

## Salpetersäureanhydrid. Wasserfreie Salpetersäure.

Formel  $\text{NO}_5$ . Aeq. 54. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25,9, Sauerstoff 74,1.

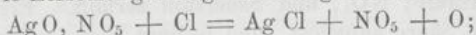
Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von  $+ 29$  bis  $30^\circ\text{C}$ ., und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen  $+ 45$  bis  $50^\circ\text{C}$ . liegt, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion Statt.

Eigenschaften.

Wasser vereinigt sich mit dem Salpetersäureanhydrid unter Erwärmung und ohne Gasentwicklung. Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch.

Darstellung. Man erhält das Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung von vollkommen trockenem Chlorgas auf trocknes salpetersaures Silberoxyd. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Formelgleichung:

Darstellung.



der Sauerstoff des Silberoxyds entweicht daher gasförmig, vermengt mit Sauerstoff und Untersalpetersäure, die von einer partiellen Zersetzung der Salpetersäure selbst herrühren.

## Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

Formel  $\text{NO}_5, \text{HO}$  oder  $\text{NO}_6, \text{H}$ . Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 22,2, Sauerstoff 76,2, Wasserstoff 1,6, oder Salpetersäure 85,7, Wasser 14,3. Specif. Gewicht 1,521 (Wasser = 1).

Das Salpetersäurehydrat stellt eine im vollkommen reinen Zustande farblose, stechend riechende, schwach an der Luft rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lackmustinctur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe färbt sie gelb, und wirkt auf sie in hohem Grade zerstörend. Bis auf  $- 50^\circ\text{C}$ . abgekühlt, wird sie fest, und bei  $86^\circ\text{C}$ . siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an und mischt sich mit selbem in allen Verhältnissen. Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf. Kommt nun dieser in

Eigenschaften.



Eigen-  
thümliches  
Verhalten  
der Ge-  
mische von  
Salpeter-  
säurehydrat  
und Wasser  
bei der De-  
stillation.

Die Salpeter-  
säure wird  
sehr leicht  
durch ver-  
schiedene  
Agentien  
zersetzt.

Sie ist ein  
sehr kräfti-  
ges Oxyda-  
tionsmittel.

feuchte Luft, so nimmt er aus dieser Wasser auf, und verdichtet sich damit zu kleinen, unsichtbaren Bläschen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedpunkt als das Salpetersäurehydrat. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäurehydrat mit wenig Wasser vermischt der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über, und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäurehydrat mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, concentrirtere Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 120,5° C. bei 735<sup>mm</sup> Barometerstand beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation, und es geht eine Säure über, die 32 Proc. ihres Gewichtes Wasser enthält. Unter wechselndem Druck aber ist die Zusammensetzung dieser bei constanter Temperatur siedenden Säure selbst eine wechselnde.

Das Salpetersäurehydrat ist eine wenig beständige Verbindung, die unter dem Einflusse des Lichtes schon zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sich die Säure gelb, indem sie in Untersalpetersäure:  $\text{NO}_2$ , und Sauerstoff zerfällt. Erstere bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst, und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefäße, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt. Versucht man, ihr das Hydratwasser durch wasserentziehende Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure, zu entziehen, so zerfällt sie in salpetrige Säure und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Theil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Oxydul als anderer Factor der Zersetzung auftreten. Das Salpetersäurehydrat ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwicklung, daher unter Feuererscheinung; die Oxydation gewisser Metalle unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Oxyd des Metalls gebunden an die überschüssige unzeretzte Säure als Salz. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalls im gewöhnlichen Sinne. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht,



damit die Salpetersäure in der Technik den Namen Scheidewasser erhalten, weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure in oben gedachter Weise aufgelöst, d. h. oxydirt wird, Gold aber nicht.

Scheidewasser.

Eine verdünnte etwa 32 Proc. Wasser enthaltende Salpetersäure ist viel schwieriger zersetzbar. Sie zersetzt sich nicht am Lichte und auch nicht durch länger fortgesetztes Kochen. Durch Destillation mit ihrem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kann man ihr das nicht chemisch gebundene Wasser entziehen und es destillirt Salpetersäurehydrat,  $\text{NO}_5$ ,  $\text{HO}$ , über. Auf die meisten oxydablen Substanzen wirkt eine so verdünnte Säure viel weniger energisch ein, doch machen hiervon einige Metalle eine Ausnahme, welche von der verdünnten Säure angegriffen werden, während die concentrirteste auf sie ohne Wirkung bleibt.

Eine Säure von 32 Proc. Wassergehalt ist weniger leicht zersetzbar.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter wie von verdünnter Säure angegriffen; gewisse organische Farbstoffe, wie Indigolösung z. B., entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil ihres Wasserstoffs in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs Salpetersäure oder ein durch partielle Zersetzung derselben gebildetes niedrigeres Oxyd des Stickstoffs in die Verbindung eintritt. Solche organische Substanzen heissen nitrirte oder Nitroverbindungen, und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen werden. Ein Beispiel einer derartigen Verbindung giebt die sogenannte Schiessbaumwolle. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf mit Eisenvitriollösung vermischt, so erzeugt sich eine violette bis schwarzbraune Färbung.

Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen.

Nitroverbindungen.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wengleich beschränkte Anwendung.

Rothe rauchende Salpetersäure.

Sie ist ein Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetersäurehydrat.

Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure, und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Diese sind ebenso wie die Säure selbst kräftige Oxydationsmittel und bewirken die Oxydation brennbarer Körper nicht selten unter Feuererscheinung und sogenannter Verpuffung.

Die Salpetersäure verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Auch diese sind kräftige Oxydationsmittel.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbin-



Vorkommen  
der Salpe-  
tersäure.

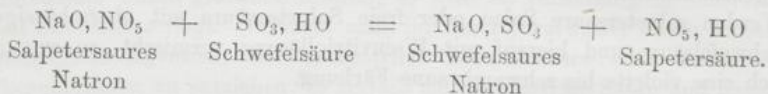
dung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser und in vielen Brunnenwassern.

**Bildung und Darstellung.** Durch directes Zusammenbringen von Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, wie z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kali erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich ausserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft, und wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben brennen lässt. Auf die übrigen zahlreichen indirecten Bildungsweisen der Salpetersäure werden wir an anderen Orten näher eingehen.

Aus salpe-  
tersaurem  
Natron und  
Schwefel-  
säure.

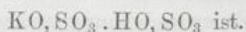
Zur Darstellung von grösseren Mengen von Salpetersäure wendet man häufig salpetersaures Natron, sogenannten Chili-Salpeter, an, der mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Indem die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist, wie die Salpetersäure, sonach eine stärkere Affinität zum Natron besitzt, macht es die Salpetersäure frei und verbindet sich mit dem Natron zu schwefelsaurem Natron. Die in Freiheit gesetzte Salpetersäure verwandelt sich in der Wärme in Dampf und destillirt über, d. h. verdichtet sich in der Vorlage.

Der Vorgang würde sonach durch folgende Formelgleichung versinnlicht:



Durch De-  
stillation  
von 1 Aeq.  
salpetersau-  
rem Kali und  
1 Aeq.  
Schwefel-  
säure erhält  
man die  
rothe rau-  
chende  
Salpeter-  
säure.

Wenn man zur Darstellung der Salpetersäure den gewöhnlichen Salpeter: salpetersaures Kali, anwendet, und man nimmt auf 1 Aeq. Salpeter  $\text{KO, NO}_5$  1 Aeq. Schwefelsäurehydrat  $\text{SO}_3, \text{HO}$ , so erfolgt die Zersetzung nicht nach obiger Formelgleichung, und man erhält keine reine Salpetersäure, sondern die rothe rauchende Salpetersäure. Der Grund dieser Erscheinung ist, dass das Kali des Salpeters sich mit der Schwefelsäure wohl vereinigt, aber in dem Verhältnisse von 1 Aeq. Kali und 2 Aeq. Schwefelsäure zu einem sogenannten sauren Salze, dessen Formel:



Nimmt man daher auf 1 Aeq. Salpeter 1 Aeq. Schwefelsäure, oder was dasselbe ist, auf 2 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure (gleiche Aequivalente), so wird der Vorgang durch folgendes Schema versinnlicht:





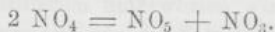
## Untersalpetersäure.

Formel  $\text{NO}_4$ . Aeq. 46. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 30,44, Sauerstoff 69,56.  
 Specif. Gewicht in tropfbarflüssigem Zustande = 1,451 (Wasser = 1).  
 Specif. Gewicht des Dampfes 1,59 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaf-  
 ton.

Die Untersalpetersäure stellt einen Körper dar, der innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen alle drei Aggregatzustände annehmen kann. Bei  $-20^\circ\text{C}$ . stellt sie farblose prismatische Krystalle dar, welche bei ungefähr  $-11,5^\circ$  bis  $12^\circ\text{C}$ . sich in eine Flüssigkeit verwandeln, die bis zu einer Temperatur von  $0^\circ$  nahezu farblos ist, sich bei höherer Temperatur gelb und orange färbt und bei  $28^\circ\text{C}$ . siedet, sich in einen braunrothen Dampf verwandelnd. Ist sie bei niedriger Temperatur einmal flüssig geworden, so gefriert sie erst bei ungefähr  $-30^\circ\text{C}$ . wieder.

Die Untersalpetersäure besitzt einen sehr unangenehmen, ersticken- den Geruch, wirkt ätzend und färbt die Haut wie die Salpetersäure gelb. Sie ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Salpetersäure und salpetrige Säure. Es ist



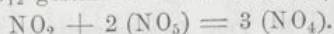
Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure entstehen zwei feurig-rothe sehr flüchtige flüssige Verbindungen, deren Formeln  $\text{NO}_4\text{Cl}$  und  $\text{NO}_2\text{Cl}$  zu sein scheinen, von welchen die erstere bei  $+15^\circ\text{C}$ . und die letztere bei  $-5^\circ\text{C}$ . siedet. Mit Wasser setzt sich die Verbindung  $\text{NO}_4\text{Cl}$  in Salzsäure und Salpetersäure um. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid, Zinnchlorid und Titanchlorid auf Untersalpetersäure wird ebenfalls die Verbindung  $\text{NO}_2\text{Cl}$  erzeugt.

Die Untersalpetersäure ist insofern keine eigenthümliche Säure, als sie sich mit Basen nicht zu Salzen vereinigen kann. Mit solchen zusammengebracht, liefert sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

Sie ist keine eigenthümliche Säure, und wird von einigen Chemikern als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet.

Dieser Umstand, sowie manche andere Anomalien, welche die Untersalpetersäure, die übrigens noch nicht genügend studirt ist, darbietet, sind Veranlassung geworden, die Existenz der Untersalpetersäure als einer eigenthümlichen Verbindung in Zweifel zu ziehen. Einige Chemiker betrachten sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure:  $\text{NO}_5, \text{NO}_3$ , wonach ihre empirische Formel verdoppelt und  $\text{N}_2\text{O}_8$  geschrieben werden müsste; nach dieser Ansicht erschiene sie als eine dem Salpetersäurehydrat analoge Verbindung, in welcher das Wasser durch salpetrige Säure vertreten wäre; hieraus erklärte sich dann auch die Zerlegung der Untersalpetersäure durch Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure:  $\text{NO}_5, \text{NO}_3 + \text{HO} = \text{NO}_5, \text{HO} + \text{NO}_3$ ; andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd, nach

der Formel:  $\text{NO}_2, 2 \text{NO}_5$ , zusammengesetzt, wonach ihre empirische Formel verdreifacht und  $\text{N}_3 \text{O}_{12}$  geschrieben werden müsste, denn



Vorkommen und Bildung. Die Untersalpetersäure findet sich in der Natur als solche nicht, bildet sich aber auf mannigfache Weise, namentlich bei der Zersetzung der Salpetersäure, und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure des Handels enthalten (s. oben).

Vorkommen und Bildung der Untersalpetersäure.

Darstellung. Man erhält die Untersalpetersäure durch Einwirkung von Stickoxydgas auf überschüssiges Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft. Dabei vereinigen sich stets 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. Untersalpetersäuredampf. Leichter und bequemer stellt man die Untersalpetersäure durch Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds dar, welches dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Die Untersalpetersäure wird durch starke Abkühlung des Recipienten verdichtet und je nach der Temperatur entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

Darstellung,

am besten durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd.

In Dampfgestalt enthält die Untersalpetersäure auf  $\frac{1}{2}$  Vol. Stickstoff 1 Vol. Sauerstoff, welche 1 Vol. Untersalpetersäure bilden. Da das spezifische Gewicht des Stickstoffs = 0,9712, und jenes des Sauerstoffs 1,1056 ist, so vereinigen sich

Volumverhältnisse der Untersalpetersäure.

$\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff . . . . .	0,4856
1 „ Sauerstoff . . . . .	1,1056
1 „ Untersalpetersäure	1,5912

In der That wurde das spezifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfes = 1,62 gefunden, was dem berechneten 1,5912 nahe genug kommt. Auch stimmt die für die Untersalpetersäure durch den Versuch gefundene Zusammensetzung mit derjenigen überein, die sich aus dem spezifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase berechnet. In 1,5912 Gew.-Thln. Untersalpetersäure sind nach obiger Annahme 0,4856 Gew.-Thle. Stickstoff enthalten, sonach in 100 Gew.-Thln. 30,51 Stickstoff, denn

$$1,5912 : 0,4856 = 100 : x = 30,51.$$

Es sind ferner in 1,5912 Gew.-Thln. Untersalpetersäure 1,1056 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten, sonach in 100: 69,29 Sauerstoff, denn

$$1,5912 : 1,1056 = 100 : x = 69,49.$$

Demnach beständen 100 Thle. Untersalpetersäure aus:

Stickstoff . . .	30,51
Sauerstoff . . .	69,49
	100,00

Gefunden wurden aber durch die Analyse Stickstoff 30,44 und Sauerstoff 69,56, was mit den berechneten Zahlen sehr genau übereinstimmt.



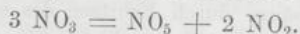
## Salpetrige Säure.

Formel  $\text{NO}_3$ . Aeq. 38. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 36,84,  
Sauerstoff 63,16.

Eigenschaf-  
ten.

Die salpetrige Säure ist im unverbundenen Zustande noch sehr wenig gekannt.

Sie ist, wie man sie bis jetzt kennt, eine dunkelblaue, höchst flüchtige Flüssigkeit, welche bei  $0^\circ$  siedet, und dann ein tief rothes Gas von eigenthümlichem, heftigem Geruch darstellt. Mit Wasser zersetzt sie sich theilweise in Stickstoffoxyd und Salpetersäure. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:



Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen.

Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen. Dieselben können zum Theil durch Glühen von gewissen salpetersauren Salzen erhalten werden, die dabei unter Entwicklung von Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze übergehen. Sie entwickeln beim Zusatz anderer Säuren rothe Dämpfe.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Salpetrige Säure im freien Zustande findet sich in der Natur nicht, wohl aber eine geringe Menge von salpetrigsaurem Ammoniak in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in den meisten Quellwassern. Salpetrige Säure wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas, bei der Behandlung von Untersalpetersäure mit Wasser und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen, wie z. B. Stärkemehl, erzeugt; auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoffgase, bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in atmosphärischer Luft, und bei allen Verbrennungen kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an atmosphärischer Luft sollen sich geringe Mengen von salpetriger Säure bilden, allein diesen Angaben ist in neuester Zeit widersprochen; endlich wird bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer salpetrige Säure gebildet, allein es fehlt noch eine sichere und leicht ausführbare Methode ihrer Reindarstellung. Die vergleichsweise sicherste Methode ihrer Darstellung ist folgende:

Man giesst zu 92 Gew.-Thln. auf  $-20^\circ \text{C}$ . abgekühlter Untersalpetersäure mittelst einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gew.-Thle. Wasser, und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destillirapparat, dessen Vorlage mit Kältemischung umgeben ist, bis zu einer Temperatur von  $28^\circ \text{C}$ . In der Vorlage findet sich dann die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit.

Die salpetrige Säure in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 1 Vol. Stickstoff und  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff.