

Zur Kenntnis der Salpetersäure IX. Über Orthonitrit und Orthonitrat.

Von

A. Klemenc und V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

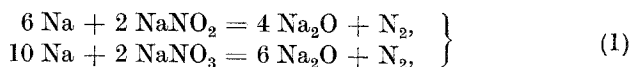
Wege zur Auffindung einer Orthosalpetersäure sind im Laufe der letzten Jahrzehnte häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Ergebnisse waren in allen Fällen übereinstimmend, daß Anzeichen für eine sichere Existenz nicht bestehen. Es war deshalb sehr beachtenswert, in einer Arbeit von E. Zintl und W. Morawietz¹ zu finden, daß es möglich sei, ein Na-Salz der Orthosalpetersäure und Orthosalpetrigen Säure zu erhalten. Ob dies wirklich Salze der genannten Säuren sind, ist weiter von den Autoren nicht untersucht worden; man begnügte sich lediglich mit der Feststellung, die mittelbar das Röntgenpulverdiagramm lieferte.

Wir haben die Untersuchungen wiederholt, mußten jedoch mit ganz bedeutend einfacheren Hilfsmitteln arbeiten, als sie den genannten Autoren zur Verfügung standen. Nach Überwindung einiger Schwierigkeiten konnte man im Prinzip vollkommen befriedigend die Nachprüfung durchführen.

I. Orthonitrit.

1. Die Herstellung von Natriumoxyd Na_2O .

Das reine Natriumoxyd ist schwierig zu erhalten; es sind zur Zeit einige Methoden bekannt, von diesen wählten wir die Gewinnung nach der Reaktionsgleichung:



¹ E. Zintl und W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372 (1938); Naturwiss. **23**, 197 (1935).

weil sie für unsere Zwecke ganz besonders geeignet ist. Über diese Reaktion² ist noch wenig bekannt; wir bestimmten daher einmal den Umsatz an der Menge des entwickelten Stickstoffes bei Verwendung äquivalenter Mengen. Es wurde eine Anordnung (Abb. 1) benützt, die Umsetzung also im Vak. durchgeführt. Die Reaktion setzt bei 200° plötzlich ein und verläuft stürmisch; sie ist in wenigen Min. beendet.

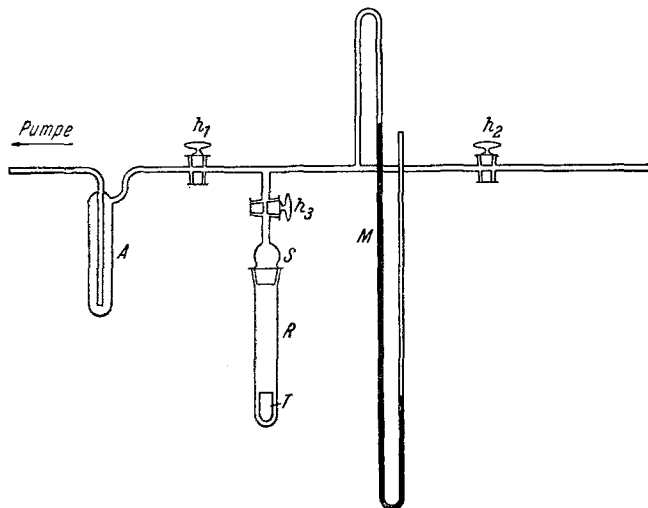
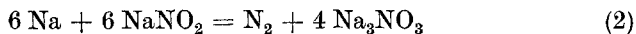


Abb. 1. Vorrichtung zur Herstellung von Orthonitrit und Orthonitrat. Das Schliiffgefäß SR, Volumen etwa 150 ccm, enthält den Nickeltiegel T mit entsprechender Beschickung. Raum zwischen h_1 , h_2 und SR ist zu Beginn im Hochvakuum. Durch einen elektrischen Ofen wird der Inhalt von T auf Reaktionstemperatur gebracht. Kennt man das Volumen des ganzen Reaktionsraumes h_1SRh_2 , so kann am Manometer M die entwickelte Gasmenge bestimmt werden.

Die Temperatur steigt so hoch, daß Natrium verdampft; die blauen Na-Dämpfe schlagen sich an den kalten Gefäßteilen, einen blauen Film bildend, nieder. Der Umsatz beträgt im Durchschnitt etwa 90%. Daß der Umsatz nicht höher ist, hat als Ursache einmal die Verdampfung des Natriums, ferner die Bildung des Orthonitrits oder Orthonitrats als Nebenreaktion.

2. Die Gewinnung des Orthonitrits.

Natrium wurde als dünner Draht in 2 mm langen Stücken unter trockenem Stickstoff abgewogen und dann mit der ber. Menge trockenem Natriumnitrit in einem Nickeltiegel vermennt und dieser in die genannte Schliiffapparatur eingebracht. Die nach der Gleichung



ablaufende Reaktion erfolgt bei 200° schlagartig und ist in wenigen

² D. R. P. 142 467 (1902).

Min. zu Ende; ein weiteres Erhitzen des Systems hat keinen Einfluß mehr. In den folgenden Tabellen sind einige Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen angegeben.

Tabelle 1.

Versuch	Reaktionsbedingung	Natrium g verwendet	ccm N ₂ gebildet 0°, 1 Atm.	Umsatz %
1	Vakuum	0,128	16	80
2	„	0,191	28	90
3	„	0,468	74	97
4	„ , 20% Überschuß an Na- trium	0,201	28	85
5	Stickstoffdruck, 380 Torr	0,154	22	95
6	„ 285 „	0,160	22	84

Die entwickelte Menge des Stickstoffes bestimmt natürlich nur das gebildete Natriumoxyd, hingegen nicht weitere Reaktionen.

3. Untersuchungen des gebildeten Orthonitrits.

Das Produkt ist gelb gefärbt, die harte gesinterte Masse muß für weitere Untersuchungen gepulvert werden, was nur bei Abwesenheit jeder Feuchtigkeit geschehen kann, da es gegen diese ganz außerordentlich empfindlich ist. Eine Wägung unter normalen Bedingungen kann nicht gemacht werden. Die Umsetzungen sind durch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mehrfach geprüft worden. Das Orthonitrit läßt sich nur nach seinen Spaltprodukten mit Wasser, das sind Natriumhydroxyd und Natriumnitrit, analysieren. Es hat sich jedoch noch eine Kontrolle auffinden lassen, ob der Umsatz nach der Gl. (2) vollständig ist; die Röntgenaufnahme kann darin keine Entscheidung liefern. Äther, der vollkommen getrocknet und bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt ist, gibt mit den auf die angegebene Weise hergestellten Produkten auch nach tagelangem Stehen keine Umsetzung; zur Prüfung auf Salpetrige Säure ist die sehr empfindliche Diphenylaminreaktion verwendet worden. Unter ganz gleichen Bedingungen gibt Natriumnitrit sofort eine sehr starke Reaktion. Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen zeigten übereinstimmend mit *E. Zintl* und *W. Morawietz* die gleichen Bilder. Wir haben es deshalb nicht unternommen, noch einmal den Weg zur Analyse mit Hilfe der Röntgenstrahlung einzuschlagen.

4. Chemisches Verhalten des Orthonitrits.

1. *Wasser*. Dieses zersetzt sofort; schon die Luftfeuchtigkeit bringt die gelbe Farbe sehr rasch zum Verschwinden. Das läßt sich sehr schön

im Mikroskop beobachten, wenn einige Stäubchen unter dem Deckglas beobachtet werden. Herr Prof. Köhler (Mineralogisches Institut der Universität Wien) hatte die Freundlichkeit, uns darüber folgendes mitzuteilen:

„Das Präparat erweist sich im Mikroskop unmittelbar nach der Entnahme als gelblichtrübes, undurchsichtiges Haufwerk, das an der Luft binnen wenigen Min. unter Blasenwerfen zerfällt. Hierbei entfärbt es sich und es sprießen schon nach 2 bis 3 Min. dünne Nadelchen aus dem Haufwerk hervor, das sich in weiteren 5 bis 10 Min. fast vollkommen in solche auflöst. Man kann ferner beobachten, daß sich vor der Nadelbildung farblose Massen bilden, die nach kurzer Zeit verschwinden und in die Nadelform umschnappen. Scheinbar bildet sich somit zuerst eine instabile Modifikation der ersten Verbindung von nur kurzer Lebensdauer.

Die zuerst nur kleinen Nadelchen vergrößern sich bald durch Sammelkristallisation und das endgültige Resultat besteht dann nur aus solchen größeren Nadeln, zum Teil in spießigen, konzentrisch um einen Kristallisationspunkt angeordneten Individuen.

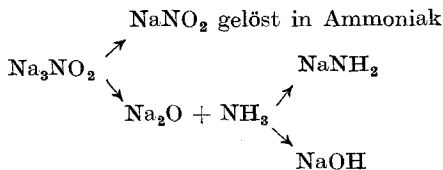
Diese Kristalle sind die gleichen, wie die anfangs entstehenden kleinen Säulchen, wie aus ihrer Optik hervorgeht. Es scheint *keine* weitere Modifikation dazwischen auf!

Kristallographisch-optisches: Die Nadelchen sind deutlich doppelbrechend, stets gerade nach der Umgrenzung der Säulchen auslöschend und zeigen die Richtung der rascheren Strahlen (α) in der Längsrichtung. Andere, ab und zu wahrnehmbare optische Erscheinungen sind auf Überlagerungen zurückzuführen.“

2. *Äthylbromid und Methyljodid*. Beide Stoffe wirken nach wochenlanger Einwirkung nicht ein; Methyljodid reagiert auch bei 20stündigem Kochen im geschlossenen Gefäß bei 100° C nicht. Äthoxylbestimmungen waren praktisch negativ.

Äther, wasserfreies Pyridin, Benzol sind nach tagelangem Stehen ohne Einwirkung.

3. Im flüssigen, wasserfreien *Ammoniak* ist das Orthonitrit unlöslich, obgleich seine Bestandteile, sowohl das Natriumnitrit als auch das Natriumoxyd, darin leicht löslich sind: offenbar ist die Zersetzungsgeschwindigkeit niedrig. Erst bei Anwesenheit von Jodmethyl oder Bromäthyl wird diese so weit erhöht, um vollständigen Zerfall in kurzer Zeit hervorzubringen:



Nach dem Abdunsten des Ammoniaks erhält man eine in Wasser leicht lösliche farblose Masse, die beim Ansäuern Jod bzw. Brom ausscheidet. Ganz gleich verhält sich Natriumnitrit in flüssigem Ammoniak; Natrium-

oxyd ist ohne Einwirkung. Die Abscheidung des Jods bzw. des Broms wurde quantitativ durch Titration verfolgt. Die Bestimmung des Broms erfolgte nach Zusatz von Kaliumjodid. Die folgende Tabelle 2 enthält als Beispiel das Ergebnis einiger Versuche mit Jodäthyl. Der Jodtiter ist in Gramm (NaJ) angegeben.

Tabelle 2.

Na_2NO_3 g	NaNO_2 g	NaJ g	$\frac{\text{Mole NaJ}}{\text{Mole Na}_2\text{NO}_3}$	$\frac{\text{Mole NaJ}}{\text{Mole NaNO}_2}$
1,18	—	4,05	3	—
1,24	—	4,25	3	—
—	2,59	17,3	—	3

Mit Bromäthyl erhält man ein gleiches Ergebnis. Nach diesem Verhalten ergibt sich *eindeutig* ein Zerfall des Orthonitrits, wie oben bereits vorweggenommen ist.

4. Konz. Schwefelsäure zersetzt stürmisch, Orthophosphorsäure wirkt etwas milder. Essigsäureanhydrid reagiert langsamer: die gelbe Farbe verschwindet erst in etwa 24 Stdn. Essigsäureanhydrid, das trockenen Chlorwasserstoff enthält, zersetzt sehr stürmisch, wobei sich die Lösung gelbbraun färbt.

5. Trockenes *Kohlendioxyd* reagiert nicht bei Zimmertemp., erst bei 270° tritt Reaktion ein. Es bildet sich Stickoxyd, Stickstoffdioxid und Natriumkarbonat³.

6. *Verhalten gegen absoluten Alkohol*. Das frisch hergestellte Orthonitrit wurde am Rückflußkühler unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit mit abs. Alkohol gekocht, in bestimmten Zeiten wurden mit einer 10-cem-Pipette Lösungen entnommen und darin der Gehalt an Natrium bestimmt, das sich als Natriumhydroxyd und als Natriumnitrit in Lösung befindet. Die Extraktion ist bis zur vollständigen Lösung fortgesetzt worden. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vak. wurde mit einem Überschuß 0,1 n HCl gelöst und mit Wasserstoffperoxyd zur Oxydation der Salpetrigen Säure erwärmt, der Überschuß der Säure dann zurücktitriert. Als Beispiel Versuch 115 (Tabelle 3, S. 366).

In weiteren sechs Versuchsreihen wurde das gleiche Ergebnis gefunden. Im Mittel betrug $V_s = 1,96$.

Die Deutung der Ergebnisse. Das Orthonitrit wird durch abs. Alkohol in die Bestandteile Na_2O und NaNO_2 zerlegt. Beide Stoffe lösen sich in Alkohol, das Natriumoxyd ist viel leichter löslich als das Nitrit; deshalb die raschere Abnahme der Lauge als die von Nitrit in der gezogenen

³ K. Lohnes, Zur Kenntnis der Orthosalze von Sauerstoffsäuren. Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1940.

Probe. Wird das Molverhältnis bestimmt, das sich durch Addition der entsprechenden Werte ergibt, so findet man $V_s \approx 2$, wie es entsprechend der Zusammensetzung von Orthonitrit Na_3NO_3 sein muß. Da sich, wie wir festgestellt haben, Natriumoxyd in Alkohol momentan löst, folgt, daß der Zerfall des Orthonitrits durch abs. Alkohol mit *mäßiger* Geschwindigkeit vor sich geht.

Tabelle 3.

Extraktion	Dauer, Stunden	Gramm Na als		Molverhältnis V $\frac{\text{Na in NaOH}}{\text{Na in NaNO}_2}$
		NaOH	NaNO ₂	
1	2 $\frac{1}{2}$	0,143	0,027	5,2
2	2 $\frac{1}{4}$	0,049	0,021	2,3
3	2 $\frac{1}{4}$	0,049	0,041	1,2
4	2 $\frac{1}{2}$	0,015	0,029	0,5
5	2 $\frac{1}{2}$	(0,002)	0,012	(0,12)
Summe		0,258	0,130	$V_s \approx 2$

7. *Verhalten gegen wenig Wasser.* Unter 1 ist das Verhalten des Orthonitrits bei Zusatz eines Überschusses an Wasser angegeben. Aufschlußreicher verläuft die Einwirkung, wenn berechnete Mengen angewendet werden. Orthonitrit ist im wasserfreien Pyridin abgewogen worden und dann mit berechneter Menge Wasser zur Reaktion gebracht, wozu eine Mikrobürette verwendet wurde. Ist das Molverhältnis $\text{Na}_3\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} > 1$, so wird unter diesen Bedingungen das Orthonitrit sofort entfärbt. Nach 3 Tagen wurde das Pyridin abpipettiert und der Rückstand durch Waschen mit abs. Alkohol vom Natriumhydroxyd befreit. Man erhält einen weißen, nicht mehr hygroskopischen Bodenkörper; seine Röntgenaufnahme zeigt reine Nitritlinien, seine Analyse ergibt ein Produkt, das kein Wasser enthält und sich als fast reines Nitrit erwies. Einige Beispiele:

Tabelle 4.

Einwaage Orthonitrit	ccm Wasser	Molverhältnis $\text{Mol H}_2\text{O}/\text{Na}_3\text{NO}_3$	% NaNO ₂
0,67	0,17	2	94
1,04	0,40	3	94
1,28	0,87	5	93

Es ist zu betonen, daß eine Abhängigkeit von der Wassermenge nicht feststellbar ist, solange das genannte Molverhältnis eingehalten wird.

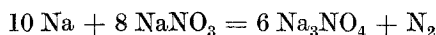
Molverhältnis $\text{Na}_3\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} \approx 1$. Ist das Verhältnis genau eins, so

zerfällt das Orthonitrit sofort; man erhält genau das gleiche Bild wie in der vorstehenden Tabelle 4. Es kann demnach keine Hydrolyse etwa nach der Gleichung $\text{Na}_3\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$ vorliegen. Es zerfällt also das Orthonitrit schon bei Zusatz von 1 Mol H_2O vollständig in seine Bestandteile; *die Bildung eines Hydrosalzes ist demnach nicht zu beobachten.*

Bemerkenswert ist das Verhalten, sobald weniger als 1 Mol H_2O angewendet wird. Es zeigt sich nun, daß nur ein *teilweiser* Zerfall eintritt: neben dem gelb gefärbten Orthonitrit befindet sich Nitrit als Bodenkörper. Im Zerfall $\text{Na}_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ wird durch das Natriumoxyd ein Teil des Wassers gebunden und scheidet auf diese Weise für den weiteren Zerfall aus. So ein System bleibt wochenlang unverändert. Ob vollständiger Zerfall mindestens 1 Mol Wasser für 1 Mol Orthonitrit erfordert, müßte allerdings noch untersucht werden.

II. Orthonitrat.

Die Herstellung des Orthonitrats erfolgte im Prinzip gleich wie die des Orthonitrits. Natrium (Drahtform) wurde mit sorgfältig getrocknetem Natriumnitrat vermengt und im Nickeltiegel im Vak. erhitzt. Das Molverhältnis entsprach dem in der folgenden Gleichung angenommenen Vorgang. Die Reaktion setzt bei etwa 250° plötzlich ein und verläuft außerordentlich stürmisch; es bildet sich der intensiv blau gefärbte Natriumdampf, der sich dann in dünner Schicht am Glas niederschlägt. Daß die Reaktion nach der Gleichung



verläuft, ließ sich durch Messung des entwickelten Stickstoffes prüfen; allerdings trifft dies wieder nur die Bildung des Natriumoxyds. Die folgende Tabelle 5 enthält einige Beispiele:

Tabelle 5.

Versuch	Reaktionsbedingungen	Na g verwendet	N ₂ gebildet ccm, 0° 1 Atm	Umsatz %
1	Stickstoffdruck, 360 Torr	0,180	14	74
2	Vakuum	0,119	7	61
3	„	0,160	9	60
4	„	0,164	9	58
5	„	0,385	23	62
6	„	0,522	35	69

In dieser Zusammenstellung sieht man, daß im Durchschnitt nur etwa 60% an Natriumoxyd entsteht. Durch die heftige Reaktion wird Natrium mit Natriumnitrat aus dem Tiegel unverbraucht geschleudert, was jedenfalls eine der Ursachen des geringen Umsatzes ist.

Die Reaktion zwischen Nitrat und Natriumoxyd verläuft langsam, der Fortgang läßt sich nur durch Röntgenanalyse qualitativ feststellen. Unmittelbar nach der Reaktion erhielten wir *Debye-Scherrer*-Aufnahmen, die einen sehr starken Überschuß an Nitratlينien zeigten. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 250 bis 300° tritt das Liniendiagramm des Orthonitrats auf, ist aber von geringerer Intensität als die des Orthonitrits. Die Reaktionsträgheit des Nitrats bemerken auch *Zintl* und *Morawietz*, loc. cit., die deshalb etwa 100 Stdn. Erhitzungsdauer verwenden.

Eine wesentlich bessere und ruhiger verlaufende Bildung des Orthonitrats fanden wir, wenn man das leicht erhältliche Natriumperoxyd mit Natriumnitrit erhitzt:



Hier verläuft die Reaktion ohne Gasentwicklung. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 300 bis 350° erhält man eine stark gesinterte Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist, was bereits einen Umsatz in der angegebenen Richtung andeutet. Diese Masse wurde bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit gepulvert und in *Mark*-Röhrchen für die Röntgenaufnahme eingeschmolzen. Die Probe zeigte ausgesprochene Koinzidenzen mit solchen Proben, die nach dem ersten Wege hergestellt worden sind, obgleich auch andere — schwächere Linien — beobachtet werden konnten.

Wenn auch das Röntgenbild keine Ausgangsstoffe mehr erkennen läßt, so sind diese chemisch feststellbar. Eine Lösung des Orthonitrats, das auf die eben genannte Art hergestellt worden ist, gibt nach Zusatz von Kaliumbromid und Ansäuern eine Ausscheidung von Brom. Das ist die bekannte Reaktion zur Bildung einer „Persalpetersäure“ nach *Raschig*⁴: bei der Oxydation der salpetrigen Säure mit Wasserstoffperoxyd wird bei Gegenwart von Bromwasserstoff Brom ausgeschieden; das heißt, in dem Orthonitrat ist noch unverändertes Nitrit und Peroxyd vorhanden. Ein Orthonitrat nach der ersten Methode hergestellt, gibt gleich behandelt keine Bromausscheidung.

Versuche zur Herstellung eines „Pernitrats“. Nach der Bildung einer sogenannten Persalpetersäure war es von ziemlichem Interesse zu sehen, ob Nitrat und Natriumperoxyd in Reaktion treten, weil sich so ein Pernitrat ergäbe: $[\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_3\text{NO}_5]$. Es wurden äquivalente Mengen Nitrat (entsprechend der Gleichung) und Peroxyd viele Stunden auf 350° erhitzt. Die stark gesinterte Probe zeigte im *Debye-Scherrer*-Diagramm nur Linien der Komponenten. Das Präparat gibt zwar in saurer Lösung von Kaliumbromid eine Bromausscheidung, doch ist dies nicht für eine „Persäure“ maßgebend. Wie schon *F. Pollak*⁵ nach-

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4585 (1907).

⁵ *F. Pollak*, Z. anorg. allg. Chem. 143, 143 (1925).

gewiesen hat, gibt eine Mischung $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ bei Gegenwart von Kaliumbromid beim Ansäuern ebenfalls eine Bromausscheidung. Wir fanden, daß die ausgeschiedene Brommenge ungefähr gleich bleibt, ob das System $\text{KNO}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ kurz oder lang erhitzt worden ist. Es zeigt übereinstimmend sowohl die Pulveraufnahme als auch die chemische Untersuchung, daß eine „Persalpetersäure“ nicht entstanden ist. Das Ausbleiben dieser Reaktion stimmt übrigens vollständig überein mit Versuchen, in denen Stickstoffpentoxyd, mit 96% H_2O_2 zusammengebracht, keine Reaktion ergaben⁶.

Verhalten des Orthonitrats gegen wasserfreien Äthylalkohol. Es wurde gleich wie bei Orthonitrit vorgegangen, das in Lösung gegangene Nitrat ist im Nitrometer bestimmt worden. Beispiel Versuch 137.

Tabelle 6.

Extraktion	Dauer, Stunden	Gramm Na als		Molverhältnis V Na in NaOH Na in NaNO_3
		NaOH	NaNO_3	
1	3	0,084	0,041	2,1
2	2	0,074	0,030	2,5
3	2	0,036	0,019	1,9
4	2	0,006	0,006	1,0
5	2	—	0,003	—
6	2	—	0,002	—
Summe		0,200	0,101	$V_s = 2$

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen, ist gleiches Verhalten wie bei Orthonitrit festzustellen: ein langsam verlaufender Zerfall in die Komponenten Natriumoxyd und Nitrat. Die Addition aller gefundenen Werte gibt $V_s = 2$, wie es sein muß. Bereits der nach der 1. Extraktion zurückbleibende Bodenkörper zeigt in der Aufnahme des Pulverdiagramms keine deutlichen Orthonitratlinien mehr.

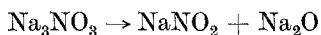
Verhalten gegen Wasser. So wie das Orthonitrit untersucht worden ist, war dies auch beim Orthonitrat der Fall. Nach Abschn. 7 vorgehend, erhielt man beim Molverhältnis Orthonitrat/Wasser = 1 reines NaNO_3 , das sowohl nach dem Röntgenbild als auch chemisch festgestellt wurde. Es ist demnach die Bildung eines Hydrosalzes auch hier nicht feststellbar.

⁶ I. Schmidlin und P. Massini, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1162 (1910). Allerdings glauben J. D. Ans und W. Friedrich [Z. anorg. allg. Chem. **73**, 344 (1911)] auf diesem Wege zu einer Persalpetersäure gelangt zu sein. Diese zeigt jedoch ein auffallend chemisches Verhalten und ist mit unserem Produkt sicher nicht gleichzustellen. Auch die von K. Gleu und E. Rodl [Z. anorg. allg. Chem. **179**, 233 (1929)] dargestellte Persalpetrige Säure hat gleich auffallende Eigenschaften und wäre mit unseren Präparaten ebenfalls nicht zu verwechseln.

Die Einwirkung einer Lösung Äther-Chlorwasserstoff (siehe oben) auf Orthonitrat zeigt eine langsam verlaufende Zersetzung an. Essigsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid-Chlorwasserstoff zersetzen Orthonitrat sehr rasch, konz. Schwefelsäure momentan unter Entwicklung von Stickstoffdioxid.

In flüssigem Ammoniak reagiert das Orthonitrat bei Anwesenheit von Halogenalkylen, doch wurden bisher keine klaren Versuchsergebnisse erhalten.

Ergebnisse. Orthonitrit sowohl als auch Orthonitrat zeigen ein besonderes Verhalten, das vor allem durch die außerordentliche Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser gekennzeichnet ist und stets zum vollständigen Zerfall in die Komponenten führt. Man könnte dieses Verhalten so darstellen, daß ein Zerfall nach der Gleichung



besonders rasch vor sich gehen wird, wenn einer der rechts gebildeten Stoffe aufgenommen wird. Am reaktionsfähigsten ist das Natriumoxyd, es zeigen auch Wasser und Alkohol einen raschen Zerfall: das Orthonitrit verhält sich wie Natriumoxyd. Gleiches Verhalten zeigt Orthonitrit gegen Stickoxyd und Sauerstoff³. Bei 250° nimmt Orthonitrit Stickoxyd auf, der Verlauf der Reaktion ist dann ganz gleich, als wenn Natriumoxyd allein mit Stickoxyd reagiere; ein Vorgang, der von *E. Zintl* und *N. Cohn*⁷ beschrieben worden ist. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Orthonitrit verläuft bei 185° ebenfalls am Natriumoxyd, das sich zu Peroxyd oxydiert. Dieses oxydiert dann, wie wir gefunden haben, bei 200° das Nitrit zu Nitrat, so daß als Endprodukt beim Sauerstoffdruck Natriumnitrat und Natriumperoxyd sich ergibt. Eine direkte Oxydation ($\text{Na}_3\text{NO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_3\text{NO}_4$) des Orthonitrits zu*Orthonitrat tritt demnach *nicht* ein.

Im absoluten flüssigen Ammoniak hingegen verhält sich Orthonitrit gegen Halogenalkyle wie Natriumnitrit, da das Natriumoxyd mit diesem keinen Umsatz gibt.

Die Versuche, aus Orthonitrit oder Orthonitrat Hydro-Salze oder Ester mit Halogenalkylen herzustellen, sind alle *negativ* verlaufen.

Kann das vorliegende Verhalten des Orthonitrats und Orthonitrits etwas zur Kennzeichnung der festen Verbindung beitragen? Obgleich eine strenge Entscheidung darüber nur die Messung der Röntgeninterferenzen an Kristallen erbringen kann, so läßt sich doch etwas voraussagen. Die Reaktionen der beiden Orthoformen lassen erkennen, daß die Gruppe Na_2O sehr leicht aus dem Verbande des festen Stoffes herausgenommen wird oder, mit anderen Worten, der feste Stoff zeigt in beiden

⁷ *E. Zintl* und *N. Cohn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 189 (1928).

Fällen eine hohe Na_2O -, „Tension“; aus diesem Grunde ist wohl anzunehmen, daß NO_3^{--} , NO_4^{--} nicht als selbständige Gruppen im Gebilde eines Gitters bestehen. Es dürften Orthonitrit und Orthonitrat einfach eine Additionsverbindung ihrer Bestandteile sein. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Bildung des Orthonitrits viel rascher erfolgt als die des Orthonitrats. Der III-wertige Stickstoff hat das Bestreben, seine 2 Elektronen, die zur Ausbildung des Oktettes in der Koordinations-sphäre fehlen, durch Anlagerung von Na_2O in irgendeiner Art zu beschaffen.

Der Übergang zum kovalenten IV-wertigen Stickstoff, wie dies bei der Bildung der Orthosalpetersäure der Fall sein müßte, wird sich, wie vorausszusehen, wesentlich schwieriger vollziehen. Ob es überhaupt zu einer solchen Ausbildung kommt, ist, wie schon erwähnt, sehr fraglich, doch kann man das Bestehen entsprechender Kräfte nicht außer acht lassen.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist jedenfalls gezeigt, daß die Herstellung einer freien Orthosalpetrigen Säure oder Orthosalpetersäure aus Natriumorthonitrit bzw. Orthonitrat auf einfachen bekannten Reaktionswegen *nicht* gelingt.

Zusammenfassung.

Durch eine Reaktion zwischen den festen Bestandteilen Natriumoxyd und Natriumperoxyd mit Natriumnitrit erhält man Stoffe, die als Natriumorthonitrit bzw. Orthonitrat bezeichnet werden. Sie verhalten sich in einigen typischen Reaktionssystemen nicht als Salze, sondern zeigen vollständig die Eigenschaften ihrer Bestandteile. Es gelingt nicht die Herstellung einer entsprechenden Orthosalpetrigen Säure oder Orthosalpetersäure.