Tribromsulfofenzolsaures Baryum, $(C_6H_4\{Br_3\}_2SO_2)_2Ba$, $3,5H_2O$. — Feine weisse Nadeln, die etwas schwerer löslich sind als das dibromsulfofenzolsaure Baryum.

0,4148 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0269 H_2O .
 0,2628 " " " " " 0,0166 "
 0,8847 " wasserfrei " " 0,0947 SO_2Ba "
 0,5644 " " " " 0,1431 "

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	6,8	6,3	6,4
Baryum	14,8	14,5	14,9.

Tribromsulfofenzolchlorür, $C_6H_4\{Br_3\}_2SO_2Cl$. — Das Kaliumsalz wird mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Das Chlorür krystallisirt aus Aether in feinen vierseitigen Säulen. Schmelzpunkt 120 bis 121° .

Tribromsulfofenzolamid, $C_6H_4\{Br_3\}_2SO_2NH_2$. — Es ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen mikroskopischen Nadeln. Schmelzpunkt 152° .

Ueber Stickstoffaluminium und die Einwirkung von Aluminium auf kohlen-saures Natron bei hoher Temperatur;

von Prof. J. W. Mallet,
University of Virginia.

Einwirkung von Aluminium auf kohlen-saures Natron.
 — Um zu untersuchen, ob Aluminium sich mit Kohlenstoff verbinden läßt, in der Art wie Eisen, wenn es sich in Stahl verwandelt, erhitzte ich metallisches Aluminium mit kohlen-saurem Natron sehr stark. Es wird nämlich angegeben*), dafs hierbei freier Kohlenstoff und Natronaluminat gebildet

*) C. und A. Tissier, Compt. rend. 48, 1187 aus Ed. Uhlenhuth: „die Darstellung des Aluminiums u. s. w.“; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 848.

werden. Das Resultat war ein negatives, wenigstens was die Entstehung einer bestimmten Aluminiumkohlenstoffverbindung angeht; das überschüssige Aluminium nimmt überhaupt nur sehr wenig Kohlenstoff auf und dieses wenige ist größtentheils, wenn nicht ausschließlich, nur mechanisch beigemischt und ohne irgend bemerkbaren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Metalls. Gelegentlich dieser Versuche machte ich einige andere Beobachtungen, die mir der Mittheilung werth scheinen.

Die Reaction tritt zwar anscheinend in dem Sinne ein, wie oben angegeben, sie geht aber weiter; bei sehr hoher Temperatur wird das Natrium gänzlich reducirt und so vollständig verflüchtigt, dass der Rückstand im Tiegel, wenn man ihn mit gehöriger Sorgfalt, Vermeidung von Staub, Berühren mit den Händen u. s. w., spectroscopisch untersucht, nur eine äußerst schwache Reaction auf Natrium giebt.

Es wurde in folgender Art verfahren. Das Aluminium, entweder Stücke von Barren von je 10 bis 15 Grm., eingebettet in trockene Soda oder Feilspähne gemischt mit Soda, kam in einen Tiegel von Bunsen'scher Hartkohle mit Deckel von gleichem Material. Der Kohletiegel wurde in einen Graphittiegel mit Graphitdeckel eingesetzt und allseitig mit einer dicken festgestampften Schicht von Lampenrufs umgeben. Zum Erhitzen diente ein Windofen mit sehr starkem Zug, der mit Gasretortenkohle gespeist wurde. Dießes Material, welches Violette *) empfohlen, in Stücke von der Größe eines kleinen Eies gebrochen, bringt eine außerordentlich hohe Temperatur hervor, da es im Ofen keine Asche oder Schlacke hinterläßt, welche den Zug behindern könnten; es enthält überhaupt sehr wenig mineralische Bestandtheile und die Asche ist so zart und fein zertheilt, dass sie fast ohne Rückstand in den Kamin mitgerissen wird. Das Feuer wurde vier bis fünf Stunden in voller Heftigkeit unterhalten; 24 Stunden später nahm man den Tiegel heraus; er war noch zu heiß um ihn anzugreifen. Der Graphittiegel war stark weggebrannt und auf den untergelegten Ziegelstein niederschmolzen, übrigens an keiner Stelle wirklich durchlöchert. Die Ruffsschicht zeigte sich unversehrt. Das Natrium war verschwunden und das Aluminium beträchtlich oxydirt. Da die Reduction des Natrons möglicher Weise auch durch die Kohle des inneren Tiegels, die Oxydation des Aluminiums dagegen durch eingedrungenes Kohlenoxyd verursacht sein konnte, so wurde bei Wiederholung des Versuchs statt des Kohletiegels ein Tiegel von Kalk mit eben solchem Deckel angewendet; derselbe wurde in einen Tiegel von harter Kohle

*) Compt. rend. 75, 1028.

und dieser endlich wieder mit Rufs in einen Graphittiegel eingesetzt. Das Resultat war das gleiche : wieder war das Natrium verschwunden, während das Aluminium sich zum Theil oxydirt hatte und zwar war mehr Aluminium in Thonerde übergegangen, als dem Sauerstoffgehalt des angewendeten Carbonats entspricht. Dieser Ueberschufs von Thonerde erklärt sich aus der Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Metall, wie später gefunden wurde.

Der Rückstand im Tiegel bestand in beiden Fällen ausser dem Aluminiumregulus aus einer dunkelgrauen, fast schwarzen, gesinterten und porösen Masse, deren Hohlräume mit glänzenden farblosen Kryställchen von Thonerde ausgekleidet waren. Diese Kryställchen sind so hart, dafs sie Topas und Chrysoberyll ritzen. Es sind hexagonale Blättchen, zusammengewachsen oder häufiger einzeln; zum Theil so dünn, dafs sie unter dem Mikroskop lebhafte Interferenzfarben zeigen. Der Durchmesser ist meist in der Richtung der einen Nebenaxe des hexagonalen Prisma's durch Abstumpfung der Kanten verkürzt; doch wurden verschiedene Modificationen beobachtet; einige dickere Kryställchen zeigten auch Rhomboëder- und Prismenflächen an den Seiten. Die grössten der Blättchen hatten 0,510 MM. Längsdurchmesser, die meisten jedoch nicht über 0,025 MM.

Kohlenstoff fand sich in dem Rückstand in drei verschiedenen Formen :

1) Zum weitaus grössten Theil als schwarze undurchsichtige pulverige Kohle, gänzlich amorph und glanzlos; Partikelchen solcher Kohle waren hin und wieder in mehr oder weniger symmetrischer Vertheilung in die Thonerdekryställchen eingeschlossen.

2) In Höhlungen des Rückstands fanden sich einige wenige zarte Locken von feinen Fäden, welche unter dem Mikroskop als lange dünne Fasern erscheinen, mit ebener Oberfläche, schwarz, undurchsichtig und glänzend, oft sonderbar gewunden; manche waren 6 bis 7 MM. lang bei etwa 0,013 MM. Durchmesser. Im Sauerstoff verbrannten sie vollständig unter Bildung von Kohlensäure.

3) Hin und wieder wurden andere Fäden beobachtet, die weniger, lang, aber zwei- bis dreimal so dick waren; unter dem Mikroskop sehen sie zwar im Allgemeinen eben so aus wie die vorigen, nur ist ihre Oberfläche etwas warzig, wie aneinandergereihte Knötchen oder Auswüchse. Diese Fäden durchsetzen oft die Krystallschüppchen von Thonerde senkrecht auf deren vorwaltende Flächen der Art, dafs mehrere der kleinen Krystallschuppen auf denselben Faden aufgereiht

sind. Beim Verbrennen im Sauerstoff hinterläßt diese Kohle eine kaum sichtbare Spur von Asche.

Diese capillare Form des Kohlenstoffs ist wahrscheinlich die nämliche, wie sie von Gay-Lussac *) als Ablagerung in schlechtziehenden Porcellanöfen und von Colquhoun *), sowie von Braylay *) bei der Stahlbereitung durch Cämentation im Steinkohlengas beobachtet wurde.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Aluminium. — Aluminium wurde mehrere Stunden lang der vollen Hitze des Ofens ausgesetzt, einmal in einem sonst leeren Tiegel von Harthohle, das andere Mal in einem eben solchen Tiegel, aber eingebettet in lockeren porösen Kalk. Damit die Kohlensäure aus der Feuerluft nicht in den Tiegel eindringen könne, war dieser in beiden Fällen mit einer $\frac{3}{4}$ Zoll dicken festgestampften Schicht von Ruß umgeben, welcher die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren mußte. Das Aluminium fand sich bedeckt mit einer harten warzigen Kruste von Kohle, gleich derjenigen aus Gasretorten, 0,2 bis 0,3 MM. dick, nicht leicht abzulösen und ganz eben so schwer verbrennlich im Sauerstoff wie Diamant. Die Menge der abgesetzten Kohle wurde bestimmt, sie betrug viel weniger als die, welche sich beim Erhitzen des Metalls mit kohlensaurem Natron unter sonst gleichen Bedingungen der Menge und Oberfläche des angewendeten Metalls, Temperatur, Zeitdauer des Erhitzens u. s. w. abgesetzt hatte; es ergiebt sich hieraus ganz unzweifelhaft, daß das Alkalicarbonat durch Aluminium reducirt wird.

Stickstoffaluminium. — Bei allen erwähnten Versuchen wurden auf der Oberfläche und in Hohlräumen des Aluminiumregulus kleine gelbe krystallinische Partikelchen beobachtet; in großer Zahl kamen dieselben zum Vorschein, als das Metall in verdünnter Salzsäure gelöst wurde, zugleich machten sich amorphe gelbe Krüstchen bemerklich. Die gelbe Substanz ist Stickstoffaluminium, eine Verbindung, welche, soweit ich weiß, bislang noch nicht beschrieben ist. Es hatte seine Schwierigkeit, genug davon in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu bekommen, da dasselbe nach der Auflösung des Metalls mit weit überwiegenden Mengen von Thonerde und Kohle vermengt zurückbleibt.

Das Stickstoffaluminium ist in amorphem Zustand von blaßgelber Farbe, im krystallisirten hell honiggelb und durchsichtig. Die Kryställchen waren zwar prachtvoll scharf und glänzend, aber äußerst klein, von höchstens 0,2 MM. Durchmesser, und so untereinander verwachsen, daß man kaum mikroskopische Winkelmessungen vornehmen konnte. Im Allgemeinen sahen sie aus wie kurze rhombische Prismen mit

*) Gmelin's Handbuch [4] 1, 537, woselbst Ann. chim. phys. 4, 67 und Ann. phil. 28, 1 u. 192 citirt werden.

zweiflächigen Enden, die Endflächen zu den Seitenkanten im Winkel nicht weit von 120° geneigt.

Die Kryställchen sind spröde, nicht so hart, daß sie Glas ritzen. Zur Bestimmung des spec. Gew. reichte das, was ich frei von fremden Stoffen aufsammeln konnte, nicht aus. An feuchter Luft wird das Stickstoffaluminium bei gewöhnlicher Temperatur allmählig schwefelgelb und undurchsichtig und im Lauf von 8 bis 14 Tagen zerfällt es unter Entwicklung von Ammoniak zu einem weissen Pulver von Thonerde. Die amorphe Verbindung zersetzt sich ebenso, nur rascher. Von kaltem oder heissem Wasser scheint das Stickstoffaluminium nicht unmittelbar angegriffen zu werden. Säuren oder ätzende Laugen zersetzen es, rasch wenn concentrirt, langsam wenn verdünnt; es bildet sich Ammoniaksalz resp. freies Ammoniak, während Thonerde in Lösung geht. Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entwickelt es sofort Ammoniak unter Bildung von Alkalialuminat. Für sich an der Luft erhitzt ändert es seine Farbe langsam in schmutziges Grau und verwandelt sich in Thonerde, aber selbst nach zweistündigem Rösten in Rothgluth entwickelte der Rückstand beim Schmelzen mit Alkalihydrat noch immer Ammoniak. Die Gegenwart einer Cyanverbindung liefs sich nicht nachweisen.

Um etwas von der Substanz für die Analyse zu bekommen, suchte ich die reinsten Portionen vom erhaltenen Aluminiumregulus aus; mittelst sehr verdünnter Salzsäure wurde der grösste Theil des Metalls ausgezogen, indem ich die Behandlung unterbrach, bevor die stetige Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte; mit grosser Sorgfalt pickte ich jetzt die Krystallkörnchen des Stickstoffaluminiums unter einer Loupe heraus; so gelang es mir mit vieler Mühe 0,0374 Grm. (rasch bei 120° getrocknet) in fast vollkommener Reinheit zu bekommen. Diese kleine Menge wurde in einem in ein Verbrunnungsrohr eingesetzten Silbertiegelchen mit Natronhydrat geschmolzen, das gebildete Ammoniak wurde durch einen Strom von reinem Wasserstoffgas in Salzsäure übergetrieben und als Platinsalmiak bestimmt. Der Tiegelinhalt wurde in Salzsäure gelöst, wobei eine minimale Menge von harter krystallinischer Thonerde hinterblieb, und in der Auflösung das Aluminium, das an Stickstoff gebunden war, bestimmt.

Die Analyse ergab :

	gefunden	in 100 Theilen
Aluminium	0,0243	65,0
Stickstoff	0,0115	30,7
Thonerde (kryst.)	0,0008	2,1
	0,0366	97,8
Angewend. Substanz	0,0374	—

2,132 Grm. roher Rückstand von der Auflösung des Aluminiumregulus in verdünnter Salzsäure, fein gepulvert, wurde mit einer mäßig starken Lösung von Natriumhydroxyd gekocht, das Ammoniak aufgefangen, die Lösung nach dem Abkühlen verdünnt und filtrirt, das Filtrat angesäuert und zur Entfernung etwa vorhandener Kieselerde *) zur Trockne gebracht und wieder gelöst; in dieser Lösung wurde das Aluminium des Stickstoffaluminiums bestimmt.

Der von der Natronlauge nicht gelöste Rückstand wurde bei 120° getrocknet, gewogen und zur Verbrennung des Kohlenstoffs im Sauerstoffgas stark erhitzt; er hinterließ nichts als krystallinische Thonerde mit ein wenig Eisenoxyd, Kupferoxyd *) und Spuren gebundener Kieselerde *).

	Gefunden	in 100 Theilen
Aluminium (in Lösung)	0,239	11,21
Stickstoff	0,111	5,21
Gelöste Kieselerde	0,018	0,85
Thonerde (krystallisirt)	1,604	70,54
Kohle	0,249	11,68
	2,121	99,49
Angewendete Substanz	2,132	—

Aus diesen Zahlen sind wir berechtigt, die Formel Al_2N_3 abzuleiten. Nach Abrechnung der mechanisch beigemengten Stoffe und des Verlustes ergibt sich das Verhältniß von Aluminium zu Stickstoff :

	gefunden		berechnet für
	I.	II.	Al_2N_3
Aluminium	67,9	68,27	66,18
Stickstoff	32,1	31,73	33,82
	100,0	100,00	100,00.

Ein Ueberschuss von Aluminium war zu erwarten, da das Natron etwas krystallinische Thonerde aufnehmen mußte.

Die Ausbeute an Stickstoffaluminium bei den verschiedenen Versuchen war immer gering und sehr wechselnd; dieß erklärt sich wohl daraus, daß das theilweise Schmelzen des Graphittiegels und damit die Undurchdringlichkeit desselben für das Stickgas der Feuerluft bald früher, bald später eintrat.

An dem ohne kohlsaures Natron erhitzten Aluminium waren nur sehr wenige gelbe Flecken von Stickstoffaluminium zu bemerken; als dasselbe jedoch in einer verschlossenen Flasche mit feuchter Luft in Berührung stand, bedeckte sich seine Oberfläche nach und nach mit einem weißen Pulver von Thonerde und ein an dem Stopfen aufgehängtes rothes Lackmuspapier wurde blau.

*) Von Verunreinigungen des ursprünglich angewendeten Aluminiums.