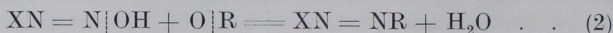


rakter und tauschen mit der größten Leichtigkeit — OH gegen Radikale aus:

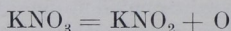


Diese Reaktion wird vor allem bei den Aminen der aromatischen Reihe beobachtet (Organische Chemie).

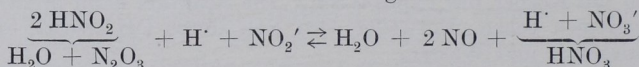
Da HNO_2 ein unbeständiger Körper ist, ersetzt man ihn bei diesen Reaktionen durch ein Gemisch von Natriumnitrit mit Salz- oder Schwefelsäure.

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 Nitrationen 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

sind. Jenes ist der gewöhnliche Salpeter, dies der Chilisalpeter. Diese Salze sind in der Natur durch Oxydation von stickstoffhaltiger organischer Substanz und von Ammoniak bei Gegenwart von Carbonaten unter Mitwirkung eines Fermentes entstanden.

288. Gärung. Die Fermente sind Lebewesen, die zur Gruppe der niederen Pflanzen gehören. Während der Zeit ihrer physiologischen Tätigkeit verbrauchen sie das gärfähige Material, das sie teils als Nahrung, teils, und zwar viel häufiger, als Energiequelle benutzen. In ihrem Organismus unterliegen diese Stoffe dann chemischen Veränderungen, durch die Gärungsprodukte entstehen, die dann von den Fermenten abgeschieden werden.

Die Tätigkeit eines geformten Ferments geht nur unter günstigen Bedingungen vor sich. Außer der gärfähigen Substanz müssen Nährstoffe und eine geeignete Temperatur zur Verfügung stehen. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, dann wird das Ferment nicht bloß leben, sondern sich auch vermehren. Hinderungsursachen einer Gärung sind alle die, die einen schädlichen Einfluß auf die Lebensfähigkeit des Ferments ausüben. Dafür kommen besonders in Betracht: Fehlen der Nahrung, zu hohe oder zu tiefe Temperatur und Gegenwart für das Ferment giftiger Stoffe. Ein Gärungsprodukt wird aber ein Gift für den es bildenden Körper, wenn seine Konzentration einen gewissen Wert erreicht hat. Folglich begrenzt die Gärung sich selbst. Ist eine bestimmte Konzentration der Ausscheidungsprodukte des Ferments erreicht, so verliert dieses seine Reaktionsfähigkeit, und wenn die Konzentration noch weiter steigt, wird es schließlich vollständig gelähmt (Fig. 45). Im Beginn der Gärung verursacht die Vermehrung des Fermentes eine Zunahme der Gärungsgeschwindigkeit, aber in einem gegebenen Zeitpunkt führt die Anhäufung der Gärungsprodukte eine Verringerung der Lebensfähigkeit der Kolonie herbei; die Vermehrung hört auf, und statt daß die

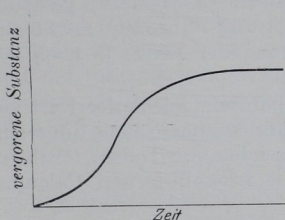


Fig. 45.

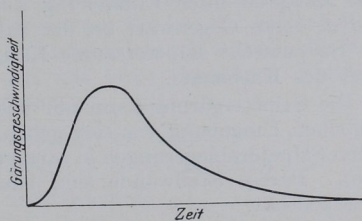


Fig. 46.

Schnelligkeit der Gärung zunimmt, wird sie allmählich immer geringer infolge der Vergiftung des Fermentes, dessen Lebensfähigkeit schließlich gleich Null wird. Die Kurve der Schnelligkeit der Gärung erreicht also ein Maximum und kann schematisch durch Fig. 46 dargestellt werden.

Der gewissermaßen automatische Stillstand der Gärung führt nicht als letzte Folge den Tod des Ferments herbei. Im Gegensatz zu dem, was man bei höheren Organismen beobachtet, sind die Lebenserschei-

nungen einfach zeitweise aufgehoben; folglich, da nunmehr die Produktion der toxischen Ausscheidungsprodukte aufhört, erreicht ihre Konzentration keinen Wert, der genügt, um den Tod des Ferments zu verursachen. Wird dieses von neuem unter günstige Lebensbedingungen versetzt, so wird es seine ursprüngliche fermentierende Wirksamkeit wieder aufnehmen können.

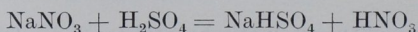
Anders ist es dagegen, wenn man dem fermentfähigen Stoff ein Gift in einer Menge zusetzt, die zur Abtötung ausreicht (Antiseptikum). Dann ist die Gärung endgültig unterbrochen. Eine Temperaturerhöhung, die die Gerinnung des Eiweißes herbeiführt, das bei allen Lebewesen den Sitz der Lebenserscheinungen darstellt, muß natürlich dieselben Folgen haben (Sterilisation). Selbst weitgehende Temperaturerniedrigungen (-190°) üben dagegen nur einen lähmenden Einfluß auf das Ferment aus, das seine Tätigkeit wieder beginnt, sowie die Temperatur genügend hoch ist (Konservierung der Lebensmittel durch Gefrieren).

Es scheint sicher zu sein, daß die Wirksamkeit vieler geformter Fermente auf der Ausscheidung von Enzymen, auch lösliche Fermente genannt, beruht. Das sind Katalysatoren, die die charakteristische Umwandlung bei einer gegebenen Gärung verursachen; der organischen Chemie liegt ihre Untersuchung ob.

Die nitrifizierende Gärung wird durch Fermente verursacht, die im Erdboden vorkommen, und die mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs das Ammoniak oxydieren und in Salpetersäure verwandeln. Es ist nachgewiesen, daß an diesem Vorgang zwei verschiedene Mikroorganismen teilnehmen; ein Ferment führt das Ammoniak in salpetrige Säure über; die Oxydation dieser letzteren zu Salpetersäure wird durch das Salpeterferment hervorgerufen. Salpetrige- und Salpetersäure sind heftige Gifte der Fermente, die sie rasch abtöten würden, wenn sie nicht nach Maßgabe ihrer Entstehung durch Basen (Karbonate) gesättigt würden, deren Gegenwart bei der Salpetergärung unbedingt notwendig ist. So entsteht salpetersaures Kali, Natron oder Kalk, je nach der Natur des Karbonats.

Die Salpetergärung kann nur in einer porösen, leicht der Luft zugänglichen Umgebung vor sich gehen. Daher kommen auch die wichtigsten Salpeterablagerungen in sandigen Gegenden vor (Indien, Arabien, Chile). Poröse Stallwände sind häufig mit kristallisiertem Calciumnitrat bedeckt.

289. Salpetersäure entsteht auch durch Einwirkung von Wasser auf Stickstoffperoxyd. Diese Umsetzung, die die Herstellung der Salpetersäure aus der Luft gestattet, wird später untersucht werden (vgl. 304). Heutzutage wird noch fast die gesamte Menge der von der Industrie gelieferten Salpetersäure durch Erhitzen von Natriumnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten:



Die Salpetersäure, eine zu verflüchtigende Flüssigkeit, wird abdestilliert. Erhitzt man auf höhere Temperatur, so könnte man noch ein

zweites Molekül Nitrat durch das saure Sulfat zersetzen; doch ist diese Operation in praktischer Hinsicht nicht vorteilhaft.

In der Industrie arbeitet man mit zylindrischen Retorten A (Fig. 47), die man mit dem Natriumnitrat beschickt. Die Schwefelsäure wird durch den Trichter C eingefüllt und die Salpetersäuredämpfe werden in

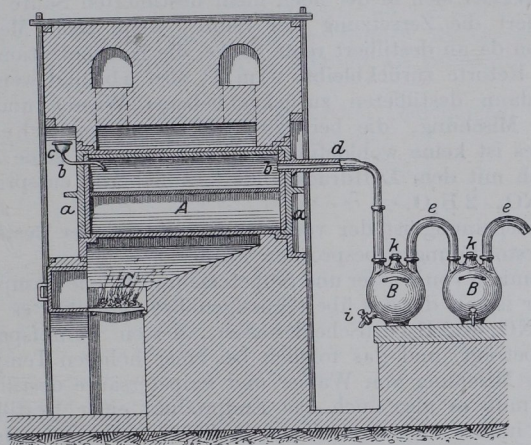
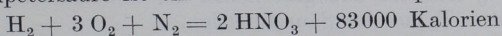


Fig. 47.

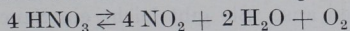
einer Reihe batterieförmig angeordneter Töpfe kondensiert, von denen die letzten Wasser enthalten, das die nicht niedergeschlagenen Dämpfe aufnimmt und eine mehr oder weniger verdünnte Säure liefert.

290. Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 1,55 bei 15°, die an der Luft stark raucht und einen stechenden unangenehmen Geruch besitzt. Das Arbeiten mit ihr ist sehr gefährlich; sie greift die Gewebe an und zerstört sie außerordentlich schnell; die Mehrzahl der organischen Stoffe werden mit einer derartigen Heftigkeit oxydiert, daß sie Feuer fangen können.

291. Salpetersäure ist ein exothermischer Körper:



Sie zersetzt sich leicht nach der Gleichung:



Die Dissoziation kann durch das Licht hervorgerufen werden; das entstehende NO_2 ist ein rotes Gas, das sich in der Salpetersäure auflöst und sie rot färbt. Diese Dissoziation geht auch vor sich, wenn man Salpetersäure destilliert. Bei Atmosphärendruck siedet sie bei 86°. Bei dieser Temperatur dissoziiert sie sich ziemlich beträchtlich, und ihr Dampf enthält neben unveränderter Salpetersäure Sauerstoff, Stickstoffperoxyd NO_2 und eine gewisse Menge von Wasserdampf. Indessen bleibt die Hauptmenge des Wassers in der Retorte zurück. Das gebildete Stickstoffperoxyd färbt die Luft des Apparates rot; bei dem

Niederschlagen der Dämpfe löst es sich in der Salpetersäure auf und gibt ihr eine mehr oder weniger deutliche gelbe oder bräunliche Farbe. Nach gewisser Zeit hört die Bildung der roten Dämpfe auf, und die Luft wird fast farblos.

Das Aufhören der Dissoziation wird dadurch verursacht, daß das gebildete Wasser sich in der noch nicht destillierten Säure ansammelt; es verhindert die Zersetzung der Säure, wenn seine Menge genügt (4 %). Von da an destilliert reine Säure, die Konzentration der Säure, die in der Retorte zurückbleibt, nimmt also ab, und wenn sie 68 % erreicht, dann destillieren zurückgebliebenes Wasser und Säure in homogener Mischung, die bei 120° siedet und das Scheidewasser bildet. Dies ist keine wohldefinierte Verbindung, da seine Zusammensetzung sich mit dem Luftdruck ändert; annähernd entspricht sie der Formel $\text{HNO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die Erscheinung ist der vergleichbar, die bei der Destillation von Chlorwasserstofflösungen besprochen wurde.

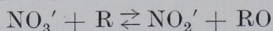
Ein Gemisch von Wasser und Salpetersäure hat eine Dampfspannung, die geringer ist als die des überschüssigen Bestandteiles; es besteht ein System $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Scheidewasser), dessen Dampfspannung ein Minimum beträgt, und das folglich bei einer höheren Temperatur als jede andere Mischung von Wasser und Salpetersäure destilliert. Notgedrungen muß es also auch das Endprodukt einer Destillation darstellen, wie immer auch die anfängliche Zusammensetzung des Systems $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ sein mag. Wenn man daher eine Säure mit mehr als 32 % Wasser destilliert, so geht zuerst Wasser über, bis die Mischung die Zusammensetzung des Scheidewassers erreicht hat, das bei 120° siedet.

Die Destillation reiner Salpetersäure umfaßt also drei Abschnitte. Man kann die Phase Dissoziation verkleinern, indem man eine genügende Wassermenge zusetzt, aber dann erhält man als Endprodukt der Destillation mehr Scheidewasser. Besser vermeidet man eine Dissoziation und erhält schon bei der ersten Destillation ein Produkt von 98—100 %, indem man unter verringertem Druck arbeitet.

Konzentrierte Salpetersäure zieht gierig Wasser an; die Auflösung in Wasser entwickelt 8200 Kalorien.

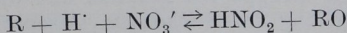
Sie ist eine einbasische, sehr starke Säure. In normaler Lösung ist sie zu 80 % ionisiert und gibt neben der Chlorwasserstoffsäure den vollkommensten Typus der Säurefunktion.

292. Die Salpetersäure zeichnet sich vor allem durch ihre oxydierenden Fähigkeiten aus. Sie gibt leicht ein Sauerstoffatom ab und verwandelt sich in salpetrige Säure. Die Reaktion



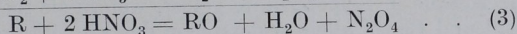
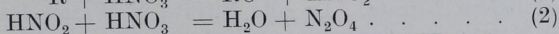
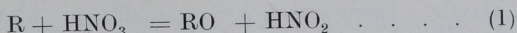
ist reversibel und wird schnell durch Bildung reduzierender NO_2' -Ionen beendet (vgl. 286). Um sie aufzuhalten, genügt eine sehr schwache NO_2' -Ionen-Konzentration. Daher besitzen auch die Nitrate in neutraler Lösung keine Oxydationsfähigkeit. Arbeitet man jedoch in Gegenwart von H' -Ionen, so vereinigt sich das Ion NO_2' damit unter Bildung von nicht ionisierter salpetriger Säure. Die Art des Reduktionsproduktes der Salpetersäure hängt von dem weiteren Schicksal der Moleküle sal-

petrige Säure ab. Jedenfalls bleibt diese nicht so, wodurch das Gleichgewicht



ständig gestört und eine vollständige Reduktion der Salpetersäure herbeigeführt wird. Arbeitet man mit konzentrierter Salpetersäure, so wirkt die salpetrige Säure auf einen Überschuß von Salpetersäure ein. Auf gemeinsame Kosten beider Körper werden die Elemente eines Moleküls Wasser abgespalten, und es entsteht ein gemischtes Anhydrid, Stickstofftetroxyd N_2O_4 .

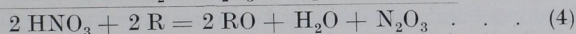
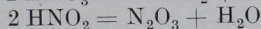
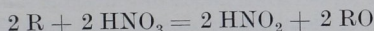
Die Reaktion wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt, worin R einen reduzierenden Körper bedeutet.



Zwei Moleküle HNO_3 liefern also ein Atom Sauerstoff, wenn die Säure konzentriert ist (60 % und mehr).

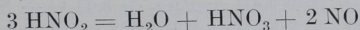
Ist die Säure verdünnter, ungefähr 50 %, so verhindert die Gegenwart von Wasser den Eintritt der Reaktion (2). Diese Reaktion ist in der Tat reversibel, und wenn die Menge des Wassers genügt, verursacht sie sogar die Hydratation von N_2O_4 , das sich hätte bilden können. Die Reduktion wird also salpetrige Säure geben, die aber bei dieser Konzentration nicht beständig ist (vgl. 284). Im Augenblick der Bildung zerfällt sie in N_2O_3 und H_2O .

Es werden also folgende beiden Reaktionen hintereinander vor sich gehen:

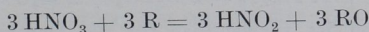


Zwei Moleküle HNO_3 liefern zwei Atome Sauerstoff.

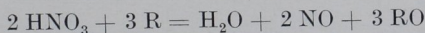
Ist die Salpetersäure noch verdünnter, 30 % und weniger, so kann die salpetrige Säure gelöst bleiben, zerfällt aber in Stickoxyd und Salpetersäure (vgl. 286):



Durch Kombination mit der Gleichung



erhält man:

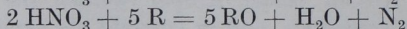
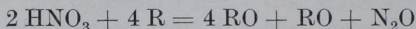


Zwei Moleküle HNO_3 geben also drei Atome Sauerstoff ab.

Das sind die drei Arten der regelmäßigen Reduktion der Salpetersäure. Die Menge des verfügbaren Sauerstoffs hängt also von der Konzentration der Säure ab. Je nachdem man N_2O_4 , N_2O_3 oder NO erhalten will, muß man mehr oder weniger verdünnte Säure nehmen. Säure von der Dichte 1,42 (70 %) dient zur Darstellung von N_2O_4 , von der Dichte 1,35 (55 %) zu der von N_2O_3 , von der Dichte 1,2 (32 %) zu der von NO. Man wählt den reduzierenden Körper derartig, daß er

gleichmäßig auf die Säure der gewählten Konzentration einwirkt. Die Metalle aus der Gruppe des Kupfers und die Ferrosalze eignen sich gut zur Darstellung des Stickoxyds, Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 zu der des Salpetrigsäureanhydrids und des Stickstofftetroxyds.

Bei heftigen Oxydationen kann die Salpetersäure zu Stickoxydul, selbst zu Stickstoff reduziert werden.



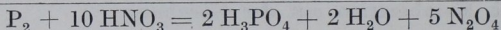
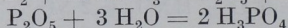
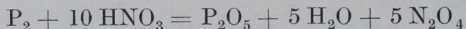
Ist der reduzierende Körper naszierender Wasserstoff, so entsteht Ammoniak (vgl. 259).

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle verwandelt sie erst in Oxyde. Diese setzen sich sekundär mit überschüssiger Säure um und liefern Nitrate. Da alle Nitrate in Wasser löslich sind, werden alle Metalle in Salpetersäure gelöst, wofern sie nicht unoxydierbar sind. Gold und Platin allein widerstehen der Einwirkung dieser Säure. Diese Reaktion ist also eine allgemeine und bildet eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung der Nitrate, wofern das Metall nicht zu heftig einwirkt. Daher ist die Methode für Kalium und Natrium unbrauchbar.

293. Passivität des Eisens, Chroms und Aluminiums.

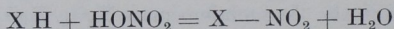
Diese Metalle besitzen die sehr eigentümliche Eigenschaft, von höchst konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen zu werden, während dies bei der verdünnten Säure der Fall ist. Weiter noch, nach dem Eintauchen in konzentrierte Säure, werden sie von verdünnter Säure nicht mehr angegriffen, sie sind passiv geworden. Diese Passivität ist wahrscheinlich bei dem Aluminium und bei dem Chrom durch Bildung einer sehr feinen Oxydhaut an der Oberfläche des Metalls, die in der Salpetersäure unlöslich ist, bei dem Eisen durch eine gasförmige Hülle von Stickoxyd verursacht. Das Metall wird so gegen die Einwirkung der Säure geschützt. Reibt man es ab, so entfernt man die Schutzschicht und die Passivität verschwindet.

294. Ist der reduzierende Körper ein Metalloid, so verwandelt ihn Salpetersäure in das Oxyd des Metalloids, das keine Base, sondern ein Anhydrid ist, und das sekundär mit Wasser eine Säure gibt.

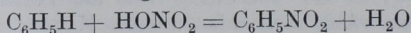


Diese Reaktion ist verwendbar für die Darstellung von H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3SbO_4 .

295. Salpetersäure kann noch in anderer Weise oxydieren. Durch Einwirkung ihres Hydroxyls auf Wasserstoffverbindungen bildet sie Wasser. Das Radikal NO_2 ersetzt dann den herausgenommenen Wasserstoff:

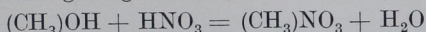


Diese Reaktion geht vor allem mit Leichtigkeit bei dem Benzol C_6H_6 und seinen Abkömmlingen vor sich:



So entstehen Verbindungen, in denen die Gruppe NO_2 durch den Stickstoff mit einem Radikal vereinigt ist (C_6H_5 in dem gewählten Beispiel). Die Körper werden als Nitroderivate bezeichnet. Als die wichtigsten seien hervorgehoben das Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ und die Pikrinsäure.

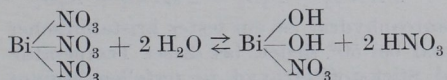
296. Ester der Salpetersäure. Läßt man eine Säure auf das Hydroxyd eines Kohlenwasserstoffradikals einwirken, das also aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, so kann man das basische Wasserstoffatom der Säure durch dieses Radikal ersetzen. So entstehen Ester (Einzelheiten vgl. org. Chemie).



Die Ester der Salpetersäure sind sehr wichtige Verbindungen, deren bekannteste das Nitroglyzerin ist. Sie spielen ebenso wie die Nitroderivate in der Technik eine wichtige Rolle, in der sie häufig als Explosivstoffe verwendet werden. Obwohl die Ester der Salpetersäure oder die Nitroderivate unter Energieentwicklung entstanden sind, repräsentieren sie trotzdem unbeständige Systeme, denn, wenn der Sauerstoff, statt an den Stickstoff gebunden zu sein, zu dem er keine Affinität besitzt, mit dem im Molekül enthaltenen Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigt wäre, würden sehr viel beständigere Körper entstehen. Die in den Salpetersäureestern enthaltenen Elemente streben also nach einer anderen Lagerung. C, H und O nach Bildung von H_2O und CO_2 , während der Stickstoff sich mit sich selbst vereinigt. Diese Umwandlung entwickelt eine sehr beträchtliche Energiemenge, und da die gebildeten Produkte gasförmig sind, so findet bei der Umsetzung eine ungeheure Vermehrung des Volumens statt, wobei die entbundene Wärme in mechanische Arbeit verwandelt wird.

Fast alle Explosivstoffe, die in der Kriegstechnik oder in der Industrie benutzt werden, sind entweder Salpetersäureester, wie die Schießbaumwolle (rauchloses Pulver) und das Nitroglyzerin (Dynamit) oder Nitroderivate, wie die Pikrinsäure (Melinit) und das Trinitrotoluol. Die große industrielle Bedeutung der Salpetersäure beruht hauptsächlich auf dem enormen Verbrauch infolge der Herstellung dieser Explosivstoffe.

297. Die Salze der Salpetersäure oder die Nitrats sind alle in Wasser löslich. Die Nitrats des Wismuths und des Quecksilbers werden durch Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt. Man bezeichnet als basische Salze Körper, die zu gleicher Zeit Metalloxyde oder -hydroxyde und Salze sind:

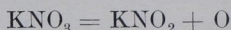


Die Umwandlung ist reversibel; ein Überschuß an Säure bildet das Nitrat zurück.

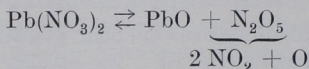
In Lösung besitzen die Nitrats nicht die energische Oxydationswirkung der Salpetersäure (vgl. 292). In trockenem Zustande wirken sie bei hohen Temperaturen jedoch als Oxydationsmittel. Werden die Nitrats mit Kohlenstoff und andern energischen Reduktionsmitteln

erhitzt, so geben sie ihren gesamten Sauerstoff ab (vgl. KNO_3 Schießpulver).

Alle Nitratre werden durch die Wärme zersetzt. Die Alkalinitrate und das Silbernitrat verwandeln sich dabei in Nitrit:



Diese Umsetzung wird durch die Gegenwart eines reduzierenden Körpers (Blei) erleichtert. Die andern Nitratre zerfallen, wie die Salpetersäure selbst, d. h. unter Bildung von Sauerstoff, Stickstofftetroxyd und Oxyd. Sie sollten in Oxyd und Salpetersäureanhydrid N_2O_5 zerfallen (vgl. 238), aber dieses zersetzt sich seinerseits wieder in $\text{NO}_2 + \text{O}$:

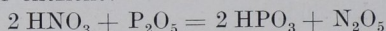


Das ist eine Dissoziationserscheinung; die Reaktion ist reversibel. Die Zersetzung der Nitratre bildet einen vorzüglichen Weg zur Darstellung der Metalloxyde.

298. Charakterisierung der Nitratre. Da alle Nitratre löslich sind, kann man sie nicht durch Fällung erkennen, ausgenommen bei Verwendung des von Busch angegebenen 1,4-Diphenyl — 3,5 — endanilodihydrotriazol (Nitron); ihre Charakterisierung beruht auf Farbreaktionen.

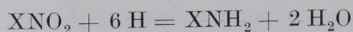
1. Eine verdünnte Lösung von Nitrat, mit einem Körnchen von Diphenylamin und etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt eine prachtvolle blaue Färbung (Empfindlichkeit 1:3000000).
2. Durch Zusatz von Brucin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rosa Färbung.
3. Man kann die Nitratre auch noch folgendermaßen erkennen: Man gießt ihre Lösung in ein Reagenzglas, wirft einen Kristall von Ferrosulfat hinein, und läßt konzentrierte Schwefelsäure längs der Glaswände hineinfließen, derart, daß man eine Mischung beider Flüssigkeiten vermeidet. H_2SO_4 sinkt auf den Boden der Röhre, an der Berührungsschicht entsteht ein rotbraun gefärbter Ring (vgl. 282).

299. Salpetersäureanhydrid N_2O_5 . Man erhält es durch Destillation der Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid, das der Säure das Wasser entzieht:

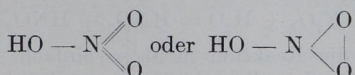


Salpetersäureanhydrid ist ein fester kristallinischer Körper, der bei 29° schmilzt und bei 50° siedet, bei dieser Temperatur aber bereits in Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zu zerfallen beginnt.

300. Konstitution der Salpetersäure. Das Hydroxyl ist darin mit dem Stickstoff und nicht mit dem Sauerstoff verbunden. In den Nitroderivaten ist der Stickstoff direkt mit dem Kohlenstoff verbunden, wie ihre Umwandlung unter dem Einfluß naszierenden Wasserstoffs beweist.



Die Herausnahme des ganzen Sauerstoffs der NO_2 -Gruppe könnte den Stickstoff nicht mit X verbunden lassen, wenn X und N durch Sauerstoff getrennt wären. Die Formel von HNO_3 ist also:

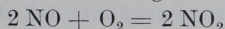


Die erste Formel erscheint als die wahrscheinlichere, denn HNO_3 ist eine gesättigte Verbindung.

Stickstofftetroxyd, Stickstoffdioxyd oder Untersalpetersäure N_2O_4 oder NO_2 .

Molekulargewicht 91,4 und 45,7.

301. Es entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Sauerstoff. Diese Reaktion ist nur unter 600° möglich:



Man stellt es durch Erhitzen des Bleinitrates dar (vgl. 297) oder besser durch Reduktion der konzentrierten Salpetersäure ($D = 1,4$) mit Arsenigsäureanhydrid. Bei 0° ist Stickstofftetroxyd eine farblose, bei -10° erstarrende Flüssigkeit. Über 0° färbt sie sich allmählich, wird gelb, dann braun und siedet bei $+22^\circ$, wobei sie rotbraun gefärbte Dämpfe ausstößt. Die rote Färbung der Dämpfe wird in dem Maße stärker, wie die Temperatur ansteigt, und erreicht ihr Maximum bei 140° , von da an verändert sie sich nicht mehr.

Bestimmt man die Dampfdichte des Stickstofftetroxyds, so beobachtet man, daß sie bei 0° der Formel N_2O_4 entspricht. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Dichte bis 140° fortschreitend ab. Sie entspricht alsdann der Formel NO_2 und verändert sich bei höheren Temperaturen nicht mehr.

Das Tetroxyd N_2O_4 , das bei niedrigen Temperaturen beständig ist, dissoziiert sich also in dem Maß, wie die Temperatur ansteigt. Die Erscheinung ist reversibel und wird durch die Gleichgewichtsbedingung gegeben:

$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = C_{\text{NO}_2}^2 \quad \dots \quad (1)$$

Wenn man mit α den Dissoziationskoeffizienten bezeichnet und mit V das von einem Grammolekül der Substanz (91,4 g) eingenommene Volumen, so wird die Formel (1) (vgl. 182):

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

Der Dissoziationskoeffizient hängt hier von der Konzentration ab (vgl. mit IH 148).

Der vollkommene Parallelismus zwischen der Änderung der Dichte und der Stärke der Färbung beweist, daß die rote Färbung der Dämpfe der Untersalpetersäure dem NO_2 zukommt.

302. Stickstofftetroxyd besitzt also wie Chlortetroxyd (vgl. 160) in Gasform eine Formel, die zweimal kleiner ist, als die, die seiner Funk-