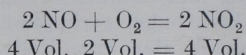


Stickoxyd besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in der Kälte fast augenblicklich mit dem Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd zu vereinigen; bei dieser Reaktion verringert sich das Volumen um ein Drittel:



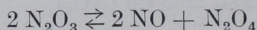
Da NO_2 ein rotes Gas ist, so färbt sich Stickoxyd bei Berührung mit Luft sofort und bildet daher ein ausgezeichnetes Nachweismittel für Sauerstoff.

Da Stickstoff drei- oder fünfwertig ist, ist das Molekül des Stickoxyd unzweifelhaft nicht gesättigt, woraus sich die Leichtigkeit der Bindung des Sauerstoffs erklärt. Eine verdoppelte gesättigte Formel $\text{ON} - \text{NO}$ kann man nicht annehmen; die Dichte des Gases (15 für $\text{H} = 1$) ist mit dieser Annahme unvereinbar. Wiewohl reicher an Sauerstoff und endothermischer als Stickoxydul, gibt Stickoxyd doch nicht seinen Sauerstoff an brennbare Stoffe ab; glühende Kohle erlischt darin. Dagegen brennt Phosphor in Stickoxyd. Eine Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd brennt mit blauer, stark leuchtender Flamme, die sehr reich an ultravioletten Strahlen ist. Stickoxyd vereinigt sich in der Kälte mit Ferrosalzen zu einer braunen Additionsverbindung, die durch Wärme zersetzt wird.

Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 .

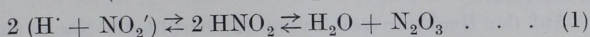
Molekulargewicht ?

283. Reduziert man verhältnismäßig verdünnte Salpetersäure ($D = 1,35$) mit Arsenigsäure-Anhydrid, oder zersetzt man ein Nitrit mit einer Säure, so entsteht ein rotes Gas, das auf -20° abgekühlt sich leicht zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet, die bei sehr niedrigen Temperaturen zu gleichfalls blauen Kristallen erstarrt. Das ist das Salpetrigsäure-Anhydrid. Nur bei Temperaturen unter -21° ist dieser Körper beständig; darüber dissoziiert er sich nach der Gleichung:

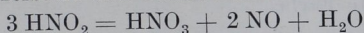


Bei 50° läßt sich aus dem Wert der Dampfdichte ersehen, daß die Dissoziation vollständig ist. Daraus hat man auf das Nichtbestehen des Salpetrigsäure-Anhydrids geschlossen; aber es steht außer allem Zweifel, daß ein äquimolekulares Gemisch von Stickoxyd und Stickstofftetroxyd N_2O_4 sich in Basen unter ausschließlicher Bildung von Nitriten auflöst, und daß es sich aromatischen Amininen gegenüber wie Salpetrigsäure-Anhydrid verhält. Das kommt daher, daß die Dissoziation von N_2O_3 nicht ganz vollständig ist, obgleich die Messung der Dampfdichte nicht mehr die Gegenwart von N_2O_3 zu erkennen gestattet. Die Spuren von unveränderter N_2O_3 treten in Reaktion und verschwinden; das Gleichgewicht ist dann gestört; neue Moleküle von NO_2 und N_2O_4 verbinden sich, um wieder N_2O_3 zu liefern, das seinerseits verschwindet, und die Reaktion geht so weiter bis zum vollständigen Verschwinden von NO und N_2O_4 .

284. Salpetrigsäure-Anhydrid löst sich in Eiswasser zu einer blauen Flüssigkeit auf, die eine Lösung von salpetriger Säure HNO_2 darstellt. Diese ist nur in wässriger Lösung bekannt. Es ist keine sehr starke Säure; wenn man daher eine starke Säure der Lösung eines Nitrits zusetzt, vereinigen sich die H' und NO_2' -Ionen zur Bildung von salpetriger Säure, die bei einigermaßen stärkerer Konzentration der Lösung augenblicklich durch thermische Dissoziation in Wasser und Salpetrigsäure-Anhydrid zerfällt (oder deren Zerfallsprodukte):



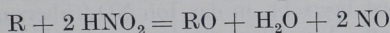
Aber selbst in verdünnter Lösung läßt sich salpetrige Säure nicht aufbewahren; sie zersetzt sich fortschreitend nach der Gleichung:



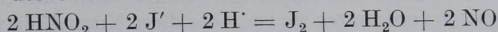
Später (vgl. 286) wird die Erklärung dieser Reaktion gegeben werden.

Das Molekül der nicht ionisierten salpetrigen Säure besitzt oxydierende Eigenschaften, die wahrscheinlich dem Salpetrigsäure-Anhydrid zukommen, das stets in dem im Gleichgewicht befindlichen System vorkommt (1).

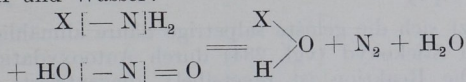
Bei Gegenwart eines reduzierenden Körpers entsteht Stickoxyd:



So oxydiert salpetrige Säure das Iodion in Gegenwart von Wasserstoffionen (Jodwasserstoff); diese Reaktion gestattet den Nachweis von Nitritspuren (Analyse von Trinkwässern). Man setzt dem verdächtigen Wasser ein lösliches Jodid (ZnJ_2), Stärkekleister und einige Tropfen Schwefelsäure zu; bei Anwesenheit von Nitrit tritt die charakteristische Blaufärbung der Jodstärke auf:

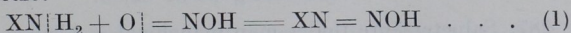


285. Salpetrige Säure besitzt eine bemerkenswerte oxydierende Wirkung auf Körper des Typus XNH_2 . Die Reaktion kann in zweierlei Weise vor sich gehen. Entweder wird NH_2 durch OH ersetzt, es entsteht Stickstoff und Wasser:



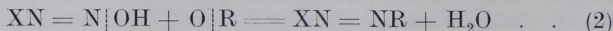
Diese Umwandlung gestattet es, von einem Amidoderivat zum entsprechenden Hydroxylderivat zu gelangen. Man beobachtet sie vor allem bei den Aminkörpern der Reihe der Fettverbindungen (vgl. org. Chemie) und bei den Amiden. Die Bildung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit ist ein besonderer Fall dieser Reaktion ($\text{X} = \text{H}$).

Oder die Reaktion geht mit dem Sauerstoff des Radikals $\text{N} = \text{O}$ vor sich, der sich mit dem Wasserstoff der NH_2 -Gruppe vereinigt, um Wasser zu bilden. Die beiden Wasserstoffatome werden durch $= \text{N} - \text{OH}$ ersetzt:



Die so entstehenden Verbindungen sind unter dem Namen Diazo-Verbindungen bekannt; sie besitzen einen ausgeprägten basischen Cha-

rakter und tauschen mit der größten Leichtigkeit — OH gegen Radikale aus:

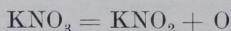


Diese Reaktion wird vor allem bei den Aminen der aromatischen Reihe beobachtet (Organische Chemie).

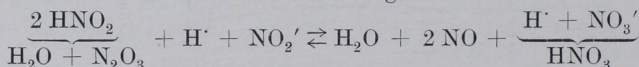
Da HNO_2 ein unbeständiger Körper ist, ersetzt man ihn bei diesen Reaktionen durch ein Gemisch von Natriumnitrit mit Salz- oder Schwefelsäure.

Auf der Reaktion von Typus (2) beruht der Nachweis von Nitriten. Man fügt der aufgelösten Probe eine Lösung des Chlorhydrats des paraamidobenzoesauren Äthyl zu. Bei Gegenwart einer Säure entsteht eine sehr schöne rote Farbe.

286. Nitrite sind viel beständiger als salpetrige Säure selbst. Die Nitrite der Alkalimetalle stellt man durch Erhitzen der entsprechenden Nitrate her:



Den Sauerstoff bindet man zweckmäßiger Weise durch Blei. Die Nitrite weisen reduzierende Eigenschaften auf, die dem Ion NO_2' zukommen. Dieses ist bestrebt, in das Ion NO_3' überzugehen; die Nitrite werden zu Nitraten. Vor allem werden sie durch Kaliumpermanganat oxydiert und diese Umsetzung kann zu ihrer volumetrischen Bestimmung dienen. Da die salpetrige Säure teilweise ionisiert ist, muß sie ebenfalls reduzierende Eigenschaften aufweisen. Sie wird durch Kaliumpermanganat oxydiert, und, da das Gleichgewicht (vgl. 1 in 284) durch das Verschwinden von Nitriten gestört wird, so wird die Oxydation vollständig. Eine Lösung von salpetriger Säure wird umso mehr NO_2' -Ionen enthalten, je verdünnter sie ist; aber diese Nitriten wirken reduzierend auf die nicht ionisierte oxydierende salpetrige Säure ein und gehen in Nitraten nach der Gleichung über:



So zersetzt sich die gelöste salpetrige Säure allmählich unter Entwicklung von Stickoxyd (vgl. 284) durch Autooxydation und Autoreduktion. Die Reaktion ist reversibel: konzentrierte Salpetersäure wird durch Stickoxyd reduziert unter Bildung von Salpetrigsäureanhydrid.

Natriumnitrit ist das wichtigste Salz der salpetrigen Säure und wird fabrikmäßig dargestellt zur Gewinnung der Azofarbstoffe (vgl. organische Chemie).

Salpetersäure HNO_3 .

Molekulargewicht 62,58.

287. Salpetersäure findet man manchmal in kleinen Mengen in der Luft (nach Gewittern) und in natürlichen Wässern. Hauptsächlich findet sie sich in Salzen, deren wichtigste das Kali- und Natronsalz