Stunden der Glühhitze ausgesetzt. Nach Beendigung der Operation wird die Salmasse ausgewaschen und es bleibt dann ein Rückstand, der dem Platinschwamm ähnlich ist, und den Hr. Brown für Rhodiumoxyd hält. Ich wiederhole diesen Versuch und erhielt in der That eine dem Platinschwamm entfernt ähnliche Masse, die sich aber unter Zurücklassung von etwas Kohle in starker Salpetersäure löste; die Lösung enthielt Eisenoxyd.

Untersuchung über die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure; von *E. Peligt*.

Unter den Verbindungen, die durch die Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff entstehen, giebt es zwei, die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure, welche bis jetzt noch nicht hinlänglich characterisirt sind und widersprechende Eigenschaften zu besitzen scheinen, wiewohl sie schon häufig bearbeitet worden sind. Wenn man in der That, gestützt auf die vorliegenden Arbeiten, zu ergründen sucht, ob man annehmen müsse, daß beide Säuren im isolirten Zustande bestehen können oder nicht, wenn man sich fragt, welches die Produkte der Einwirkung von Stickoxyd auf Sauerstoff sind, was eigentlich die Constitution der salpetrigsauren Dämpfe sey, so muß man gestehen, daß die mit diesen Körpern angestellten Versuche nicht ausreichen um die Fragen mit Gewisheit zu beantworten.

Die Schriftsteller unterlegen den beobachteten That-
sachen sehr verschiedene Erklärungen. Die französischen
Chemiker, sich auf die Versuche von Dulong stützend,
2 2 nehmen an, daß die Untersalpetersäure d. h. die Säure,

welche auf 2 Vol. Stickstoff 4 Vol. Sauerstoff enthält, die einzige isolirt dargestellte sey; nach ihnen existirt die salpetrige Säure nur in Verbindung mit Basen. Zu dieser Meinung bekennen sich sowohl in ihren Büchern, als in ihren Vorlesungen Thénard, Gay-Lussac, Chevreul und Dumas.

Die ausländischen Chemiker betrachten dagegen die beiden Säuren als im freien Zustande darstellbar. Nach Mitscherlich erhält man die salpetrige Säure, wenn man aus zwei Gasometern 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff in ein bis auf -20° abgekühltes Gefäß leitet. Nach der Angabe dieses berühmten Chemikers soll die sich condensirende Flüssigkeit so flüchtig seyn, daß man sie nur in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren kann. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie grün, bei -20° farblos.

Liebig giebt, nach Versuchen von Ettling, wie ich glaube, eine andere Vorschrift zur Darstellung dieser Säure; er läßt im Wasserbade in einer weiten Retorte 1 Th. Stärke mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht erhitzen und in einer abgekühlten Vorlage die übergehende salpetrige Säure auf sammeln *).

Berselius und Graham nehmen auch die Existenz der freien salpetrigen Säure an; nach dem letzteren entsteht sie bei der directen Einwirkung von 4 Vol. Stickoxyd auf 1 Vol. Sauerstoff, während bei Gegenwart der doppelten Menge von Sauerstoff sich Untersalpetersäure bildet.

Veranlaßt durch die Verschiedenheit dieser Meinungen habe ich seit lange eine vergleichende Untersuchung der 2 2 eben erwähnten Produkte unternommen, bei deren weiterer

---

*) Es muß hinzugefügt werden, daß nach meiner Vorschrift das sich entwickelnde Gasgemenge durch eine 3—4 Fuß lange mit Chlorcalcium angefüllte Röhre geleitet und erst von da aus in einem abgekühlten Apparate verdichtet wird. Das Verfahren, was Herr Peligot befolgte, erklärt die Unreinheit des von ihm erhaltenen Produktes hinlänglich.

Verfolgung ich mich mit den Bleisalzen beschäftigte in denen man salpetrige Säure enthalten glaubte. In einer andern Abhandlung habe ich gezeigt, daß zwei dieser Salze gegen die gewöhnliche Meinung Untersalpetersäure enthalten *).

Es ist bekannt, daß man die Entdeckung der Untersalpetersäure oder wenigstens die Kenntniss dieses Körpers im reinen Zustande Dulong verdankt, welcher sie darstellte und 1816 ihre Zusammensetzung ermittelte, kurze Zeit nachdem Gay-Lussac durch die genauesten Versuche die wahre Natur der fünf Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff festgestellt hatte. Dulong zeigte, daß wenn man gut getrocknetes salpetersaures Bleioxyd erhitzt, man eine bei gewöhnlicher Temperatur orangegelbe, bei -20° farblose Flüssigkeit erhält. Sie ist wasserfrei, kocht bei $+28^{\circ}$ und ist salpetrige Säure, nach Dulong; denn er erhielt, wenn er durch eine bis auf -20° abgekühlte Röhre ein Gemenge von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff leitete, nachdem er vorher jedes der beiden Gase durch ein langes, zum Theil mit Chlorcalcium, zum Theil mit Aetzkalk gefülltes Rohr hatte streichen lassen, eine Flüssigkeit, welche schwach grünlich gefärbt war, an der Luft sehr reichliche gelbe Dämpfe ausstiefs und sich beim Umfüllen in eine orangegelbe Flüssigkeit verwandelte, die alle Eigenschaften mit der durch Destillation des salpetersauren Bleioxyds erhaltenen gemein hatte.

Ferner, fügt Dulong hinzu, „wenn man durch denselben Apparat ein Gemenge von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sau-

---

*) Diese Abhandlung hatte ich schon lange beendigt, als ich Kenntniss von einem Auszug einer Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Fritzsche erhielt. Er hat vorzüglich zu zeigen gesucht, daß die Untersalpetersäure keine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs sey, wie es viele Chemiker annehmen, sondern eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit salpetriger Säure, welche darin die Rolle einer Base spielt.

erstoff leitet, so verdichtet sich in der abgekühlten Röhre ebenfalls eine Flüssigkeit, aber diese ist ganz dunkelgrün und weit flüchtiger, als die oben erwähnte. ....“

Später sagt er: „Die Quantität Sauerstoff, welche sie enthält, ist kleiner, als die der salpetrigen Säure (Untersalpetersäure); aber sie ist größer, als die, welche man in der Säure der salpetrigen Salze findet; es ist hiernach wahrscheinlich, daß es keine eigentliche Verbindung ist, sondern nur ein Gemenge von trockener salpetriger Säure und von einer andern Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, worin der erstere in weit größerer Menge enthalten ist“.

Diese Frage, welche Dulong unentschieden läßt, betrachtet Mitscherlich, ohne directe Versuche dafür anzuführen, als erwiesen; denn die grüne Flüssigkeit ist nach ihm die salpetrige Säure. Das Stickoxyd würde uns hiernach das seltene Beispiel liefern, daß ein Körper sich bei gleicher Temperatur mit einem andern in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden könne.

Ich habe bei dem Studium der Bildung dieser Körper den Einfluß des Wassers so viel als möglich zu vermeiden gesucht: da beide Säuren von dem Wasser zersetzt werden, so muß man bei ihrer Darstellung die Gase vollkommen trocken anwenden. Es liegt hierin eine große Schwierigkeit, was man am besten aus den wichtigen Versuchen von Boussingault über die Zusammensetzung der Luft entnehmen kann, der zeigte, wie schwierig das vollkommene Trocknen eines Gasstromes zu erreichen ist.

Ich bediente mich statt des Chlorcalciums, welches, wie man jetzt weiß, die Gase nicht vollkommen trocknet, geschmolzenen Kali's und vermied die Berührung der getrockneten Gase mit Korkstöpseln, welche Feuchtigkeit hätten abgeben können.

Der von mir angewandte Apparat besteht in zwei drei-

halsigen Flaschen von 10 Litres Inhalt in der Art aufgestellt, wie der Gasometer, welchen Deville beschrieben hat, zur Entwicklung von Sauerstoff am Ende bei organischen Analysen. Den Sauerstoff und das Stickoxyd, nachdem sie in diesen Flaschen unter Wasser aufgefangen waren, liefs man in eine weite U förmige Röhre treten, von 1 Meter Länge, in welcher sich eine Röhre mit concentrirter Schwefelsäure, dann ohngefähr 500 Gramm frisch geschmolzenes Kalihydrat befanden: Die Röhre, welche das Gas aus dem Gasometer leitete, tauchte einige Centimeter weit in die Schwefelsäure und jedes der Gase, hierdurch schon theilweise getrocknet, passirte nun das Kalihydrat, um in eine weite horizontale Röhre zu treten, an der sich drei Röhren von kleinerem Durchmesser angelöthet befanden. Zwei dieser Röhren, ebenfalls horizontal, leiten die trocknen Gase und sind mittelst Kautschukröhren mit den Austrocknungsapparaten verbunden; die dritte, in einen rechten Winkel gebogene mündet in einen langhalsigen Kolben, in welchem die Produkte der in der weiten Röhre vor sich gehenden Reaction sich sammeln. Der als Vorlage dienende Kolben ist durch eine Kältemischung auf $-15-20^{\circ}$ erkältet.

Um endlich, während des Gangs der Operation, den Zutritt von feuchter Luft in diese Vorlage zu verhindern, ist letztere mit der Röhre, welche das salpetrige Gas herbeiführt, durch eine Kautschukröhre mit 3 Oeffnungen verbunden; in der dritten Oeffnung befindet sich eine Chlorcalciumröhre.

Wenn alle Theile des Apparats ganz trocken sind, läfst man die Gase langsam und in bestimmter Quantität sich entwickeln, indem man Wasser in den graduirten Gasometer laufen läfst. Die Condensation der Produkte geht nach und nach in der Kältemischung vor sich und die einmal angefan-

Das erste Mal, als ich diesen Apparat anwandte, war ich sehr überrascht, ein farbloses, bis auf ohngefähr — 10° noch krystallisirtes Produkt zu erhalten, anstatt der von Dulong und Mitscherlich erwähnten flüssigen, grünen oder farblosen Verbindung: meine Ueberraschung war noch größer, als ich, in der Absicht, diese neue Substanz zu analysiren, versuchte eine größere Quantität zu bereiten; es war mir, bei Anwendung der nämlichen Apparate, ziemlich lange ganz unmöglich, sie wieder zu bekommen; ich erhielt die grüne, schon bekannte Flüssigkeit.

Indem ich durch die Analyse dieser flüssigen Verbindung auf die Ursache dieser Abweichungen zurückkam, beobachtete ich, daß sie, ohngeachtet aller meiner Vorsichtsmaßregeln die Gase vollkommen trocken zu erhalten, dennoch von dem mehr oder weniger vollkommenen Zustande der Trockenheit der angewandten Gase abhingen; so daß ich, ohngeachtet der Berührung mit Schwefelsäure und der großen Menge von Kalihydrat, nach Verlauf einer gewissen Zeit, wenn die Apparate nur 15 oder 20 Litre Gas getrocknet hatten, Gase erhielt, die eine zur Aenderung der Beschaffenheit des Produkts hinreichende Menge Wasser mit sich führten.

Die farblose und krystallisirte Substanz entsteht in der That immer, wenn der Apparat neu ist; sie verwandelt sich in eine unkrystallisirte grüne Flüssigkeit, durch die Berührung mit der kleinsten Quantität Wasser: die grüne Farbe nimmt, bis zu einer gewissen Grenze, mit dem zugesetzten Wasser an Intensität zu; auch erhielt ich, in dem Maße, als der Apparat länger im Gebrauch war, obschon das Sauerstoffgas immer im Ueberschusse gegen das Stickoxydgas vorhanden war, ein gefärbteres und gleichzeitig flüchtigeres Produkt.

Die Analyse dieser festen Substanz, die man nur durch
22 * *direkte* Einwirkung von Stickoxydgas auf Sauerstoff erhält,

wurde mittelst zum Rothglühen erhitzten Kupfers ausgeführt. Auch Dulong hat nach dieser Methode, oder auch durch Eisen, die Produkte des salpetersauren Bleioxyds durch höhere Temperatur, analysirt. Ich habe bedauert, daß dieser ausgezeichnete Chemiker nicht einige Details über die Ausführung dieses Verfahrens, welches wirkliche Schwierigkeiten darbietet, mitgetheilt hat. Die Einwirkung des zu analysirenden Produkts auf die Korkstöpsel, ferner seine Flüchtigkeit nöthigen zu besonderen Vorrichtungen, zu welchen ich erst nach fruchtlosen Versuchen gelangt bin, von denen es vielleicht nicht ohne Nutzen seyn mag, sie zu kennen.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus einer mit Kupferdrehspänen, wie bei der gewöhnlichen organischen Analyse, gefüllten Glasröhre: mit dieser Röhre communicirte einerseits ein Apparat, der einen beständigen Strom von gewaschener und getrockneter Kohlensäure lieferte; anderseits war sie mit einer Austrocknungsröhre verbunden, die mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt; es kam dann eine andere gekrümmte Gasleitungsröhre, die unter alkalisches Wasser tauchte.

Man fängt damit an, die Apparate völlig mit Kohlensäure anzufüllen, bringt dann in die Verbrennungsröhre die in einer Glaskugel, deren eines Ende, nach dem Hineinbiehen der Flüssigkeit zugeschmolzen, das andere aber durch Eintauchen in geschmolzenes Wachs geschlossen wird, gewogene Materie.

Es wird alsdann, an dem von der Glaskugel entfernten Ende das Kupfer zum Rothglühen erhitzt und wenn eine lange Kupferlage glüht, so bringt man das Wachs, welches die Glaskugel schließt, zum Schmelzen; die Materie entwickelt sich sogleich und der von der Zersetzung durch das Kupfer entstehende Stickstoff wird, gleichzeitig mit der Kohlensäure, welche den Apparat erfüllt, unter dem Wasser

334 Peligot, Untersuchung über die Untersalpetersäure

aufgefangen. Die sich fortwährend entwickelnde Kohlensäure verhindert den salpetrigen Dampf rückwärts zu gehen und so den Korkstöpsel, welcher die Communication zwischen der Röhre und der Kohlensäurequelle herstellt, anzugreifen. Wenn die Operation langsam geleitet wird, so ist der Stickstoff, den man nach der Absorption des Gases durch Kali erhält, vollkommen rein.

Ich erhielt so die folgenden Zahlen:

I. 1,019 etwas grünlicher Säure gaben 373 C. C. Stickgas bei 0,756 und + 10°.

II. 1,262 gelber, krystallisirter Säure gaben 215 C. C. Stickgas bei 0,771 und + 11°.

III. 1,529 gelber, krystallisirter Säure gaben 391 C. C. Stickgas bei 0,769 und + 10°.

Dies entspricht in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Stickstoff	31,1	— 30,1	— 30,2.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den von Dulong bei der Analyse der Säure erhaltenen überein, die bei der Destillation von trockenem salpetersaurem Bleioxyd entsteht. Das von mir erhaltene Produkt ist also Untersalpetersäure, bestehend aus:

2 At. Stickstoff	177,04	— 30,6
4 „ Sauerstoff	400,00	— 60,4
	577,04	— 100,0.

Ungeachtet der Uebereinstimmung in den von Dulong und mir ausgeführten Analysen, ist noch ein bedeutender Einwurf vorhanden: die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd bereitete Untersalpetersäure hat nicht dieselbe physikalische Beschaffenheit, wie die von mir analysirte; es ist niemals beobachtet worden, daß sie in niedriger Temperatur krystallisirbar sey, obschon man sie immer in Kältemischungen aufgefangen hat.

Um hierüber in's Reine zu kommen, destillirte ich in einer Porzellanretorte salpetersaures Bleioxyd, welches gut getrocknet schien, denn die zur Austrocknung angewandte Hitze hatte schon einen Theil davon zersetzt: die zuerst übergehende Untersalpetersäure war indessen grünlich und enthielt noch Wasser. Die hierauf kommende war flüssig und farblos; sie hatte die Eigenschaften der von Dulong beschriebenen Säure und enthielt ebenfalls ein wenig Wasser.

Beim Wechseln der Vorlage und Aufsammeln der letzten Destillationsprodukte für sich erhielt ich endlich die krystallisirte Untersalpetersäure in reichlicher Menge.

Diese Säure, welche ich nochmals analysirte, und die mir mit den von Dulong ebenfalls vollkommen stimmende analytische Resultate gab, krystallisirt in farblosen Prismen, ähnlich dem salpetersauren Ammoniak oder der Bernsteinsäure. Sie schmilzt bei -9° . Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie eine orangegelbe Flüssigkeit. Sie siedet bei 22° ; ihr Siedpunkt ist constant. Wenn die Säure einmal geschmolzen ist, so ist es nicht möglich, sie von neuem erstarren zu machen, wenigstens bei einer Temperatur von $15-16^{\circ}$ unter 0.

Dulong hat bekanntlich den Siedpunkt dieser Säure zu 28° angegeben: Diese rührt wahrscheinlich von der Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure her, welche, durch Spuren von Wasser gebildet, das von ihm untersuchte Produkt enthielt; es geht diese mit Sicherheit aus dem von ihm in seinen Analysen durch glühendes Eisen erhaltenen Wasserstoff hervor.

Was die grüne Flüssigkeit betrifft, die man als salpetrige Säure betrachtet, so habe ich die Umstände ihrer Bildung studirt und mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, daß sie eine sehr wechselnde Zusammensetzung besitzt. Es entsteht demnach, bei der Einwirkung von Salpetersäure

auf Stärke ein Gemenge von mehreren verschiedenen Produkten; destillirt man das direct erhaltene Produkt, welches viel Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure enthält, so bekommt man eine wasserfreie, dunkelgrüne Flüssigkeit, die bei $+ 10^{\circ}$ siedet und nach der von mir damit angestellten Analyse 30,8 pCt. Stickstoff enthält*). Diese Flüssigkeit wurde von Neuem destillirt, um den flüchtigeren Antheil abzuscheiden und so eine bei $- 2^{\circ}$ siedende Flüssigkeit erhalten, die durch rothglühendes Kupfer zersetzt, 33 pCt. Stickstoff lieferte**).

Da die salpetrige Säure 37 pCt. Stickstoff enthält, so ist es klar, daß diese Produkte höchstens als Gemenge von Untersalpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet werden können. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke liefert also keine salpetrige Säure.

Das nämliche Gemenge entsteht ebenfalls und in Folge derselben Reaction, wenn man der Untersalpetersäure eine kleine Quantität Wasser zusetzt. Diese Säure wird unmittelbar grün und zersetzt sich, wie unter dem Einfluß von Basen, in Salpetersäure und in salpetrige Säure. Die sich bildende Salpetersäure kann in mehreren Hydratzuständen vorhanden seyn, ohne daß die salpetrige Säure durch das gebundene Wasser zersetzt wird; es kann so 1 Aeq. Untersalpetersäure mit 6—8 Aeq. Wasser gemengt seyn, ohne daß eine Entwicklung von Stickoxyd statt findet und folglich ohne daß die in der Salpetersäure aufgelöste salpetrige Säure zersetzt wird.

Da die reine salpetrige Säure blau zu seyn scheint, während die Salpetersäure und Untersalpetersäure, im gemengten Zustande, gelb sind, so erhält man durch diese

---

*) 0,881 gaben 226 C. C. Stickgas bei 0,767 und 14° .

**) 1,112 gaben 312 C. C. Stickgas bei 0,767 und 16° .

Einwirkung von Wasser, je nach den angewandten Verhältnissen, die verschiedenen Nuancen von grün und blau, die man schon lange beobachtet hat, und die ebenfalls bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Salpetersäure von verschiedenem spec. Gew. zum Vorschein kommen.

Das eben erwähnte grüne Produkt bildet sich auch beim Zusammenkommen von Stickoxyd mit Untersalpetersäure, und ich habe hierbei gefunden, daß seine Bildung ganz unabhängig von Wasser seyn kann. In einen Liebig'schen Kugelapparat, der krystallisirt gewesen und folglich ganz reine Untersalpetersäure enthielt, liefs ich einen Strom von Stickoxydgas treten, das mittelst Kalihydrat und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet war: die gelbe Flüssigkeit färbte sich augenblicklich grün und durch Condensation der entwickelten Dämpfe in einer erkalteten Röhre erhielt man eine bläulich grüne, äufserst flüchtige Flüssigkeit. Es ist aber, durch erneutes Hineinleiten von überschüssigem Stickoxydgas in diese Flüssigkeit, nicht möglich ein ganz blaues Produkt zu erhalten, so daß es scheint, als nehme das Gemenge der beiden Säuren, bei einem gewissen Zeitpunkt der Reaction, eine Stabilität an, die grofs genug ist, um die Einwirkung des Stickoxydgases, bei einer gewissen Quantität schon gebildeter salpetriger Säure, aufzuheben.

Das Stickoxyd zersetzt also die Untersalpetersäure; die eine und die andere dieser Verbindungen verwandeln sich in salpetrige Säure, nach folgender Gleichung:

es scheint nur die Zersetzung nicht vollkommen zu seyn. Ein Gemenge dieser Säuren mufs entstehen beim Zusammentreten von 4 Vol. Stickoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; es ist dies das Gemenge, welches Mitscherlich und andere Chemiker als freie salpetrige Säure betrachten.

Ich habe auch versucht die salpetrige Säure durch Zer-

setzung eines salpetrigsauren Salzes zu erhalten. Das einzige Salz, was man hierzu anwenden kann, scheint das salpetrigsaure Silberoxyd zu seyn; es ist wasserfrei und man erhält es leicht krystallisirt. Wenn man es in einem Destillirapparat erhitzt, so bekömmt man nur Untersalpetersäure, indem das Salz, durch die Einwirkung der ersten durch die Wärme entwickelten Antheile der Säure in salpetersaures Salz übergeht.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs, obschon die Existenz der freien salpetrigen Säure sehr wahrscheinlich wird, sie doch noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden ist; ich habe die Absicht diese Untersuchungen fortzusetzen und glaube, dafs es, bei Anwendung von hinreichenden Quantitäten^{*)} der Materie und unter der Mitwirkung einer sehr niedrigen Temperatur, möglich seyn wird, ihre Existenz durch die Destillation der erwähnten Gemenge ausser Zweifel zu setzen.

(Annal. de Chemie et de Phys. 3me Serie T. II. p. 55.)

Ueber die Bleisalze der Säuren des Stickstoffs; von *Demselben*.

Proust hat zuerst, vor ohngefähr 30 Jahren, beobachtet, dafs das metallische Blei sich in beträchtlicher Quantität auflöse, wenn man es mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in Berührung bringt; das neu entstandene Salz setzt sich, beim Erkalten der Flüssigkeit, in gelben glänzenden Schuppen ab.

Dieser geschickte Chemiker schlofs aus diesem Versuche, dafs das Bleioxyd zu Oxydul reducirt werde, welcher Erklärung der beobachteten Thatsache von Berzelius wi-