in überschüssiges Chlorcalcium ein Gemisch von Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak eintröpfelte.

Ca^2P ist krystallinisch, die beiden basischeren Salze sind gelatinös, und Ca^3P ist besonders schleimig, gleich dem gefällten Fluorcalcium.

VI. *Von der Natur des Königswassers, von der Untersalpetersäure als Oxydationsmittel, von der Constitution dieser Säure und der Rolle, welche sie gegen organische Substanzen spielt;*

vom Dr. Koene,

Professor der Chemie in Brüssel.

1) Unter den kräftigsten Agentien zum Oxydiren, Säuern oder Auflösen einer großen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Körper nimmt das Königswasser einen der ersten Ränge ein. Nichts destoweniger ist diese für den beabsichtigten Gebrauch so wichtige und durch die denselben begleitenden Erscheinungen so interessante Flüssigkeit eine von denen, deren Natur man nur unvollständig kennt.

2) Berthollet schreibt die Eigenschaften des Königswassers der Bildung von Chlor und salpetriger Säure zu.

3) Diese Ansicht ward von H. Davy angenommen, der durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure zu salpetriger Säure eine Flüssigkeit bekam, die nicht die Eigenschaften des Königswassers besaß.

Allein zur Zeit, da Davy diesen Versuch anstellte, kannte man noch nicht die Untersalpetersäure. Der englische Chemiker hat also um so mehr mit dieser Säure arbeiten können, als nach dem Beispiel von Hrn. Dumas mehrere französische Chemiker sie als ein zusam-

mengesetztes Radical betrachten, als ein weniger kräftiges Oxydationsmittel als die Salpetersäure, fähig den Wasserstoff zu ersetzen in einigen organischen Substanzen, die mehr als ein Aequivalent dieses Metalloïds enthalten.

4) Endlich betrachtet Hr. Millon die salpetrige Säure als das kräftigste Oxydationsmittel unter den verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, — eine Hypothese, die zu der Annahme führt, daß der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die salpetrige Säure zerstören könne, da dasselbe Metalloid die Salpetersäure desoxydirt.

5) Es handelt sich also darum zu wissen, ob die Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure zur Untersalpetersäure, zur salpetrigen Säure oder zum Stickstoffoxyd reducire.

6) Wenn es wohl erwiesen wäre, daß die salpetrige Säure von den drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs das kräftigste Oxydationsmittel wäre, so könnte man der letzteren Hypothese den Vorzug geben. Allein erwägt man die von Davy gemachten Beobachtungen (3) und nimmt Rücksicht auf das Oxydationsvermögen der Untersalpetersäure, deren Bildung, bei der Reaction des Stickstoffoxyds auf die Salpetersäure, der der salpetrigen Säure vorangeht, so gelangt man zu dem Schlufs, daß die Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure nur auf salpetrige Säure zu reduciren vermöge.

7) Indefs führen die Constitution der Oxysulfo-Schwefelsäure und analogen Säuren, die Hypothese, welche die Untersalpetersäure als Radical betrachtet, und die Bildung der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Chlor in Untersalpetersäure, vielmehr zu der Ansicht, daß das Königswasser das Resultat einer *Wechselwirkung* zwischen den Elementen der Wasserstoffsäure und denen der Sauerstoffsäure sey:

der gemäß also gebildet werden Wasser und Oxy-chloro-Stickstoffsäure, die wenig stabil ist, und gleich wie analoge Säuren die Eigenschaften besitzt, bei Gegenwart von Wasser sich zu zersetzen.

Da diese letztere Hypothese den beiden anderen (2. 4) vorgezogen wurde, so hat man sich vorgesetzt, einen Ueberschuß von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf concentrirte Salpetersäure einwirken zu lassen. Allein da sich bei der Reaction dieser Säuren Wasser bildet, und diese Flüssigkeit, deren Menge beständig zunimmt, sich der vollständigen Zersetzung der Säuren widersetzt, so war es wichtig für die quantitative Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure, deren Elemente sich mit denen der Salpetersäure verbinden, daß man die Säuren, geschützt vor dem Einfluß des Wassers, auf einander wirken ließe, d. h. in Gegenwart einer Flüssigkeit, die sich mit dem Wasser, in dem Maasse wie es sich bildete, verbinden könnte, ohne daß diese wassergierige Flüssigkeit Einfluß genug auf die Producte der Reaction hätte, um letztere an ihrer Vollständigkeit zu hindern.

8) Die Schwefelsäure konnte dieser Bedingung genügen. Diese Verbindung, *wenn sie in großem Ueberschuß da ist*, besitzt überdies das Vermögen, die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure, bei der Temperatur der Entweichung des Chlors, in Lösung zu halten, eine Eigenschaft, die zur Beweisführung unerläßlich ist, weil man sich eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure bedienen muß, um die Gesammtheit der angewandten Salpetersäure zu zersetzen, und man folglich diesen Ueberschuß zu bestimmen wissen muß.

9) Diese Bestimmung erfordert, daß man sich gegen den Einfluß des Chlors zu schützen vermöge, von dem man die freiwerdende Menge unter diesen Umständen nicht bestimmen kann, weil, ehe das freie Chlor unter Einfluß der Wärme vollständig aus seiner Lösung in Schwefelsäure entwichen ist, rothe Dämpfe sich zu

entwickeln beginnen. Diese Dämpfe würden, beim Eintritt in eine wässrige Lösung von Chlor, wiederum Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bilden.

10) Im gegenwärtigen Falle muß man also die Chlorwasserstoffsäure nach dem Verfahren bestimmen, welches ich in einer früheren Notiz angegeben habe ¹⁾).

Dieses gesetzt, könnte ich übergehen zu der Beschreibung des von mir angewandten Apparats, zu dem eingeschlagenen Verfahren und zu einer Unendlichkeit von Vorsichtsmaßregeln, die ich traf, um genau die Menge der Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, die der Wirkung der Salpetersäure, deren Gehalt an wirklicher Säure zuvor ermittelt worden, entging; allein da die mit verschiedenen Mengen von Substanzen angestellten Analysen zu keinen mit der angezeigten Theorie übereinstimmenden Resultaten führten, so würde diese Beschreibung überflüssig seyn. Denn obwohl es ohne Widerrede richtig ist, daß man bei Analysen dieser Gattung sehr merkwürdige Verluste erfahren muß, so ist es doch nicht weniger wahr, daß man, wenn es sich um einen Verlust von mehr als einem halben Aequivalent Chlorwasserstoffsäure handelt, die Ursache anderswo als in der Complication des Apparats oder der Analyse suchen muß.

11) Da diese Ursache in die Desoxydation gesetzt werden könnte, welche die Untersalpetersäure unter Einfluß der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure erfährt, so ließ man in 100 Grammen reiner und concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Untersalpetersäure treten, die durch Erhitzung von 5 Grm. recht trocknen salpetersauren Bleioxyds bereitet worden war. Man ließ hierauf gasige Chlorwasserstoffsäure in die saure Lösung eintreten. Es entwickelte sich eine reichliche Menge von Chlor aus der Lösung des schwefelsauren Kalis (10).

Um zu wissen, ob die salpetrige Säure ihrerseits

1) Siehe S. 404.

durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt worden sey, verfuhr man folgendermaßen.

12) In eine Lösung von 100 Grm. reiner Schwefelsäure und 2,1 Grm. Untersalpetersäure liefs man eine halbe Stunde lang einen Strom Chlorwasserstoffsäure eintreten, und nachdem das Chlor und die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmung ausgetrieben worden, setzte man die Hälfte abermals der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure aus, aber diefs Mal bildete sich kein Chlor. Ein Theil der anderen Hälfte wurde gemengt mit einem Sechstel seines Volums luftfreien Wassers. Diefs Wasser war in eine Flasche voll Kohlensäure gebracht worden ¹⁾. Man fügte Säure zum Wasser, und sobald das Gefäfs damit gefüllt war, verschlofs man es hermetisch. Nach dem Erkalten der Säure fügte man zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, und verschlofs und schüttelte dann das Gefäfs. Beim Oeffnen des Gefäßes eine halbe Stunde hernach entwickelte sich ein deutlicher Geruch nach Chlor.

Bei diesem Versuche mufs man: 1) die Säure zum Wasser fügen, damit sich im ersten Moment des Zusatzes Salpetersäure bilden könne; 2) es so einrichten, dafs die mit dem sauren Gemenge gefüllte Flasche beinahe sechs Theile Säure auf einen Theil Wasser enthalte, damit nicht zu viel Wasser zugegen sey, und dadurch die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die im ersten Moment gebildete Salpetersäure nicht aufgewogen werde (7).

13) Schwefelsäure, die zur Concentrirung käuflicher Salpetersäure gedient hatte, wurde erhitzt bis ihr Siedpunkt constant geworden. Die Säure, behandelt wie vorhin mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, gab dieselben Erscheinungen, aber mit Chlorwasserstoffsäure allein bildete sich niemals Chlor.

14) Zu 150 Grm. der concentrirten Schwefelsäure

1) Da das Nichtdaseyn des schwefelsauren Stickstoffoxyds noch nicht erwiesen worden, so war diese Vorsichtsmafsregel nothwendig.

des Versuches (13) setzte man 10 Grm. rother Salpetersäure. Diese letztere verlor beim Lösen ihre intensiv rothe Farbe; allein als man das Säure-Gemenge in einer Retorte mit ausgezogenem und rechtwinklich gekrümmtem Halse erhitze, kamen die rothen Dampfe wiederum zum Vorschein. Zwischen 170° und 180° C. stellte sich ein Aufbrausen ein, das wesentlich von einer Sauerstoff-Entwicklung herrührte. Bei 190° C. war diese Gas-Entwicklung so stark, daß die Flüssigkeit im vollen Sieden zu seyn schien; allein von diesem Temperaturgrad ab nahm die Sauerstoffbildung merklich ab, und bei 250° C. entband sich keiner mehr. Zugleich mit dem Sauerstoff destillirte rothe Salpetersäure über, an Menge etwa ein Drittel von der, die man der Schwefelsäure zugesetzt hatte.

Als die Temperatur der Säure auf 326° C. gelangt war, brachte man den Hals der Retorte in ein Gefäß, worin sich beständig Kohlensäure entwickelte, und man verkleinerte nach und nach die Flamme der Weingeistlampe. Die Säure, welche beim Sieden eine intensiv gelbe Farbe hatte, entfärbte sich während des Erkaltes gänzlich.

15) Angelangt auf die gewöhnliche Temperatur, bildete die Säure kein Chlor mit der Chlorwasserstoffsäure.

Zuvor mit Wasser behandelt, wie in den Versuchen (12 und 13), gab die Säure, auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, Chlor.

Ein anderer Theil der Säure, vermischt bei Ausschluss der Luft mit Alkohol, bildete Salpeteräther.

Kupfer löste sich darin mit violetter Farbe, und unter Entwicklung von Stickstoffoxyd.

Nachdem man in die Tubulatur einer Retorte mit Wasser einen Hahntrichter eingesetzt hatte, brachte man in den Trichter zuerst Kohlensäure und dann 26 Grm Säure. Hierauf erhitze man, und, als das Wasser in vollem Sieden war, öffnete man den Hahn. Die Temperatur

des Wassers stieg bedeutend durch den Zusatz der Säure. Zugleich entwickelten sich rothe Dämpfe, welche in Wasser, das kohlensauen Kalk in Schweben enthielt, aufgefangen wurden; dann erhitzte man bis die Temperatur der Säure auf den Siedpunkt der Schwefelsäure angelangt war. Die vom kohlensauen Kalk abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Flüssigkeit eingetrocknet, gab einen Rest, welcher nach dem Glühen 0,21 Grm. Kalk hinterließ.

Nach Feststellung dieser Thatfachen wollen wir sie auf das Königswasser und die Unterschwefelsäure anwenden, um die Natur dieser Flüssigkeiten besser zu erkennen.

Von der Natur des Königswassers.

16) Das Königswasser charakterisirt sich und functionirt nur unter ganz speciellen Bedingungen. Die Umstände, die besonders auf die Bildung desselben einwirken, sind: die Temperatur, der Concentrationsgrad der beiden es bildenden Säuren und die Gegenwart eines mit dem Chlor verbindungs-fähigen Körpers.

17) In einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, beide concentrirt, stellt sich bei sehr niedriger Temperatur keine Reaction ein. Die kalten Flüssigkeiten vermischen sich ohne Färbung und ohne Entbindung von Chlor. Zieht man aber das Gemenge aus der Kältemischung und stellt es an einen Ort, wo die Temperatur Null ist, so färbt es sich nach und nach, und entwickelt Chlor.

18) Ein Gemenge von zwei Volumen Chlorwasserstoffsäure von 37,60 Proc. und einem Volum rother Salpetersäure bildet Chlor erst von -12° C. an. Salpetersäure von 74,5 Proc. wahrer Säure beginnt mit derselben Chlorwasserstoffsäure erst nahe bei -6° C. sich zu färben und Chlor zu bilden. Die Gegenwart einer

größeren Menge Wasser verzögert die Reaction mehr. Endlich, wenn die Säuren sehr verdünnt sind, stellt sich die Wirkung nicht einmal beim Erwärmen ein; allein wenn man im letzteren Fall ein Metall zu der Flüssigkeit hinzufügt, erfolgt die Wirkung und es bildet sich Wasser. Bald hernach schwächt diese Flüssigkeit die Verwandtschaften bis zu dem Punkt, daß die Reaction aufhören würde, wenn man sich eines Metalles der sechsten Abtheilung bediente, z. B. des Goldes.

19) Diese Erscheinungen beweisen, daß die Bildung des Königswassers keineswegs die Folge einer Wechselwirkung zwischen den Elementen der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure ist (letztere als gemäß der Formel $N^2O^+ + O$ zusammengesetzt betrachtet), sondern daß sie entspringt aus der Wirkung des Wasserstoffs der einen auf den Sauerstoff der anderen. In der That soll die Wirkung eintreten, so ist erforderlich, daß entweder die Wärme oder ein zum Chlor Verwandtschaft habender Körper, oder beide zugleich, so sehr die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure schwäche, und die desselben Metalloids zum Wasserstoff des Wassers aufwiege, daß die entwasserstoffende Wirkung der Salpetersäure kräftiger werde. *Wenn nun die Reaction unter Einfluss einer Doppel-Verwandtschaft (7) stattfände, so würden diese Erscheinungen sich nicht darbieten müssen, das Chlor müßte sich nicht entwickeln oder eine Verbindung eingehen, gerade dann, da es sich bildet, um sich mit der Untersalpetersäure zu vereinigen.*

Indem wir diese Bemerkungen machen, haben wir keineswegs die verschiedenen Umstände außer Acht gelassen, wo eine chemische Action eintritt im Moment da die Verwandtschaften, welche sie in's Spiel setzen, zu nichte werden. Wir haben sogar die Hypothese vorangestellt, welche die Untersalpetersäure als Radical betrachtet. Wir haben diese Hypothese zu stützen gesucht, in-

dem wir, bei niedriger Temperatur und geschützt vor dem Einfluß des Wassers, gasige Chlorwasserstoffsäure auf concentrirte Salpetersäure wirken ließen, aber statt die Verbindung ($N^2O^4 + Cl^2$) zu erhalten, haben wir wahrgenommen und bewiesen, daß diese Säuren sich auf Wasser, Chlor und salpetrige Säure reduciren (11, 12, 14). Diefs sind dann die Producte, welche das active Königswasser liefert. Anlangend die Ursachen, aus denen sie hervorgehen, so können sie seyn: 1) das Streben des Chlors zur Annahme des Gaszustandes oder zur Verbindung mit einem Metall; 2) die geringe Stabilität der Salpetersäure und das entwasserstoffende Vermögen derselben; 3) das Streben der salpetrigen Säure zur Verflüchtigung oder zur Bildung einer Verbindung ¹⁾).

- 1) Hr. Baudrimont sagt, er habe ein eigenthümliches Gas erhalten, als er künstliche Chlorwasserstoff- und Salpetersäure bei 86° C. reagiren ließ. Diefs Gas, welches er als das wirksame Princip des Königswassers betrachtet, würde das Entsprechende der Salpetersäure seyn, und zur Formel haben: $N^2O^3Cl^2$.

Ob Hr. B. sich durch die Hypothese von E. Davy hat leiten lassen, gemäß welcher das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf geschmolzenes Kochsalz das wirksame Princip des Königswassers seyn soll, weiß ich nicht. Gewiß ist nur, daß die Chlorstickstoffsäure, wenn sie existirt, ganz besondere Eigenschaften besäße, unter andern die: salpetrige Säure an die Schwefelsäure abzugeben (Siehe das Detail meiner Versuche); *sich nicht mit den Elementen des Wassers zu verbinden, sondern mit den Metalloiden Nitrate und Chloride zu liefern; Gold anzugreifen und mit pulverförmigem Silber eine Explosion zu geben, aber nur langsam auf das Kalium zu wirken, mit gepulvertem Antimon oder Arsenik eine intensive Entwicklung von Wärme und Licht zu veranlassen, ohne dergleichen Erscheinungen mit geschmolzenem Phosphor hervorzubringen* (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 48 S. 202, und *Traité de chimie générale etc., par A. Baudrimont, T. I p. 616*).

Wenn der französische Chemiker, statt sich der rohen Producte des Handels zu bedienen, mit trockner Chlorwasserstoffsäure und einfachem Salpetersäurehydrat gearbeitet, wenn er überdies das Chlorstickstoff-Gas getrocknet, und sich der Abwesenheit der Chlorwasserstoffsäure versichert hätte, so würde man im Stande seyn, sich über

Von der Untersalpetersäure als oxydirendes Mittel
betrachtet.

20) Wir haben so eben gesehen, daß die Wirkung zwischen der Chlorwasserstoff- und der Salpetersäure einhält, sobald letztere auf salpetrige Säure reducirt ist. Dieß rührt offenbar davon her, daß in letzterer Säure der Sauerstoff sich inniger gebunden befindet als in der Salpeter- und Untersalpetersäure. Die salpetrige Säure ist also die stabilere Säure, und folglich von den drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs das mindest oxydirende Mittel.

Dieser Schlufs, bergeleitet aus den Reactionen, zu welchen die Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Untersalpetersäure in concentrirter Schwefelsäure Anlaß geben, ist weit entfernt von dem, welchen Hr. Millon aus seinen Versuchen gezogen hat. Nach diesem Chemiker ist der allgemeine Gang der Oxydationen mittelst Salpetersäure der, daß die salpetrige Säure, die zuerst entsteht, salpetrigsaures Kupfer-, Quecksilber-, Silberoxyd etc. bildet, daß diese in dem Maasse, wie sie sich bilden, von der Salpetersäure zerstört werden, daß diese Zerstörung zu Stickstoffoxyd Anlaß giebt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure wiederum salpetrige Säure bildet, und daß daraus ein neuer Angriff und eine neue Zerstörung hervorgehen ¹).

21) Wir wissen nicht, ob, bei Einwirkung eines Metalls auf die Salpetersäure, die Bildung von Nitrit immer der vom Nitrat vorhergehe; allein es scheint mir nicht, daß die Entstehung eines Nitrits durch Wirkung eines Alkalis auf eine gesättigte Lösung von Stickstoffoxyd in Salpetersäure erlaubt die Hypothese des Hrn. Millon ²) anzunehmen, weil die Bildung der Untersalpetersäure die

das Verdienst einer Arbeit auszusprechen, deren Angaben ein gründlicheres Studium erheischen.

1) *Compt. rend. T. XIV p. 912.*

2) *Compt. rend. T. XIV p. 911.*

die der salpetrigen Säure vorausgeht, und weil, wenn die Salpetersäure, wie meistens, im Ueberschuß vorhanden ist, sich nur Untersalpetersäure bildet. Eben so wenig begreifen wir, wie die salpetrige Säure, als eins der kräftigsten Oxydationsmittel betrachtet, sich mit Quecksilberoxydul verbinden könne.

Das Daseyn des salpetrigsauren Quecksilberoxyduls, die Umstände seiner Bildung, die Eigenschaft der phosphorigen Säure, der oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure zu widerstehen ¹⁾, die Bildung der salpetrigen Säure durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Salpeter- und Untersalpetersäure, die der Untersalpetersäure durch Einwirkung des Stickstoffoxyds auf einen Ueberschuß von Salpetersäure, die Umstände bei Bildung des salpetrigsauren Aethyloxyds und der Einfluß der Wärme auf die salpetersauren Alkalien, alle diese Thatsachen sind unverträglich mit der Hypothese des Hrn. Millon, und die wichtigen Beobachtungen, die der Verfasser selbst gemacht hat, beweisen zur Evidenz, daß die Untersalpetersäure von allen Oxydationsstufen des Stickstoffs das kräftigste Oxydationsmittel ist ²⁾.

Wenn es sich anders verhielte, wenn die Untersalpetersäure ein weniger kräftiges Oxydationsmittel wäre als die salpetrige Säure, so würde eine Anomalie in dem Oxydationsvermögen dieser Stufen stattfinden, denn diese machen desto kräftigere Oxydationsmittel aus als sie mehr Sauerstoff enthalten. So das Stickstoffoxyd, welches in Gegenwart von Eisen, Zink oder Phosphorwasserstoff sich in Stickstoffoxydul verwandelt, widersteht der desoxydirenden Wirkung des Kupfers. Die salpetrige Säure, die ein Drittel ihres Sauerstoffs an das Kupfer abtritt, erleidet keine Veränderung in Gegenwart von phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure, obwohl beide die

1) Berzelius, Jahresbericht, 1841, S. 31.

2) Die Salpetersäure als im Zustande $\ddot{N} + Aq$ gedacht.

Poggendorff's Annal. Bd. I. XIV.

Untersalpetersäure in salpetrige Säure umwandeln. Was die Salpetersäure betrifft, so würde sie ohne Zweifel ein kräftigeres Oxydationsmittel als die Untersalpetersäure seyn, wenn sie für sich existiren könnte.

Von der Rolle, welche die Untersalpetersäure gegen organische Substanzen spielt.

22) Die Eigenschaft der Untersalpetersäure, die meisten Körper auf den höchsten Grad zu oxydiren, hängt ab von ihrer geringen Stabilität. Dieß ist auch eine der Ursachen, die ihr den wesentlichsten Charakter der Säuren rauben. Sie verrichtet also keine andere Function als die des Oxydirens; denn sie kann sich nicht mit dem Chlor verbinden, unter welche Umstände man diese beiden Körper auch versetzen mag; man mag sie in ihrem Entstehungszustande, in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser, in mäßiger oder niedriger Temperatur, selbst in Gegenwart einer kräftigen Base zusammenzubringen ¹⁾, so entwickelt sich doch Chlor im Augenblick, da zwischen dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und dem Sauerstoff der Salpetersäure die Wirkung eintritt (19). Man kennt von dieser Säure keine andere Verbindung mit einem einfachen Körper als die mit Sauerstoff, und es steht zu vermuthen, daß man niemals wird eine bilden können, da es unmöglich ist eine mit dem Chlor hervorzubringen, welches, wegen seiner großen Analogie mit dem Sauerstoff, in Betreff der Polarität, eine analoge Rolle wie dieses Metalloïd zu spielen fähig ist.

1) Man genügt dieser letzten Bedingung, wenn man Chlorwasserstoffsäure auf Salpeter leitet. Ist dieß Salz recht trocken, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung ein; erwärmt man aber schwach oder bedient man sich eines nicht trocknen Salpeters, so bilden sich Chlor, Wasser und salpetrige Dämpfe, Producte, die aus dem Einfluß des Wassers auf diese Dämpfe entspringen, und es bleibt zuletzt Chlorkalium zurück.

Die Untersalpetersäure functionirt also nicht nach Weise der zusammengesetzten Radicale. Läßt sich annehmen, daß sie in einigen organischen Verbindungen die Rolle eines einfachen Körpers spiele? Dieß ist beim gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft eine Frage von der höchsten Wichtigkeit, und es ist sogar zu vermuthen, daß die Zukunft der Chemie der zusammengesetzten Radicale größtentheils von der scharfen Lösung dieser Frage abhängt.

23) Beim Reagiren auf eine organische Substanz und beim Oxydiren eines Aequivalents Wasserstoffs bildet nämlich die Salpetersäure, nach den Anhängern der Substitutionstheorie ($M-H^2 + \ddot{N}$), sobald die Analyse der neuen Verbindung erweist, daß M , indem es H^2 verlor, sich mit $N^2 O^4$ verbunden hat. Nach Berzelius dagegen bekäme die neue Verbindung die Formel:

und man würde selbst Verbindungen wie

Mithin ist nach der ersten Hypothese die neue Verbindung entsprechend der, auf welche die Salpetersäure gewirkt hat, während sie nach der zweiten zusammengesetzt ist aus salpetriger Säure und einem Oxyde mit zusammengesetztem Radical.

Hier hat man also zwei Hypothesen, die zu abweichenden theoretischen Betrachtungen führen, denn sie gehen von einer Ordnung von Verbindungen aus, die nicht dieselbe ist. Die Untersuchungen, welche den Zweck haben, die eine oder andere dieser Hypothesen zu stützen, sind beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft desto

- 1) Da wir nicht in die Details dieser beiden Hypothesen eingehen können, so sehen wir ab von den Umständen, wo die Vorgänge anders zu seyn scheinen, wo der Stickstoff oder das Stickstoffoxyd in das zusammengesetzte Radical eintritt. Unser Zweck ist nur, die Grundsätze dieser beiden Betrachtungsweisen in Parallele zu stellen.

wichtiger, als die Bestätigung einer von ihnen zur Kenntniss der Constitution der organischen Verbindungen kräftig beitragen, und das Studium dieser Verbindungen zum Range einer exacten Wissenschaft erheben wird.

21) *Dafs die Untersalpetersäure nicht die Rolle eines Radicals in den organischen Körpern spielt, ergibt sich aus vorstehenden Versuchen und Betrachtungen, und vor allem aus der Wirkung, welche die Chlorwasserstoffsäure auf das salpetersaure Kali ausübt.*

Ehe ich diese Thatsache festgestellt hatte, glaubte ich an die Hypothese der HH. Dumas und Couërbe. Die Resultate, zu welchen ich in anderen Untersuchungen über die Natur der Oxysulfo-Schwefelsäure geführt wurde, waren nicht ohne Einfluß auf meine Ansicht von der der Untersalpetersäure. Andererseits von dieser Säure keine recht bestimmte Rolle kennend und sie als ein Entwasserstoffendes von der Art des Chlors ansehend, wurde ich natürlich dahin geführt, sie wie dieß letztere Metalloïd als ein Radical zu betrachten, das in mehren Fällen den Wasserstoff in organischen Substanzen ersetzen könne. Es ist eben das dehydrogenirende Vermögen der Untersalpetersäure, vermöge dessen man die Elemente dieser Säure in einigen der durch ihren Einfluß sich bildenden Verbindungen gefunden hat, gleich wie man Chlor in einem Körper findet, der diesem Metalloïd, durch Substitution, Wasserstoff abgetreten hat.

Allein, obgleich die Untersalpetersäure in Gegenwart einiger organischen Körper auf analoge Weise wie das Chlor functioniren kann, so ist es doch niemals erwiesen, dafs sie wie dieses Metalloïd functionire, unter Umständen, wo sie sich wie ein einfacher Körper verhalten müßte. Da demnach die Hypothese von der Function dieser Säure nur auf theoretischen Beobachtungen, und nicht auf einer einzigen wohl festgestellten Thatsache be-

ruht, so war es nöthig sie durch strenge Thatsachen zu stützen. Allein da die Untersuchungen, die wir uns überliefsen, erwiesen haben, daß die Untersalpetersäure nicht einmal als Radical gegen den Körper auftritt, welcher in Bezug auf Polarität die größte Analogie mit dem Sauerstoff hat, so haben wir die Wirkung dieser Säure auf die organischen Körper in anderer Weise zu erklären gesucht, sie zugleich als oxydirend und dehydrogenirend betrachtet. Solchergestalt sind wir, frei von aller vorgefaßten Meinung, veranlaßt, die Theorie von Berzelius zu prüfen, und wir haben diese Theorie dem Zustande der Wissenschaft so wohl entsprechend, die meisten der ermittelten Thatsachen so genügend erklärend gefunden, daß wir nicht austehen, sie, bis auf einige Einschränkungen, anzunehmen.

25) *Daß die Untersalpetersäure gegen organische Körper die Rolle eines oxydirenden und dehydrogenirenden Mittels spielt, ist eine gerade aus ihrem Oxydationsvermögen hervorgehende Folgerung*; denn ein organischer Körper giebt bei seiner Veränderung eine desto stabilere Verbindung als die Veränderung gründlicher war. Die Untersalpetersäure, wenn sie einen Körper theilweise entwasserstofft oder eine Verbindung bildet, auf welche sie unter den stattfindenden Umständen keine entwasserstoffende Wirkung mehr ausübt, kann diesen Körper in ein Oxyd, eine Säure und zuweilen gar in ein Salz verwandeln.

26) Das Oxyd kann sich, im Momente seiner Bildung, verbinden mit der salpetrigen Säure, deren Oxydationsvermögen geringer ist als das der beiden anderen Säuren des Stickstoffs ¹⁾).

Wenn das gebildete Oxyd keine Verbindung eingeht, so bleibt es unter dem Einfluß des Oxydationsmittels, oxydirt sich mehr, und verwandelt sich entwe-

1) Man wird aus den weiterhin angeführten Beispielen ersehen, daß die Vorgänge wirklich der Art sind.

der in eine einfache nicht-stickstoffhaltige Säure (Wirkung der Salpeter- und Untersalpetersäure auf die sauerstofffreien ätherischen Oele, auf Paraffin etc.) oder in eine stickstoffhaltige Doppelsäure (Nitro-Naphthalinsäure etc.).

Reagirt endlich dieselbe Säure auf ein, durch seinen Einfluß entstandenes Oxy-Salz, so könnte sich ein noch mehr oxygenirtes Salz bilden (Wirkung der Salpetersäure auf Naphthalin, Benzin etc.). Sogar mit andern als unter dem Einfluß dieser Säuren gebildeten Säuren könnte die Oxydation erfolgen (Wirkung der Untersalpetersäure auf neutrale fette Körper).

Die Bildung der organischen nicht-stickstoffhaltigen Säuren unter diesen Umständen und die Wirkung der Untersalpetersäure auf die Fette, sind Thatsachen von höchster Wichtigkeit zum Erweise, daß diese Säure in der That die Rolle eines oxydirenden und dehydrogenirenden Mittels spielt.

Wenn aber eine Sauerstoffsäure mit zusammengesetztem Radical, das Wasserstoff enthält, durch die oxydirende Wirkung der Untersalpetersäure entstehen kann, so kann es auch eben so gut geschehen, daß durch die Wirkung dieser selben Säure oder der Salpetersäure auf einen andern organischen Körper Basen gebildet werden, denn die Acidität und Basicität hängt ab von der entgegengesetzten Tendenz, die aus der Gruppierung der Molekel erfolgt, von den Umständen, unter welchen diese Gruppierung statthat, von den Verhältnissen, in welchen die Körper sich verbinden u. s. w. Nichts hindert also, daß eine Base sich bilde, und, indem sie mit dem mindest kräftigen der aus der theilweisen Desoxydation der Salpetersäure und Untersalpetersäure erfolgenden Oxydationsmittel sich verbindet, ein salpetrigsaures Salz gebe (26).

27) Läßt man z. B. concentrirte Salpetersäure auf Aceton, $C^6H^{12}O^2$, wirken, so bekommt man zwei Verbin-

dungen ($\text{C}^6\text{H}^6\text{O} + \ddot{\text{N}}$), ($\text{C}^6\text{H}^6\text{O} + \dot{\text{H}}$), die aus der entwasserstoffenden Wirkung dieser Säure hervorgehen; die Elemente der Base $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$ sind hier im Aceton vorhanden.

Wenn man aber diese Säure auf Mesitylen wirken läßt, so wirkt sie auch oxydirend; man hat:

weil das Radical C^6H^8 Sauerstoff erfordert, um eine Base zu bilden. Der Beweis, daß die Reaction geschieht wie es diese Gleichung anzeigt, liegt darin, daß das Chlor mit derselben Substanz eine der Basis des salpetrigsauren Pteleyoxyds entsprechende Verbindung bildet, indem es entwasserstoffend und chlorend wirkt.

Vermöge der Existenz des Radicals Pteleyl, welches mit Sauerstoff ein Oxyd bildet, das sich bald mit der salpetrigen Säure, bald mit Wasser verbinden kann, gehen das Chlor und die Salpetersäure mit dem Mesitylen Verbindungen, die nicht vergleichbar sind, obwohl im Grunde die Reaction dieser Agentien dieselbe ist; wohl verstanden, nach der Hypothese von Berzelius, denn nach der, welche die Untersalpetersäure als ein Radical betrachtet, kann man sich keine Rechenschaft davon geben, da die Salpetersäure, bei ihrer Reaction auf das Mesitylen, keine Verbindung giebt, in welcher die Untersalpetersäure als Bestandtheil auftritt, und folglich auch keine Verbindung, die dem Product der Reaction des Chlors auf das Mesitylen analog zusammengesetzt ist.

28) Fügt man Wasser zu einer heißen Lösung des Benzins in rother Salpetersäure, so bildet sich:

Und der Beweis, daß diese neue Verbindung nicht das Entsprechende der Verbindung ($\text{C}^{12}\text{H}^{10} + \ddot{\text{S}}$), sondern ein Salz, gebildet aus der Vereinigung des Benzinoxyduls mit der salpetrigen Säure, ist, liegt darin, daß wenn man die Lösung dieses Salzes in rother Salpeter-

säure zum Sieden bringt, das Benzinoydul in Benzinoyd übergeht, und das Salz ($C^{12}H^{10}O^2 + 2\ddot{N}$) bildet.

29) Das Toluin bildet gleichfalls, durch Wirkung der kochenden rothen Salpetersäure, ein salpetrigsaures Toluinoxyd; dagegen entsteht salpetrigsaures Toluinoxydul, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet (Deville).

30) Behandelt man Naphthalin mit siedender Salpetersäure, bis das auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildende Oel die Eigenschaft des Naphthalins verloren hat, so erhält man, nach Hrn. Laurent, eine Verbindung ($C^{20}H^{14} + \ddot{N}$). Gegen diese Ansicht wirft Hr. Berzelius ein, daß wenn diese Verbindung so zusammengesetzt wäre, das salpetrigsaure Aethyloxyd als ($C^4H^{10} + \ddot{N}$) betrachtet werden müßte. Ich füge hinzu, daß das Parannaphthalin unter denselben Umständen eine stickstofffreie Verbindung giebt, und daß, bei etwas verlängerter Einwirkung der Salpetersäure die Nitronaphthalase in salpetrigsaures Naphthyloxyd übergeht:

eben so wie sich das salpetrigsaure Benzin- und Toluinoxydul unter denselben Umständen in Benzin- und Toluinoxyd umwandeln.

Die Nitronaphthalase ($C^{20}H^{14}O + \ddot{N}$) und die Nitronaphthalase ($C^{20}H^{14}O^2 + 2\ddot{N}$) sind also salzartige Verbindungen, die man mit den Namen *salpetrigsaures Naphthyloxydul* und *salpetrigsaures Naphthyloxyd* belegen kann, indem man durch *Naphthyl* das Radical $C^{20}H^{14}$ des Naphthalins bezeichnet.

1) Die Analyse dieser Verbindung gab 2,90 Wasserstoff. Der Rechnung nach hätte man nur 2,41 erhalten müssen, angenommen, die Verbindung enthalte nur 6 At. Wasserstoff auf 10 At. Kohlenstoff. Aber da $2,41 : 2,90 :: 6 : 7,22$, so folgt, daß die empirische Formel nicht $C^{10}H^6N^2O^4$, sondern $2C^{10}H^7N^2O^4 = C^{20}H^{14}N^4O^8$ ist.

31) Die vorstehenden Beispiele haben gezeigt, daß mit Hülfe der Wärme und der Salpeter- oder Untersalpetersäure ein Oxyd eines Radicals in eine höhere Oxydationsstufe übergehen kann. Allein da dieß Radical sich unter der entwasserstoffenden Wirkung dieser Säuren bildet, und die Oxyde durch oxydirende Wirkung derselben Agentien entstehen, so ist leicht zu begreifen, daß wenn man die Wirkung noch länger fortsetzte, oder kräftiger machte, das Radical sich zu gleicher Zeit abändern könnte, und Oxyde entstünden, die mehr Sauerstoff als die zuvor gebildeten enthielten.

In der That hat Hr. Laurent beobachtet, daß wenn man das Sieden der sauren Lösung vom salpetrigsauren Naphthyl oxyd fortsetzt bis sich ein öliger Körper abscheidet, eine Verbindung entsteht, welche der französische Chemiker mit dem Namen Nitronaphthaleise belegt, welcher aber besser der Name *salpetrigsaures Naphthalinoxyd* (*azotite naphthaléinique*) zukommt, in Betracht der Formel ($C^{10}H^{24}O^5 + 3\ddot{N}$), welche wahrscheinlich ihre Zusammensetzung ausdrückt.

Wenn man das Sieden des Naphthalins mit Salpetersäure vier bis fünf Tage fortsetzt, so verwandelt sich die vorstehende Verbindung in Nitronaphthalise oder in die Verbindung ($C^{20}H^{10}O^3 + 3\ddot{N}$), welche nach Art der eben angeführten so viele Aequivalente Säure enthält als Aequivalente Sauerstoff in der Base sind. Das neue Salz ist also salpetrigsaures Naphthalisoxyd.

32) Die eben betrachteten Verbindungen, statt aus einer Oxybase und Salpetersäure zusammengesetzt zu seyn, enthalten vielmehr als elektro-negativen Bestandtheil das mindest kräftige Oxydationsmittel der drei Sauerstoffsäuren des Stickstoffs, weil die Salpetersäure, als ein kräftigeres Oxydationsmittel, die salpetrige Säure nicht aus ihrer Verbindung treiben kann, ohne nicht das Ra-

dical der Base zu verändern ¹⁾). Wenn aber diese Veränderung statthat, alsdann wirkt die Salpetersäure mit intensiverer Energie, das neue Radical ist immer stabiler als das frühere (25), es vermag mit dem Sauerstoff eine stabilere Base zu bilden, und von nun an kann das entstehende Oxyd sich mit einer kräftigeren Säure verbinden, wenn auch diese eins der mächtigsten Oxydationsmittel ist.

Auf diese Weise bilden sich, vermöge einer tiefen Umänderung, aus dem *Indigo* mittelst Salpetersäure zwei Säuren, in welchen die Gegenwart von Salpetersäure wahrscheinlich gemacht ist, und in Folge einer gleichen Veränderung, welche Naphthalin durch Wirkung derselben Säure erleidet, entsteht eine Doppelsäure:

Aus demselben Grunde geschieht es, dafs, bei directer Wirkung der Salpetersäure auf den Holzgeist, das Methyloxyd sich unverändert mit dieser Säure verbindet, während die weniger stabile Basis des Alkohols die Salpetersäure auf ein minder kräftiges Oxydationsmittel reducirt, auf die salpetrige Säure (21), die fähig ist, sich mit einem andern nicht zerstörten Theil des Aethyloxyds zu verbinden.

33) Bis hieher zeigt sich keine Schwierigkeit in der Erklärung der Erscheinungen, zu welchen die Salpeter- und Untersalpetersäure im Allgemeinen bei ihrer Reaction auf organische Körper Anlaß geben. Der Grund hiervon

1) Gleich den zusammengesetzten Aetherarten lassen sich die Salze dieser Art nicht dem Berthollet'schen Gesetze unterordnen, indem die Salpetersäure, um die salpetrige Säure aus ihrer Verbindung zu trennen, mit einer Energie wirken muß, welche die theilweise oder gänzliche Zersetzung des Radicals nach sich zieht. — Die Entdeckung der Ursache dieser Anomalie ist ohne Widerrede eine der wichtigsten, die man in der organischen Chemie machen könnte.

ist, daß wir die Hypothese des Hrn. Berzelius als richtig angenommen haben, nach welcher die Sauerstoffhaltenden organischen Verbindungen aus diesem Metalloide, verbunden mit Radicalen, bestehen. Allein diese Hypothese, weit entfernt davon den Thatsachen zu widersprechen, mit denen die organische Chemie sich in den letzten Jahren bereichert hat, findet vielmehr ihre Bestätigung in der Constitution und den Eigenschaften der Producte aus der Einwirkung mehrer Oxydationsmittel auf eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen, in der Constitution der ätherartigen Verbindungen und deren Analoga, in den Oxydationsstufen des Acetyls, des Formyls etc., in den Umständen bei Bildung der künstlichen Valeriansäure, in der Analogie der Constitution der Margaryl- und Untermargarylsäure, in der des Proteins und der beiden höheren Oxydationsstufen als der dieser regenerirenden Substanz, in der der Oenanth- und Azoleinsäure, in der des Bittermandelöls und des Schwefelpicroamyls, in der Zusammensetzung, den Eigenschaften und den Umständen bei Bildung des Xanthoxyds und der Harnsäure, in der Analogie der Constitution mehrer Chloride von zusammengesetzten Radicalen ohne Gehalt an Sauerstoff und der Oxyde derselben Radicale, in der des Indenigen und des Indenoxys, in den Oxydationsstufen des Isatens etc., in der Wirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf die Azotite des Naphthalin- und Benzinoxyduls, woraus:

Amidüre der Radicale der Basen dieser Salze erfolgen. Endlich ist es keinem Chemiker unbekannt, daß die Constitution der aus dem Kakodyl entspringenden Verbindungen von dem gefeierten schwedischen Chemiker vorausgesehen wurden, zur Zeit, da man diese Verbindungen ganz anders als jetzt zusammengesetzt betrachtete

und dafs, hiedurch veranlafst, der berühmte Bunsen das Radical zu isoliren versuchte.

34) Indefs könnte diese Hypothese, obwohl sie eine Fülle von Thatsachen für sich hat, dennoch nicht allgemein richtig seyn, da sie von dem in der organischen Chemie angenommenen Satz ausgeht, *dafs jede oxydirte Verbindung der ersten Ordnung das Oxyd eines Radicals sey*, ein Satz, der bei den Verbindungen $\ddot{W}o$, $\ddot{E}r$, $\ddot{C}r$, $(\dot{K}\ddot{C}r + \ddot{C}r)$, $\dot{S}$, $(\dot{S} + \ddot{S})$ und bei vielen anderen Verbindungen unrichtig ist ¹⁾. Auch hat Hr. Berzelius, um nicht mit seiner Hypothese in Widerspruch zu kommen, trotz der schönsten Analogien, diese Körper als Verbindungen der zweiten und dritten Ordnung betrachtet. Die Verbindung des Hrn. H. Rose z. B. ist nach dem schwedischen Chemiker zusammengesetzt aus Schwefelsäure und Chloro-Schwefelsäure.

Und Hrn. Peligot's Salz bestände aus:

Was die Säure des Hrn. Pelouze betrifft, so könnte man sie als analog dem schwefelsauren Stickstoffoxyd zusammengesetzt betrachten, aber seitdem ich bewiesen habe, dafs die Schwefelsäure keine Verbindung mit dem Stickstoffoxyd eingeht, und die schweflige Säure die Rolle eines Radicals gegen den Schwefel spielt, ist man genöthigt diese Verbindungen gleich wie die Oxynitroschwefelsäure als analog der Oxysulfoschwefelsäure zusammengesetzt anzusehen.

35) Eben so wie die oxydirten Verbindungen dieser Natur sind das Benzamid, Oxamid, Salicylamid, Phtalamid und mehre analoge oxydirte Verbindungen aus zwei Radicalen zusammengesetzt. Der Sauerstoff kann also zur Bildung zusammengesetzter Radicale beitragen, und diese,

1) Das Zeichen $\dot{}$ bedeutet ein Aequivalent Chlor.

indem sie sich mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. verbinden, können Sauerstoffsäuren, Oxy-Chloro-Säuren, Oxy-Sulfo-Säuren, Oxybasen, Oxychlorobasen, Oxyulfobasen bilden, so wie endlich Verbindungen, in welchen der Sauerstoff, das Chlor oder der Schwefel, sowohl als Säurerer wie als Wiederhersteller von Basen functionirt.

Weil aber das Chlor oder der Schwefel sich als elektronegatives Element gegen ein sauerstoffhaltiges Radical verhalten kann, und auch der Sauerstoff dieselbe Rolle gegen dasselbe Radical zu spielen vermag, so folgt, dafs nicht immer die ganze Sauerstoffmenge einer organischen Verbindung zur Bildung von Basen und Säuren beitragen wird, in welche weder Chlor, noch Schwefel, noch sonst ein gegen das Radical als elektronegatives Element functionirender Körper eintritt.

Die Hypothese von Berzelius, so wie das Princip, aus dem sie abgeleitet ist, kann also zuweilen mangelhaft seyn. Ein sonderbares Verhältniß zwischen zwei Wissenschaften, die sich mit dem Studium von Körpern beschäftigen, welche, ohne von gleicher Natur zu seyn, sich dennoch nach denselben Gesetzen, denselben Principien und oft selbst nach denselben Theorien bilden und umwandeln. Diefs ist auch, was der Hypothese des schwedischen Chemikers einen Charakter von Wahrscheinlichkeit giebt, welcher der entgegengesetzten Hypothese abgeht, derjenigen, die annimmt, dafs die Untersalpetersäure den Wasserstoff in einem zusammengesetzten Radical ersetzen könne, ohne dafs sie zu erweisen vermag, dafs diese Säure die Rolle eines einfachen Körpers spiele.

Von der Constitution der Untersalpetersäure.

36) Die Eigenschaft der salpetrigen Säure, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, vergleichend mit der derselben Säure, mit Salpetersäure Untersalpetersäure zu bilden, und die Zersetzung der letzteren Säuren durch Basen

erwägend, nahm Hr. Berzelius anfänglich an, daß diese Verbindung aus salpetriger Säure und Salpetersäure bestehe.

37) Als aber Hr. Rose glaubte das schwefelsaure Stickstoffoxyd dargestellt zu haben, betrachtete der schwedische Chemiker übereinstimmend mit dem deutschen die Untersalpetersäure als analog jenem zusammengesetzt.

Da diese beiden Ansichten dem Gesetz der vielfachen Proportionen wenig entsprechen, so bleibt zu wissen, ob die Untersalpetersäure eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs sey oder nicht.

38) Wenn aus Gründen, auf welche die erstere Hypothese sich stützt, die Untersalpetersäure gemäß der Formel $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ zusammengesetzt wäre, so müßte die salpetrige Säure bestehen aus $2\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$, wegen der Wirkung, welche ein Ueberschuß von Stickstoffoxyd auf die Salpetersäure ausübt, und wegen der Eigenschaft, welche die aus dieser Wirkung hervorgehende Säure besitzt, sich zu zersetzen in den binären Verbindungen, welche sie gebildet hatten, wenn man sie mit Wasser oder irgend einer Base zusammenbringt. Indefs bildet die salpetrige Säure kein Chlor mit Chlorwasserstoffsäure. Sie enthält also keine Salpetersäure, und daraus kann man schließen, daß die Untersalpetersäure sie ebenfalls nicht enthält.

39) Wäre die Untersalpetersäure nach der Formel $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}$ zusammengesetzt, so müßte, bei Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf eine Lösung dieser Säure in concentrirter Schwefelsäure, sich Stickstoffoxyd entwickeln, was aber nicht der Fall ist.

40) Man kann diese Frage anders lösen, wenn man von der Stabilität ausgeht, und dann giebt es zwei Dinge zu erwägen. Die erstere ist die relative Stabilität der Verbindungen $\ddot{\text{N}}$ und $\ddot{\text{N}}$, und die zweite die der Säuren $\text{H} + \ddot{\text{N}}$ und $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ oder $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}$.

Die größere Stabilität von $\ddot{\text{N}}$ in Bezug auf $\ddot{\text{N}}$ kann

einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden, als die, welche die relative Stabilität der Verbindungen $\ddot{\text{N}}$, $\ddot{\text{N}}$, $\ddot{\text{N}}$, $\ddot{\text{N}}$ bedingt. Sie läßt sich auch der Verwandtschaft von $\ddot{\text{N}}$ zu $\ddot{\text{N}}$ oder $\ddot{\text{N}}$ zuschreiben. Im ersteren Fall ist die Untersalpetersäure eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs, im zweiten ist sie es nicht.

Ist diese Säure gemäß der Formel $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ oder der $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}$ zusammengesetzt, so muß sie stabiler seyn als $\ddot{\text{H}} + \ddot{\text{N}}$, weil die erstere sich bilden kann durch Wirkung von Stickstoffoxyd auf die zweite, und weil die Stabilität einer Verbindung von ihrer Verwandtschaft abhängt, oder sie sonst proportional ist der Verwandtschaft der binären Verbindungen, welche diese Verbindungen constituiren¹⁾. Nun zeigen die vorstehenden Beobachtungen und Betrachtungen, daß die Untersalpetersäure weniger stabil ist als das Salpetersäurehydrat, folglich ist sie keine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure oder Stickstoffoxyd.

VIII. *Zur Kenntniss des Aluminiums;* *von F. Wöhler.*

(Aus den Gött. Gelchrt. Anzeig. 1845, No. 36.)

Die folgenden Beobachtungen sind nur als Ergänzung dessen zu betrachten, was Prof. Wöhler vor 18 Jahren über dieses merkwürdige Metall angegeben hat²⁾. Die Reduction geschah, nach dem früheren Verfahren, aus Chloraluminium durch Kalium. Die jetzt im Han-

1) Vorausgesetzt die Körper befinden sich unter derselben Daseynsbedingung, wie in dem besagten Fall.

2) S. Annalen, Bd. 11 S. 146.