Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.

274. Stickstoff bildet 5 Oxyde:

N2O Stickoxydul,

NO Stickoxyd,

 N_2O_3 Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid), N_2O_4 Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure), N_2O_5 Stickstoffpentoxyd (Salpetersäureanhydrid).

Die entsprechenden Hydroxyde sind nur für N_2O bekannt, zu dem $N_2(OH)_2$ untersalpetrige Säure gehört. Die Hydroxyde $N(OH)_3$ und $N(OH)_5$, die den Anhydriden der Salpeter- und salpetrigen Säure entsprechen, sind unbekannt. Aber ihre unvollständigen Anhydride NO-OH salpetrige Säure und NO_2-OH Salpetersäure sind zwei sehr wichtige Körper.

Außerdem existiert noch eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffes, die sich eng an das Ammoniak und das Hydrazin anschließt,

nämlich das Hydroxylamin NH2OH.

Hydroxylamin NH2OH.

Molekulargewicht 32,81.

275. Man gewinnt das Hydroxylamin durch Einwirkung verdünnter Säuren auf das Knallquecksilber (vgl. weiter unten), oder indem man das hydroxylamindisulfonsaure Kali mit einer verdünnten Säure zersetzt:

$$\begin{array}{l} \text{KSO}_{3} \\ \text{KSO}_{3} \end{array} \text{NOH} + 2\,\text{H}_{2}\text{O} = 2\,\text{KHSO}_{4} + \text{H}_{2}\text{NOH} \end{array}$$

Das Hydroxylamin entsteht auch durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffes auf Stickoxyd:

$$NO + 3H = NH_2OH$$

 $276.~{\rm Es}$ ist ein fester, bei $33^{\rm o}$ schmelzender, in Wasser in jedem Verhältnis löslicher Körper. Bei $130^{\rm o}$ zersetzt es sich unter Explosion.

Hydroxylamin besitzt wie Ammoniak die Fähigkeit, sich den Säuren hinzuzuaddieren und Salze der Form

$$N \stackrel{\mathrm{OH}}{\underset{\mathrm{R}}{\swarrow}}$$

zu bilden, deren wichtigstes das Chlorhydrat ist. Sein Charakter ist weniger basisch als der des Ammoniaks. Das Hydroxylamin ähnelt in seinen Eigenschaften vielfach dem Hydrazin. Übrigens weist die Untersuchung der organischen Verbindungen nach, daß die Radikale $\mathrm{NH_2}$ und OH häufig gleichbedeutend sind. Wie Hydrazin läßt sich auch Hydroxylamin durch naszierenden Wasserstoff reduzieren, wobei Wasser und Ammoniak entstehen. Hydroxylamin ist ein energisches Reduktionsmittel. Oxydationsmittel verwandeln es in salpetrige Säure:

$$\mathrm{NH_2OH} + 2\mathrm{O} = \mathrm{HONO} + \mathrm{H_2O}$$

In andern Fällen geht es in freien Stickstoff und Wasser über. Ebenso wie Hydrazin reagiert Hydroxylamin mit der NH_2 -Gruppe auf Körper, die die Gruppe = CO enthalten. Es bildet sich Wasser, und das Radikal = N — OH nimmt den Platz des Sauerstoffs ein. So entstehen die Oxime:

$$\overset{R'}{\underset{R}{\nearrow}} C = |O + H_2|N - OH = \overset{R'}{\underset{R}{\nearrow}} C = NOH + H_2O$$

Das Hydroxylwasserstoffatom der Oxime ist durch Metalle ersetzbar.

277. Das wichtigste Oxim ist das, das von Kohlenoxyd = C = O gebildet wird. Es ist die Knallsäure C = NOH. Durch Zersetzung von knallsaurem Natron, das durch Umsetzung des Quecksilbersalzes hergestellt wird, mit Salzsäure in Gegenwart von Äther hat man kürzlich die Knallsäure herstellen können. Sie ist ein sehr flüchtiger Körper von stechendem Geruch und ebenso giftig wie die Blausäure. Ihr wichtigstes Salz ist das Knallquecksilber $(C = N - O)_2 = Hg$. Man erhält es durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol in Gegenwart von Quecksilber. Es ist eine weiße, kristallinische, in Wasser unlösliche, ganz außerordentlich endothermische Verbindung. Die Bildungswärme beträgt — 62 900 Kalorien. In trockenem Zustand explodiert es durch Stoß mit außerordentlicher Heftigkeit. Ebenso rufen der elektrische Funke und eine Temperaturerhöhung über 163° die Explosion hervor, die nach der folgenden Gleichung statthat:

$$(C = N - O)_2Hg = 2 CO + N_2 + Hg$$

Das Knallquecksilber ist ein sehr brisanter Sprengstoff. Es dient vor allen Dingen dazu, die Zersetzung anderer Explosivstoffe hervorzurufen (Zünder). Ein Knallquecksilberzünder wird in die Ladung eines weniger empfindlichen Sprengstoffes versenkt (Pulver, Dynamit). Die Explosion des Knallquecksilbers wird entweder durch den Stoß verursacht (Zündhütchen) oder durch den elektrischen Funken oder mit Hilfe einer Zündschnur (Mine). Die Explosion des Knallquecksilbers verursacht die explosive Zersetzung der Ladung.

Behandelt man Knallquecksilber mit einer verdünnten Säure, so scheidet sich Knallsäure ab. Diese spaltet sich ihrerseits nach Wasseranlagerung wieder in Ameisensäure $\mathrm{CH_2O_2}$ und Hydroxylamin, das man auf diese Weise darstellt.

Knallsäure
$$C = NOH = O = C + NOH$$
 Hydroxylamin $O = H_2$ Hydroxylamin $O = H_2$ Hydroxylamin

Stickoxydul N20.

Molekulargewicht 43,74.

278. Man stellt dieses Gas durch Zersetzung von Ammoniumnitrat durch die Wärme dar:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2 H_2O$$

Es ist ein farb- und geruchloses, an der Luft unveränderliches Gas, das bei 0° unter 36 Atmosphären Druck sich verflüssigt und bei —87° siedet. In Wasser ist es ziemlich löslich, das 1,3 fache seines Volumens wird davon aufgenommen. Atmet man es ein, so erzeugt es einen rauschartigen Zustand (daher auch sein Namen Lach- oder Lustgas), der von tiefer, aber kurzdauernder Anästhesie gefolgt ist.

Es unterhält die Verbrennung, ein glimmender Spahn entzündet sich darin wieder ebenso wie im Sauerstoff; mit brennbaren Gasen bildet es explosive Gemische. Der Sauerstoff wird von dem Brennstoff gebunden, Stickstoff wird frei. Da das Stickoxydul eine endothermische Verbindung ist (Bildungswärme — 17500 Kalorien), so entwickelt die Verbrennung in diesem Gas mehr Wärme als eine solche in Sauerstoff. Stickoxydul unterscheidet sich von Sauerstoff: 1. durch größere Löslichkeit in Wasser; 2. dadurch, daß es auf Stickoxyd keine Wirkung ausübt.

279. An das Stickoxydul schließt sich die untersalpetrige Säure an, HON = NOH, die durch Einwirkung von naszierenden Wasserstoff auf salpetrige Säure oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin entsteht:

$$HO - N = O + H_2NOH = H_2O + OHN = NOH$$

Das Kalisalz stellt man dar durch Behandlung von hydroxylaminsulfonsauren Kali mit Kali:

$$2 \, \mathrm{KOH} + \mathrm{HON} \langle \mathrm{SO_3K} \atop \mathrm{H} + \mathrm{KSO_3} \\ \mathrm{HOK} \atop \mathrm{HOK} \atop \mathrm{KOH} \\ \mathrm{HOK} = \mathrm{KON} = \mathrm{NOK} \\ + 2 \, \mathrm{K_2SO_3} + 4 \, \mathrm{H_2O}$$

Behandelt man das Kalisalz mit AgNO_3 , so bekommt man einen Niederschlag von Silberhyponitrit, der, durch HCl in ätherischer Lösung zersetzt, die untersalpetrige Säure liefert. Diese ist ein fester, sehr explosiver Körper, der bei der Explosion in N_2 , $\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ und O zerfällt. In Lösung zerfällt sie in $\operatorname{N}_2\operatorname{O}$ und $\operatorname{H}_2\operatorname{O}$. Stickoxydul ist aber nicht das