

Zur Kenntnis der Zersetzung der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure.

Von

B. LILJENSZTERN und L. MARCHLEWSKI.

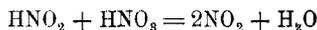
Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Ergebnisse seiner Studien über die Ursache der verschiedenen Färbungen der Salpetersäure in dieser Zeitschrift¹ mitgeteilt. Es wurde bewiesen, daß hoch konzentrierte, rotbraune Salpetersäure nur Untersalpetersäure (N_2O_4) und keine anderen Oxydationsstufen des Stickstoffes enthält, und daß die grünen und blauen Säuren nur Gemische von Salpetersäure, Wasser, Stickstoffperoxyd und salpetriger Säure, bzw. Salpetersäure, Wasser und salpetriger Säure sein können. Damit war, wie wir vielleicht annehmen dürfen, eine genügend sichere Basis für weitere Studien über die Wechselwirkung von salpetriger Säure, resp. Stickstoffperoxyd mit Salpetersäuren verschiedener Konzentration gegeben, denn da die verschiedenen Färbungen die Gleichgewichtszustände zwischen HNO_3 , H_2O , N_2O_4 und N_2O_3 charakterisieren, war nur zu ermitteln, bei welcher Konzentration der Salpetersäure ausschließlich Stickstoffperoxyd und bei welcher nur N_2O_3 existieren kann.

Die Interpretierung der grünen Färbung der Salpetersäure im Sinne der obigen Theorie steht scheinbar mit der bekannten Tatsache im Widerspruch, daß N_2O_4 mit Wasser sofort unter Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure reagiert. Durch direkte Versuche wurde aber gezeigt,² daß, wenn man zu 98% Salpetersäure Stickstoffperoxyd in flüssiger Form zusetzt, dasselbe mit den vorhandenen 2% Wasser nicht in Reaktion tritt, denn in einem solchen Gemenge konnte salpetrige Säure nicht nachgewiesen werden. Für das Ausbleiben einer Reaktion unter diesen Verhältnissen zwischen dem Stickstoffperoxyd und Wasser könnten zweierlei Gründe angeführt werden. Erstens könnte man behaupten, die 2% Wasser einer 98% Salpetersäure enthaltenden Säure haben den

¹ Diese Zeitschr. 1, 368. — ² L. c. 376.

Charakter des Wassers eingebüßt, sie wären mit der Salpetersäure chemisch verbunden und dadurch verhindert, mit dem zugesetzten Stickstoffperoxyd zu reagieren. Zweitens könnte der Grund für die obige Erscheinung darin gesucht werden, daß Stickstoffperoxyd mit der Salpetersäure in chemische Aktion tritt und dadurch von den zersetzenden Einflüssen des Wassers geschützt wird. Letztere Hypothese wurde als die zutreffende anerkannt,¹ weil bis jetzt nicht bewiesen wurde, daß überhaupt Hydrate der Salpetersäure existieren, weil die elektrolytische Dissoziationstheorie von Tag zu Tag an Bedeutung und Wahrscheinlichkeit gewinnt, und schliesslich, weil zwei vollständig verschiedene physikalische Methoden die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese erbracht haben.¹

Unterdessen haben sich auch andere Chemiker mit ähnlichen Fragen beschäftigt. So hat MONTEMARTINI³ eine Grenze für die Existenzfähigkeit des Stickstoffperoxyds in verdünnter Salpetersäure zu bestimmen gesucht und ermittelte sie zu 30% HNO₃. Mithin wird behauptet, daß eine Säure, welche 70% Wasser enthält, auf das Stickstoffperoxyd nicht zersetzend im Sinne der Bildung von salpetriger Säure wirken kann, und daß salpetrige Säure in Säuren, welche über 30% HNO₃ enthalten, ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



zersetzt wird.

Dieses Ergebnis war äusserst auffallend. Wäre es richtig, so käme der vermuteten Verbindung zwischen N₂O₄ und HNO₃ eine erstaunliche Beständigkeit zu. Indessen nach einiger Überlegung zeigte es sich sofort, daß das Ergebnis des MONTEMARTINISCHEN Versuches vollkommen illusorisch war,⁴ da die von ihm angewandte Untersuchungsmethode auf einer falschen Voraussetzung basierte. Näher auf diese Angelegenheit hier nochmals einzugehen, ist nicht unsere Absicht, wir wollen vielmehr durch direkte Versuche zeigen, daß sogar Säuren, die über 60% Salpetersäure enthalten, salpetrige Säuren neben Untersalpetersäure enthalten können.

Wir bedienten uns einer Säure, welche von LUNGE und MARCHLEWSKI⁴ zum Studium des Einflusses der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure benutzt wurde. Dieselbe wurde

¹ L. c. 377. —

³ *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, I, 63—67.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, Heft 11. —

durch Vermischen einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3973¹ mit flüssigem Stickstoffperoxyd hergestellt. Sie war grün gefärbt, besafs das spezifische Gewicht 1.40594, enthielt 61.85% HNO₃ und 4.07% als N₂O₄ berechneter, niederer Oxydationsstufen des Stickstoffes.

Die nutmafsliche Zusammensetzung derselben, gestützt auf die l. c. begründete Theorie, wäre: Salpetersäure + Wasser + N₂O₃ + N₂O₄. Diese Lösung wurde auf folgende Weise untersucht. Ein absolut reiner Kohlensäurestrom (auch vom Sauerstoff befreit) passierte bei gewöhnlicher Temperatur die gefärbte Säure, trat von hier, mit Stickoxyden belastet, in eine mit Bimsteinstücken ausgefüllte, 1/2 m lange Röhre, sodann in drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliesslich in eine mit angesäuertes 1/2 normal Chamäleon gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. Die durch den Kohlensäurestrom entführten Gase konnten aus Stickoxyden und Salpetersäuredämpfen bestehen. Beim Hineintreten der Gase in die Schwefelsäure findet dann folgendes statt: NO₂ wird absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; Stickoxyd, wenn NO₂ zugegen ist, wird absorbiert, indem es mit NO₂ und SO₄H₂ Nitrosylschwefelsäure liefert. N₂O₃ giebt ebenfalls Nitrosylschwefelsäure. Ist ein Überschufs an Stickoxyd vorhanden, so mufs die Analyse der erhaltenen Nitrosen das Verhältnis des Gesamtstickstoffes zum Salpetersäurerstickstoff zu gleich 1 ermitteln, und das vorgelegte Kaliumpermanganat mufs Anzeichen einer Reduktion zeigen. Ist Stickoxyd nicht in solcher Menge vorhanden, dafs es sämtliche Untersalpetersäure in Nitrosylschwefelsäure verwandeln kann, so wird das erwähnte Verhältnis der beiden Stickstoffzahlen gröfser als 1 sein. Die Analyse der gebildeten Nitrose giebt also ein qualitatives Bild über die Zusammensetzung der gefärbten Säure nur in dem Falle, wenn kein überschüssiges NO² nachgewiesen wurde und im Falle das oben genannte Verhältnis gröfser als 1 ist.

Die Untersuchung lehrte nun, dafs thatsächlich das Kaliumpermanganat (nach der bekannten Methode untersucht) keine Reduktion zu erleiden hatte, und dafs das Verhältnis des Gesamt- zum Salpetersäurerstickstoff der gebildeten Nitrose gleich 1.324 war. Letztere Zahl enthält bereits eine Korrektur, die sich auf die Flüchtigkeit

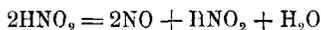
¹ L. c. irrtümlich angegeben 1.3146.

² Das Stickoxyd rührt von der spontanen Zusetzung der salpetrigen Säure (HNO₂) her.

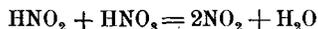
der Salpetersäure bezieht und die in identischen Versuchsbedingungen durch Anwendung der ursprünglichen, nicht gefärbten Salpetersäure ermittelt wurde.¹

Das Ergebnis des Versuches ist unzweideutig; die grüne Säure der eben erwähnten Konzentration enthält neben Untersalpetersäure auch salpetrige Säure; enthielte sie nur N_2O_4 neben HNO_3 und H_2O , so müßte das Stickstoffverhältnis gleich 2 sein. Wir haben übrigens obiges Ergebnis dadurch erhärtet, daß wir die aus der gefärbten Säure austretenden Gase nicht sogleich in die mit Schwefelsäure angefüllten Flaschen eintreten ließen, sondern zuvor in einem 2-Liter-Kolben der Einwirkung eines Luftstromes aussetzten und dann erst die Absorptionsapparate passieren ließen. Dadurch wurde es ermöglicht, daß das Stickoxyd, herrührend von der spontanen Zersetzung der salpetrigen Säure (HNO_2), sowie auch dasjenige, welches bei der teilweisen Dissoziation des Stickstofftrioxyds entsteht, oxydiert wurde. Die Analyse der Nitrosen konnte und mußte jetzt erst ein Stickstoffverhältnis, welches sich an die Zahl 2 nähert, erweisen. In der That fanden wir das genannte Verhältnis gleich 1.882; daß es nicht = 2 war, erklärt sich entweder dadurch, daß die Mischung der Gase mit der Luft eine ungenügende war, oder daß ein Teil des Stickstofftrioxyds nicht dissoziiert in den Gasen vorlag.

Damit wäre, wie wir glauben, zur Genüge dargethan, daß eine 30%ige Salpetersäure durchaus nicht als Grenze angesehen werden kann, unterhalb welcher die Spaltung der salpetrigen Säure nach der Gleichung:



und oberhalb welcher diese Spaltung gemäß der Gleichung:

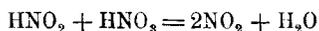


verläuft. Das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ist durchaus nicht durch Feststellung einer einzigen Grenze zu charakterisieren. Es existieren Säuren, die neben N_2O_3 auch NO_2 enthalten; man hat nicht mit 2 typischen Gleichgewichtszuständen zu rechnen, sondern mit 3, zwischen welchen eine Unmenge von Zwischenstadien anzunehmen ist. Der Übergang des einen Stadiums in das andere ist ganz kontinuierlich; rapide Sprünge giebt es auch in diesem Gebiete der Gleichgewichtszustände nicht. Das Wasser, abgesehen von den thermischen Einflüssen, spielt hier eine analoge Rolle, wie der Druck bei Dissoziationerscheinungen mit der einen

¹ Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem* 1, 376.

Einschränkung, daß die Fähigkeit der Stickoxyde, sich mit der Salpetersäure chemisch zu vereinigen, der Wirkung des Wassers teilweise entgegenarbeitet.

Die beiden oben erwähnten Grenzen vermögen wir vorläufig nicht anzugeben. Dieselben sind nur rein empirisch durch systematisches Studium stufenweise anwachsender Konzentrationen annähernd zu bestimmen. Dabei ist zu bemerken, daß so leicht, obwohl mühevoll, die Grenze für die Reaktion



zu ermitteln ist, die Bestimmung der Grenze, unterhalb welcher nur salpetrige Säure neben Salpetersäure existiert, dadurch ungemein erschwert wird, daß man mit dem spontan aus der HNO_2 entwickelten Stickoxyd zu kämpfen hat.

Manchester und Warschau.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1893.
