

Bidrag til Salpeterundersyringens Kemi.

Af

Aage Kirschner.

I Aaret 1871 fremstillede Divers¹⁾ Sølvhyponitrit ved at reducere en Opløsning af Natriumnitrit med Natriumamalgam og, efter at have gjort Opløsningen sur med Eddikesyre, at udfælde det gule Sølsalt med Sølvnitrat.

Denne Metode gav kun ringe Udbytte; derfor er den i Aarenes Løb adskillige Gange søgt forbedret; kun to Ændringer i Metoden have vist sig gode, nemlig Anvendelsen af 1) Kaliumnitrit som Udgangsmateriale og 2) en flydende Natriumamalgam. Udbyttet kan dog næppe ad denne Vej drives højere end 7 gr. Sølsalt for hvert 100 gr. anvendt Kaliumnitrit.

Desuden har man forsøgt dels andre Reduktionsmidler for Nitritet dels at fremstille den ved Iltning af Hydroxylamin, uden at det dog derved er lykkedes at faa bedre Resultat.

Disse Fremstillingsmaader skal jeg ikke her komme nærmere ind paa, men indskrænke mig til at henvise til Thums²⁾ og og Hantzsch og Kaufmann's³⁾ Afhandlinger om Salpeterundersyring, i hvilke der findes tilfredsstillende Litteraturoversigter.

I 1889 offentliggjorde Divers og Haga⁴⁾ en ny Metode til Fremstilling af Syren, som skulde give 6—7 Gange saa stort

1) Lond. Roy. Soc. Proc. 19. 425.

2) Sitzber. d. Wiener. Akad. 1893. 102. Bd. II b. 287.

3) Lieb. Ann. 292. 317.

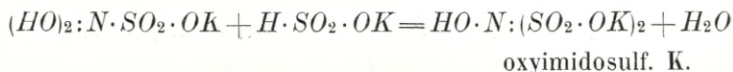
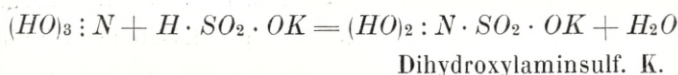
4) Journ. chem. Soc. 1889. 760.

Udbytte som de tidligere foreslaaede. Da i alle senere Meddelelser om Salpeterundersyringen Amalgamprocessen stadig anbefales som den bedste, og der end ikke henvises til den omtalte Afhandling, maa den anses for fuldstændig overset.

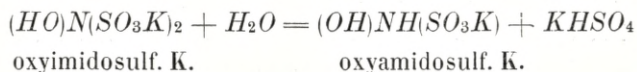
Endelig i Oktoberheftet af Ber. deut. Chem. Gesell. 1896 henviser Divers paany til Metoden, men da havde jeg i over et halvt Aar anvendt den til de Undersøgelser, jeg i det følgende skal beskrive.

Ved Indvirkning af Kaliumsulfid paa Kaliumnitrit dannes som bekendt alt efter Omstændighederne forskellige Produkter. Blandt disse have oxyimido- og oxyamidosulfonsur Kali særlig Interesse for Dannelsen af Salpeterundersyringen.

Raschig¹⁾ betragter det første Salt ikke som et Reduktionsprodukt af Kaliumnitrit, men som et Kondensationsprodukt af dette Salt og Kaliumsulfid:



Ved Behandling med varmt Vand fraspaltes en Sulfonsyregruppe, og Saltet gaar over til oxyamidosulfonsur Kali:



Dette giver, som paavist af Divers og Haga, ved Behandling med stærk Natronhydrat Sulfid og Hyponitrit:



¹⁾ Liebig Ann. 241. 207. — Her benævnes Saltene Hydroxylamindi- og Hydroxylaminmono-sulfonsur Kali; men da han samtidig nævner Imido- og Amido-sulfonsur Kali, bør man for Konsekvensens Skyld beholde de andre (engelske) Benævnelser.

Denne Fremstillingsmaade for Salpeterundersyrilingen staar og falder imidlertid med Letheden, hvormed man fremstiller Oxyimidosaltet. Tidligere gave Metoderne for Fremstillingen af dette Salt kun ringe Udbytte; først i 1893 offentliggjorde Divers og Haga¹⁾ en Metode, der giver omtrent det teoretiske Udbytte, og hermed er en let og sikker Fremstillingsmaade for Salpeterundersyrilingen givet.

Præparation af oxyimidosulfonsur Kali.

Den i det følgende beskrevne Metode er fuldstændig den samme, som Divers og Haga angiver.

Jeg opløser 45 gr. Kaliumnitrit og 55 gr. tvekursur Kali i 350 gr. Vand i en Kogeflaske paa 700 ccm. Denne forsynes med en Prop, i hvilken der er anbragt et Termometer, et Tilledningsrør for Svovlsyring, der ender et Stykke over Vædskeoverfladen, og et Afledningsrør for Kulsyren. Der sørges ved en Kuldeblanding for, at Vædskens Temperatur under hele Operationen ikke overstiger $\div 2^{\circ}$. Til Vædsken ledes nu en rask Strøm af Svovlsyring. Denne optages fuldstændig, idet Flasken rystes uafbrudt under hele Tilledningen. Efter nogen Tids Forløb begynder Kalisaltet at udskilles som smaa fine Krystaller. Naar Vædsken netop er bleven sur (hvilket prøves med Lacmoid), afbrydes Tilledningen; der neutraliseres med lidt fortyndet Kaliopløsning, Moderluden hældes fra, og Krystallerne bringes paa et Filter og vadskes under Sugning med lidt Vand. Endelig behandles Saltet med Vinaand og Æther og lufttørres. Udbyttet er c. 125 gr.

Det er et overordentlig smukt, hvidt Salt, der krystalliserer med to Mol. Vand og er uopløseligt i koldt Vand²⁾, men sønderdeles af dette ved Henstand i Oxyamidosalt og sur svovlsur Kali.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1894. 529.

²⁾ Da det analoge Natronsalt er letopløseligt i Vand, anser jeg det for upraktisk at benytte dette til Fremstilling af Salpeterundersyring.

Denne Proces foregaar ogsaa i det tørre Salt ved Henliggen i nogle Dage, idet det indeholdte Krystalvand da virker sønderdelende. Strax foregaar denne Omdannelse ved varmt Vand.

Præparation af Salpeterundersyring af oxyamidosulfonsur Kali.

Om denne Præparation skriver Divers og Haga kun kort:

Man behandler Oxyamidosaltet med conc. Natronopløsning og varmer da til Kogning eller lader henstaa i 24 Timer ved alm. Temperatur. Vædsken udvikler Kvælstofforilte og indeholder til Slut Hyponitrit og Sulfit. Man neutraliserer med Eddikesyre og tilsætter Sølvnitrat, hvorved faas en Fældning af Sølvhyponitrit og Sølvsulfit. Dette sidstes Fældning kan man undgaa ved at fælde Svovlsyringen med Barytvand¹⁾ inden Til sætning af Sølvnitrat eller ved at gaa ud fra oxyamidosulfonsur Baryt.

Forsøgsresultater:

0,5772 gr. oxyamidosulfonsur Kali gav efter 24 Timers Henstand med stærk Kalilud 76 % af det beregnede Udbytte.

Ved Kogning gav 0,937 gr. Salt 30 % Udbytte.

Herved synes det at fremgaa, at de ikke have foretaget større Præparationer, men kun kvantitative Forsøg.

Jeg har gjort talrige Forsøg med Metoden og er bleven staaende ved følgende Fremgangsmaade:

50 gr. Oxyimidosalt bringes i en 500 ccm. Kogeflaske, og der tilsættes c. 35 ccm. Vand. I det man opvarmer, opløses Krystalpulveret, og naar Vædsken netop er begyndt at koge, standses Varmetiltørslen; man afkøler da i koldt Vand.

Til Vædsken, der nu indeholder oxyamidosulfonsur Kali og sur svovlsur Kali, sættes under Afkøling i Is lidt efter lidt

¹⁾ Jeg anvendte her at sætte lidt Brintoverilte til. Det ilter Svovlsyringen i sur Vædske til Svovlsyre uden samtidig at sønderdele Salpeterundersyringen. Herved undgik jeg at indføre Baryt og at filtrere Vædsken.

10 ccm. conc. Natronopløsning (1 Del $NaOH$: 1 Del Vand), idet man iagttager, at Temperaturen ikke overskrider c. 30° ; derpaa afkøles atter til c. 10° , og 90 ccm. af den samme Natronopløsning tilsættes paa én Gang. Man sætter nu Kolben i varmt Vand og holder Temperaturen paa 50° i c. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Time. Strax idet Natronopløsningen tilsættes, udvikles der en rigelig Mængde Kvælstofforilte. Udviklingen aftager dog hurtig og er efter en halv Times Forløb kun ringe. Efter endt Henstand hældes den dannede Saltmasse i c. én Liter Vand, hvori den fuldstændig opløses.

Denne Vædske indeholder nu foruden Sulfat, Sulfit og Hyponitrit lidt udekomponeret Oxyamidosalt og maaske lidt Hydroxylamin. Da disse sidste ved den senere Tilsætning af Sølvnitrat ville virke reducerende og udskille Sølv, gøres de uskadelige, ved at man til selve Vædsken sætter gult Kviksølvtveilte, indtil dette ikke sønderdeles mere til sort Kviksølv, hvilket let ses paa Bundfaldets Farve. Dette fintdelte Kviksølv kan strax filtreres fra paa en Nutsch, der tilberedes paa følgende Maade: underst lægges et hærdet Filter, derover et godt Lag Asbest og endelig igen et hærdet Filter. En saadan Nutsch filtrerer, under samtidig Sugning, Vædsken let og hurtigt klar.

Nu fortyndes den til c. 4 Liter, og idet man tilsætter en Opløsning af Sølvnitrat (5% holdig), faas et smukt, lysegult Bundfald af Sølvhyponitrit. Man ser let, naar der er tilsat Overskud af Sølvopløsningen, idet Farven gaar over fra lysegul til brungul. Efter kort Tids Henstand har Bundfaldet sat sig, og man dekanterer med varmt Vand, til Vandet ikke reagerer alkalisk.

Har man ikke Nutsch, kan man ikke filtrere Kviksølvet fra, men maa da strax fælde Sølv saltet og senere skille dem ved at opløse Sølvforbindelsen i Ammoniak og efter Filtrering — der nu gaar hurtig — udfælde det igen med Salpetersyre.

Man bruger altid mere Sølvnitrat, end der svarer til den dannede Mængde Sølvhyponitrit, da det tilstedeværende Alkali-

sulfit danner et opløseligt Sølv dobbeltsalt. Derfor maa Vædsken oparbejdes for Sølv.

Det er nødvendigt at fortynde Opløsningen stærkt ved Udfældningen af Sølv saltet, da Omsætningen ellers ikke gaar saa let og fuldstændig.

Det dannede Sølv salt indeholder af Urenheder lidt Klorsølv (dannet af Klornatrium fra Natronopløsningen), lidt Sølvilte og lidt Sølv. — Disse Urenheder ere bestemte til c. 3 gr. pr. 100 gr. Sølv salt.

Udbyttet er 15—18 gr. urent Salt, og i Løbet af c. 7 Timer kan jeg omdanne 90 gr. Kaliumnitrit til Sølvhyponitrit. Af den beregnede Mængde Sølv salt, der kan faas af en vis Mængde Kaliumnitrit, faas 45—50 %.

Salte af Salpeterundersyrningen.

Om disse existerer kun meget faa spredte Meddelelser. Foruden Sølv saltet er egentlig kun Saltene af Baryum, Strontium, Calcium og Ammonium undersøgte nøjere.

Min Undersøgelse har omfattet Saltene af Baryum, Strontium, Calcium, Bly, Kobber og Sølv.

Natriumhyponitrit.

Dette er kun kendt i vandig Opløsning. Vel meddeler Jackson¹⁾, at han har faaet Krystaller af Saltet ved Afdampning af en stærkt alkalisk Opløsning af Saltet over Svovlsyre; men jeg tror ikke, at det er dette Salt, han har faaet udskilt.

Derimod maa det vel kunne faas ved at tilsætte en Opløsning af Natronhydrat i absolut Alkohol til en Opløsning af Salpeterundersyrning i Æther.

Ved Dobbeltdekomposition af Sølvhyponitrit og Klornatrium faas ikke en ren Opløsning af Saltet; den indeholder altid Klor-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1893. 210.

natrium. Man danner sig derfor først en Opløsning af den fri Syre ved Sønderdeling af Sølvsaltet med Saltsyre og tilsætter derpaa Natronhydrat.

Vædsken bliver neutral, naar man til en bekendt Mængde Salpeterundersyrting sætter saa megen Natronopløsning, som svarer til Dannelsen af et surt Salt $NaH(NO)_2$ (Phenolphthalein anvendes som Indikator). Dette Salt er imidlertid meget ubestandigt i en vandig Opløsning, hvilket ses paa, at Vædskens Reaktion snart bliver alkalisk. Det normale Salt $Na_2N_2O_2$ er ret bestandigt, særlig ved Nærværelse af Overskud af Alkali.

Med sidsnævnte Salt har Hantzsch og Kaufmann¹⁾ gjort nogle Ledningsmodstandsbestemmelser.

Ammoniumhyponitrit.

Zorn²⁾ lod Sølvhyponitrit reagere paa en Klorammoniumopløsning, hvorved strax udskiltes Klorsølv. Vædsken, som han formodede indeholdt det søgte Ammoniumsalt, lod sig ikke behandle videre, da en Sønderdeling efter kort Tids Forløb gav sig til Kende ved Udviklingen af en Luftart.

Jackson³⁾ mente at have faaet Saltet i fast Form ved at behandle Sølvsaltet med vinaandig Svovlammonium og Fordampning af den dannede Opløsning i Vacuum over Svovlsyre. — Det krystaliserede da i Grupper af lange Naale. Krystallerne bleve imidlertid vundne i saa ringe Mængde, at en Analyse ikke var til at udføre.

Tanatar angav fornylig, at den fri Salpeterundersyrting er opløselig i Æther. Jeg forsøgte da at fremstille Ammoniumsaltet ved at lede tør Ammoniak til den ætheriske Opløsning af Syren; jeg fik ogsaa en Udskilning af Krystaller, i hvilke der let paa-

¹⁾ Lieb. Ann. 292. 317.

²⁾ Ber. 11. 2217.

³⁾ Journ. chem. Soc. 1893. 210.

vistes baade Salpeterundersyrning og Ammoniak. — Det var saaledes efter al Sandsynlighed det søgte Salt, jeg havde faaet frem.

Ved Tørring over Svovlsyre i Vacuum fordampede det under Udvikling af en Luftart og Dannelse af Vand. Derfor er det næppe sandsynligt, at Jackson har haft Saltet i fast Form.

Inden jeg imidlertid fik det nøjere undersøgt, meddelte Hantzsch og Kaufmann¹⁾, at de havde fremstillet Saltet paa samme Maade som jeg, og jeg opgav derfor den videre Undersøgelse.

De to førnævnte Kemikere tørre det paa Lerplader efter Vaskning med Æther. Det smelter ved 64°—65° under voldsom Sønderdeling. — Det er let opløseligt i Vand med alkalisk Reaktion.

Det tørre Salt sønderdeles ved alm. Temperatur langsomt i Ammoniak, Vand og Kvælstofforilte, og man kan derfor ikke udføre nøjagtige Analyser. Formlen maa dog være $NH_4HN_2O_2$ efter de Tal, de anføre.

Baryum-, Strontium- og Calcium-Hyponitrit.

Zorn²⁾ har beskrevet et normalt Baryumsalt som vandfrit, medens Maquenne³⁾ finder, at det indeholder vexlende Vandmængder. Sidstnævnte har derimod fremstillet et Strontium- og et Calciumsalt med S sammensætningen $R(NO)_2 \cdot mH_2O$.

Foruden at fremstille disse to Salte paa en lettere Maade end Maquenne er det lykkedes mig at præparere et Baryumsalt med den konstante S sammensætning $Ba(NO)_2 \cdot 4H_2O$.

Et surt Baryumsalt har Zorn paavist²⁾ og Dobbeltalte af Formlen $R(NO)_2 + R(C_2H_3O_2)_2 + 2C_2H_4O_2 + aq$, hvor $R = Ca, Sr, Ba$, har Maquenne³⁾ fremstillet og analyseret.

¹⁾ Lieb. Ann. 292. 317.

²⁾ Ber. 15. 1007.

³⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] Tome 18. 551.

Præparation af de normale Salte.

Zorn har fremstillet det vandfri Baryumsalt ved Tilsætning af Baryumklorid til en Opløsning af Natriumhyponitrit i Vand; herved udskiltes Krystalnaale, som han rensede, tørrede og analyserede.

Maquenne opløste Sølvsaltet i fortyndet Salpetersyre, tilsatte RCl_2 ¹⁾, filtrerede hurtigt fra Klor sølv og fik en krystallinsk Fældning ved en derpaa følgende Overmætning med Ammoniak. Krystallerne blev udvaskede med Vand, Vinaand og Æther og tørrede over Svovlsyre.

Jeg er gaaet en anden og simplere Vej: Jeg opløser det raa Sølvsalt i stærk Ammoniak og filtrerer Vædsken; derpaa tilsættes en ammoniakalsk Opløsning af $R(NO_3)_2$ ²⁾, og man faar da en rigelig Udskilning af et krystallinsk Salt. Det sætter sig let og udvaskes for Sølvsalt ved Dekantering med stærk Ammoniak. Derefter vaskes det med Vinaand og Æther paa et Filter ved Hjælp af Sugerens, breddes da ud paa et Stykke Papir og rystes, til det falder fuldstændig hen til et Pulver. Det er da tørt. Andre Tørringsmaader kan ikke anvendes for Baryum og Strontiumsaltenes Vedkommende, da de let afgive Krystalvand selv ved Henliggen i Luften. Da Baryumsaltet lettest afgiver Vand, forstaar man, hvorfor Zorn faar det vandfrit og Maquenne med vekslede Vandmængder.

Analytisk Undersøgelse af Saltene.

Basen bestemmes ligefrem ved at afdampe Saltet med Svovlsyre, gløde og veje.

Kvælstof bestemmes efter Dumas' Metode: Jeg anbringer i et langt Forbrændingsrør en Længde af Kobbercylindre (dannede af Traadnet) samt Analysen, blandet med Kobber i en

¹⁾ $R = Ba. Sr. Ca.$

²⁾ $R = Sr. Ca.$ Ved Præparationen af Baryumsaltet anvendes bedst Baryumacetat.

Platinbaad og opvarmer. Kvælstoffet, der dannes, uddrives af Røret med Kulsyre, udviklet af Marmor og Saltsyre. Luften opsamles i et inddelt Rør over en Natronopløsning. Paa denne Maade har jeg kun kunnet bestemme Kvælstof i Calciumsaltet. — Baryum og Strontiumsaltet sønderdeles allerede i Kulden af Kulsyre, idet man driver Luften ud af Røret; hvad man kan se paa, at Saltet strax afgiver Vand, som fortættes lige over Platinbaaden. — Fuldendte jeg Forsøget, fik jeg ogsaa kun c. $\frac{1}{3}$ Del af det beregnede Volumen.

Maquenne har bestemt Kvælstof i Strontiumsaltet uden at angive Enkeltheder; i Stedet for at uddrive Luften af Røret med Kulsyre har han formodentlig pumpet Røret lufttomt.

Jeg har ikke udført saadanne Forsøg, men derimod har jeg bestemt Salpeterundersyringen i Saltene ved Fældning med Sølvnitrat.

Salpeterundersyringen kan bestemmes, som Zorn¹⁾ har vist, paa følgende Maade: Man opløser den afvejede Mængde Salt i lidt fortyndet Eddikesyre, tilsætter Overskud af Sølvnitrat, neutraliserer hurtigt med Ammoniak og opvarmer paa Vandbad, til Bundfaldet har sat sig.

Efter nogen Tids Henstand filtreres Saltet fra, udvaskes, tørres, glødes, og det dannede Sølv vejes.

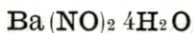
Da der let kan indtræffe en lille Forpufning under den første Del af Filtrets Bortbrænding, anbefales det at lægge et Laag over Diglen.

Til Bestemmelsen af Vand anvendte jeg samme Apparat som til Kvælstofbestemmelsen.

Kobbercylinderen bibeholdte jeg, medens Saltet her blev blandet med tvekromsur Kali. Ved at foretage et Kontrollforsøg med tvekromsur Kali alene viste det sig, at Vandabsorptionsrøret tiltog 3 mgr. i Vægt, hvilken Korrektion jeg derfor indførte i Resultaterne.

¹⁾ Ber. 15. 1007.

Idet jeg saaledes udførte Analyserne, fik jeg følgende Resultater:



Mol. 269,4

Beregnet:

51 % *Ba* 26,73 % H_2O 23,01 % $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

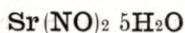
0,5500 gr. Salt gav 0,1473 gr. H_2O 26,78 % H_2O

0,5700 " " " 0,1518 " " 26,63 " "

0,3510 gr. Salt gav 0,3041 gr. BaSO_4 50,97 % *Ba*

0,2653 " " " 0,2305 " " 51,13 " "

0,2736 gr. Salt gav 0,2187 gr. *Ag* 22,97 % $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



Mol. 237,7

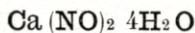
Beregnet:

36,89 % *Sr* 37,85 % H_2O 26,08 % $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

0,3253 gr. Salt gav 0,1242 gr. H_2O 38,18 % H_2O

0,2586 gr. Salt gav 0,1995 gr. SrSO_4 36,81 % *Sr*

0,3586 gr. Salt gav 0,3270 gr. *Ag* 26,18 % $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$



Mol. 172

Beregnet:

23,26 % *Ca* 41,86 % H_2O 16,28 % *N*

0,3193 gr. Salt gav 0,1345 gr. H_2O 42,12 % H_2O

0,3511 " " " 0,1478 " " 42,10 " "

0,3022 gr. Salt gav 0,2401 gr. CaSO_4 23,35 % *Ca*

0,3088 gr. Salt gav 43 ccm. *N* ved 19° 763 mm. 16,05 % *N*

0,3132 gr. Salt gav 43,8 ccm. *N* ved 17,7° 767 mm. 16,30 % *N*

Som man vil se af det foregaaende, er Calciumsaltet det mest bestandige. Det sønderdeles ikke af Kulsyre i Kulden og taber ikke saa let sit Krystalvand. Ved Opvarmning til 60° i en Tørrekasse tabte Baryumsaltet alt sit Vand, Strontiumsaltet c. 70 %, medens Calciumsaltet kun tabte meget lidt.

Ved Opvarmning til 100° kunde jeg ikke, i Modsætning til Maquenne, faa Strontiumsaltet til at afgive alt sit Vand. Calciumsaltet ej heller i Overensstemmelse med Maquenne.

Over Svovlsyre tabte Calciumsaltet intet Vand. Alle tre ere lidt opløselige i Vand med alkalisk Reaktion. Ved Behandling med fortyndede Syrer udvikle de Kvælstofforilte. Efter Afvanding af Baryumsaltet ved Ophedning i en Tørrekasse gav jeg det stærkere Varme i en Digel; det smeltede da under Brusens, og et vandigt Udtræk af den smeltede Masse reagerede alkalisk (Baryhydrat) og gav Reaktion for Salpetersyrling.

Surt Baryumhyponitrit.

For at bestemme, om Syren er én- eller to-basisk, søger Zorn¹⁾ at fremstille et surt Baryumsalt.

Han udrører det normale (vandfri) Salt i Vand og tilsætter den beregnede Mængde fortyndede Svovlsyre. Den netop neutrale Vædske giver ved Tilsætning af Ammoniak en Fældning af normalt Salt. Opløsningen sønderdeles allerede ved kort Henstand under Udskilning af normalt Salt. Ved Inddampning af den conc. Opløsning over Fosforsyreanhydrid i Vacuum udvikledes Kvælstofforilte og udskiltes ringe Mængder normalt Salt samt Krystaller af det sure, hvilke imidlertid ikke kunde analyseres paa Grund af deres Ubestandighed.

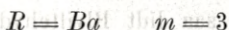
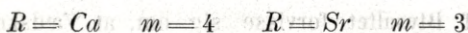
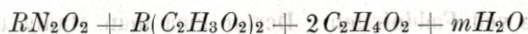
Derimod bestemmer han Forholdet mellem Syre og Base i Opløsningen, idet han fælder Syren som Sølvsalt og Basen som

¹⁾ Ber. 15. 1007.

Baryumsulfat. Af ret overensstemmende Analyser bekræftes det, at der findes et surt Salt i Opløsningen, og Syren er derfor tobasisk.

Dobbeltsalte af Salpeterundersyringen.

Maquenne¹⁾ har fremstillet tre Salte med følgende Formel:



De fremstilles ved at mætte Eddikesyre (30 % holdig) med Hyponitrit. Naar Mætningspunktet omtrent er naaet, udskilles Dobbeltsaltet i Krystaller, som tørres mellem Filtrerpapir. — De ere opløselige i Vand og reagere neutralt.

Analyserne stemme godt med ovenstaaende Formel.

For Kalksaltets Vedkommende gør han Frysepunktsbestemmelser for at afgøre, om Saltets Molekule maaske er det halve. Forsøgene stemme imidlertid med ovenstaaende Formel, og Salpeterundersyringens Molekule er $H_2N_2O_2$.

Blyhyponitriter.

Disse ere ikke undersøgte før.

Ved Tilsætning af Blyacetat til en Opløsning af Natriumhyponitrit faas et hvidt, uopløseligt Salt, der ved Henstand i svag sur Vædske bliver gult og krystallinsk. Den første Forbindelse, hvis Formel det ikke er lykkedes mig at bestemme, maa være et basisk Salt, medens det sidste er det normale.

Til Præparation af Saltet danner jeg mig en Opløsning af Natriumhyponitrit paa følgende Maade:

Jeg opløser det raa Sølvsalt i fortyndet Salpetersyre, tilsætter

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] Tom. 18. 551.

Underskud af Klornatrium og neutraliserer med Natron; skønt der herved fældes Sølvhyponitrit, kan Opløsningen dog indeholde lidt Klornatrium og lidt Klorsølv; dette sidste udfældes, efter at Hovedmængden af Klorsølvet er filtreret fra paa Nutsch, ved at Opløsningen gøres svag sur; man filtrerer atter gennem en anden Nutsch, gør alkalisk med Natron og tilsætter Blyacetat. Herved faas det hvide Salt. — Da det er et basisk Salt, frigøres Eddikesyre ved Fældningen. Derfor maa man stadig under Tilsætningen af Blysaltet forvise sig om, at Vædsken reagerer alkalisk. — For at faa saa lidt Blyiltehydrat fældet som muligt tilsætter man Underskud af Blyacetat. Bundfaldet, der sætter sig let, udvaskes med koldt Vand og renses for Klorbly ved Opløsning i Eddikesyre, Filtrering og en derpaa følgende Udfældning med Ammoniak. — Det tørres over Svovlsyre og har da en hvidgul Farve.

Dette Salt danner ved Tilsætning af noget Eddikesyre Blyacetat og et gult krystallinsk Salt, som udvaskes med varmt Vand og tørres over Svovlsyre.

Det gule Salt har Sammensætningen PbN_2O_2 .

Det hvidgule Salt antager jeg har Sammensætningen $PbO PbN_2O_2$. — At Analyserne ikke stemme med denne Formel, formoder jeg, har sin Grund i, at der samtidig med Saltet fældes lidt Blyiltehydrat. I Overensstemmelse hermed finder jeg Blybestemmelsen for stor og Kvælstofbestemmelsen for lille samt et Indhold af Vand.

Den analytiske Undersøgelse af Saltene er udført paa samme Maade som ved Saltene af de alkaliske Jordarter.

Ved Bestemmelsen af Bly maa man dog inden Tilsætning af Svovlsyre opløse Saltet i lidt fortyndet Salpetersyre.

Ved Vandbestemmelsen kan man udelade Tilsætningen af tvækromsur Kali.

Basisk Blyhyponitrit.

Beregnet for $PbO PbN_2O_2$:

84,5 % Pb 5,72 % N

Præparat I:

0,3258 gr. Salt gav 0,4058 gr. $PbSO_4$ 85,05 % Pb

0,5548 gr. Salt gav 0,0095 gr. H_2O 1,71 % H_2O

0,5028 " " " 0,0075 " " 1,49 " "

0,6332 gr. Salt gav 22,2 ccm. N ved 17,0° 748 mm. 3,996 % N

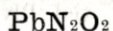
0,5510 " " " 18,7 " N ved 17,0° 755 mm. 3,90 % N

Præparat II:

0,3543 gr. Salt gav 0,4394 gr. $PbSO_4$ 84,7 % Pb

0,5290 " " " 0,0097 " H_2O 1,83 % H_2O

0,5728 gr. Salt gav 20,30 ccm. N ved 18,0° 757 mm. 4,07 % N



Mol. 266,9

Beregnet:

77,52 % Pb 10,49 % N

0,5920 gr. Salt gav 0,6700 gr. $PbSO_4$ 77,28 % Pb

0,5072 " " " 0,5760 " " 77,55 " "

0,2269 gr. Salt gav 19,3 ccm. N ved 17,5° 748,0 mm. 9,63 % N

0,2435 " " " 20,3 " N ved 17,1° 739,5 mm. 9,58 % N

Det basiske Salt er hvidgult og amorf, medens det normale danner meget smaa gule Krystaller.

Begge ere uopløselige i Vand, men opløses af fortyndede Syrer og fældes af disse Opløsninger igen af Natron eller Ammoniak som basisk Salt.

Ved Ophedning forpuffer det basiske Salt, medens det gule exploderer; begge efterlade et meget lyst Blylte.

Det basiske Salt sønderdeles i spredt Dagslys og bliver brungult under Dannelse af Blylte; derfor maa det tørres og opbevares i Mørke.

Kobberhyponitrit.

Kolotow¹⁾ fremstiller Salpeterundersyring ved Iltning af Hydroxylamin med bromundersyrligt Natron. Paa Grund af Vædskens Indhold af Brombrinte fælder han Syren med Kobbersulfat, hvorved han faar et grønt Bundfald, som han giver Formlen $CuN_2O_2.H_2O$ uden dog at anføre Analyser.

Efter min Undersøgelse af Saltet maa det have Sammensætningen $CuN_2O_2.Cu(OH)_2$.

Til Præparation af Saltet danner jeg mig en Opløsning af Natriumhyponitrit paa den ved Blysaltene angivne Maade og tilsætter Underskud af Kobbersulfat. Ved en omtrentlig Neutralisation med Ammoniak fældes et grønt Salt, der udvaskes med varmt Vand ved Dekantering og tørres i Tørrekasse ved 100°.

Saltet er amorph, lysegrønt, uopløseligt i Vand, men opløseligt i fortyndede Syrer (ogsaa Eddikesyre) samt Ammoniak. Det er bestandigt ved Ophedning til 100°, men ved stærkere Varme efterlader det Kobberveilte.

Det er hygroskopisk, og Analysen voldte mig derfor stor Ulejlighed. Jeg forsøgte alle Tørringsmaader, men det beholdt stadig lidt Fugtighed tilbage. Ved Tørring i 12 Timer ved 100° blev der c. 1% tilbage. Ved Tørring i Vacuum ved 110° i

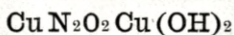
¹⁾ Centr. 1891. I. 859.

8 Timer indeholdt det endnu c. 0,3 % Fugtighed. Da det saaledes var omtrent umuligt at bestemme Fugtighedsmængden direkte i Saltet, gik jeg følgende anden Vej: Jeg lader Saltet mætte sig med Fugtighed ved Henliggen i Luften i 24 Timer. Det kan da afvejes, og jeg gør en Kobber-, Vand- og Kvælstofbestemmelse.

Den fundne Vandmængde er Summen af Saltets Vand og Fugtighedsmængden. — Trækker jeg nu den for Saltet beregnede Vandmængde fra den fundne, har jeg Fugtighedsmængden; jeg kan derefter let beregne den virkelige Kobber- og Kvælstofmængde.

Hvis Saltets Formel er rigtig, skal disse to Bestemmelser passe med det beregnede, hvad de ogsaa gjorde.

Ved den analytiske Undersøgelse af Saltet blev Kobber bestemt som Kobberforsulfid paa sædvanlig Maade. Vand og Kvælstof bleve bestemte som tidligere beskrevet.



Mol. 221,2

Beregnet:

57,51 % Cu 12,66 % N 8,14 % H₂O

0,5882 gr. Salt gav 0,0829 gr. H₂O 14,09 % H₂O

0,5993 " " " 0,0845 " " 14,10 " "

Total Vandmængde 14,10 %

Beregnet " 8,14 "

Fugtighedsmængde 5,96 %

0,2972 gr. Salt gav 0,2003 gr. Cu₂S

Fugtigt Salt: 53,82 % Cu; tørt Salt: 57,22 % Cu

0,2200 gr. Salt gav 0,1478 gr. Cu₂S

Fugtigt Salt: 53,65 % Cu; tørt Salt: 57,55 % Cu.

0,5143 gr. Salt gav 51,5 ccm. *N* ved 18,3° 759 mm.

Fugtigt Salt: 11,51 % *N*; tørt Salt: 12,25 % *N*

0,3989 gr. Salt gav 40,5 ccm. *N* ved 15,5° 759 mm.

Fugtigt Salt: 11,66 % *N*; tørt Salt: 12,4 % *N*

Sølvhyponitrit.

Da dette tjener til Isolering af Syren ved alle Fremstillingsmaaderne, er det den bedst bekendte Forbindelse.

Det raa Salt renses ved Opløsning i meget fortyndet Salpetersyre, Filtrering af Vædsken og Udfældning af det rene Salt ved Neutralisation med Ammoniak. — Det udvaskes ved Dekantering med varmt Vand og tørres over Svovlsyre.

Saltet er amorft, og da tidligere Forfattere ikke havde faaet det i krystallinsk Form, gjorde jeg Forsøg i denne Retning.

Da Saltet er opløseligt i Ammoniak, forsøgte jeg at lade det krystallisere af denne Opløsning ved Fordampning af Ammoniakken. Jeg fik det ogsaa let i smaa Krystaller, der dels dannede «Kager» paa Overfladen dels satte sig fast paa Glassets Sider; det var mig derfor umuligt at faa et smukt Præparat ad denne Vej.

Jeg gik derfor en lidt anden Vej:

Jeg digererer det rene amorfe Sølvsalt med conc. Ammoniak, saa at der til Slut er uopløst Sølvsalt i Vædsken. Denne filtreres og hældes i en stor Mængde Vand. Efter et Øjeblik Henstand udskilles en stor Mængde af Saltet i fine smaa gule Krystaller, der let sætte sig til Bunds. De udvaskes med varmt Vand og tørres over Svovlsyre i Mørke.

Ved den analytiske Undersøgelse bestemmes Sølvmængden ligefrem ved Glødning af Saltet; rent Sølv efterlades da.

Kvælstof bestemmes paa sædvanlig Maade.



Mol. 275,8

Beregnet:

78,25 % *Ag* 10,15 % *N*0,5732 gr. Salt gav 0,4470 gr. *Ag* 77,99 % *Ag*

0,7418 " " " 0,5778 " " 77,89 % " "

0,4886 gr. Salt gav 42 ccm. *N* ved 17,8° 769 mm. 10,04 % *N*0,4983 " " " 43 " *N* ved 17,0° 767 mm. 10,10 % *N*

Saltet er let opløseligt i fortyndet Salpetersyre og Svovlsyre samt stærk Ammoniak, men tungt opløseligt i Eddikesyre. — Det sønderdeles øjeblikkeligt af fortyndet Salsyre til fri Syre og Klorsølv.

Der er i Tidernes Løb fremsat forskellige Meninger om Saltets Bestandighed i Lyset. Det sønderdeles imidlertid langsomt i spredt Dagslys, hvad man kan se ved at opløse det i Ammoniak. Opløsningen er da sort af fintdelt Sølv. — Senere bliver det udskilte Sølvets Mængde saa stor, at Saltet antager en sort Farve. — Paa Grund af dette Forhold maa de rene Sølv-salte præpareres i Mørke.

Ved Opvarmning til 100° sønderdeles det langsomt.

Ved Ophedning i Luft eller Kulsyre, udvikler det røde Dampe af Salpeterundersyre, idet Saltets Farve samtidig gaar over fra gul til sort; først ved lidt højere Temperatur antager Remanensen Sølvets almindelige graa Farve.

Disse Forhold ere delvis blevne undersøgte af Berthelot og Ogier¹⁾. — Da de imidlertid kun gøre Forsøgene for at bevise, at Sølv-saltet har Formlen $\text{Ag}_4 \text{N}_4 \text{O}_5$, hvilken fra alle andre Sider bliver bestridt, have deres Resultater aldeles ingen Interesse.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] Tom. 4. 236.

Salpeterundersyringens Forhold over for Jod og Brom.

v. d. Plaats¹⁾ meddeler, at den fri Syre frigør Jod af Jodkalium, medens Divers²⁾ angiver, at den affarver en Jodopløsning. Thum³⁾ kommer derimod til det Resultat, at den hverken gør det ene eller det andet.

For at komme til Klarhed over disse Forhold foretog jeg nogle Forsøg, dels med den fri Syre og Jod, dels med Syren og Jodkalium. Til en Opløsning af Calciumsaltet i Svovlsyre satte jeg noget Stivelseopløsning og draabevis en meget tynd Opløsning af Jod i Jodkalium. De tre første Draaber affarvedes raskt, den fjerde først efter nogen Tids Forløb, og efter Tilsætning af den femte Draabe vedblev Opløsningen at være blaa.

Der fandtes imidlertid rigelige Mængder af Salpeterundersyring i Vædsken efter Jodtilsætningen, og Mængden af forbrugt Jod var saa ringe, at man lige netop kunde iagttage en Dannelse af Jodsølv ved Tilsætning af Sølvnitrat til Vædsken.

En Opløsning af Strontiumsaltet og en Opløsning af den fri Syre (dannet ved Sølvsaltets Dekomposition med Saltsyre) viste samme Forhold. Affarvningen kan altsaa ikke skyldes en Urenhed i den enkelte Forbindelse. Hvorledes den derfor skal forklares, ved jeg ikke.

Ved Tilsætning af Jodkalium og Stivelse til én af de nævnte Opløsninger udskiltes der en ringe Mængde Jod efter nogen Tids Henstand. Hantzsch og Kaufmann⁴⁾ have gjort samme Iagttagelse. — Efter deres Undersøgelse er det ikke Salpeterundersyringen, der frigør Jodet, men en ringe Mængde Salpeterundersyring, der dannes ved den sure Opløsnings Henstand i Luften. Det virkelige Forhold maa altsaa være, at Syren hverken frigør Jod af Jodkalium eller affarver en Jodopløsning.

¹⁾ Ber. 10. 1507.

²⁾ Lond. Roy. Soc. Proc. 19, 425.

³⁾ Sitzber. d. Wien. Akad. 1893. 102. Bd. II b. 287.

⁴⁾ Lieb. Ann. 292. 317.

Brom ilter, som vist af Berthelot og Ogier¹⁾, meget hurtigt Syren til Salpetersyre, hvilket Forhold de have anvendt ved deres thermokemiske Maalinger.

Maquenne²⁾ har gjort en Række Forsøg med Calcium- og Strontium-forbindelserne for at bestemme den til Iltningen forbrugte Mængde Brom.

Da Bromopløsningen let afgiver Brom ved Fordampning, anvendte han ved Bestemmelserne en sammenlignende Metode, hvorved Brommængden elimineredes. Der foretages altsaa to parallelle Forsøg for hver Bestemmelse.

Foruden Bromopløsningen, der indeholder c. 20 gr. Brom og 50 gr. Bromkalium pr. Ltr., anvendes en saltsur Opløsning af 9,9 gr. Arsensyrning pr. Ltr. og $\frac{1}{10}$ n. Jodopløsning (40 ccm. af denne svarer altsaa til 20 ccm. Arsensyrning). — Der anvendes i alle Forsøgene 0,1 gr. Hyponitrit.

Forsøgene udføres paa følgende Maade:

I en Flaske med Glasprop bringes 20 ccm. Arsensyrningopl. og 20 ccm. Bromopl. Flasken rystes og man tilsætter 10 ccm. Arsensyrningopl., hvorved Bromet affarves. — Til den sure Vædske sættes tvekursur Kali, og Overskud af Arsensyrning titeres tilbage med Jodopløsning.

Nu gentages Operationerne i samme Orden; kun tilsætter man i Stedet for de 20 ccm. Arsensyrningopl. 0,1 gr. Hyponitrit.

Den af Salpeterundersyrningen forbrugte Mængde Brom angives i $\frac{1}{100}$ Atomer ved Udtrykket $x = Jb - Ja + 40$, hvor Jb og Ja ere de forbrugte Antal ccm. Jodopløsning henholdsvis i det andet og første Forsøg. Man har nemlig:

$$20 \text{ ccm. } Br + Ja = 40 \text{ ccm. } J (= 20 \text{ ccm. } As_2O_3) + 10 \text{ ccm. } As_2O_3$$

$$20 \text{ ccm. } Br + Jb = x + 10 \text{ ccm. } As_2O_3$$

$$Ja - Jb = 40 - x$$

$$x = Jb - Ja + 40$$

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] Tom. 4. 239.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [6]. Tom. 18. 560.

Herved faar Maquenne, at ét Mol. Calciumhyponitrit forbruger 7,76 Atomer Brom, og at ét Mol. Strontiumhyponitrit forbruger 7,62 Atomer Brom.

Jeg har gjort en Række Forsøg med denne Metode. — Som man vil se af Resultaterne, er Metoden ikke meget nøjagtig og kan derfor ikke anvendes til kvantitative Bestemmelser af Salpeterundersyrning.

Calciumhyponitrit (23,01 % *Ca*)

1 Mol. Salt forbrugte	7,0	Atomer Brom
1 » » »	7,3	» »

Baryumhyponitrit (51,3 % *Ba*)

1 Mol. Salt forbrugte	7,4	Atomer Brom
1 » » »	7,7	» »
1 » » »	7,6	» »

Strontiumhyponitrit (36,74 % *Sr*)

1 Mol. Salt forbrugte	7,4	Atomer Brom
1 » » »	7,6	» »

Sølvhyponitrit (77,99 % *Ag*)

1 Mol. Salt forbrugte	7,7	Atomer Brom
1 » » »	7,8	» »

Salpeterundersyrning og Kaliumpermanganat.

At Salpeterundersyrning affarver Kaliumpermanganat, har været bekendt længe, men først Thum¹⁾ har nøjere studeret denne Proces. Han er kommen til det Resultat, at Syren iltes i sur Vædske til Salpetersyre, medens den i alkalisk Opløsning kun iltes til Salpetersyrning.

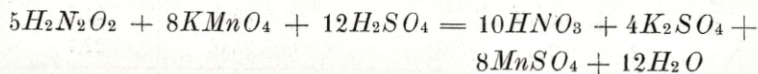
¹⁾ Sitzber. d. Wien. Akad. 1893. 102. Bd. IIb. 287.

Da jeg for den første Reaktions Vedkommende har faaet et andet Resultat, skal jeg referere hans Undersøgelse udførligt.

Han danner sig en frisk Opløsning af Syren i fri Tilstand og bestemmer dens Mængde ved at fælde og gløde Sølvsaltet. 100 ccm. indeholde da 0,05649 gr. $H_2N_2O_2$. Titreringen udføres da paa følgende Maade:

Til 50 ccm. Permanganatopl. (3,24447 gr. pr. Liter) tilsættes 20 ccm. af Syreopløsningen. Efter $\frac{1}{4}$ Times Henstand ved alm. Temperatur tilsættes fortyndet Svovlsyre, og efter endnu $\frac{1}{4}$ Times Henstand titreres tilbage (med hvilket Reduktionsmiddel, angives ikke). Saaledes forbruges overensstemmende i flere Forsøg 14,1 ccm. Permanganat, hvad der svarer til et Indhold af 0,0561 gr. $H_2N_2O_2$ pr. 100 ccm., naar man forudsætter, at der dannes Salpetersyre. — Et Overskud af Svovlsyre er uden Indflydelse paa Reaktionen.

Han opstiller herefter følgende Ligning for Iltningen:



Hans Tal viser, at ét Mol. Salpeterundersyrting forbruger 63,52 gr. Ilt = 4Atomer.

Som omstaaende Forsøgsresultater vise, har jeg ikke kunnet opnaa konstante Resultater; men alle Forsøgene pege dog henimod, at ét Mol. Syre kun optager ét Atom Ilt.

Min Opløsning af Permanganat indeholdt 2,811 gr. Salt pr. Liter, og Syren blev tilført som Calcium-, Baryum- eller Sølv-salt.

Titreringen udførtes paa følgende Maade:

En lidt større end beregnet Mængde Permanganatopløsning fortyndedes med Vand til et bestemt Vol. Man tilsatte den afvejede Mængde Salt og endelig et bestemt Volumen fortyndet Svovlsyre.

Efter nogen Tids Henstand titreredes tilbage med en Opløsning af Ferrosulfat, hvis Titer bestemtes umiddelbart i Forvejen.

I følgende Oversigt angiver jeg det anvendte Vol. Vædske saaledes: A ccm. + B ccm., hvor A angiver det Antal ccm., hvortil Permanganatopløsningen er fortyndet, og B Antallet af tilsatte ccm. Svovlsyre.

Stof	Forsøg Nr.	Gram Salt	Volumen Vædske i ccm	Antal ccm. $KMnO_4$ Opl.	Iltmængde pr. Mol. Salt
Kalksalt A	1	0,1013	25 + 25	13,35	16,13
	2	0,1029	"	13,0	15,47
	3	0,1029	"	14,0	16,66
	4	0,1022	75 + 25	12,0	14,40
	5	0,1015	175 + 25	12,0	14,48
	6	0,1032	16 + 14	15,9	18,86
	7	0,2052	30 + 25	29,5	17,60
Kalksalt B	8	0,1028	25 + 25	14,7	17,5
	9	0,1043	"	15,2	17,8
	10	0,1019	"	14,3	17,2
	11	0,2016	"	35,0	21,2
	12	0,2048	"	38,0	22,7
Baryt-salt	13	0,1735	40 + 10 (HNO_3)	15,9	17,5
Sølv-salt	14	0,1033	25 + 25	11,0	20,8
	15	0,1021	"	10,4	20,0

Som man ser, maa man antage, at der kun optages ét Atom Ilt pr. Molekule Hyponitrit, og at der derved dannes en Forbindelse, der langsomt iltes videre.

Anvender jeg et stort Overskud af Permanganatopløsning, udskilles der efter nogen Tids Forløb brune Manganilte. Er der derimod kun et lille Overskud, holder Vædsken sig meget længe violet. Forsøg Nr. 3, der var svagt violet efter nogen Tids Henstand, kunde jeg opvarme i varmt Vand til c. 50° , uden at Farven blev svagere, eller Vædsken blev uklar; først over denne Temperatur udskiltes brune Ilte.

Anvender jeg som i Forsøg 14—15, Sølvsaltet, udskilles Manganilterne meget let; selv ved et lille Overskud af Permanganat optræde de hurtigt.

At der kun optages ét Atom Ilt for hvert Molekule Hypo-nitrit, er hævet over enhver Tvivl, selv om adskillige af mine Forsøg ere faldne lidt højere ud. Der kan jo nemlig kun være Tale om Optagelse af ét eller fire Atomer Ilt for hvert Molekule. — En Optagelse af to Atomer Ilt vilde danne Salpetersyrning, men den iltes jo selv af Permanganat i sur Vædske til Salpetersyre.

Hvorledes Thum kan faa den stærkere Iltning, er mig en Gaade. Vor Permanganat er omtrent af samme Styrke; jeg anvender derimod c. 4 Gange saa meget Salpeterundersyrning til hvert Forsøg og har mindre Vædskemængde.

Da mine Forsøg Nr. 4 og 5 vise, at den forbrugte Iltmængde bliver mindre, naar Opløsningen fortyndes, fjærner mit Resultat sig endnu mere fra Thums.

Jeg forsøgte at anvende — som Thum — et stort Overskud af Permanganat, idet jeg til 0,1 gr. Kalksalt tilsatte 30 ccm. Permanganat og 25 ccm. Svovlsyre, men Resultatet blev kun, at der hurtigt udskiltes brune Manganilter.

Interessant er det imidlertid, at Thum¹⁾ ad en helt anden Vej kommer til samme ny Forbindelse. Idet han nemlig forsøger at titrere Hydroxylamin med Permanganat i alkalisk Opløsning, finder han, at den forbrugte Iltmængde netop svarer til Dannelsen af Forbindelsen $H_2N_2O_3$. Han udfører Forsøget saaledes:

Til Overskud af Permanganat tilsættes svovlsur Hydroxylamin; efter et Par Timers Indvirkning i Kulden opvarmes til Kogning, og der titreres tilbage med Arsensyrning.

¹⁾ Sitzber. d. Wien. Akad. 1893. 102. Bd, II b. 287.

Man ser herved, at den ny Forbindelse kan koges i alkalisk Opløsning uden at sønderdeles.

Han giver den Formlen $O \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NOH} \end{matrix}$ og kalder den Azoxyhydroxyl i Analogi med de tilsvarende Forbindelser i de aromatiske Legemers Kemi. — Fremtiden er det imidlertid forbeholdt at isolere og nærmere undersøge den.

Ved Afslutningen af dette Arbejde takker jeg Hr. Prof. Dr. med. & phil. Julius Thomsen for den store Elskværdighed, hvormed den nødvendige Tid er stillet til min Disposititon.

Universitetets kemiske Laboratorium. April 1897.
