

Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure.

Von C. Paal.

Zu den am wenigsten bekannten Verbindungen aus der Reihe der Stickstoff-Sauerstoffsäuren gehört die untersalpetrige Säure. Trotz des grossen Interesses, das dieselbe seit der Feststellung ihrer Konstitution durch W. Zorn¹⁾ in Anspruch nehmen darf, — kann sie doch als „Diazonium:“ $\text{HO}\cdot\text{N} = \text{N}\cdot\text{OH}$, als die Stammsubstanz aller organischen Azo- und Diazoverbindungen aufgefasst werden —, ist die Kenntnis sowohl der Säure selbst, als auch ihrer Salze eine äusserst unvollständige geblieben.

Die Ursache dieser mangelhaften Kenntnis liegt zweifellos in der schwierigen Zugänglichkeit und Zersetzlichkeit der Säure und der meisten ihrer Salze.

Wie zuerst Divers²⁾ nachgewiesen, entstehen Salze der untersalpetrigen Säure durch Reduktion der Nitrite und Nitrate in wässriger Lösung mit Natriumamalgam. Die Isolierung gelingt durch Ueberführung in das charakteristische, gelbe Silber-salz. W. Zorn³⁾, welchem man die relativ eingehendste Untersuchung der Säure verdankt, hat die Darstellungsmethode dadurch etwas verbessert, dass er an Stelle der Alkalinitrite Baryumnitrit anwandte.

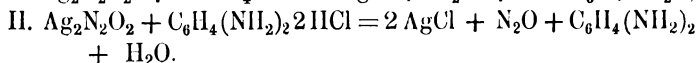
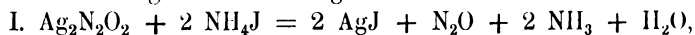
In der Absicht, die untersalpetrige Säure auf ihr Verhalten gegen eine Reihe anorganischer und organischer Verbindungen zu prüfen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn F. Kretschmer die Darstellung der Säure nach Zorn's Angaben unternommen. Es

1) „Die untersalpetrige Säure etc.“, Habilitat.-Schrift, Heidelberg, 1879 Ber. chem. Ges. X, 1306, XI, 1630, XV, 1007.

2) Journ. chemic. Soc. Bd. 45, pag. 78.

3) Ber. chem. Ges. XI, 1630, 2217, XII, 1509.

ist uns aber weder bei Anwendung von Baryumnitrit, noch von Kalium- oder Natriumnitrit gelungen, die von Zorn angegebene Maximalausbeute an Silberhyponitrit zu erreichen. Im Besitze von einigen Gramm des Silbersalzes haben wir auf dasselbe Schwefelwasserstoff, Jodammonium und o-Toluyldiaminchlorhydrat teils in wässriger, teils in alkoholischer Lösung einwirken lassen in der Erwartung, so zu Kondensationsprodukten der untersalpetrigen Säure zu gelangen. Es zeigte sich aber, dass die Säure nicht in der gewünschten Weise reagierte. Schwefelwasserstoff bewirkte den Zerfall des Salzes in Schwefelsilber, Stickoxydul und Wasser. Die Einwirkung von Jodammon und salzsaurem o-Toluyldiamin vollzog sich nach folgenden Gleichungen:

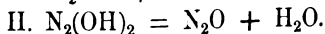
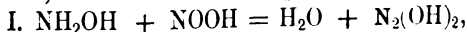


Es hat demnach keine Kondensation, sondern ein vollständiger Zerfall der untersalpetrigen Säure stattgefunden.

Die geringen Ausbeuten, welche bei der Reduktion der Nitrite erhalten wurden, liessen den Wunsch rege werden, eine andere, ergiebigere Darstellungsmethode der Säure ausfindig zu machen.

Vor längerer Zeit hatte V. Meyer¹⁾ nachgewiesen, dass sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin Stickoxydul — das Anhydrid der untersalpetrigen Säure — in reichlicher Menge bildet. Dieser Vorgang wurde dann in jüngster Zeit auch von Montemartini²⁾ in Bezug auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes näher studiert.

Es schien immerhin denkbar, dass unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin untersalpetrige Säure würde isolieren lassen, da die Entwicklung von Stickoxydul als sekundärer Prozess anzusehen ist, welchem die Bildung der Säure vorangeht:



Dass die untersalpetrige Säure leicht in Stickoxydul und

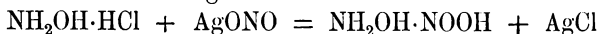
1) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 175, pag. 141.

2) Gazz. chimica, XXII (2), 304.

Wasser zerfällt, ist durch die Untersuchungen von van der Plaats¹⁾ und Zorn (loc. cit.) nachgewiesen.

Da die Reaktion voraussichtlich am glattesten bei niedriger Temperatur und in von Nebenprodukten freier, wässriger Lösung vor sich gehen würde, so liess ich Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin in Wasser gelöst einwirken.

Nach der Gleichung:



musste sich in der ersten Phase salpetrigsaures Hydroxylamin bilden, welches sich dann nach der weiter oben angegebenen Gleichung zu untersalpetriger Säure kondensieren konnte.

Die in Gemeinschaft mit Herrn F. Kretschmer angestellten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 10 gr salzsaures Hydroxylamin in 2—300 gr Eiswasser gelöst und in die von aussen mit Eis gekühlte Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrit eingetragen wurde.

Die Umsetzung geht rasch vor sich, wobei sich das Silbernitrit in weisses, grobflockiges Chlorsilber umwandelt. Nach einigem Stehen beginnt die Gasentwicklung (Stickoxydul). Es zeigte sich, dass die ursprüngliche Lösung in der That salpetrigsaures Hydroxylamin enthielt, denn die filtrierte Lösung gab mit Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Silbernitrit, während auf Zusatz von Ammoniak starke Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Silber eintrat. Die Lösung zeigt also gleichzeitig die Reaktionen der salpetrigen Säure und des Hydroxylamins.

Nach längerem Stehen der ursprünglichen Lösung über dem Chlorsilberniederschlag, wobei fortwährend Stickoxydul entweicht, verschwindet allmählich die Reaktion auf salpetrige Säure, und wenn man nun filtriert, etwas Silbernitrat zusetzt und mit stark verdünntem Ammon neutralisiert, so scheidet sich der charakteristische, gelbflockige Niederschlag von untersalpetrigsaurem Silber ab. Derselbe wurde durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und Wiederausfällen mit Ammon gereinigt. Er zeigte die von Zorn (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften.

1) Ber. chem. Ges. X, 1507.

Aus ammoniakalischer Lösung gelang es, das Salz zum Teil in kleinen gelben Krystallkörnchen zu erhalten.

Leider ist die Ausbeute eine sehr geringe, so dass auch diese neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure nur theoretisches Interesse beanspruchen darf.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aether des Hydroxylamins und zwar auf das am leichtesten zugängliche Benzylhydroxylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen haben. Bis jetzt konnte nur das Endprodukt der Reaktion — Benzylalkohol — isoliert werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1892-1894

Band/Volume: [25](#)

Autor(en)/Author(s): Paal C.

Artikel/Article: [Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure. 90-93](#)