

II.

Ueber die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff,

von

GAY - LUSSAC.

(Vorgeleſt. in der Parif. Akad. d. Wiſſ. d. 13. Mai 1816.)

Frei bearbeitet von Gilbert.

In dem Jahrgang 1810 dieſer Annalen (B. 36. S. 6. f.) habe ich meinen Leſern die beiden Abhandlungen des Herrn Gay-Luſſac „Ueber die Verbindungen der gasförmigen Körper eines mit dem andern,“ und „Ueber den ſalpetrigſauren Dampf und das Salpetergas als eudiometriſches Mittel,“ aus den Schriften der Geſellſchaft von Arcueil, frei bearbeitet vorgelegt. Beide ſind bedeutend; die erſtere gehört zu den früheſten Arbeiten, durch welche den Chemikern die Augen über die feſten und einfachen Miſchungs-Verhältniſſe der Körper geöffnet worden ſind, und ſie hat dadurch einen bleibenden hiſtoriſchen Werth; die zweite lehrte uns die ſalpetrige Säure als eine für ſich beſtehende, die wahre Behandlung des Salpetergas-Endiometers, und das wahre Miſchungs-Verhältniß der verſchiedenen Verbindungen, welche der Stickſtoff mit dem Sauerſtoff eingehen kann, (wie Herr Gay-Luſſac wenigſtens glaubte,) kennen. Gegen dieſen letzten Theil ſeiner Arbeit erklärten ſich indeß Dalton, Davy und Berzelius zu Folge ihrer Verſuche. Herr Gay-Luſſac hat ſich daher der Unterſuchung dieſer Verbindungen noch ein

Mel unterzogen, und die Resultate dieser sehr verdienstlichen Arbeit, welche unsere chemischen Kenntnisse bedeutend bereichert, sind es, welche ich dem Leser hier zugleich mit der wichtigen Berichtigung und Vervollständigung derselben vorlege, die wir dem unermüdlichen Eifer des Herrn Dulong, des Entdeckers des furchtbar detonirenden öhlartigen Chlorine-Stickstoffs, verdanken.

Gilbert.

1.

Auf das Mischungs-Gesetz der gasförmigen Körper und auf Analysen Davy's sich stützend, habe er, (sagt Gay-Lussac,) in beiden von mir angeführten Abhandlungen die Verhältnisse, nach welchen sich der Stickstoff mit dem Sauerstoffe, verbindet, 'genauer, als es bis dahin geschehen war, zu bestimmen versucht. Aus Davy's Angabe der Bestandtheile der Salpetersäure nach Gewichten, habe er nämlich berechnet, diese Säure müsse auf 100 Maafs Stickstoff 200 Maafs Sauerstoff enthalten, und dem zu Folge habe er geschlossen, weil das Salpetergas (wie er gefunden hatte) aus gleichen Rmthn. Stickgas und Sauerstoffgas bestehe, müsse diejenige Säure, welche sich bildet, wenn 200 Maafs Salpetergas 100 Maafs Sauerstoffgas verschlucken, *Salpetersäure*, und also diejenige, welche entsteht, wenn 300 Maafs Salpetergas sich mit 100 Maafs Sauerstoffgas vereinigen, *salpetrigsaurer Dampf* oder *salpetrige Säure* seyn. Dafs er indels in diesen Schlüssen die Wahrheit nicht ganz erreicht habe, gesteht er offen ein.

Herr Dalton, sagt er, habe ihn zu widerle-

gen und nachzuweisen gesucht, daß es *drei* verschiedene Säuren gebe, welche aus der Vereinigung von Salpetergas mit Sauerstoffgas entstehen können: nämlich die gewöhnliche *Salpetersäure*, welche in sich schliesse auf 100 Maafs Sauerstoffgas 130 Maafs Salpetergas; die *salpetrige Säure*, welche die doppelte Menge Salpetergas enthalte; und eine *neue Säure* in der 100 Maafs Sauerstoffgas nur mit 130 Maafs Salpetergas verbunden sind, daher er sie *oxinitric acid* nennt *). — Nach Herrn Davy's neueren Untersuchungen über die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff befinden sich unter diesen nur *zwei* Säuren, und Herr Davy glaubt: „die Säure, welche man erhält, wenn Sauerstoffgas mit Salpetergas über Wasser sich einander verschlucken, sey nie mit Sauerstoff völlig gesättigt, und es bestehe die blasse Flüssigkeit, welche man *Salpetersäure* nennt, aus einer Verbindung von Wasser mit 100 Maafs Sauerstoffgas auf 133 Maafs Salpetergas **).“ Dagegen erklärt er, Versuchen zu Folge, welche er mit beiden Gasarten in luftleeren Glaskugeln, ohne alle Mitwirkung von Wasser, angestellt hatte, die *salpetrige Säure* für eine Verbindung von 100 Maafs Sauerstoffgas mit 200 Maafs Salpetergas, welche sich mit einander ungefähr um die Hälfte verdichtet haben; und er versichert, es sey ihm nie geglückt, eine

*) *New System. of Chemistry* p. 2., p. 555. und p. 361.

**) *Elements of chemical philosophy* Vol. 1. p. 261.

stark gefährte tropfbar-flüssige salpetrige Säure zu erhalten, welche mehr als 200 Maafs Salpetergas auf 100 Maafs Sauerstoffgas in sich geschlossen habe, wenn gleich von Gay-Lussac das Gegentheil behauptet worden sey. Zwei Seiten zuvor sage er indess selbst, bemerkt Herr Gay-Lussac, Sauerstoffgas könne das zwei- bis dreifache seines Raums an Salpetergas verschlucken.

Wer von diesen Chemikern Recht habe, werde sich aus dem Verfolg ergeben.

Der gewöhnliche Weg, führt Herr Gay-Lussac fort, *Salpetersäure* von größter Dichtigkeit sich zu verschaffen, ist, daß man geschmolzenen Salpeter vermittelt koncentrirter Schwefelsäure zersetzt; man kann sie aber auch durch folgendes Verfahren erhalten. Ich destillire Salpetersäure, welche bei 15° C. Wärme das specif. Gewicht 1,3032 hat, nachdem ich auf 1 Theil derselben ihr 4 Theile concentrirte Schwefelsäure zugesetzt habe, und erhalte eine Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,499. Wird diese nochmals mit 4 Theilen Schwefelsäure destillirt, so giebt sie mir eine Säure vom specif. Gewicht 1,510 bei 18° C. Wärme, welches das größte specif. Gewicht ist, das man von der Salpetersäure kennt.

In diesem Zustande der Concentrirung wird die Salpetersäure von dem Sonnenlichte, und selbst von der Wärme, äußerst leicht zersetzt. Verdünnt man sie aber allmählig mit Wasser, so wirkt sehr bald das Licht nicht mehr auf sie ein; von der Wärme wird sie

noch immer zersetzt, wenn man diese nur hinlänglich erhöht. Ich habe Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,3235 einen ganzen Monat lang der Sonne ausgesetzt, und sie blieb völlig unverändert, indess dieselbe Säure grün wurde, so bald ich sie mit Salpetergas sättigte. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4071 zersetzte sich dagegen schnell in der Sonne und wurde gelb; und es kann überhaupt nur eine solche Salpetersäure, welche bei Verbindung mit Salpetergas gelb wird, von dem Sonnenlichte zersetzt werden. Hierbei verdient aber bemerkt zu werden, daß sich auch der schwächsten Salpetersäure diese Eigenschaft dadurch ertheilen läßt, daß man ihr eine gewisse Menge concentrirter *Schwefelsäure* zusetzt. Gelbe salpetrige Säure wird bekanntlich bei Zugießen von Wasser erst grün, dann blau und zuletzt farbenlos; ich habe mich überzeugt, daß man eine auf diese Art in ihrer Farbe veränderte salpetrige Säure durch Zusetzen von concentrirter Schwefelsäure oder von concentrirter Salpetersäure vom Blau zum Grün, und vom Grün zum Gelb zurückbringen kann.

Ein sehr merkwürdiger Erfolg zeigte sich mir, als ich Salpetergas mit einer starken *Kali-Auflösung* drei Monate lang über Quecksilber in Berührung gelassen hatte. Das Salpetergas war in oxydirtes Stickgas verwandelt, und zwar hatten sich 100 Maafs des erstern Gases in 25 Maafs des letztern verwandelt; zugleich fanden sich in der Kalilaugo

unregelmäßige Kryllalle, welche mir salpetrige Säure zu enthalten schienen. Die salpetrige Säure würde diesem zu Folge auf 100 Maafs Stickgas 150 Maafs Sauerstoffgas enthalten(?).

Auch *Ammoniakgas* und *Salpetergas* wirken in der gewöhnlichen Temperatur auf einander ein. Gleiche Räume beider mit einander gemengt, hatten sich nach einem Monate auf ungefähr die Hälfte ihres anfänglichen Raums vermindert, jedoch noch nicht ganz zersetzt. Es fand sich viel Stickgas, und ich vermuthe, daß auch oxydirtes Stickgas entstanden war, da ich solches aus Salpetergas erhalten habe, als es über tropfbar-flüssigem Ammoniak gestanden hatte.

Wenn man gleich in vielen chemischen Werken die Behauptung findet, *Salpetergas* sey nicht durch Hitze zersetzbar, so entschloß ich mich doch zu Versuchen hierüber, weil es mir auffallend war, daß zwar Electricität aber nicht Wärme dieses Gas sollte zersetzen können. Ich ließ zu dem Ende durch eine entglaste Glasröhre, in welcher 15 Grm. Platindraht roth glühten, Salpetergas steigen, das ich langsam aus schwacher Salpetersäure durch Kupfer entband. Das Gas trat aus der Röhre röthlich, verminderte sich, als es über Waller stand, und griff das Quecksilber an, über welches es aufgefangen wurde. Nachdem es durch Schütteln mit Quecksilber alles salpetrigsauren Gases beraubt worden war, blieben $\frac{2}{3}$ des Raums desselben an Stickgas

zurück *). Nachdem das Platin mit einer Auflösung schwefelsäuren Eisens gewaschen worden war, fand sich das Gewicht desselben unverändert; ich hatte es auch blos in der Absicht genommen, daß es die Zersetzung des Salpetergases durch die Hitze befördern sollte.

Ich habe zu Folge der Zerlegung des Salpetergases, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Thenard bewirkt habe, indem wir Kalium (das Kali-Metall) darauf einwirken ließen, das *Salpetergas* für eine Verbindung aus gleichen Theilen Stickgas und Sauerstoffgas erklärt, welche keine Verdichtung erlitten hat. Hr. Davy ist auf ganz andern Wegen zu demselben Resultate gekommen. Die folgenden Versuche, welche ich eben angestellt habe, bestätigen dieses aufs Neue. Ich erhitzte Schwefel-Baryt in 100 Maass Salpetergas, in einer kleinen umgebogenen Glocke; dabei blieben als Rückstand, in dem ersten Versuche 50,2, in dem zweiten 49,5 und in dem dritten (mit

*) Ob der bräunl. rothe Rauch, in den man das Salpetergas sich verwandeln sieht, so bald es mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung kömmt, *Gas*, oder *Dampf*, oder *Dunst* sey, wa bisher noch nicht gehörig untersucht, daher man demselben bisher beliebig bald die eine bald die andere Benennung gab; in der folgenden Abhandlung wird die Sache genauer beleuchtet. In der glühenden Röhre hatte also ein Theil des Salpetergas seinen Sauerstoff dem übrigen Theile abgetreten, und hatte sich dadurch in Stickgas und in salpetrige Säure verwandelt.

Gilbert.

Zinn statt Schwefel-Baryt) 48,8 Maafs Stickgas. Das Mittel ist 49.5. Und da dieses nur sehr wenig von 50 verschieden ist, so, glaube ich, sind wir auch durch diese Versuche berechtigt anzunehmen, daß das Salpetergas aus gleichen Räumen Stickgas und Sauerstoffgas zusammengesetzt ist, die unverdichtet miteinander verbunden sind. Die unter dieser Annahme berechnete Dichtigkeit des Salpetergases ist genau dieselbe, welche die Versuche uns lehren. Als ich Schwefel-Kali Statt des Schwefel-Baryts nahm, erhielt ich einen Gas-Rückstand, der kaum $\frac{2}{3}$ des anfänglichen Raums des Salpetergases betrug, und offenbar viel zu gering war.

2.

Ich komme nun zu den *Verbindungen des Salpetergases mit dem Sauerstoffgas*. Die unbedeutendsten Umstände, scheint es, können machen, daß diese Verbindungen verschieden ausfallen; dessen ungeachtet hoffe ich darzuthun, daß es *drei* und nicht mehr solcher wesentlich und gut unterschiedener Verbindungen giebt, und daß wir alle andern, welche in keinem bestimmten und einfachen Zahlenverhältnisse stehen, als Mengungen dieser drei anzusehen haben.

Läßt man Salpetergas und Sauerstoffgas zu einander über Wasser steigen, so variirt die Absorption nach Verschiedenheit des Durchmessers des Gefäßes, der Schnelligkeit, mit der sie sich mit einander mengen, und je nachdem man das eine oder das andere zuerst in das Gefäß bringt. Ich wollte

den Versuch über Quecksilber machen, und setzte, um zu vermeiden, daß dieses nicht von der sich bildenden salpetrigen Säure angegriffen würde, dem Waller, welches die Säure verschlucken sollte, Kali bei; und nun erhielt ich constante Absorptionen, die von den eben erwähnten Umländen unabhängig waren. Ich habe eine große Menge Versuche dieser Art angestellt, und aus ihnen schliesse ich, daß unter diesen Umständen 100 Maafs Sauerstoffgas 400 Maafs Salpetergas verschlucken. Denn wenn die Kalilauge konzentriert war, fiel die Absorption fast immer zwischen 495 und 505 Maafs, und betrug nur selten weniger als 490 Maafs. Diese Verbindung des Sauerstoffgases und des Salpetergases war bisher, so viel ich weis, noch nicht bekannt; ich will sie vorläufig *acide pernitreux* nennen *). Sie kann nicht isolirt erhalten werden; denn wenn man, um sie auszutreiben, das Kali mit einer andern Säure sättigt, so steigt Salpetergas auf und bleibt gewöhnliche salpetrige Säure im Waller aufgelöst zurück. Da Salpetergas einen der Hälfte des seinigen gleichen Raum sowohl an Sauerstoffgas als an Stickgas in sich schliesst, so kömmt das Mischungs-Verhältniß von 100 Maafs Sauerstoffgas und 400 Maafs Salpetergas auf das fol-

*) Ich würde, wäre sie außer Streit gesetzt, für sie den Namen *erste salpetrige Säure* in Vorschlag bringen, behalte aber, da sie, wie wir sehen werden, noch sehr zweifelhaft ist, in dieser Abhandlung die französische Benennung bei.

	Maafs
Stickgas	100
Sauerstoffgas	150

gende hinaus, das, wie man sieht, gar sehr von allen Mischungs-Verhältnissen verschieden ist, welche man findet, wenn man bloßes Wasser braucht.

In den vielen Mengungs-Versuchen, die ich mit Sauerstoffgas und Salpetergas über Wasser angestellt habe, waren die Absorptionen, welche ich auf 100 Maafs Sauerstoffgas erhielt, gar sehr verschieden und variierten zwischen 134 und 395 Maafs, also ungefähr innerhalb der von Herrn Dalton angegebenen Grenzen. Unter besondern Umständen fand sich jedoch häufig eine Absorption, welche nur wenig von 200 Maafs Salpetergas auf 100 Maafs Sauerstoffgas abwich. Diese Art zu verfahren ist also offenbar fehlerhaft. Ich habe daher das salpetrigsaure Gas ohne Gegenwart von Wasser oder eines andern Körpers, der die Säure hätte verschlucken und dadurch das Resultat verändern können, zu bilden versucht. Mein Apparat bestand aus einer kleinen Kugel, welche mittelst eines 6 Centimeter langen Haarröhrchens mit einer eingetheilten Röhre verbunden war, die durch einen Hahn in zwei gleiche Theile getheilt wurde. Die Kugel, welche 170 Maafs nach der Maafs-Röhre hielt, wurde luftleer gepumpt, und mit 160 Maafs Salpetergas gefüllt. Darauf brachte ich eine bestimmte Menge, z. B. 200 Maafs Sauerstoffgas in die Maafs-Röhre, und öffnete den Hahn. Es fand sich, daß davon 158 Maafs in die Kugel hineingeliegen waren.

Diese hatte also $160 + 158 = 318$ Maafs Gas in sich aufgenommen; da sie aber nur 170 Maafs faßte, so mußten $318 - 170 = 148$ Maafs verschwunden seyn. Auf diese Weise fand ich im Mittel aus mehreren Versuchen, daß bei 100 Maafs Salpetergas die Contraction 94 Maafs betrug. Stellt man nun einen zweiten ähnlichen Versuch an, in welchem man das Salpetergas in Uebermaafs nimmt, in welchem also alles Sauerstoffgas verschluckt wird, und bestimmt eben so die Contraction, so läßt sich aus beiden Versuchen das Verhältniß finden, wonach Sauerstoffgas und Stickgas sich in jedem derselben mit einander verbunden haben, vorausgesetzt, daß in beiden Versuchen einerlei Produkt und also verhältnißmäßig einerlei Contractionen entstanden seyn *). Bei diesen zweiten Versuchen mit Uebermaafs von Salpetergas fand ich auf 100 Maafs Sauerstoffgas eine Contraction von 192 Maafs. Da nun im ersten Versuche eine Contraction von 94 Maafs 100 Maafs Salpetergas entsprach, so mußten zu einer Contraction von 192 Maafs 204 Maafs Salpetergas gehören. Diesem zu Folge hatten sich also 100 Maafs Sauerstoffgas mit 204, oder in runden Zahlen mit 200 Maafs Salpetergas verbunden; und es ist also die Contraction, wenn wir sie auf 200 Statt 192

*) Eine Voraussetzung, welche ich für zulässig halte, da diejenige salpetrige Säure, welche ich mittelst Kalis gebildet hatte, nicht einzeln bestehen kann, und da ich immer einerlei Contraction erhalten habe, so sehr ich auch das Verhältniß der beiden Gasarten abänderte. *Gay-Lussac.*

Maafs setzen, dem Raume des Salpetergases, oder dem doppelten Raume des Sauerstoffgases gleich. Dieser Versuch erfordert manche Vorlicht, welche sich ohne eine Zeichnung nicht deutlich machen läßt.

Herr Davy behauptet in seinen *Elements of Chemistry* p. 262., daß in einem luftleeren Gefäße 2 Maafs Salpetergas und 1 Maafs Sauerstoffgas sich mit einander ungefähr um die *Hälfte* verdichten und eine elastische Flüssigkeit bilden, welche man *salpeterfaures Gas* nennen könne. Diese Aussage stimmt mit dem Resultat der eben angeführten Versuche in dem Verhältnisse überein, worin beide Gasarten sich mit einander verbinden, weicht aber, was ihre Contraction betrifft, weit von demselben ab; und liege ihre Verdichtung wirklich nur auf den dritten Theil und nicht auf die Hälfte ihres Raums, so könnte jenes Mischungs-Verhältniß nicht das wahre seyn, da die eine dieser Bestimmungen wesentlich von der andern abhängt.

Einem Mischungs-Verhältniße von 100 Maafs Sauerstoffgas auf 200 Maafs Salpetergas entspricht das von

	Maafs
Stickgas	100
Sauerstoffgas	200

Die nach diesem Verhältniße gebildete Säure ist also eben so wenig als die vorhergehende mit Sauerstoff gesättigt. Wir werden bald sehen, wie wir beide zu betrachten haben. Für die letztere behalte ich fürs Erste den Namen *salpetri-*

ge Säure oder *salpetrigsaurer Dampf* bei, womit man sie gewöhnlich bezeichnet.

Es ist uns noch übrig, das Mischungs-Verhältniß der *Salpetersäure* zu bestimmen, welches nach Dalton 100 Maafs Sauerstoffgas auf 180 Maafs Salpetergas seyn soll, von Davy aber, mehr nach Rechnung als nach Versuchen, zu 100 Maafs Sauerstoffgas auf 135 Maafs Salpetergas angegeben wird. Das letztere Verhältniß ist einerlei mit dem 166 $\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas auf 66 $\frac{1}{2}$ Maafs Stickgas, oder von 250 Maafs Sauerstoffgas auf 100 Maafs Stickgas, und die Chemiker scheinen dieses Verhältniß jetzt allgemein anzunehmen. Nach Dalton's Behauptung ist dagegen die Säure, welche entstehen soll, wenn in einer 5 Millimeter (2 Linien) weiten Röhre 100 Maafs Sauerstoffgas und 130 Maafs Salpetergas einander verschlucken, nicht die gemeine, sondern *oxygenirte Salpetersäure*.

Ich habe meine Untersuchungen über die Salpetersäure damit angefangen, daß ich, wie Dalton, in 2 Linien weiten Röhren Salpetergas mit einem Uebermaafs an Sauerstoffgas in Berührung brachte, und habe dabei ungefähr das Resultat erhalten, das er angiebt, nämlich auf 100 Maafs Sauerstoffgas eine Absorption von 134 bis 136 Maafs Salpetergas. Zugleich ergab sich, daß man unbeschadet des Erfolgs doppelt so weite Röhren nehmen kann, wenn man nur das Wasser nicht in Bewegung setzt und einige Minuten wartet. Herr Dalton will zwar eine Verschluckung von 130 Maafs Salpetergas auf

100 Maafs Sauerstoffgas erhalten haben, ich ziehe aber vor, diese Verschluckung auf 133 Maafs zu setzen, wie sie auch Davy annimmt. Dann ist aber die Frage leicht gelöst, zu welcher Säure sie gehört. Ich habe schon früher den rothen schwefelsauren Mangan als Reagens empfohlen, um zu erkennen, ob ein Körper mit Sauerstoff gesättigt ist, oder nicht; von salpetriger Säure wird es augenblicklich entfärbt, indess Salpetersäure die Farbe desselben nicht verändert. Ich liess nun 180 Maafs Salpetergas und 100 Maafs Sauerstoffgas einander verschlucken; die Säure, welche dadurch entlieht, hielt Herr Dalton für Salpetersäure, sie entfärbte aber schnell den rothen schwefelsauren Mangan. Auch wenn 100 Maafs Sauerstoffgas 160 oder 150, ja selbst nur 138 Maafs Salpetergas verschluckt hatten, wurde die Farbe des rothen schwefelsauren Mangan von der entstehenden Säure zerstört; nicht aber in einem Versuche, in welchem nur 134 Maafs Salpetergas von 100 Maafs Sauerstoffgas verschluckt wurden. Dieses ist, wie man sieht, ein vollständig geführter Beweis, dass Dalton's oxygenirte Salpetersäure nichts als gemeine Salpetersäure ist, und dass diese letzte Säure auf 100 Maafs Sauerstoffgas 133 Maafs Salpetergas in sich schliesst; ein Mischungs-Verhältniss,

	Maass
Stickgas	100
Sauerstoffgas	250

welchem das Nebenstehende entspricht: [womit man Dalton's neuelt. Auff. unter V. vergl. c.]

Folgendes sind also die Verhältnisse, wonach die aufgefundenen Verbindungen von Stickstoff und

Sauerstoff, dem Raume nach mit einander gemischt sind:

	Stickstoff	Sauerstoff
Oxydirtes Stickgas [erstes Stickstoffoxyd]	100	50 Maass
Salpetergas [zweites Stickstoffoxyd]	100	100 -
<i>Acide pernitreuse</i> [erste salpetrige Säure]	100	150 -
Salpetrige Säure [zweite]	100	200 -
Salpetersäure	100	250 -

Die drei sauren Verbindungen, deren Wirklichkeit ich hier dargethan habe, reichen hin, wie es mir scheint, die ganze große Verschiedenheit in der Absorption zu erklären, welche die Erfahrung zeigt, wenn man Sauerstoffgas und Salpetergas zusammen bringt; möglich wäre es indess doch, daß es dieser sauren Verbindungen noch mehrere gäbe, es dürfte aber sehr schwer seyn, sie nachzuweisen.

3.

Um die aufgefundenen Verhältnisse, nach welchem Stickstoff und Sauerstoff sich mit einander zu Säuren verbinden, zu prüfen, unternahm ich nun die Zerlegung eines salpetersauren Salzes, welches in der Glühhitze bloß salpetrige Säure und Sauerstoffgas hergiebt. Das *salpetersaure Blei* schien mir dieser Ablicht vorzüglich zu entsprechen; denn es zerfällt sich sehr leicht unter Auflösen sehr dichter rother Dämpfe, und enthält überdem nach Hrn. Berzelius kein Wasser *). Es wurde *salpetersaures Blei* zu einem feinem Pulver zerrieben, in

*) Diese *Annalen* Jahrg. 1813 St. 2., od. B. 40. S. 166., wo der Original - Aufsatz der Notizen in den *Ann. de Chimie*

einer Hitze getrocknet, in der es beinahe anfang, sich zu zersetzen, und in eine Glas-Retorte gethan, an deren Hals ich eine aus einer Glasröhre geblasene in eine enge Röhre sich endigende Vorlage, und vor dieser eine zweite ähnliche Vorlage, und so hinter einander mehrere, angekittet hatte. Diese Vorlagenartigen Röhren sollten, so bald sie voll salpetrigsauren Dampfs seyn würden, fortgenommen und in Wasser getaucht werden, damit sich aus der Größe der Absorption die Menge des dem Sauerstoffgas beigemischten salpetrigsauren Dampfs ergeben möchte; und daraus würde sich gefunden haben, ob das Mischungs-Verhältniß, welches ich für diesen Dampf angegeben habe, dem der Salpetersäure entspreche. Kaum hatte indess die Zersetzung des salpetersauren Bleies begonnen, so zeigte sich in den Vorlagenartigen Röhren eine dunkel-orangegelbe, sehr saure Flüssigkeit. Ich vertauschte zwar die Röhren mit andern, aber auch in ihnen fand sich die saure Flüssigkeit ein, und dieses dauerte fort, bis zur gänzlichen Zersetzung des Salzes. Der Zweck, den ich mir vorgesetzt hatte, war also

Vol. 80. p. 174. sieht, welche Herr Gay-Lussac citirt. Herr Berzelius hat späterhin gezeigt (diese *Annal.* B. 46. S. 141.) daß es vier salpetersaure Bleisalze giebt, ein neutrales und drei basische, von denen das erste kein gebundenes aber viel zu verknüpfendes Wasser, die beiden andern aber gebundenes Wasser enthalten. Daß das neutrale salpetersaure Blei kein Wasser enthält, bestätigen die Analysen des Hrn. Chevreul, diese *Ann.* B. 46. S. 177. *Gilb.*

auf diese Art nicht zu erreichen; nur davon überzeugte ich mich, daß, wenn ich die Röhren in Wässer tauchte bevor eine bedeutende Menge der sauren Flüssigkeit sich in ihnen condensirt hatte, sie eine Mischung von 5 Theilen salpetrigsaures Gas auf 1 Theil Sauerstoffgas enthielten. Die Temperatur war 15° C.

Um mir die saure Flüssigkeit in bedeutenderer Menge zu verschaffen, unlegte ich beim Zersetzen von salpetersaurem Blei durch Hitze die kleine Vorlage mit einer Frostmischung aus Eis und Salz. Es sammelte sich in ihr viel tropfbare Flüssigkeit, die zuletzt ungefähr $\frac{1}{3}$ des Raums des gebrauchten Salzes einnahm, und die nicht sich condensirenden Gase waren nur wenig gefährlich, und enthielten auf 9 Theile Sauerstoffgas nur 1 Theil salpetrigsauren Dampfs. Die tropfbare Flüssigkeit kochte bei ungefähr 26° C.; in der Luft ließ sie sehr dichte rothe Dämpfe aus, und Chemiker würden sie für die concentrirteste und reinste salpetrige Säure genommen haben, die man je erhalten habe. Sie ist jedoch das *acide pernitreux* [die erste salpetrige Säure] das in diesem Falle sich zu bilden durch Mitwirkung des Wassers bestimmt wird *). Tröpfelt man sie in Wässer, so steigt aus ihr eine bedeutende Menge

*) Den tropfbar-flüssigen und isolirten Zustand dieser Säure scheint also Herr Gay-Lussac als einen Beweis der Gegenwart von Wasser in derselben, und also auch in dem Salze, aus welchem sie entbunden wurde, (gegen Herrn Ber-

Salpetergas auf, und das Wasser wird erst blau, dann grün, dann gelb, je nachdem es mehr von dieser Saure in sich aufnimmt. Aus der ersten Portion Saure, die man zu einer gegebenen Menge Wasser setzt, entbindet sich am meisten Salpetergas, aus der folgenden immer weniger, und aus der letzten, wenn das Wasser dunkel-orangegelb geworden ist, gar keins mehr.

Es läßt sich hieraus übersehen, daß von einem Strom Salpetergas, den man durch Wasser treibt, die ersten Portionen sich in dem Wasser unzersetzt auflösen werden, aus den folgenden aber verhältnißmäßig immer mehr Sauerstoff entweichen wird. Das Wasser hat folglich so gut als die Alkalien die Eigenschaft, die Verbindung von verhältnißmäßig sehr vielem Salpetergas mit Sauerstoffgas zu begünstigen, wenn es in einer solchen Menge vorhanden ist, daß es von dem sich bildenden salpetrigsauren Dampf gänzlich gesättigt werden kann. Ich bin geneigt zu glauben, daß die *saure* sehr concentrirte *Flüssigkeit*, welche ich in dem eben beschriebenen Versuch erhalten habe, bloß die Verbindung von 100 Maals Sauerstoffgas mit 400 Maals Salpetergas enthalte, die *gewöhnliche salpetrige Säure* aber eine Mengung beider salpetrigen Säuren, und oft auch noch von Salpetersäure sey. Dieses ist wenigstens

selbst Behauptung) anzuführen. Daß er sich indess hierin geirrt hat, erhellt aus dem nächst-folgenden Aufsatze.

Gilbert,

die wahrscheinlichste Ansicht über die Natur derselben.

Auch das *basische salpetersaure Kupfer* hält Wasser zurück, und das ist ohne Zweifel mit vielen andern salpetersauren Salzen der Fall. Geschmolzener *salpetersaurer Baryt* enthält keine bemerkbare Menge Wasser, aber die Hitze zerlegt einen Theil seiner Säure vollständig, und die elastischen Flüssigkeiten, welche sich entbinden, enthalten kaum $\frac{1}{8}$ salpetrigsauren Dampf. Es ist sehr merkwürdig, daß das *salpetersaure Blei* eine so große Menge Wasser enthält *), und nicht minder merkwürdig ist es, daß Herr Berzelius gefunden hat, als er dieses Salz durch Hitze zersetzte, daß darin der Sauerstoff-Gehalt des Oxyds zu dem der Säure genau in demselben Verhältnisse steht, als in dem salpetersauren Baryt **).

Das durch Zersetzen von salpetersaurem Blei in der Hitze erhaltene *acide pernitreux* (erste salpetrige Säure) geht Verbindungen ein mit concentrirter, und selbst mit etwas verdünnter *Schwefelsäure*; bei niedriger Temperatur erhält man dann aus der Schwefelsäure längliche, vierseitig-prismatische, ziemlich große Krytalle. Diese Krytalle, (und selbst die Mutterlauge) geben, wenn man sie in Wasser bringt, salpetrige Säure her, doch in geringerer Menge als das *acide pernitreux*, wegen

*) Vergl. die vorige Anmerk.

Gilb,

**) Diese *Annal.* B. 10. S. 166.

Gilb.

der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesem letztern. Eine ganz ähnliche Verbindung erhält man, wenn man einen Strom salpetrigsauren Dampfs durch concentrirte Schwefelsäure steigen läßt. Also haben Kali, Wasser und Schwefelsäure alle drei die Eigenschaft, die Verbindung einer großen Proportion Salpetergas mit dem Sauerstoffgas zu bestimmen, und selbst das salpetrigsaure Gas zu zersetzen.

Genau derselbe Körper, als diese Verbindung von *acide pernitreux* mit Schwefelsäure, ist der feste krySTALLINISCHE Körper, welchen die Herren Desormes und Clement entlehen sahen, als sie Sauerstoffgas, schwelligsaures Gas, Salpetergas und Wasserdampf auf einander einwirken ließen, und von dem man bisher geglaubt hat, er bestehe aus Schwefelsäure und Salpetergas *). Davon habe ich mich durch folgende Gründe überzeugt:

Erfstens: concentrirte Schwefelsäure verschluckt nicht in merkbarer Menge das Salpetergas. *Zweitens:* Der Körper der HH. Desormes und Clement zeigt häufig dieselben Erscheinungen und dieselben KrySTALLGESTALTEN als die Verbindung von Schwefelsäure mit *acide pernitreux*. *Drittens:* Beide verhalten sich auf gleiche Weise gegen das Wasser. *Viertens:* Thut man einen derselben in einen Glas-

*) Einen Auszug aus den hierher gehörigen Versuchen der HH. Desormes und Clement habe ich in Aufsatz IV. dieses Heftes beigelegt. Gillb.

ballon, treibt aus diesem mittelst Kohlenäuregas alle atmosphärische Luft aus, und läßt etwas Wasser hinein, so wird das Innere des Ballons röthlich, welches ein Entbinden von salpetrigsaurem Dampfe ausser Streit setzt.

Wasser ist, wie man weiß, wesentlich nöthig, damit der feste Körper, den die HH. Desormes und Clement uns kennen gelehrt haben, entstehe; wahrscheinlich enthält dieser Körper aber weniger Wasser in sich, als die Schwefelsäure des Körpers, wenn sie frei wäre, in sich aufnehmen würde. Als ich sehr vielen salpetrigsauren Dampf durch concentrirte Schwefelsäure hindurchtrieb, nahm in der That, nicht die ganze Verbindung dieser beiden Säuren den Zustand der Festigkeit an.

4.

Die hier angeführten Versuche beweisen unwiderlegbar, daß es *drei* verschiedene Verbindungen von Salpetergas mit Sauerstoffgas giebt. Ob sie aber alle drei die Eigenschaften der Säuren besitzen, haben wir noch zu untersuchen, und eben so die Beziehung, worin sie zu andern Verbindungen stehen, zu erforschen.

Daß die *Salpetersäure* die Eigenschaften einer Säure besitze, darüber findet kein Streit Statt. Sie sättigt vollkommen die Basen, und scheint mir ganz analog zu seyn der Chlorinsäure, der Jodinsäure, der Schwefelsäure etc.

Die Säure, der ich den Namen *acide pernitreux* [erste salpetrige Säure] gegeben habe, und

die aus 100 Maafs Sauerstoffgas und 400 Maafs Salpetergas entsteht, oder 100 Maafs Stickgas auf 150 Maafs Sauerstoffgas in sich schließt, hat auch die Eigenschaft sich mit den Alkalien zu verbinden und sehr merkwürdige Verbindungen zu bilden.

Der aus 100 Maafs Stickgas und 200 Maafs Sauerstoffgas zusammen gesetzte, *salpetrigsaure Dampf* zerlegt sich in Berührung mit Alkalien und selbst in Berührung mit Wasser so leicht, daß es sehr schwierig ist, nachzuweisen, daß er die Eigenschaften der Säuren besitzt, obgleich ich überzeugt bin, daß sie in ihm sehr deutlich vorhanden sind. Er nähert sich durch das Verhältniß seiner Bestandtheile der Verbindung, welche aus 100 Maafs Chlorine und 200 Maafs Sauerstoffgas besteht, hat aber ein viel dauernderes Belichen, als diese letztere Verbindung, wie es auch in der That seyn muß, da der Sauerstoff sich der Chlorine viel mehr nähert, als der Stickstoff dem Sauerstoff. Die leichte Trennbarkeit der Bestandtheile des salpetrigsauren Dampfs verhindert es, die Eigenschaft desselben, die Basen zu sättigen, gewahr zu werden; zieht man aber dieses mit in Ueberlegung, so ist es nicht zu verkennen, daß dieser Dampf sich der schwefligen Säure, so wie das *acide pernitreux* der Säure der schwefelhaltigen schwefligsauren Salze (*sulfites sulfurés*) nähert. Das *acide pernitreux* schließt genau 2 Mal so viel Salpetergas in sich, als der salpetrigsaure Dampf, und eben so enthält die Säure der schwefelhaltigen schwefligsauren Salze 2 Mal so viel

Schwefel als die schweflige Säure. Die schwefelhaltenden schwefligsauren Verbindungen sind bleibend bestehende Salze, sie lassen sich zwar nicht unmittelbar aus der schwefligen Säure und den Basen bilden, wovon der Grund in der sehr starken Verwandtschaft des Schwefels zu dem Sauerstoff liegt, nimmt man aber statt der Basis ein sehr oxydirbares Metall, das sich des Sauerstoffs bemächtigt, so erhält man das schwefelhaltige schwefligsaure Metallsalz unmittelbar aus der schwefligen Säure und dem Metall. Dies ist der Bildung der salpetersauren und der ersten salpetrigsauren Salze (*pernitrites*) durch Wirkung der salpetrigen Säure auf die Basen analog. Endlich lassen sich weder das *acide pernitreux*, noch die Säure der schwefelhaltenden schwefligsauren Salze, einzeln darstellen. Diese letztere Säure scheint mir den Namen *acide persulfureux* zu verdienen; doch schlage ich diese Benennung, so wie den *acide pernitreux*, nur vorläufig vor; denn es müssen nothwendig erst die Chemiker über die Natur der Verbindungen einig seyn, denen ich diese Namen gebe, bevor sie sich annehmen lassen.

Der salpetrigsaure Dampf zersetzt sich beim Verbinden mit Kali, und bildet ein salpetersaures Salz und ein *pernitrite*. Die Erscheinungen bei dieser Zersetzung würden die größte Analogie mit denen haben, welche sich beim Einwirken von Euechlorine auf eine Kali-Auflösung zeigt, wenn nicht der salpetrigsaure Dampf selbst, indem er sich zer-

setzt, zur Bildung der Salpetersäure und des *acide penitieux* Gelegenheit gäbe; nichts desto weniger sehen wir hier eine neue Annäherung des Stickstoff zu der Chlorine. *)

*) Hr. Thomson sagt (in seinem Journ. B. 8. S. 71): „das einzige Neue in dieser Abhandlung sey die Beschreibung der Eigenschaften der salpetrigen Säure. Wer nachlesen wolle, was er über die salpetrige Säure geschrieben habe, werde finden, daß er ihre Verschiedenheit von dem salpetrigsauren Dampfe recht gut gekannt habe, und in seiner Tafel der Atome (Journ. B. 3. S. 133.) gebe er genau dieselben Mischungs-Verhältnisse für die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff als Herr Gay-Lussac, nur mit *Weglassung des salpetrigsauren Dampfs*, den er für eine *Zusammensetzung von Salpetersäure und Salpetergas*, nicht von *Stickstoff und Sauerstoff* halte. Dalton habe seit langer Zeit dargethan, daß 100 Th. Sauerstoffgas sich mit 180 oder mit 360 Th. Salpetergas verbinden. *Er habe diese Proportionen nach der Lehre der Volumina corrigirt*, und geschlossen, daß die wahren Mengen 100 Th. Sauerstoff auf 200 und 400 Th. Salpetergas sind, und das sind gerade die, welche Herr Gay-Lussac giebt.“ Zwei salpetrige Säuren aufgefunden und ihre Zusammensetzung durch Versuche bestimmt zu haben, will ich für keine große Entdeckung ausgeben; ich glaubte aber doch, und glaube noch jetzt fest, der Fund gehöre mir, oder wenigstens nicht Hrn. Thomson. Sind seine Ansprüche ernstlich gemeint, wie ich kaum denken kann, so stütze er sie auf direkte Beweise und nicht auf vage Behauptungen, die verschwinden, so bald man aufhöre durch die Brille des Vorurtheils zu sehen; er sage auf welche Weise er gefunden hat, daß die salpetrige Säure aus der Zahl der Stickstoff-Verbindungen auszureichen sey. Bis dahin halte ich es für nicht nöthig, mein Eigenthum ernstlicher zu vertheidigen. *Gay-Lussac* (in o. Spät. H. f. Ann.)