitrites nach dem Einleiten von Köhlensäure entsteht.

Schon Chevreul fand, dass sich die Lösung beim Eindampfen in der Wärme unter Entweichen von salpetriger Säure zersetzt. Ich brachte die gelbe Flüssigkeit zum freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure. Obgleich vorher das Bleioxyd, welches nicht zu N^2O^4Pb gehört, vollständig durch Kohlensäure ausgefällt war, entstand doch nach einigen Tagen beim erneuten Einleiten von Kohlensäure wieder Trübung. Es hatte sich also wieder basisches Salz gebildet. Um das bei der Zersetzung in der Wärme sich bildende Salz zu untersuchen, dampfte ich eine Partie der gelben Flüssigkeit bei ganz gelindem Feuer ein. Ich vermuthete Krystalle des gelben oder rothen Nitrits zu erhalten. Das geschah indessen nicht, sondern es erschienen weisse seidenglänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop vollständig durchsichtig und farblos waren. Eine nähere Krystallbestimmung war nicht möglich, ihre Form erinnerte am meisten an die zwillingsartig verwachsenen Krystalle des gelben basischen Nitrits.

Die qualitative Untersuchung ergab, dass es ein Nitrit war, durch die quantitative Untersuchung habe ich folgende Resultate erhalten:

---

[1]) Gmelin, Lehrbuch III, 141.

a) Verlust über SO^4H^2.

0,2190 Gr. verloren in 2 Tagen
0,0005 Gr. = 0,2%.

b) Wasserbestimmungen.

I.

Die vorigen
0,2190 Gr. verloren bis 142°
0,0090 Gr. = 4,1% OH^2.
Bis 175° ging nichts mehr weg.

II.

0,3200 Gr. getrocknet über SO^4H^2 verloren
0,0130 Gr. bis 145° = 4,06% OH^2.
Bis 225° erhitzt ging nichts mehr weg.

c) Salpetrige Säure.

I.

0,1480 Gr. getrocknet, über SO^4H^2, wurden von 0,1790 Gr. PbO^2 oxydirt. Dies gibt 0,028 Gr. = 19,19% N^2O^3.

II.

Die Substanz von b) I.
0,2190 Gr. wurde oxydirt von
0,2590 PbO^2. Dies entspricht
0,0412 Gr. N^2O^3 = 18,8% N^2O^3.

d) Bleibestimmungen.

I.

0,1395 Gr. Substanz liessen nach dem Glühen
0,1082 Gr. PbO zurück = 77,6% PbO.

II.

0,2297 Gr. gaben nach dem Glühen
0,1785 Gr. = 77,7% PbO.

e) Gesammtverlust an $N^2O^3 + OH^2$.

Aus den beiden letzten Analysen resultirt ein Gesammtverlust von 22,4 und 22,3% $N^2O^3 + OH^2$.

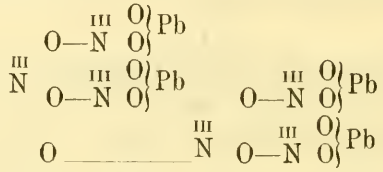
Aus diesen Daten ergiebt sich für das Salz die Formel:

$$N^6O^{15}H^4Pb^4$$
$$= 3N^2O^3, 4PbO, 2OH^2$$

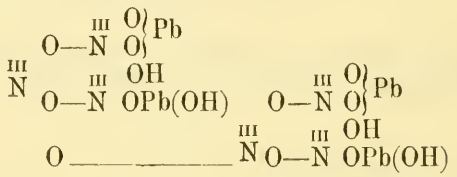
wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	berechnet	gefunden	
$3N^2O^3$ =	19,7	19,2	18,8
$4PbO$ =	77,2	77,6	77,7
$2OH^2$ =	3,1	4,1 (3,2)	4,1 (3,5)
	100,0		

Man kann diesem Salz, wasserfrei gedacht, folgende rationelle Formel ertheilen:



oder wasserhaltig die folgende:



Dieses weisse Bleinitrit steht mit seinem Bleioxydgehalt zwischen dem neutralen und dem gelben basischen Salz.

N^2O^3, PbO = neutrales Nitrit.
$3N^2O^3$, $4PbO$ = weisses Nitrit.
N^2O^3, $2PbO$ = gelbes Nitrit.
N^2O^3, $3PbO$ = rothes Nitrit.

Oder bezieht man bei allen den Bleioxydgehalt auf $3N^2O^3$, so sind die Verhältnisse folgende:

$3N^2O^3$, $3PbO$.
$3N^2O^3$, $4PbO$.
$3N^2O^3$, $6PbO$.
$3N^2O^3$, $9PbO$.

Es gelang indess nicht, dieses weisse basiche Nitrit in eines der mehr Basis enthaltenden Salze überzuführen. Weder beim Kochen seiner Lösung mit überschüssigem Bleioxyd noch mit Bleihydroxyd wurde das gelbe oder rothe Salz gebildet, sondern es kam als weisses Salz aus der Lösung wieder zum Vorschein.

Die Temperatur, bei welcher ich die Flüssigkeit eindampfte, betrug 80—90°. Wurde bis zum Kochen erhitzt, so sahe man, dass ein farbloses Gas (wahrscheinlich Stickstoff) wegging und nun wurden aus der Lösung auch Krystalle von neutralem und dreibasischem salpetersaurem Salz erhalten.

Die Zersetzung des neutralen Nitrits beim Kochen mag desshalb wohl in folgender Weise vor sich gehen:

$$4N^2O^4Pb + 2OH^2 = 4NO^4HPb + 2N + N^2O^2.$$
$$N^2O^4Pb + N^2O^2 = (NO^3)^2Pb + 2N.$$
$$\text{in Summa: } 5N^2O^4Pb + 2OH^2 = 4NO^4HPb + 4N + (NO^3)2Pb.$$

Kocht nun die Flüssigkeit nicht und bildet sich das weisse Nitrit, so krystallisirte zuletzt doch noch neutrales salpetersaures Salz aus, so dass die Zersetzung wohl die folgende sein wird:

$$8N^2O^4Pb + 4OH^2 = 2N^6O^{15}H^4Pb^4 + 2N^2O^3$$
$$3N^2O^4Pb + 2N^2O^3 = 3[(NO^3)^2Pb] + 4N.$$
$$\text{in Summa: } 11N^2O^4Pb + 4OH^2 = 2N^6O^{15}H^4Pb^4 + 3[(NO^3)^2Pb] + 4N.$$

Die Lösung des neutralen Nitrites ist also so leicht zersetzbar, dass sie nur in der Kälte eingedampft werden kann, aber auch da muss dies jedenfalls sehr rasch geschehen, wenn es überhaupt ohne Veränderung möglich ist, weil sonst dieselbe Zersetzung eintritt und sich mehr oder weniger neutrales Bleinitrat mit bildet. [1])

---

[1]) Ein solches weisses, beim Verdunsten einer gelben Lösung des neutralen Nitrits über Schwefelsäure sich schliesslich ausscheidendes Nitrit hatte ganz dieselben Eigenschaften wie die Verbindung: $N^6O^{15}H^4Pb^4$ und gab bei der Analyse über Schwefelsäure getrocknet und bis 140° erhitzt: 3,9 Proc. Verlust analog der Verbindung und 78,0 Proc. Bleioxyd als Glührückstand, während die Verbindung 77,2 Proc. erfordert. Das Mehr an Bleioxyd rührt wahrscheinlich von etwas beigemengtem basischem Carbonat her. Aus der noch intensiv gelben Mutterlauge krystallisirte nun viel durch eingeschlossene Flüssigkeit gelb gefärbtes neutrales Nitrat in grossen Krystallen.

Nach diesen Erfahrungen kann also ein neutrales Bleinitrit im festen Zustande aus einer wässrigen Lösung nicht erhalten werden, dasselbe zerfällt beim Eindampfen vielmehr in das weisse Nitrit und in Nitrat.

Geuther.

Die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Aufsicht des Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Geuther ausgeführt. Für seine Anleitung und den vielfach gegebenen Rath drücke ich ihm hierdurch meinen innigsten Dank aus.

Jena, August 1874.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Meissner Franz

Artikel/Article: Ueber mehrbasische Verbindungen der Säuren des Stickstoffs 26-44