

to proceed with rearrangement. Benzyne intermediates are not involved in all such substitutions, however, and present research can be expected to delimit the mechanism's applicability.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Bunnett J. F. & Zahler R. E.: *Chem. Revs* **49**, 273 (1951).
2. Haussermann C.: *Ber. deut. chem. Ges.* **32**, 1912 (1899).
3. Benkenser R. A. & Buting W. E.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **74**, 3011 (1952).
4. Roberts J. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **78**, 601 (1956).

5. Cristol S. J. & Fix D. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **75**, 2647 (1953).
6. Hill D. G.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **76**, 5129 (1954).
7. Shiner V. J. Jr.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **74**, 5285 (1952).
8. Roberts J. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **77**, 4540 (1955).
9. Ingold C. K.: *Jour. Chem. Soc.* 2991 (1954).
10. Wittig G. & Pohmer L.: *Angew. Chem.* **67**, 348 (1955).
11. Roberts J. D.: *Science* **122**, 881 (1955).
12. Bunnett J. F. & Brotherton J. K.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **78**, 155 (1956).
13. Bergstrom F. W.: *Jour. Org. Chem.* **1**, 170 (1936).

(Εισήχθη τη 28η Μαΐου 1959)

Τὸ ὑπονιτρῶδες ὄξύ καὶ τὰ ἅλατά αὐτοῦ

Ἐπὶ Κ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

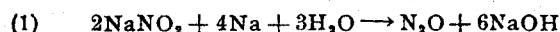
Ἡ ὑπαρξις, σύνταξις καὶ αἱ ἰδιότητες τοῦ ὑπονιτρῶδους ὀξέος καὶ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ, μολονότι ταῦτα ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀπὸ ἐννεήκοντα σχεδὸν ἔτων, δὲν εἶναι εἰσέτι γνωσταὶ ὑπὸ πολλῶν ἰσῶς ἐπιστημόνων. Τοῦτο ὀφείλεται ἐν μέρει καὶ εἰς τὸ ὅτι πολλὰ ἐκ τῶν συγγραμμάτων Ἀνοργάνου Χημείας καὶ δὴ ἐκ τῶν παλαιότερων δὲν κάμνουν οὐδὲ κἂν μνείαν τῆς ὑπάρξεως αὐτῶν. Τὸ παρὸν ἄρθρον ἔχει σκοπὸν νὰ παράσχη ἐν συντομίᾳ εἰς τοὺς τυχόν ἐνδιαφερομένους τὰς κυριωτέρας πληροφορίας ἐπὶ τῶν μεθόδων παρασκευῆς, ἰδιοτήτων κλπ. τῶν ὑπονιτρῶδων, ὀξέος καὶ ἀλάτων.

Παρασκευὴ. Ἡ ὑπαρξις ὑπονιτρῶδων ἀλάτων ἀνεκoinώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Divers (1) τὸ 1871. Παλαιότεροι ἐρευνηταί, ὅπως ὁ Fremy (2), εἶχον ἀσφαλῶς ἐπιτύχει τὴν παρασκευὴν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων ἐν διαλύματι, ἀλλὰ δὲν ἠδυνήθησαν νὰ διαγνώσουν ταῦτα. Ὁ Divers, ὁμῶς, ἀφοῦ ὑπέβαλε διάλυμα νιτρικοῦ νατρίου εἰς ἀναγωγὴν δι' ἀμαλγάματος νατρίου καὶ κατεκρήμισε κατόπιν τὸ προϊόν τῆς ἀναγωγῆς διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου, ἔλαβεν ὑπονιτρῶδη ἄργυρον εἰς σχεδὸν καθαρὰν κατάστασιν τοῦ ὁποίου περιέγραψε τὰς κυριωτέρας ἰδιότητας καὶ ἀνεγνώρισε τὴν στοιχειομετρικὴν σύστασιν ὡς $(\text{AgNO})_x$. Συγχρόνως ἐπέτυχεν ἐπίσης τὴν παρασκευὴν καὶ πολλῶν ἄλλων ὑπονιτρῶδων ἀλάτων.

Ἐκτοτε διάφοροι μέθοδοι παρασκευῆς ὑπονιτρῶδων ἀλάτων ἔχουν προταθῆ καὶ ἀρκεταὶ ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας σχηματίζονται ταῦτα, ἔχον ἀνακοινωθῆ. Ἐν τούτοις οὐδεμία τῶν ἄλλων μεθόδων κατῴρθωσε νὰ ἔκτοπιση τὴν μεθόδον Divers λόγω τῆς ἀπλότητος καὶ τῆς καθαρότητος τῶν προϊόντων αὐτῆς, ἢ ὁποία οὕτω παραμένει ἀκόμη ὡς ἡ μόνη standard.

Ἡ μέθοδος Divers (3) τροποποιηθεῖσα ἀργότερον ὑπὸ τοῦ Partington (4) ἔχει ἐν ὀλίγοις ὡς ἑξῆς:

Διάλυμα νιτρῶδους νατρίου ἀναδεύεται μετ' ἀμαλγάματος νατρίου μέχρι συμπληρώσεως τῆς ἀναγωγῆς. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει νιτρῶδες ἄλας εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο ἀντιδρᾷ ζωηρῶς μετὰ τοῦ ἀμαλγάματος ὑπὸ ἔκλυσιν μεγάλης ποσότητος αἰρίου N_2O . Ἡ διακοπὴ τοῦ ἀναβρασμοῦ δεικνύει τὴν συμπλήρωσιν τῆς ἀναγωγῆς. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ νιτρῶδους νατρίου ἀνάγεται καὶ συγχρόνως διασπᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Μόνον 18% ἐξ αὐτοῦ ἀνάγεται πρὸς ὑπονιτρῶδες ἄλας.

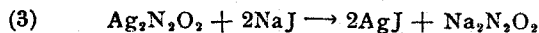


Ἐκλυσις ὑδρογόνου δὲν παρατηρεῖται (3). Καὶ ἐὰν μὲν τὸ ἀρχικὸν διάλυμα ἀπετελεῖτο ἀπὸ NaNO_3 , $\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ τότε μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀναγωγῆς τὸ διάλυμα θὰ περιέχῃ τόσον NaOH (50%) ὥστε τὸ σχηματισθὲν $\text{Na}_3\text{N}_2\text{O}_5$, νὰ εἶναι ἐντὸς αὐτοῦ σχεδὸν ἀδιάλυτον. Διὰ διηθήσεως δι' ἠθμοῦ ἐξ ἀμιάντου δύναται νὰ ληφθῆ οὕτω ὑπονιτρῶδες νάτριον. Ἐὰν ὁμῶς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα ἦτο ἀραιότερον (1 : 3), τὸ διὰ τῆς ἀναγωγῆς παραχθὲν $\text{Na}_3\text{N}_2\text{O}_5$, παραμένει ἐν διαλύσει. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ ληφθὲν ἀλκαλικὸν διάλυμα ὑπονιτρῶδους νατρίου δύναται κατόπιν ἀραιώσεως νὰ καταβυθισθῆ διὰ AgNO_3 , λαμβανομένου οὕτως ὑπονιτρῶδους ἀργύρου $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_5$.

Ἡ ὑπονιτρῶδης ἀοργυρος. Εἶναι οὐσία στερεά, χρώματος κίτρινου ἀνοικτοῦ ἀλλὰ ζωηροῦ. Ἐξ ὄλων τῶν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων εἶναι τὸ ὀλιγώτερον διαλυτὸν εἰς ὕδωρ [ἢ διαλυτότης του εἶναι περίπου ὅση καὶ ἡ τοῦ AgCl (5)]. Ὡς ἐκ τούτου δύναται εὐκόλως νὰ ληφθῆ εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν. Πρὸς τοῦτο τὸ κατὰ τὴν προηγουμένην παράγραφον ληφθὲν ἴζημα (τὸ ὁποῖον δύναται νὰ περιέχῃ

προσμίξεις ἐξ Ag_2O , Ag_2CO_3 καὶ ἐκ μεταλλικοῦ Ag προερχομένου ἐκ τῆς ἀναγωγικῆς δράσεως ἰχθύνων ὑδροξυλαμίνης ἢ ὑδραζίνης ἀμφοτέρων ὄντων παραπροϊόντων τῆς ἀναγωγῆς τοῦ NaNO_2) ἀφοῦ ἐκπλυθῆ δι' ὕδατος δύναται νὰ διαλυθῆ εἰς ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ καὶ, μετὰ διήθησιν, νὰ κατακρημνισθῆ πάλιν δι' ἀλκάλειος ἢ ἀμμωνίας. Ἄλλως διαλύεται εἰς πυκνὴν ἀμμωνίαν, διηθεῖται καὶ κατακρημνίζεται δι' ἀραιῶν ὀξέος. Δύναται νὰ ἐκπλυθῆ ἀκόμη καὶ μετὰ ζέοντος ὕδατος (1) καὶ νὰ ξηραθῆ εἰς 100° . Ἀμαυροῦται εὐκόλως ὑπὸ τοῦ φωτός (6) καὶ ἀποσυντίθεται βιαίως ὑπὸ τῶν ἰσχυρῶν ὀξέων (1,5), δὲν φαίνεται ὅμως νὰ προσβάλλεται ὑπὸ NaOH (5). Ἐφ' ὅσον διατηρεῖται εἰς τὸ σκότος καὶ μακρὰν διαβρωτικῆς ἀτμοσφαιράς εἶναι ἀρκετὰ σταθερόν. Ἐλάχιστα προσβάλλεται ὑπὸ ἀραιοῦ ὀξικοῦ ὀξέος (1), τὸ ὁποῖον ἐν τούτοις διαλύει τὸν ἀνθρακικὸν ἀργυρον. Τοῦτο ἐξασφαλίζει τρόπον διαχωρισμοῦ τῶν ὑπονιτρωδῶν ἀλάτων ἀπὸ τὰ ἀνθρακικά τὰ ὁποῖα σχεδὸν ἀναποφεύκτως παρευρίσκονται εἰς τὰ διαλύματα (κατ' ἀνάγκην ἀλκαλικά) τῶν διαλυτῶν ὑπονιτρωδῶν ἀλάτων.

Ἐκ τοῦ κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἀπομονωθέντος καθαροῦ $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ δύναται νὰ παρασκευασθοῦν ἄλλα ὑπονιτρῶδη ἄλατα διὰ καταλλήλου διπλῆς ἀντικαταστάσεως ὡς π.χ. :



Ἐξ ὑπονιτρῶδη ἄλατα βαρέων μετάλλων. Πλὴν τοῦ ἀργύρου καὶ ἄλλα μέταλλα σχηματίζουν ὑπονιτρῶδη ἄλατα ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς ὕδωρ, ὡς π.χ. τὰ $\text{BaN}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaN}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ καὶ $\text{SrN}_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ταῦτα καταβυθίζονται εὐκόλως ὡς ἄχρσοι κρυστάλλοι ἐὰν προστεθῆ τὸ νιτρικὸν ἄλας τοῦ ἀντιστοίχου μετάλλου εἰς διάλυμα καθαροῦ $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (7) παρασκευασθέντος ὡς ἀνωτέρω. Κατ' ἀνάλογον τρόπον παρασκευάζονται (7) τὰ CuN_2O_2 καὶ PbN_2O_2 (κίτρινα ἄμορφα ἰζήματα) καὶ ἄλλα ὑπονιτρῶδη ἄλατα (8).

Ἐξ ὑπονιτρῶδη ἄλατα ἀλκαλίων. Εἶναι εὐδιάλυτα εἰς ὕδωρ καὶ παρασκευάζονται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ μετὰ νατρίου ἄλας (5,8).

Τὸ ὑπονιτρῶδες νάτριον εἶναι λίαν διαλυτὸν εἰς ὕδωρ καὶ σημαντικῶς ὀλιγώτερον διαλυτὸν εἰς πυκνὸν NaOH καὶ εἰς ἀλκοόλην (5). Διὰ τὴν παρασκευὴν του εἰς στερεὰν κατάστασιν, τὸ ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν διάλυμα, τὸ προκύπτον ἐκ τῆς ἀναγωγῆς νιτρῶδους νατρίου ὑπὸ ἀμειψάλατος νατρίου, ρίπτεται, ὑπὸ ἀνάδευσιν, εἰς μεγάλην ποσότητα ἀπολύτου ἀλκοόλης (5) ὁπότε ἀποβάλλεται. Ἀφοῦ διαλυθῆ εἰς ὀλίγον ὕδωρ δύναται νὰ ἀνακρυσταλλωθῆ ἐντὸς ξηραντήρος H_2SO_4 . Ἐὰν ὅμως ἀπαιτεῖται μόνον ἀραιὸν διάλυμα καθαροῦ ὑπονιτρῶδους νατρίου προτιμωτέρα εἶναι ἡ ἀντίδρασις (3). Σχηματίζει κρυστάλλους διαφόρου περιεκτικότητος εἰς κρυσταλλικὸν ὕδωρ, οἱ ὁποῖοι χάνουν τοῦτο εὐκόλως ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ— H_2SO_4 (4,5).

Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα ἀποσυντίθεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

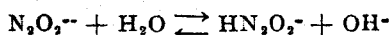


Ἡ κινητικὴ τῆς διασπάσεως ταύτης εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον καὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἐμελετήθη ἐπισταμένως ὑπὸ τοῦ Abel (9). Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν N_2O_2^- ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὸ pH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν κατωτέρω ἐκφρασιν :

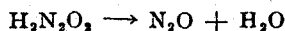
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k[\text{N}_2\text{O}_2^-]}{[\text{OH}^-] + \gamma[\text{OH}^-]^2}$$

Ἡ πειραματικῶς ἐπιτευχθεῖσα αὕτη ἐξίσωσις δύναται νὰ ἐρμηνευθῆ ἄριστα ἐὰν ὑποθεθῆ ὅτι :

α) Λόγω ὑδρολύσεως θὰ πρέπει νὰ ὑπάρχουν αἱ ἐξῆς δύο ταχέως ἀποκαθιστάμεναι ἰσορροπίαι :



καὶ β) Ὅτι ἡ βραδεῖα ἀντίδρασις ἢ καθορίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς διασπάσεως εἶναι ἡ

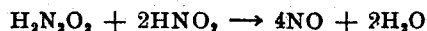
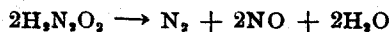


Οὕτως ἐξηγεῖται ἡ σχετικὴ σταθερότης τῶν διαλυτῶν ὑπονιτρωδῶν ἀλάτων ἐντὸς πυκνοῦ NaOH (ὅπου πρακτικῶς ἐλλείπουν τὰ ἀδιάστατα μόρια $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) καὶ ἡ ἀστάθεια αὐτῶν εἰς οὐδέτερον καὶ ὀξινον περιβάλλον.

Ἐξ ὑπονιτρῶδους ὀξέος. Τὸ ὑπονιτρῶδες ὀξύ εἶναι εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἄχρσον ὕγρον (10) κρυσταλλούμενον εἰς 0° πρὸς λευκὰ φυλλίδια. Εἶναι διαλυτὸν ὄχι μόνον εἰς τὸ ὕδωρ ἀλλ' ἐπίσης καὶ εἰς ἀπόλυτον αἰθέρα, ἀλκοόλην, χλωροφόρμιον καὶ βενζόλιον (6). Ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος δύναται νὰ κατακρημνισθῆ διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος (10) εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι ἀδιάλυτον.

Παρασκευάζεται συνήθως δι' ἐπιδράσεως HCl ἐπὶ αἰωρήματος $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ εἰς αἰθέρα ὑπὸ ἀπόλυτον ξηρασίαν.

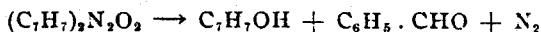
Ἐν ξηρᾷ καταστάσει ἐκρήγνυται εὐκολώτατα (6). Διάλυμα ὑπονιτρῶδους ὀξέος 0,1 M ἀποσυντίθεται βραδέως μὲν κατ' ἀρχὰς ταχύτερον δὲ σὺν τῷ χρόνῳ (11). Τοῦτο δύναται νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν κάτωθι δύο ἀντιδράσεων :



ἐκ τῶν ὁποίων ἡ δευτέρα εἶναι ταχυτάτη.

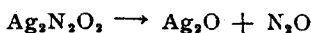
Ἐστέρεις. Ὁ Hantzsch (6) παρασκευάσεν ὑπονιτρῶδη βενζυλεστέρα διὰ προσθήκης περισσεύας ὑπονιτρῶδους ἀργύρου εἰς τελείως ξηρὸν αἰθερικὸν διάλυμα βενζυλιωδιδίου ὑπὸ ψύξιν.

Τὴν ἴδιαν μέθοδον ἠκολούθησεν ὁ Partington (7) διὰ τὴν παρασκευὴν αἰθυλ-, *n*-προπυλ-, *n*-βουτυλ- καὶ βενζυλεστέρος. Εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς ὕδωρ ἀλλ' εὐκόλως διαλυτοὶ εἰς ὀργανικά διαλυτικά. Ὁ βενζυλεστῆρ καθίζει ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος προσθήκη λιγροίνης (6). Εἶναι ἐνώσεις ἀσταθεῖς ἀποσυντιθέμεναι εὐκόλως ὑπὸ ἐκρηξίν. Θερμαινόμενοι ἐντὸς μίγματος ἀλκοόλης-ὕδατος καὶ θερμαινόμενοι διασπῶνται (7) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

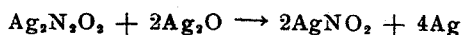


Θερμική διάσπασις. Τα προϊόντα της διασπάσεως διαφόρων υπονιτρωδών αλάτων κατά την θέρμανσιν αὐτῶν ἐμελετήθησαν καὶ ὑπὸ παλαιότερων ἐρευνητῶν τελευταίως δὲ πλέον διεξοδικῶς ὑπὸ τοῦ Oza.

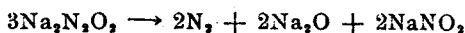
Ὁ υπονιτρώδης ἀργυρος ἐρυθροπυρούμενος καταλείπει μόνον μεταλλικόν ἀργυρον. Ἡδη ἀνω τῶν 110° C ἀρχεται διασπώμενος (1). Κατὰ τὸν Oza (13) ἡ κυρία ἀντίδρασις κατὰ τὴν διάσπασιν ταύτην εἶναι ἡ :



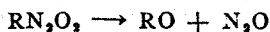
ἢ ὁποῖα ἀκολουθεῖται ὑπὸ τῆς :



καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ τῆς διασπάσεως τοῦ $AgNO_2$. Ἄνυδρον υπονιτρώδες νάτριον θερμαινόμενον εἰς 260–265° C ἐκρήγνυται κατὰ τὸν Partington (4) πρὸς :

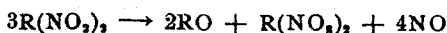


Ὡς πρὸς τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῶν υπονιτρωδῶν αλάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν διαφορὰ ἀπόψεων ὑφίσταται μεταξὺ Partington (7) καὶ Oza (12). Ἐν τέλει (14) ὁ Oza καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ ἀντιδράσεις



καὶ $3RN_2O_2 \rightarrow 2RO + R(NO_2)_2 + 2N_2$

(ὅπου R = Ca, Sr ἢ Ba) παριστοῦν τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῶν υπονιτρωδῶν αλάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, συνοδευομένην καὶ ὑπὸ τῆς

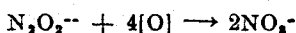


ἐάν τὸ ἀντίστοιχον νιτρώδες ἄλας εἶναι ἀσταθές.

Ἀντιδράσεις ἔχουσαι ἀναλυτικὴν σημασίαν. Δύο μέθοδοι ἔχουν ἐφαρμοσθῆ διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν υπονιτρωδῶν αλάτων ἐν διαλύματι : α) καταβύθισις διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου καὶ β) ὀγκομέτρησις δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

α) Τὸ διάλυμα τοῦ υπονιτρώδους, τὸ ὁποῖον εἶναι συνήθως ἀλκαλικόν, ἐξουδετεροῦται ὑπὸ ὀξικοῦ ὀξέος (παρουσία φαινολοφθ.), προστίθεται περίσσεια ἀκριβοῦς διαλύματος $AgNO_3$ καὶ τὸ ἴζημα διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται. Ἡ περίσσεια τοῦ ἀργύρου δύναται νὰ ὀγκομετρηθῆ εἰς τὸ διήθημα διὰ $KSCN$. Ἄλλως τὸ ἴζημα δύναται νὰ κατῆ καὶ νὰ ζυγισθῆ ὡς μεταλλικὸς ἀργυρος, ἢ νὰ διαλυθῆ εἰς νιτρικὸν ὀξύ καὶ νὰ ὀγκομετρηθῆ διὰ $KSCN$ (15).

β) Εἰς ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον τὰ υπονιτρώδη ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ $KMnO_4$ πρὸς νιτρώδη. Ἐὰν κατόπιν τὸ διάλυμα ὀξυνισθῆ ἢ ὀξειδωθῆ προχωρεῖ πρὸς νιτρικά. Ἀφοῦ ὀγκομετρηθῆ κατόπιν ἢ περίσσεια τοῦ $KMnO_4$, τὸ υπονιτρώδες ὑπολογίζεται ἐκ τῆς



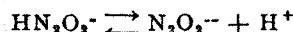
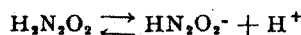
Ἡ μέθοδος αὕτη μετὰ μακροχρονίους ἀμφισβητήσεις εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Abel (9) ἀρκετὰ ἱκανοποιητι-

κῆ δι' ἀναλυτικούς σκοπούς. Τὸ διάλυμα δὲν πρέπει νὰ εἶναι πολὺ ἀλκαλικόν (περίπου 0,4N ἄλκαλι). Προστίθεται ποσότης 0,05N $KMnO_4$ τριπλασία τῆς ἀπαιτουμένης καὶ μετὰ 10 ἕως 15 λεπτά τὸ διάλυμα ὀξυνίζεται καὶ ὀγκομετρεῖται ($H_2O_2 + KMnO_4$).

Ἄλλαι ἀντιδράσεις. Ἐφ' ὅσον τὰ υπονιτρώδη σχηματίζονται ἐξ ἰσχυρῶς ἀναγωγικοῦ μέσου (ἀμάλγαμα νατρίου) εἶναι εὐνόητον ὅτι πρέπει νὰ στεροῦνται παντελῶς ὀξειδωτικῶν ἰδιοτήτων, τουλάχιστον εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον ὅπου ὑφίστανται κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἰόντος $N_2O_2^{2-}$. Ἐπομένως ἀλκαλικὸν διάλυμα υπονιτρώδους αλάτος δὲν ἐλευθερώνει ἰώδιον ἐξ ἰωδιούχου καλίου (1). Δὲν φαίνονται ὁμως νὰ ἔχουν ὀξειδωτικὰς ἰδιότητας οὔτε εἰς ὀξινον περιβάλλον ὅπου ἐπικρατεῖ τὸ ἀδιάστατον $H_2N_2O_2$. Ἐλεύθερον υπονιτρώδες ὀξύ δὲν ἐλευθερώνει ἰώδιον ἀπὸ KJ ὀξυνισθὲν δι' ὀξικοῦ ὀξέος (5,6). Ὁ Latimer (16) παρέχει διὰ τὸ κανονικὸν δυναμικὸν ὀξειδώσεως τῆς NH_2OH πρὸς $N_2O_2^{2-}$ τὴν τιμὴν $E_0 = 0,73$ v, ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ ἕνα μᾶλλον ὑψηλὸν φραγμὸν διὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν υπονιτρωδῶν αλάτων. Πράγματι τὸ υπονιτρώδες ὀξύ καὶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ δὲν ἀνάγονται οὔτε καὶ ὑπὸ ἰσχυρῶς ἀναγωγικῶν ἀντιδραστηρίων (4).

Ὁξειδοῦνται ὁμως ὑπὸ ὀξειδωτικῶν μέσων. Ὑπὸ τοῦ ἰωδίου ὀξειδοῦνται (17) εἰς ἀλκαλικόν, οὐδέτερον ἢ ὀξινον περιβάλλον πρὸς NO καὶ νιτρώδη. Τὸ βρώμιον ὀξειδώνει τὰ υπονιτρώδη πρὸς νιτρικά (11), ὡς ἐπίσης καὶ τὸ ὑποχλωριώδες νάτριον (7).

Σταθεραὶ διαστάσεις. Εἶναι γνωστὸν ἀπὸ μακροῦ (6) ὅτι τὸ υπονιτρώδες ὀξύ δίσταται εἰς δύο βαθμίδας



καὶ, κατὰ συνέπειαν, κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν διαλυμάτων αὐτοῦ δι' ἀλκάλειος ἢ τῶν αλάτων του δι' ὀξέος παρέχονται δύο σημεῖα μεταβολῆς χρώματος δείκτου (φαινολοφθ. — ἡλιανθίνη) ὡς καὶ διὰ τὰ ἀνθρακικά ἄλατα. Ἐκ μετρήσεων τοῦ pH ὁ Latimer (11) ὑπελόγησε τὰς δύο σταθεράς διαστάσεως εἰς

$$K_1 = \frac{[HN_2O_2^-][H^+]}{[H_2N_2O_2]} = 9 \pm 2 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[N_2O_2^{2-}][H^+]}{[HN_2O_2^-]} = 1,00 \pm 0,25 \times 10^{-11}$$

εἰς 25° C.

Μοριακὸς καὶ συντακτικὸς τύπος. Ὁ μοριακὸς τύπος $R_2N_2O_2$ (ὅπου R = H, μέταλλον ἢ ἀλκάλιον) εὐρέθη ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν ἐκ προσδιορισμῶν μοριακοῦ βάρους κρυσκοπικῶς ἐπὶ τοῦ ἰδίου τοῦ υπονιτρώδους ὀξέος (6), ἐπὶ ἐστέρων αὐτοῦ (6,7) ἐπὶ υπονιτρώδους νατρίου (5) κλπ.

Ὁ συντακτικὸς τύπος $HON = NOH$ μετὰ trans γεωμετρικὴν ἀπεικόνισιν ἀπεδίδετο πάντοτε εἰς τὸ υπονιτρώδες ὀξύ, τὰ ἄλατα καὶ τοὺς ἐστέρας αὐτοῦ. Ὁ Hantzsch (18) κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα τοῦτο ἐπὶ τῇ βάσει χημικῶν ἐνδείξεων, ἥτοι

διά παραλληλισμού αντιδράσεων κατά τὰς ὁποίας σχηματίζεται ὑπονιτρῶδες ὄξύ, μετ' ἄλλων ὀργανικῶν ἀντιδράσεων κατὰ τὰς ὁποίας ἦτο γνωστὸν ὅτι σχηματίζονται trans-ἰσομερῆ. Εἰς τὸ ἴδιον ἀποτέλεσμα ὠδήγησαν καὶ μετρήσεις διπολικῆς ροπῆς (19) ὑπονιτρῶδων αἰθυλο- καὶ βενζυλεστέρος ἐντὸς βενζολίου. Περί νεωτέρων ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς συντάξεως τῶν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων (20) θὰ ἀναφερθῶμεν εἰς προσεχῆ δημοσίευσιν.

S U M M A R Y

Hyponitrous acid and its salts.

By C. N. POLYDOROPOULOS

The article is meant to present in brief the most important of the available information on hyponitrites. The method of preparation of hyponitrites by the reduction of sodium nitrite with sodium amalgam is described. Precipitation of the resulting solution with silver nitrate yields silver hyponitrite which can be further purified if dissolved in ammonia or dilute nitric acid and reprecipitated. Alkaline earth or other heavy metal hyponitrites can be obtained if a solution of pure sodium hyponitrite is precipitated with the corresponding metal nitrate. Sodium hyponitrite can be separated from its aqueous solutions if poured into abs. alcohol, in which it is insoluble, and recrystallised. In dilute solution it can be prepared by the action of sodium iodide on pure silver hyponitrite. Its aqueous solutions undergo a slow decomposition to nitrous oxide which is actually a decomposition of the undissociated acid molecules formed by hydrolysis of the salt. A solution of hyponitrous acid in ether can be obtained by the action of dry HCl on silver hyponitrite. It is very unstable and explodes easily. Hyponitrite esters

are formed if an excess of silver hyponitrite is added to the corresponding alkyl iodide in ether. The products of the thermal decomposition of various hyponitrites are given. Quantitative estimation of hyponitrites in solution is based on either their precipitation with silver, or their oxidation with permanganate. The two dissociation constants of hyponitrous acid at 25° are $K_1 = 9 \times 10^{-8}$ and $K_2 = 1.00 \times 10^{-11}$. Various observations point to the formula $\text{HON}=\text{NOH}$ with the trans-geometrical configuration, for the acid and its salts.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Divers E.: *Proc. Roy. Soc.* XIX, 425 (1871). *Chem. News* 23, 206 (1871). *J. Chem. Soc.* 24, 484 (1871). *Ber. deut. chem. Ges.* 4, 481.
2. Fremy E.: *Compt. Rend.* 70, 66 (1870). *Compt. Rend.* 70, 1203 (1870).
3. Divers E.: *J. Chem. Soc.* 75, 87 (1899).
4. Partington J. R.: *J. Chem. Soc.* 2071 (1931).
5. Divers E.: *J. Chem. Soc.* 75, 95 (1899).
6. Hantzsch A.: *Annalen* 292, 317 (1896).
7. Partington J. R.: *J. Chem. Soc.* 2589 (1932).
8. Neogi P.: *J. Chem. Soc.* 1449 (1928).
9. Abel E.: *Wien. Monatsh.* 72, 1 (1938).
10. Hantzsch A.: *Ber. deut. chem. Ges.* 29, 1394 (1896).
11. Latimer W. M.: *J. Am. Ch. Soc.* 61, 1550 (1939).
12. Oza T. M.: *J. Chem. Soc.* 909 (1953).
13. Oza T. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4976 (1955).
14. Oza T. M.: *J. Phys. Chem.* 60, 192 (1956).
15. Oza T. M.: *Chem. Abstr.* 41, 4404f (1947).
16. Latimer W. M. «*Oxidation Potentials*» Prentice Hall, Inc. N. Y. (1938).
17. Cambi L.: *Chem. Abstr.* 24, 1592 (1930).
18. Hantzsch A.: *Annalen*, 292, 340 (1896).
19. Hunter E. C. E.: *J. Chem. Soc.* 309 (1933).
20. Polydoropoulos C.: *Ph. D. Thesis* University of London (1956).

(Εισήχθη τῇ 17ῃ Ἰουνίου 1959)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνική Χημεία

Αἱ ὀπτικά ἰδιότητες μιγμάτων ὑδροχλωρικοῦ καὶ βορικού ὀξέος. Η. Sadek καὶ Th. F. Tadros. *Z. Physik. Chem.* 19, 193 (1959).—Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ κυανοῦ τῆς θυμόλης εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος εὐρέθη 1,688 χρωματομετρικῶς. Ἡ ὀπτική πυκνότης διαλυμάτων HCl, περιεχόντων διαφόρους ποσότητες H_2BO_3 καὶ κεχρωσμένων διὰ κυανοῦ θυμόλης, ἐλαττοῦται εὐθυγράμμως εἰς χαμηλὰς συγκεντρώσεις H_2BO_3 . Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ φωτοχρωματομέτρου Spekker (H). Τὸ pH τῶν μιγμάτων ἦτο πάντοτε ὑψηλότερον τοῦ καθαροῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν ἀνωτέρω προτείνεται ἡ ἰσορροπία $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ἡ ὁποία καὶ ἐρευνᾶται ποσοτικῶς καὶ ἐνεργειακῶς. K.N. Πολυδωρόπουλος

Ἴονισμὸς, ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν. VII Μαγνητικὸς συντονισμὸς πρωτονίων καὶ φάσμα Raman ἰωδικοῦ ὀξέος. G. C. Hood, A. C. Jones καὶ C. A. Reilly. *Journ. Phys. Chem.* 63, 101 (1959).—Ὡς γνωστὸν ὁ προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως K ἠλεκτρολυτῶν διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων (Κρυσκοπία, Ἀγωγιμότης κ.λ.π.) δὲν εἶναι ἀξιόπιστος, ὅταν ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K εἶναι πολὺ μεγάλη πλησιάζουσα τὴν μονάδα. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ HJO_2 , ἡ K εἶναι περίπου 0,18, ἦτοι εὐρίσκεται εἰς τὸ ὄριον μέχρι τοῦ ὁποίου αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι παρέχουν ἰκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν. Ἡ τιμὴ 0,18 (εἰς 30°) προσδιορίσθη ἐκ τῶν συχνοτήτων μαγνητικοῦ συντονισμοῦ πρωτονίων καὶ ἐκ τῶν ἐντάσεων τῶν γραμμῶν τοῦ φάσματος Raman εἰς