

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

1. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H ;

von

Th. Curtius und J. Rissom.¹⁾

Als Ausgangsmaterial diente bei unseren Untersuchungen ausschliesslich das nach der Methode von Curtius²⁾ gefahrlos darzustellende Stickstoffammonium. Die freie wässrige Säure wurde aus letzterem, oder aus dem aus den Mutterlaugen der Darstellung gewonnenen Stickstoffblei durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Wesentliche Veränderungen der angegebenen Methode zur Darstellung des Ammonsalzes wurden nicht als zweckmässig erkannt. Festgestellt wurde aber, dass das im Verlauf der Reaction als Endprodukt aus Hippursäureester erhaltene Hippuramid nach mehrmaliger Behandlung mit Hydrazinhydrat an Menge wesentlich abnimmt.

I. Ueber wässrigen Stickstoffwasserstoff.

Darstellung der Säure aus dem Bleisalz.

Da Stickstoffblei in verdünnten Säuren wie in Wasser auch beim Kochen schwer löslich ist, geht die Zersetzung und damit die Bildung des Stickstoffwasserstoffs durch erstere nur allmählich vor sich. Man destillirt am besten mit Schwefelsäure, welche mit 20 bis 30 Thln. Wasser verdünnt ist, im geringen Ueberschuss. Das Stickstoffblei wird stets unter Wasser aufbewahrt. Es färbt sich unter der Flüssigkeit am Lichte etwas gelblich, verändert aber seine explosiven Eigenschaften auch nach Jahren nicht im geringsten. Man bringt das Salz, mit Wasser aufgeschlemmt, in das Destillationsgefäss,

¹⁾ Vergl. Johannes Rissom, „Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H “, Dissert., Bonn, März 1898. Druck von A. F. Jensen, Kiel 1898.

²⁾ Ber. 24, 3341.

giebt dann die Säure zu und erhitzt im Sand- oder Oelbade. Die Vorlage wird noch mit einer Waschflasche verbunden, welche Wasser enthält, da beim Beginne des Destillationsprocesses erfahrungsmässig etwas Stickstoffwasserstoff mit der verdrängten Luft gasförmig entweicht. Die Flüssigkeit wird ungefähr bis auf die Hälfte abdestillirt, und, falls eine Probe des zuletzt übergehenden Destillates mit salpetersaurem Silber noch eine wesentliche Trübung giebt, die schwefelsaure Lösung noch einmal mit Wasser verdünnt und so lange weiterdestillirt, bis die Silberprobe versagt. Man erhält so eine sehr verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure, deren Gehalt durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein bestimmt wird.

Bei der Zersetzung des Stickstoffbleies mit Schwefelsäure wird niemals die berechnete Menge an Stickstoffwasserstoff erhalten, und zwar aus dem Grunde, dass Stickstoffwasserstoff durch Kochen mit Mineralsäuren, wenn auch nur schwierig, unter Abspaltung von Gas und Bildung von Ammoniumsalsen zersetzt wird. Da beim Behandeln des schwerlöslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure das erstere nur nach und nach Zersetzung erleidet, kommt die sich entwickelnde Stickstoffwasserstoffsäure auch bei Anwendung der berechneten Menge Schwefelsäure stets mit freier Schwefelsäure in Berührung und erleidet dadurch partielle Zersetzung. Man sieht aus der vorgelegten Waschflasche während des Destillationsprocesses anhaltend, wenn auch langsam, Gasblasen entweichen.

In dem schwefelsauren Filtrat vom Bleisulfat konnte durch Erhitzen mit Alkalien jedesmal Ammoniak nachgewiesen werden. Dagegen zeigte dieses Filtrat niemals reducirende Eigenschaften, welche auf die Anwesenheit von Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen hingedeutet hätten.

Versuch I. Angewandt wurden 37,5 Grm. N₃Pb (berechnet aus der nach dem Versuch erhaltenen Menge PbSO₄) und 18 Grm. H₂SO₄ (die Hälfte mehr als die berechnete Menge), welche mit 400 Ccm. Wasser verdünnt waren. Beim Abdestilliren bis zur Erschöpfung wurden 297 Ccm. Flüssigkeit gewonnen, welche, wie durch Titriren ermittelt wurde, 7,02 Grm. Stickstoffwasserstoff enthielten. In der Waschflasche befanden sich 140 Ccm. Flüssigkeit, welche 0,14 Grm. Stickstoffwasser-

stoff enthielten. Gefunden wurden 7,16 Grm., berechnet 11,08 Grm. Stickstoffwasserstoff. Ferner wurden gefunden 39 Grm. $PbSO_4$. Aus dem verdünnten Filtrat von $PbSO_4$ wurde mit Chlorbaryum die Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat von $BaSO_4$ wurde eingeengt und nach Zusatz von Kalilauge das entstandene Ammoniak übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die saure Lösung hinterliess nach dem Verdampfen in einer gewogenen Schale 0,20 Grm. Chlorammonium, welche in Platinsalmiak übergeführt wurden.

Versuch II. 5,97 Grm. N_6Pb (die Menge berechnet wie bei Versuch I) gaben mit 2,0 Grm. H_2SO_4 (berechnete Menge), welche mit 400 Ccm. Wasser verdünnt waren, im ganzen 290 Ccm. einer Lösung, welche 1,66 Grm. N_3H enthielt; berechnet 1,765 Grm. N_3H . Ferner gefunden 6,2 Grm. $PbSO_4$ und Spuren von Chlorammonium, welche wie bei Versuch I erhalten und als Platinsalmiak identificirt wurden.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass bei der Darstellung von wässriger Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Bleisalz ein Ueberschuss von Schwefelsäure möglichst zu vermeiden ist.

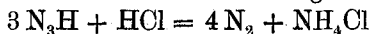
Scheidet man dagegen Stickstoffwasserstoff mittelst Schwefelsäure aus Stickstoffmetallen ab, welche durch die zugegebene Säure sofort zerlegt werden, z. B. aus Stickstoffbaryum, Stickstoffnickel, so erhält man, sobald die zugesetzte Säure sehr verdünnt ist, stets sehr genau die berechnete Menge an Stickstoffwasserstoff, so dass bei solchen Versuchen von einer nachweisbaren Zersetzung des letzteren nicht die Rede sein kann. Die Methode wurde, wie aus dem weiteren Verlauf der Abhandlung ersichtlich ist, wiederholt mit bestem Erfolge zur Stickstoffbestimmung in Stickstoffmetallen verwendet.

Zersetzung der wässrigen Stickstoffwasserstoffsäure durch Salzsäure.

5 Ccm. einer 7,65 procent. Stickstoffwasserstoffsäure, entsprechend 0,38 Grm. N_3H , wurden mit 40 Ccm. N.-Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler 192 Stunden lang ohne Unterbrechung im Oelbade erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung geleitet und durch Verdrängen einer Wassersäule aus einem umgestülpten Cylinder aufgefangen. Es

zeigte sich, dass sehr beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff trotz des langen Rückflusskühlers unzersetzt in das Silbernitrat gelangten. Erhalten wurden nach dem Erkalten des Apparates 130 Ccm. Gas. Die salzsaure Lösung roch nach dem Versuche noch stark nach unverändertem Stickstoffwasserstoff. Durch Eindampfen wurden 0,146 Grm. Rückstand erhalten. Letzterer wurde mit Wasser aufgenommen, wobei kleine Mengen unlöslicher anorganischer Substanz zurückblieben, welche jedenfalls aus dem Glase stammen. Nach dem Eindampfen dieses Filtrates bestand der Rückstand aus reinem Chlorammonium, welches in Platinsalmiak übergeführt wurde. Das Salz enthielt keine Spur von reducirenden Substanzen beigemischt.

Nimmt man an, dass die Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs durch Salzsäure nach der Gleichung:



erfolgt, so würde der erhaltenen Menge Chlorammonium eine Gasentwicklung von ca. 270 Ccm. entsprechen. Erhalten wurden aber nur 130 Ccm. Gas, von welchem jedoch nicht nachgewiesen wurde, ob dasselbe aus reinem Stickstoff, oder aus einem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bestand.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass Stickstoffwasserstoff durch mässig verdünnte Mineral-säuren bei längerem Kochen zersetzt wird. Die Zersetzung geht aber ausserordentlich langsam vor sich und erfordert wochenlanges Kochen. Bei dieser Zersetzung wird der grösste Theil des Stickstoffs als Gas abgespalten; der Wasserstoff bildet mit einem Theil des letzteren Ammoniak, dagegen keine Spur von Hydroxylamin oder Hydrazin.

Verhalten des Stickstoffwasserstoffs N_3H in wässriger Lösung.

Während Hydrazinhydrat nur in reinem Zustande, nicht aber in wässriger Lösung haltbar ist, indem es dabei, wie Curtius und Schrader gezeigt haben ¹⁾, eine langsame, aber unaufhaltsame Zersetzung erleidet, und zwar um so schneller,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 318.

je verdünnter die Lösung ist, ist Stickstoffwasserstoff in wässriger Lösung auch in sehr verdünntem Zustande vollkommen haltbar. 30 Grm. einer 4,81 percent. Säure wurden im Laufe eines halben Jahres zunächst alle drei Tage, dann in längeren Zeiträumen 6 Mal auf ihren Gehalt an N_3H titrimetrisch untersucht. Das Glasfläschchen mit der Säure war durch einen Glasstöpsel verschlossen und wurde im Dunkeln aufbewahrt. Für jeden Versuch wurden 2 Ccm. Säure angewandt.

Laufende Nr.	Datum	$\frac{1}{10}$ N.KOH Ccm.	Proc.-Geh. N_3H
1.	17. Juli 1897	22,35	4,81
2.	20. Juli 1897	22,13	4,77
3.	24. Juli 1897	21,80	4,68
4.	27. Juli 1897	21,60	4,64
5.	16. Oktober 1897	21,00	4,52
6.	26. Februar 1898	20,80	4,48

Im Verlaufe eines halben Jahres hatte die Säure also nur 0,33% an N_3H verloren. Dieser geringe Verlust rührt ausser allem Zweifel nicht von einer Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs her, sondern entstand bei der ungeheuren Flüchtigkeit der Substanz durch das jedesmalige Oeffnen des Gefässes; denn der Verlust betrug bei jeder Bestimmung fast gleichmässig 0,05%, gleichgültig, ob ein Zeitraum von drei Tagen, oder von vier Monaten zwischen den Versuchen lag.

Stickstoffwasserstoff wird durch Kochen mit reinem Wasser nicht zersetzt, wie aus folgendem Destillationsversuch hervorgeht.

Versuch: 228 Grm. einer 0,96 percent. wässrigen Stickstoffwasserstoffsäure = 2,189 Grm. N_3H wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit und die Dämpfe kamen nur mit Glas in Berührung.

	Gewicht der Fractionen:	Verbrauchte Ccm. $\frac{1}{10}$ N.KOH:	Proc.-Gehalt der Lösung:	Gehalt an N_3H in Grm.:
1.	57 Grm.	484,5	3,65	2,0805
2.	46 „	1,3	0,012	0,0056
3.	48 „	0,6	0,0054	0,0026
4.	39 „	0,3	0,0033	0,0013
5.	35 „	0,45	0,0054	0,0019.

Es zeigt sich also, dass mit dem ersten Viertel der Flüssigkeit fast die ganze Menge des Stickstoffwasserstoffs übergeht. Diese Erscheinung hat Curtius seiner Zeit schon beobachtet, als es ihm gelang, durch Aufsammeln der ersten Antheile der Stickstoffwasserstoffsäure bei wiederholtem Fractioniren den Gehalt derselben bis auf 91% zu steigern, worauf dann diese Säure mittelst Chlorcalcium völlig entwässert werden konnte.¹⁾

Ferner geht aber aus dem beschriebenen Versuch die wichtige Thatsache hervor, dass, nachdem die Hauptmenge des Stickstoffwasserstoffs übergegangen ist, eine etwa nur 0,005 percent. Stickstoffwasserstoffsäure bis zum letzten Tropfen überdestillirt. Es wird also weder die Substanz aus der wässrigen Lösung völlig durch Kochen entfernt, noch wird dieselbe durch Kochen mit Wasser zerstört.

In den Fractionen wurden zurückgewonnen 2,0918 Grm. N_3H . In der vorgelegten Waschflasche befand sich an übergerissenem Stickstoffwasserstoffgas noch 0,0395 Grm.; in Summa wurden erhalten 2,131 Grm.; angewandt waren 2,189 Grm. N_3H . Der Verlust von 0,06 Grm. = 2,74% erklärt sich leicht bei der ungeheuren Flüchtigkeit des Stickstoffwasserstoffs aus dem oftmaligen Unterbrechen bei der Operation.

II. Ueber Stickstoffmetalle.

Die Stickstoffmetalle wurden einer systematischen Untersuchung nach den chemisch ähnlichen Familien unterworfen, einerseits, um die Existenz dieser Salze bei den einzelnen Metallen festzustellen, andererseits aber auch, um einen Einblick zu erhalten, welcher von den Halogenwasserstoffsäuren die Stickstoffwasserstoffsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber den Metalloxyden am nächsten steht.

Schon früher hat Curtius eine Reihe von Salzen näher untersucht und beschrieben.²⁾ Inzwischen sind hier und da einige Notizen über Stickstoffmetalle, z. B. über das Queck-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 207.

²⁾ Vergl. Fehling's Handwörterbuch der Chem. 6, 1338 ff.

silberoxydsalz¹⁾ und das Thalliumsalz²⁾ in die Oeffentlichkeit gelangt. In dem vortrefflichen Artikel von L. Spiegel in Fehling's Handwörterbuch der Chemie³⁾ über Stickstoffwasserstoffverbindungen sind die bisher gewonnenen Erfahrungen über Stickstoffmetalle übersichtlich und vollständig wiedergegeben. In neuester Zeit, nach dem Abschlusse unserer Untersuchungen haben Dennis und Benedict mitgetheilt, dass sie das Bedürfniss gefühlt haben, „ein systematisches Studium der Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure“ zu beginnen und in einer Abhandlung die Resultate mitgetheilt⁴⁾, welche sie bei der Untersuchung der Elemente der Alkali- und Erdalkalimetalle erhielten. Die Resultate ihrer Untersuchungen fallen mit den entsprechenden in der vorliegenden Abhandlung zum Theil zusammen.

Methoden zur Darstellung der Stickstoffmetalle.

1. Durch wässrige Stickstoffwasserstoffsäure oder wasserlösliche Stickstoffmetalle werden, auch in verdünnten Lösungen, Stickstoffsilber N_3Ag , Stickstoffquecksilberoxydul N_3Hg , Stickstoffblei N_3Pb , Stickstoffthallium N_3Tl , und Stickstoffkupfer N_3Cu unmittelbar gefällt. Während Stickstoffsilber, Stickstoffquecksilberoxydul, Stickstoffblei, Stickstoffthallium in Bezug auf ihre Unlöslichkeit mit den betreffenden Halogenmetallen übereinstimmen, ist Stickstoffkupfer CuN_3 im Gegensatze zu Chlorkupfer $CuCl_2$ ein schwer lösliches, schön krystallisirtes Salz von braunroter Farbe.

2. Eine grosse Reihe von Metallen löst sich in wässrigem Stickstoffwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung auf. Es sind dieselben Elemente, welche dies Verhalten gegenüber verdünnter Salzsäure zeigen. Man erhält so z. B. klare Lösungen der Azide des Zinks, Eisens, Cadmiums, Mangans. Diese Lösungen geben aber beim Eindunsten entweder basische Salze, oder erleiden vollständige Zersetzung unter Hydroxydbildung und Abspaltung von Stickstoffwasserstoff. Auch beim Verdunsten im Vacuum können die so bereiteten Metallsalze des

¹⁾ Bull. soc. chim. 1895, 746.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 18, 970.

³⁾ Fehling's Handwörterbuch der Chem. 6, 1338.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 18.

Stickstoffwasserstoffs nur ausnahmsweise erhalten werden; meistens tritt auch hier schon in der Kälte mehr oder weniger vollständige Zersetzung ein. 16—17 procent. Lösungen von Stickstoffwasserstoff wurden zu diesen Versuchen verwendet. Die betreffenden Metalle entwickeln jedoch schon in 3—4 procentigen Lösungen lebhaft Wasserstoff. Die Beobachtung des einen von uns, dass auch die Edelmetalle von Stickstoffwasserstoff angegriffen werden, z. B. Platin von einer 33 procent. Lösung, haben wir nicht bestätigen können.¹⁾

3. Die frischgefällten Hydroxyde oder Carbonate eignen sich zur Darstellung einer grossen Reihe von Stickstoffmetallen, wenn man dieselben mit concentrirten Lösungen von Stickstoffwasserstoff behandelt.

4. Durch Umsatz der Metallsulfate mit Stickstoffbaryum in wässrigen Lösungen können lösliche Stickstoffsalze ebenfalls häufig mit Erfolg bereitet werden.

Analytische Methoden zur Erkennung der Stickstoffmetalle.

1. Stickstoffbestimmungen.

a) Auf trockenem Wege. Eine grosse Reihe von Stickstoffmetallen kann nach der Methode von Dumas durch Verbrennen im Kohlensäurestrom bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Bleichromat analysirt werden. Auch sehr explosive Salze, wie das Silber- und Bleisalz, gelingt es nach dieser Methode auf ihren Stickstoffgehalt zu prüfen, wenn man die fein vertheilte Substanz in einem sehr langen Porzellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat vorsichtig mischt. Es treten dann im Rohre hier und da kleine Explosionen ein, welche allerdings gelegentlich auch zur vollständigen Zerschmetterung des Apparates führen. Schon das Trocknen und Abwägen dieser detonirenden Stickstoffmetalle ist gefährlich, indem zuweilen ohne jede besondere Veranlassung Explosionen eintreten. Das Trocknen darf nur im Vacuum-Exsiccator vorgenommen werden. Die Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle können nach der Methode von Dumas gefahrlos analysirt werden. Nach dieser Methode erhält man annähernd gleichmässige und genaue Zahlen.

¹⁾ Ber. 23, 3027.

Jedenfalls hat sich nicht die Vermuthung bestätigt, dass dabei ein Theil des Stickstoffs in anderer Weise an Metall gebunden bleiben könne und beim Glühen nicht als Gas erhalten würde. Selbst das Lithiumsalz N_3Li , bei dem man besonders hätte erwarten dürfen, dass das Metall einen Theil des Stickstoffs zurückbehalten würde, wird nach der angeführten Methode vollständig zersetzt. Stickstoffmetalle, welche, wie das Ammoniumsalz, Wasserstoff, oder, wie manche basische Salze, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, können nicht durch Verbrennen im Sauerstoffstrome auf ihren Wasserstoffgehalt geprüft werden, da dabei fast regelmässig äusserst heftige Explosionen eintreten. Diese Beobachtung wurde zuerst beim Stickstoffammonium gemacht.¹⁾

b) Auf nassem Wege. Man bringt etwa $\frac{1}{2}$ Grm. der abgewogenen Substanz mittelst eines langen Trichterrohres unter Nachspülen mit etwas Wasser auf den Boden eines Fractionirkolbens von 300 Ccm. Inhalt, welcher einerseits mit einem Tropftrichter und andererseits mit einem langen Kühler verbunden ist, welch' letzterer in eine Erlenmeyer'sche, mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge von $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge beschickte Vorlage mündet. Aus dem Tropftrichter lässt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure, mit 150 Ccm. Wasser verdünnt, zufließen. Der Tropftrichter wird hierauf mit 50 Ccm. Wasser aufgefüllt, sodann die Destillation begonnen und so lange fortgesetzt, bis noch etwa 50 Ccm. Flüssigkeit als Rückstand vorhanden sind. Hierauf lässt man aus dem Tropftrichter das in demselben befindliche Wasser nachfließen und nochmals bis auf 50 Ccm. abdestilliren. Erfahrungsmässig ist aller Stickstoffwasserstoff nunmehr übergetrieben. Zur Vorsicht kann man indessen nochmals 50 Ccm. Wasser nachfließen lassen und abdestilliren. Der Inhalt der Vorlage wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zurücktitrirt.

2. Metallbestimmungen.

Die Metallbestimmungen werden am besten mit der rückständigen, schwefelsauren Lösung von dem zuletzt angegebenen

¹⁾ Ber. 24, 3347.

Processe in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Man erhält dadurch Metall- und Stickstoffgehalt in einer Operation. Will man die Metalle der Azide, z. B. die Alkalimetalle, direct in die Sulfate überführen unter Vernachlässigung des Stickstoffgehaltes, so darf man niemals dieselben unmittelbar im Platintiegel mit Schwefelsäure, auch nicht mit mässig concentrirter, auf dem Wasserbade eindampfen. Es scheint bei dieser Operation, bei welcher die Flüssigkeit nicht gekocht wird, Stickstoffwasserstoff von der concentrirten Säure unverändert festgehalten zu werden; denn beim Erhitzen der auf dem Wasserbade völlig abgedampften Flüssigkeit durch die Stichflamme trat mehrmals äusserst heftige Explosion ein. Man muss in diesem Falle die Substanz, am besten in einer geräumigen Platinschale, zunächst mit sehr verdünnter Säure unter häufiger Erneuerung des Wassers längere Zeit digeriren und dann erst vollständig eindampfen.

Mässig conc. wässrige Stickstoffwasserstoffsäure scheint Glas auch bei wochenlangem Kochen, wie aus dem oben beschriebenen Versuche zur Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs mit Salzsäure hervorgeht, nicht wesentlich stärker anzugreifen als Salzsäure. Dagegen haben wir, wie auch Wislicenus¹⁾ schon, die Beobachtung gemacht, dass die löslichen Stickstoffmetalle der Alkalien und Erdalkalien, namentlich Stickstoffbaryum, die Glasgefässe, in welchen die Lösungen eingedampft werden, ausserordentlich stark angreifen. Häufig gebrauchte gläserne Eindampfschalen wurden trübe und erschienen unter der Lupe stark geätzt. Es empfiehlt sich daher thunlichst in Platingefässen zu arbeiten.

Löslichkeitsbestimmungen der Metallsalze.

Dieselben wurden hauptsächlich bei den Alkali- und Erdalkaliaziden in Wasser und in Alkohol ausgeführt, und zwar in der Weise, dass überschüssiges Salz mit den betreffenden Lösungsmitteln versetzt und in geschlossenen Gefässen mehrere Wochen unter Umschütteln in einem Kellerraum mit gleichmässiger Temperatur aufbewahrt wurde. Von der überstehenden Lösung wurde unter gleichzeitiger Bestimmung ihrer Temperatur

¹⁾ Ber. 25, 2085.

ein Quantum in den Platintiegel abgewogen und nach dem Eindampfen und Trocknen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht zur Wägung gebracht.

A) Azide der Stickstoffalkalien und Stickstoffalkalierdmetalle.

1. Die Azide der Alkalimetalle.

Stickstoffammonium N_4H_4 .

Das merkwürdigste Salz des Stickstoffwasserstoffs ist unzweifelhaft das Ammoniumsalz N_4H_4 . Zu den bisher gemachten und bekannt gewordenen Beobachtungen von Curtius sind in der neueren Zeit vor allen Dingen die interessanten Studien Berthelot's über das bei der Explosion des Stickstoffammoniums entbundene Gasvolumen hinzugekommen, ebenso die Untersuchungen über die Bildungs-, Lösungs- und Verbrennungswärme des Salzes.¹⁾ Es ist uns nunmehr auch gelungen, die Dampfdichte des Stickstoffammoniums in der Barometerleere mit völliger Sicherheit festzustellen. Der Güte der Herren Prof. Dr. Kayser in Bonn und Geheimrath Prof. Dr. Rosenbusch in Heidelberg verdanken wir ferner interessante Einblicke in das spectroscopische und krystallographische Verhalten des Stickstoffammoniums, welche an dieser Stelle wiedergegeben werden sollen.

Verhalten des Stickstoffammoniums beim Erhitzen.

Das zu den Versuchen nöthige Stickstoffammonium wurde aus dem Produkt gewonnen, das in der angegebenen Weise aus Hippurazid²⁾ bereitet war. Dasselbe wurde zu diesem Zweck in das geschlossene Ende eines dickwandigen Rohres von 20 Cm. Länge und 1 Cm. Weite gebracht und dieses mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossene Rohr mittelst der Saugpumpe evacuirt, während das untere Ende in ein Becherglas mit Wasser tauchte. Das Wasser wurde nun zum Sieden erhitzt. Unmittelbar an der Stelle, an welcher das Rohr aus dem Wasser hervorragte, erschien die ganze Menge der sublimirten Krystalle in glänzenden Blättchen. Letztere

¹⁾ Siehe Handwörterbuch a. a. O.

²⁾ Ber. 24, 3341.

wurden mechanisch aus dem Rohre losgelöst und im verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Als Rückstand hinterblieben minimale Spuren einer grauen, lockeren Masse.

Andererseits ist es aber auch gelungen, Stickstoffammonium in einem dünnwandigen Röhrchen zum Schmelzen zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde eine sehr geringe Menge in einer an einem Ende verschlossenen und an das Thermometer gehefteten Schmelzcapillare im Schwefelsäurebad langsam erwärmt. Die Veränderungen konnten mittelst eines Fernrohres genau beobachtet werden. Der ganze Apparat befand sich hinter Glasscheiben. Bei 140° schien der obere Theil der Substanz unter Gasentwicklung in Bewegung zu geraten; bei 160° fing die ganze Masse an zu sintern und wurde vollkommen flüssig. Im Moment des Flüssigwerdens gerieth die Masse unter Blasenwerfen und Spritzen ins Sieden. Bei 170° war sie aus dem unteren Theile des Röhrchens vollkommen verschwunden und hatte sich oberhalb der Schwefelsäure als Sublimat abgesetzt. Nach dem Erkalten zeigten sich wieder im unteren Theile des Rohres viereckige, glasklare, gut ausgebildete Krystalle.

Die Flüchtigkeit des Stickstoffammoniums.

Stickstoffammonium ist nicht allein in trockenem Zustande, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch in Lösungen ausserordentlich flüchtig. Bringt man einen Tropfen einer heissen, concentrirten wässrigen Lösung auf ein Uhrglas, so scheiden sich in derselben zunächst dicke, glashelle Prismen aus. Nach wenig Stunden sind beim Stehen an der Luft Krystalle und Mutterlauge vollständig verschwunden. Die Dämpfe der sich verflüchtigenden Substanz sind so giftig, dass schon die vorübergehende Beobachtung eines derartigen erstarrten Tropfens einer Lösung von Stickstoffammonium unter dem Mikroskop heftiges Unbehagen erzeugt. In Folge der Flüchtigkeit des Körpers war es uns daher auch nicht möglich, seine Löslichkeit in Wasser festzustellen.

Dampfdichte des Stickstoffammoniums.

Bringt man Stickstoffammonium in die Barometerleere, so zeigt der feste Körper, wie auch nicht anders zu erwarten

war, trotz seiner Flüchtigkeit an freier Luft, eine äusserst geringe Tension. Die Quecksilbersäule sinkt nur um etwa 2 mm. Der erste Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in das Vacuum eines gewöhnlichen Barometers, dessen Rohr etwa 85 Cm. Länge und 1 Cm. Weite besass, 0,05 Grm. Stickstoffammonium, welche ein kleines Glasfläschchen mit Stöpsel vollständig ausfüllten, hineingebracht wurden. Nachdem das Rohr stundenlang im Wasserdampf erhitzt worden war, zeigte sich, dass die Quecksilbersäule zwar ein constantes Niveau einnahm, dass aber nur ein Theil der angewandten Substanz vergast werden konnte. Es wurden daher Röhren von $1\frac{1}{2}$ Met. Länge und 1,5 Cm. Weite, sowie von $1\frac{1}{2}$ Met. Länge und 2,1 Cm. Weite mit Quecksilber gefüllt und als Barometer verwendet! Die Röhren wurden in einem weiten Wasserdampfmantel erhitzt. Angewandt wurden nur 10—20 Milligramm. Stickstoffammonium, welche derart in die Fläschchen eingefüllt wurden, dass der leere Raum mit Quecksilber beschickt wurde. Sobald die Röhre sich zu erhitzen beginnt, sinkt das Niveau der Quecksilbersäule rasch, während die weissen Kryställchen des Stickstoffammoniums sich in dem Fläschchen in hüpfende Bewegung setzen und verschwinden. Nach etwa einer halben Stunde ist das Volumen constant. Dasselbe veränderte sich nicht mehr, als es noch weitere $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhalten war. Nach dem Abkühlen stieg das Quecksilber bis auf etwa 2 Mm. wieder auf sein ursprüngliches Niveau. Das condensirte Stickstoffammonium erschien jedesmal an der Stelle des ursprünglichen Vacuums, an welcher das Barometerrohr durch eine Korkscheibe in dem Dampfmantel gehalten wurde, in blitzenden Krystallblättchen. Das Rohr wurde nochmals im Wasserdampfströme mehrere Stunden lang erhitzt und wieder abkühlen gelassen. Es zeigten sich genau dieselben Verhältnisse. Die Feuchtigkeit wurde bei diesen Versuchen auf das sorgfältigste und vollkommenste ausgeschlossen. Wenn man alle Correcturen in Betracht zieht, beträgt die Tension des Stickstoffammoniums nur etwas mehr als 1 Mm.

Versuch 1.

$p = 0,01015$ Grm.; $B = 760,5$ Mm.; $t = 7,2^\circ$; $h = 702,8$ Mm.;
 $h' = 432,8$ Mm.; $h'' = 270$ Mm.; $t' = 100^\circ$; $t'' = 22^\circ$; $V = 123,78$ Ccm.
 (entsprechend 1676,7 Grm. Hg von 20°).

Versuch 2.

$p = 0,0203$ Grm.; $B = 748,7$ Mm.; $t = 9^\circ$; $h = 697,0$ Mm.;
 $h' = 442,0$ Mm.; $h'' = 255$ Mm.; $t' = 100^\circ$; $t'' = 24^\circ$; $V = 264,97$ Ccm.
 (entsprechend 3590,3 Grm. Hg von 16°).

Berechnet für N_4H_4 :		Berechnet für $\frac{N_4H_4}{2}$:		Gefunden:	
				1.	2.
D	30	15		14,675	15,095
M	60	30		29,35	30,19.

Wie aus diesen Versuchen mit Schärfe hervorgeht und auch zu erwarten war, wurde die halbe Dampfdichte des Stickstoffammoniums N_4H_4 gefunden, entsprechend der vollkommenen Dissociation des Körpers.¹⁾

Das Spectrum des Stickstoffammoniums.

Herr Prof. Dr. Kayser hatte die Güte, das Spectrum des Stickstoffammoniums zu untersuchen und mit dem des Chlorammoniums zu vergleichen. Leider wurden die Versuche mehrmals durch Zerschmetterung der Quecksilberluftpumpe unterbrochen, so dass dieselben nicht in dem wünschenswerthen Umfange fortgesetzt werden konnten. Angewandt wurde sublimirtes Stickstoffammonium, welches in einem offenen Glaseimerchen in einen Seitenansatz der betreffenden Vacuumröhre gebracht wurde.

Herr Prof. Dr. Kayser berichtet über diese Versuche Folgendes:

„Zunächst wurde versucht, das Salz in einer Geissler-Röhre mit äusseren Electroden, die aber ihrerseits in Vacua eingeschmolzen waren, zum Leuchten zu bringen. Das Licht in der Capillare war schwach; man sah nur Andeutungen von Banden in Blaugrün. Dann wurde das Salz in ein gewöhnliches Geissler-Rohr mit inneren Electroden gebracht. Es erwies sich unmöglich, weiter als bis auf 0,1 Mm. auszupumpen; offenbar war die Dampfspannung des Salzes etwa so

¹⁾ Wir sprechen Herrn Dr. Mohr, der uns bei den beschriebenen, gefahrvollen Untersuchungen über die Dampfdichte des Stickstoffammoniums unterstützte, auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

gross. Beim Versuch, den Dampf durch die zum Austreiben der Luft bestimmte Capillarröhre der Töppler-Hagen'schen Pumpe hinauszutreiben, condensirte sich dieser Dampf jedesmal. Bei einem Pumpenzuge trat mit der Condensation eine Explosion ein, welche die Capillare in kleine Splitterchen zertrümmerte und 4—5 Met. umherschleuderte. Die explodirte Masse muss ausserordentlich gering gewesen sein, dieselbe entsprach sicher nicht mehr als 0,1 Ccm. Dampf von 5 bis 10 Mm. Druck, d. h. etwa 1 Cmm. Dampf von Atmosphärendruck. Durch die eindringende Luft wurde das Quecksilber sofort in das Rohr geschleudert, welches die Pumpe mit dem auszupumpenden Raum verbindet, und hier trat sofort eine zweite Explosion ein, welche auch dieses Rohr zersplitterte. Es war aber gelungen, schnell genug einen Hahn, der sich zwischen Pumpe und Geissler-Rohr befand, zu schliessen, so dass in letzteres keine Luft eingedrungen war. Das Spectrum zeigte jetzt deutlicher eine grosse Anzahl Banden, die nach der Seite der kurzen Wellen abschattirt waren, in Grün und Blau. Eine vergleichende Betrachtung des Stickstoffspectrums schien Identität dieser Banden mit den entsprechenden des Stickstoffs zu ergeben; doch sind Messungen nicht gemacht. Von den besonders charakteristischen Stickstoff-Banden in Roth und Gelb war keine Spur vorhanden. Es wurde nun versucht, das Spectrum zu verbessern durch vorsichtiges Erwärmen des Salzes. Dabei entwickelte sich aber so viel Dampf, dass die Entladung nur noch als Lichtfaden durch das Rohr ging; das Spectrum war unverändert, aber lichtschwächer. Es hätte von neuem ausgepumpt werden müssen; da ich aber nicht eine zweite Pumpe aufs Spiel setzen wollte, verband ich das Rohr mit einem 4 Lit. haltenden Gefäss, welches auf etwa $\frac{1}{10}$ Mm. mit der Quecksilberpumpe evacuirt war. Es wurde dann der Hahn zwischen Geissler-Rohr und dem Gefäss für einen Augenblick geöffnet, in der Absicht, etwas von dem Dampfe abzusaugen. Leider entsprach der Erfolg nicht derselben, sondern das Rohr zeigte nun das gewöhnliche Stickstoff-Spectrum mit den rothen und grünen Banden. Es war also Luft eingedrungen.“

Gleichzeitig mit obenstehenden Versuchen wurde das Spectrum des Chlorammoniums in ganz analoger Weise

entworfen. Es zeigten sich sofort in intensivster Weise die charakteristischen Linien des Wasserstoffs und die rothe Hälfte des Stickstoffspectrums mit besonderer Intensität. Der unmittelbare Vergleich der Spectra des Stickstoffammoniums und Chlorammoniums bei den genannten Versuchen musste bei der vollständigen Verschiedenheit des Anblickes zunächst zu der Ansicht führen, dass dem Stickstoffammonium ein eigenthümliches Verbindungsspectrum zukomme, in welchem sowohl die Linien des Wasserstoffs, als auch die rothe Seite des Stickstoffspectrums fehlten. Nach Plücker und Hittorf¹⁾ sollen allerdings bei niedrigerer Temperatur, schwächeren Entladungen oder weiteren Capillaren vom Spectrum des Stickstoffs vorwiegend nur die blauen Banden auftreten. Herr Prof. Kayser hatte indessen vor kurzem die Güte, noch einmal die Spectra des Stickstoff- und des Chlorammoniums mit einander zu vergleichen, und hat nunmehr auch in dem Stickstoffammonium-Spectrum Wasserstofflinien und den rothgelben Theil des Stickstoffspectrums wahrnehmen können.

Krystallographisches vom Stickstoffammonium.

Herr Geheimer Bergrath Prof. Dr. Rosenbusch hatte die Güte uns Folgendes über Stickstoffammonium mitzuthemen:

„Goniometrische Messungen an dem vorliegenden Material waren nicht möglich; die Krystalle verflüchtigen sich unter sichtbarer Entwicklung von Gasbläschen! Alle Krystalle sind optisch als Zwillinge oder Viellinge nach einer oder nach zwei zusammengehörigen, auf der Tafelfläche der Krystalle senkrechten Flächen zu erkennen. Dem entspricht auch das Auftreten zweier, zu einander anscheinend senkrechter Streifensysteme auf der Tafelfläche, welche in einer Naht zusammenstossen. Auf der Tafelfläche tritt eine spitze Bissextrix aus, und zwar senkrecht, wenn die Blättchen hinreichend eben sind, sonst schief. Der Axenwinkel wurde noch nicht gemessen. Das Krystallsystem scheint rhombisch zu sein, doch konnte die Art der Dispersion wegen zu starker Doppelbrechung noch nicht festgestellt werden.“

¹⁾ Phil. Trans. R. Soc. 155 (1865) S. 1—29.

Stickstofflithium, N₃Li.

Das Salz wurde durch Umsatz von Lithiumsulfat mit Stickstoffbaryum bereitet. Beim Eindampfen der Lösung erhält man farblose, spießförmige, häufig fächerförmig gruppirte, anisotrope Krystalle. Die Verbindung konnte aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. Von den ausgeschiedenen Krystallen wurde die anhaftende Mutterlauge durch Abpressen mit Filtrirpapier getrennt. Da die Verbindung äusserst hygroskopisch ist, wurde zur Analyse eine entsprechende Menge in ein Porcellanschiffchen gebracht, welches sich in einem verschliessbaren Glasgefäss befand. Beide Gefässe waren vorher gewogen und wurden dann mit der Substanz so lange über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator getrocknet, bis das Gewicht constant war. Dieser Vorgang nahm mehrere Tage in Anspruch. Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, das Lithium als Lithiumsulfat.

1. 0,0932 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 67,0 Ccm. N bei 766 Mm. und 12°; entsprechend 0,08017 Grm. N.

0,3635 Grm. gaben, mit H₂SO₄ geglüht, 0,4024 Grm. Li₂SO₄; entsprechend 0,05121 Grm. Li.

2. 0,0839 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 59,8 Ccm. N bei 766 Mm. und 11°; entsprechend 0,07188 Grm. N.

0,3387 Grm. gaben, mit H₂SO₄ geglüht, 0,3773 Grm. Li₂SO₄; entsprechend 0,04802 Grm. Li.

Berechnet für N ₃ Li:			Gefunden:	
			1.	2.
N ₃	42	85,71 N	86,02 N	85,67 % N
Li	7	14,29 Li	14,09 Li	14,18 „ Li
M	49	100,00	100,11	99,85 % .

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass über Schwefelsäure getrocknetes Stickstofflithium wasserfrei ist. Es löst sich nicht wie Chlorlithium in Wasser unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung.

100 Theile Wasser lösen	36,12 Theile bei 10°,
100 „ „ „	62,07 „ „ 15,5°,
100 „ „ „	66,41 „ „ 16°,
100 „ absoluter Alkohol lösen	20,26 „ „ 16°.

In reinem Aether ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Stickstofflithium ist hygroskopisch und zerfliesslich.

Durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung wird es nicht verändert. Stickstofflithium ist das einzige von allen Alkaliaziden, welches beim Erhitzen sich unter Detonation zersetzt, eine Eigenschaft, welche auch der feuchten Substanz zukommt. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es und explodiert dann mit carmoisinrothem Lichte. Ist das Salz vollkommen trocken, so erscheint die Flamme bei der Explosion fast weiss wie Magnesiumlicht. Erhitzt man Stickstofflithium in der Schmelzcapillare im Sand- oder Schwefelsäurebade, so zersetzt es sich jedesmal unter Explosion und Zerschmetterung des Röhrchens, aber die Zersetzungstemperaturen schwanken ausserordentlich beträchtlich, je nachdem die Erhitzung langsam oder schnell erfolgt, zwischen 115° und 298° ! Durch Hämmern kann es nicht zur Explosion gebracht werden.

Stickstoffnatrium, N_3Na .¹⁾

Das Salz wurde durch Neutralisation von reiner Natronlauge mit Stickstoffwasserstoff bereitet, aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure ohne besondere Vorsichtsmassregeln getrocknet.

1. 0,2530 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2758 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,08934 Grm. Na.
2. 0,1992 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2180 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,07062 Grm. Na.

Berechnet:			Gefunden:	
			1.	2.
Na	23	35,38 Na	35,31 Na	35,45 % Na.

Stickstoffnatrium krystallisirt aus Wasser nur selten in wohl ausgebildeten Individuen. „Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an. Sie sind optisch positiv mit starker, einaxiger Doppelbrechung.

Aus dem Krystallpulver wurden durch Zerdrücken mit einem Deckglas in Monobromnaphthalin hexagonal begrenzte Blättchen, an denen Randkantenwinkel zu 120° ($119^{\circ} 57'$ bis $120^{\circ} 3'$) gefunden wurden, isolirt. Auch eine flache, hexagonale Pyramide wurde beobachtet. Es erschien das Interferenzbild stark doppelbrechender, positiver, einaxiger Krystalle.“

¹⁾ Ber. 24, 3346.

Die Lösung des Stickstoffnatriums reagirt schwach alkalisch. In Wasser löst es sich unter Kälteerzeugung.

In 100 Theilen Wasser lösen sich	40,16	Theile bei 10°,
„ 100 „ „ „ „	40,7	„ „ 15,2°,
„ 100 „ „ „ „	41,7	„ „ 17°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich	0,3153	„ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich.

Stickstoffnatrium ist nicht hygroskopisch; innerhalb einer Woche wurden nur 0,6% Wasser aus der Luft aufgenommen. Die wässrige Lösung ist beim Eindampfen beständig.

Stickstoffnatrium explodirt nicht durch Hämmern. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es nicht, sondern verpufft bei hoher Temperatur schwach mit glänzend gelbem Lichte. Das Salz wurde 13 Minuten lang in einer Capillare auf 350° erhitzt, ohne dass eine Veränderung eintrat.

Stickstoffkalium, N_3K .

Das Salz wurde durch Behandeln des Ammoniumsalmes, oder der freien Säure mit der berechneten Menge Kalilauge bereitet, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,0898 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 40,5 Cem. N bei 753 Mm. und 17°; entsprechend 0,0465 Grm. N.

0,1487 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,1593 Grm. K_2SO_4 ; entsprechend 0,07151 Grm. K.

2. 0,0846 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 38,5 Cem. N bei 759 Mm. und 20°; entsprechend 0,04397 Grm. N.

0,2415 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2580 Grm. K_2SO_4 ; entsprechend 0,1158 Grm. K.

3. 0,5646 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,6078 Grm. K_2SO_4 ; entsprechend 0,2728 Grm. K.

4. 0,2194 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2352 Grm. K_2SO_4 ; entsprechend 0,10564 Grm. K.

Berechnet für N_3K :		Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
N_3	42	51,85 N	51,84 N	51,97 % N	—
K	39	48,15 K	48,09 K	47,97 „ K	48,33 K
M	81	100,00	99,93	99,94 %	—

Stickstoffkalium krystallisirt aus Wasser in besser ausgebildeten Individuen als das Natriumsalz. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung erscheint es in treppenförmig über-

einander gelagerten Schichten. Die Krystalle gehören dem quadratischen System an.

„Sie sind optisch einaxig mit negativem Charakter und zeigen starke Doppelbrechung. $a : c = 1 : 0,5810$. Die einzelnen Individuen bilden flache Pyramiden mit treppenförmig gebauter Basis. Beobachtete Flächen P (111) und 0 P (001).

a) Mittel aus 12 Schimmermessungen an 6 Krystallen zwischen den Extremen $77^{\circ} 45'$ und $79^{\circ} 46'$, bezw. $100^{\circ} 25'$ und $101^{\circ} 55'$.

b) Mittel aus den Messungen an den besten und zugleich kleinsten Krystallen.

	111 : $\bar{1}\bar{1}1$:	111 : 11 $\bar{1}$:	111 : $\bar{1}\bar{1}1$:
a)	$78^{\circ} 47'$	$101^{\circ} 15'$	—
b)	$78^{\circ} 53'$	$101^{\circ} 14'$	$53^{\circ} 20'$.

Aus 111 : $\bar{1}\bar{1}1 = 78^{\circ} 47'$ ergibt sich: $a : c = 1 : 0,5806$,

„ 111 : $\bar{1}\bar{1}1 = 78^{\circ} 53'$ „ „ $a : c = 1 : 0,5817$,

„ 111 : $\bar{1}\bar{1}1 = 53^{\circ} 20'$ „ „ $a : c = 1 : 0,5808$.

Also im Mittel: $a : c = 1 : 0,5810$.

Stickstoffkalium löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung; die Lösung reagirt alkalisch und ist beim Eindampfen beständig.

100 Theile Wasser lösen	46,5	Theile bei $10,5^{\circ}$,
100 „ „ „	48,9	„ „ $15,5^{\circ}$,
100 „ „ „	49,6	„ „ 17° ,
100 „ absoluter Alkohol lösen	0,1375	„ „ 16° .

In reinem Aether ist es unlöslich. Stickstoffkalium ist weder flüchtig noch hygroskopisch. In 14 Tagen wurden beim Stehen an der Luft nur $0,05\%$ Wasser aufgenommen. Das Salz explodirt nicht durch Hämmern; beim Erhitzen auf der Platte schmilzt es, fängt unter Stickstoffentwicklung zu sieden an und, unter schwacher Verpuffung sich entzündend, verbrennt zurückgebliebenes, metallisches Kalium langsam mit röthlich-blauem Lichte. Beim Erhitzen in der Capillare bleibt Stickstoffkalium bei 350° unverändert; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es dann und hinterlässt unter lebhafter Stickstoffentwicklung metallisches Kalium.

Stickstoffrubidium, N₃Rb.

Stickstoffrubidium wurde durch Umsatz einer Rubidium-sulfatlösung mit Stickstoffbaryum gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,0830 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 24,2 Ccm. N bei 753 Mm. und 19°; entsprechend 0,02755 Grm. N.

0,4180 Grm. gaben, mit H₂SO₄ geglüht, 0,4361 Grm. Rb₂SO₄; entsprechend 0,2798 Grm. Rb.

2. 0,0651 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 18,2 Ccm. N bei 758 Mm. und 12°; entsprechend 0,02155 Grm. N.

0,3137 Grm. gaben, mit H₂SO₄ geglüht, 0,3280 Grm. Rb₂SO₄; entsprechend 0,2098 Grm. Rb.

3. 0,3237 Grm. gaben, mit H₂SO₄ geglüht, 0,3385 Grm. Rb₂SO₄; entsprechend 0,2165 Grm. Rb.

Berechnet für N ₃ Rb:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
N ₃	42	33,02 N	33,20 N	33,10 % N	—
Rb	85,2	66,98 Rb	66,73 Rb	66,88 „ Rb	66,89 % Rb
M	127,2	100,00	99,93	99,98 %	—

Stickstoffrubidium ist das am besten krystallisirende Alkalisalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Man erhält leicht grosse, tafelförmige Individuen beim Umkrystallisiren aus Wasser, namentlich beim langsamen Verdunsten an der Luft.

„Die Krystalle gehören dem quadratischen System an, sind optisch einaxig mit negativem Charakter und zeigen starke Doppelbrechung.

$$a : c = 1 : 0,5785.$$

Stickstoffrubidium bildet tafelförmige Krystalle mit sehr schmalen, aber zum Theil sehr gut spiegelnden Flächen einer quadratischen Pyramide.

a) Mittel aus Schimmermessungen an 6 Krystalltäfelchen.

b) Beste Messungen an einem Täfelchen, bei welchem 001: 00 $\bar{1}$ = 180° 39' war, die Pyramide aber gut spiegelte:

	111:001:	111:11 $\bar{1}$:	111:1 $\bar{1}$ 1:
a)	39° 19'	—	—
b)	39° 27'	101° 45'	53° 10'.

Aus 111:001 = 39° 19' ergibt sich $a : c = 1 : 0,5791$,

„ 111:001 = 39° 27' „ „ $a : c = 1 : 0,5819$,

„ 111:11 $\bar{1}$ = 101° 45' „ „ $a : c = 1 : 0,5752$,

„ 111:1 $\bar{1}$ 1 = 53° 10' „ „ $a : c = 1 : 0,5779$.

Also im Mittel $a : c = 1 : 0,5785$ “.

Stickstoffrubidium ist in Wasser unter Kälteerzeugung löslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich	107,1	Theile bei 16°,
„ 100 „ „ „ „	114,1	„ „ 17°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich		0,182	„ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Die Lösung reagirt alkalisch; durch Eindampfen wird sie nicht verändert. Stickstoffrubidium ist nicht flüchtig, aber etwas hygroskopisch. Es explodirt nicht durch Hämmern. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es; bei weiterem Erhitzen tritt heftige Gasentwicklung auf; es bleibt entweder Rubidiumoxyd oder metallisches Rubidium, je nach der Menge der angewandten Substanz und der Luftzufuhr, zurück. Das rückständige Metall entzündet sich unter schwacher Verpuffung und verbrennt mit violetterm Licht. Durch Erhitzen in der Schmelzcapillare sintert Stickstoffrubidium bei 280° und wird bei 330° — 340° flüssig. Erhitzt man das Röhrchen weiter über freier Flamme, so zergeht die Substanz unter heftigem Aufschäumen und hinterlässt einen glänzenden, silberweissen Spiegel von metallischem Rubidium.

Stickstoffcäsium N_3Cs .

Stickstoffcäsium wurde durch Umsatz von Cäsiumsulfat mit Stickstoffbaryum dargestellt, durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure lange Zeit getrocknet. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

1. 0,0895 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 764 Mm. und 18° ; entsprechend 0,0216 Grm. N.

0,5076 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5241 Grm. Cs_2SO_4 ; entsprechend 0,3849 Grm. Cs.

2. 0,1225 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 25,2 Ccm. N bei 766 Mm. und 18° ; entsprechend 0,02934 Grm. N.

0,4683 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4835 Grm. Cs_2SO_4 ; entsprechend 0,3551 Grm. Cs.

Berechnet für N_3Cs :		Gefunden:	
		1.	2.
N_3	42	24,13 N	23,95 % N
Cs	132,7	75,82 Cs	75,83 „ Cs
M	174,7	99,95	99,78 % .

Stickstoffcäsium bildet aus Wasser kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle mit rechtwinkliger Begrenzung. In Folge der Zerfliesslichkeit ist keine Messung möglich.

„Aus einem in Monobromnaphtalin isolirten Klümpchen wurden unregelmässig begrenzte Blättchen isolirt, welche in convergentem Lichte die Interferenzfigur stark doppelbrechender, einaxiger Krystalle zeigen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.“

Stickstoffcäsium ist hygroskopisch und mit Wasser unter starker Kälteerzeugung zerfliesslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich 224,2 Theile bei 0°,
 „ 100 „ „ „ „ 307,4 „ „ 16°,
 „ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 1,0366 „ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und wird durch Kochen nicht verändert. Durch Hämmern explodirt es nicht. Beim Erhitzen auf der Metallplatte verhält es sich wie Stickstoffkalium und Stickstoffrubidium. In der Schmelzcapillare schmilzt es bei 310°—318°; bei weiterem Erhitzen hinterbleibt, unter Aufschäumen und schwacher Verpuffung wie beim Rubidiumsals, silberglänzendes Cäsiummetall.

Stickstoffthallium, N₃Tl.¹⁾

Stickstoffthallium wird dargestellt durch Fällen von Stickstoffammonium mit Thalliumnitratlösung, oder von Thalliumnitratlösung mit Stickstoffwasserstoffsäure. Der schwer lösliche Niederschlag wird abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Thallium wurde als Jodür JTI bestimmt.

1. 0,1330 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 20,3 Cem. N bei 757 Mm. und 22°; entsprechend 0,0229 Grm. N.

0,2094 Grm. gaben, nach der Fällung mit Jodkalium, 0,2800 Grm. JTI; entsprechend 0,1728 Grm. TI.

2. 0,4486 Grm. gaben nach der Fällung mit Jodkalium 0,6013 Grm. JTI; entsprechend 0,3709 Grm. TI.

Berechnet für N ₃ Tl:			Gefunden:	
			1.	2.
N ₃	42	17,09 N	17,22 % N	—
Tl	203,7	82,91 TI	82,52 TI	82,69 % TI
M	245,7	100,00	99,74	—

Der farblose, feinkörnige Niederschlag des Stickstoffthalliums färbt sich an der Luft, auch unter Wasser gelblich. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man grosse, durchsichtige, gelbliche, glänzende, quadratische Blätter, welche treppenförmig übereinander gelagert sind.

„Stickstoffthallium bildet tetragonale Krystalle mit negativem Charakter und starker Doppelbrechung. Die sehr zer-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 18, 970.

brechlichen Täfelchen zeigen schmale, aber spiegelnde Randflächen. Beobachtet wurden 0 P (001), P (111), 2 P (221).

$$a : c = 1 : 0,5881.$$

a) Mittel aus den Messungen an einem rundum ausgebildeten Kryställchen und 3 fragmentaren Täfelchen:

b) Messung an einem Blättchen, welches ausser 001 nur eine schimmernde Fläche von 2 P (221) zeigte:

	001 : 111 :	111 : $\bar{1}\bar{1}$:	001 : 221 :
a)	$39^\circ 44'$	$54^\circ 5'$	—
b)	—	—	$58^\circ 46'$.

Aus 001 : 111 = $39^\circ 44'$ berechnet sich $a : c = 1 : 0,5878$,

„ 111 : $\bar{1}\bar{1}$ = $54^\circ 5'$ „ „ $a : c = 1 : 0,5934$,

also im Mittel: $a : c = 1 : 0,5881$.

„ 001 : 221 = $58^\circ 46'$ berechnet sich $a : 2c = 1 : 1,1660$.

Beim Umkrystallisiren erhält man zuweilen ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz. Diese durchsichtigen Krystalle waren mit einer bräunlichen Schicht überzogen, welche keine genauere Beobachtung gestattete. Eine Stickstoffbestimmung der letzteren Krystalle ergab aber ebenfalls die Zusammensetzung N_3Tl .

0,1620 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 24,2 Cem. N bei 762 Mm. und 21° ; entsprechend 0,02763 Grm. N.

	Berechnet für N_3Tl :		Gefunden:
N_3	42	17,09 N	17,05 % N.

Stickstoffthallium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich 0,1712 Theile bei 0° ,

„ 100 „ „ „ „ 0,1965 „ „ 5° ,

„ 100 „ „ „ „ „ 0,3 „ „ 16° .

In absolutem Alkohol oder Aether ist es unlöslich.

Stickstoffthallium ist weder flüchtig noch hygroskopisch. Die neutral reagierende, wässrige Lösung wird durch Eindampfen nicht veränderte. Es explodirt durch Hämmern unter heftiger Detonation; beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es gewöhnlich und hinterlässt unter lebhafter Siedeerscheinung metallisches Thallium. Durch schnelles, heftiges Erhitzen kann es aber auch während des Schmelzens explodiren. Im Capillarfaden blieb es bei 340° noch unverändert; bei weiterem Erhitzen des Röhrchens über freier Flamme trat starke Explosion ein.

Herr Professor Ebert in Kiel hatte die Güte, Stickstoffthallium durch Erhitzen zwischen den Polen eines kräftigen Induktors spektroskopisch zu untersuchen. Es traten fortwährend unter glänzendster Lichterscheinung kleine Explosionen ein, welche in der Camera des Spektrographen ein ausgezeichnetes Bild hervorriefen. Ausser den Thalliumlinien zeigte sich jedoch nichts Wesentliches. Das vergleichsweise entworfene Chlorthallium-Spektrum zeigte dieselben Eigenschaften.

2. Die Azide der Alkalierdmetalle.

Stickstoffcalcium, N_6Ca .

Das Calciumsalz wurde durch Auflösen von Calciumhydroxyd in 8procent. wässriger Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt. Auch kann dasselbe durch Kochen von frischgefälltem, überschüssigem Calciumhydroxyd mit Stickstoffammonium bereitet werden. Der überschüssige Aetzkalk wurde in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat entfernt und das Salz durch Eindampfen des Filtrates gewonnen. Die Flüssigkeit färbt sich rötlich (Eisenreaktion!), eine Farbe, welche beim Verjagen der überschüssigen Säure wieder verschwand.¹⁾ Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,0971 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 55,8 Cem. N bei 766 Mm. und 16°; entsprechend 0,06558 Grm. N.

0,0663 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,0725 Grm. $CaSO_4$; entsprechend 0,02132 Grm. Ca.

2. 0,0943 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 52,8 Cem. N bei 766 Mm. und 10°; entsprechend 0,06374 Grm. N.

0,2735 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2973 Grm. $CaSO_4$; entsprechend 0,0874 Grm. Ca.

3. 0,1174 Grm. gaben, in essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammonium gefällt, nach dem Glühen 0,0526 Grm. CaO ; entsprechend 0,03757 Grm. Ca.

		Berechnet für N_6Ca :		Gefunden:		
				1.	2.	3.
N_6	84	67,74 N		67,54 N	67,59 % N	—
Ca	40	32,26 Ca		32,16 Ca	31,97 Ca	32,0 % Ca
M	124	100,00		99,70	99,56 %	—

Stickstoffcalcium krystallisirt in farblosen, säulenförmigen Krystall-Individuen.

¹⁾ Vergl. die Azide des Eisens, Chroms, Aluminiums.

„Es sind Säulchen oder Nadelchen des rhombischen Systems, sehr ähnlich denen des Stickstoffbaryums. Gut ausführbare Messungen in der Prismenzone ergaben $010:110 = 72^{\circ} 13'$;

daraus $a:b = 0,3207:1$.

Ferner beobachtet:	Gemessen:	Berechnet
010 : 450 =	67° 53'	67° 54'
010 : 10 . 23 . 0 =	53° 44'	53° 35'
010 : 130 =	46° 3'	46° 6'.

Eine schlechte Schimmermessung $010:0\text{kl} = 80^{\circ}$ würde unter der Annahme, dass $0.\text{kl} = 015$ ist, für c ergeben 0,8815, und man hätte danach das Verhältniss: $a:b:c = 0,3207:1:0,8815$.

Stickstoffcalcium löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung.

In 100 Theilen Wasser lösen sich	38,1	Theile bei 0°,
„ 100 „ „ „ „	45,0	„ „ 15,2°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich	0,211	„ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Es ist stark hygroskopisch und zerfliesslich; durch Eindampfen wird die wässrige Lösung nicht wesentlich verändert. Durch Hämmern tritt keine Explosion ein, dagegen bei raschem Erhitzen auf der Metallplatte. Beim Erhitzen in der Schmelzcapillare explodirt die Substanz zwischen 144° — 156° . Erhitzt man das Röhrchen eine halbe Stunde lang auf 120° — 130° , so entweicht der Stickstoff; metallisches Calcium bleibt zurück.

Stickstoffstrontium, N₆Sr.

Stickstoffstrontium wurde wie das Calciumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in flimmernden Blättchen erhalten.

1. 0,1500 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 64,8 Ccm. N bei 754 Mm. und 22° ; entsprechend 0,07282 Grm. N.

0,2187 Grm. gaben, mit H₂SO₄ gegläht, 0,2332 Grm. SrSO₄; entsprechend 0,1112 Grm. Sr.

2. 0,1087 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 46,8 Ccm. N bei 758 Mm. und 22° ; entsprechend 0,05288 Grm. N.

3. 0,0921 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 40,2 Ccm. N bei 758 Mm. und 25° ; entsprechend 0,04472 Grm. N.

Berechnet für N ₆ Sr:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
N ₆	84	48,98 N	48,55 N	48,64 N
Sr	87,5	51,02 Sr	50,85 % Sr	—
M	171,5	100,00	99,40 %	—

Die Beschaffenheit des Strontiumsalses erlaubte keine genaueren, krystallographischen Beobachtungen. Das Salz ist hygroskopisch; die wässrige Lösung reagirt alkalisch und wird durch Eindampfen nicht wesentlich verändert.

In 100 Theilen Wasser lösen sich 45,83 Theile bei 16° ,
 „ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 0,095 „ „ 16° .

In reinem Aether ist das Salz unlöslich.

Durch Hämmern explodirt Stickstoffstrontium nicht; auf der Metallplatte verpufft es lebhaft mit rotem Licht, ohne zu schmelzen, unter Umherschleudern der brennenden Substanz. In der Schmelzcapillare versprühte es mit rotem Licht bei 194° — 196° . Durch anhaltendes Erhitzen auf 140° — 150° entweicht der Stickstoff; metallisches Strontium bleibt zurück.

Stickstoffbaryum, N_6Ba .

Stickstoffbaryum wurde wie das Calcium- oder Strontiumsals dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung überzieht letztere sich mit einer krystallinischen Salzhaut, welche nicht die Zusammensetzung N_6Ba besitzt. Filtrirt man diese Substanz ab und wäscht sie mit Wasser aus, so erhält man ein feines, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure noch Stickstoffwasserstoff entwickelt. Dieser Körper bildet sich auch als Haut beim Eindampfen der Lösung in Platingefässen. Am Boden des Gefässes dagegen in der Mutterlauge finden sich die reinen Krystalle von der Zusammensetzung N_6Ba . Die umkrystallisirte Substanz wurde an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,0782 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 26,6 Ccm. N bei 760 Mm. und 25° ; entsprechend 0,02967 Grm. N.

0,3723 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3917 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,2302 Grm. Ba.

2. 0,0604 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 20,5 Ccm. N bei 760 Mm. und 25° ; entsprechend 0,02287 Grm. N.

0,2741 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,2893 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,1700 Grm. Ba.

288 Curtius u. Rissom: Ueb. d. Stickstoffwasserstoff N_3H .

3. 0,3150 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3310 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,1945 Grm. Ba.

4. 0,7062 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,7421 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,4362 Grm. Ba.

5. 0,4893 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5134 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3017 Grm. Ba.

6. 0,4932 Grm. gaben, nach der Destillation mit H_2SO_4 , 0,1935 Grm. N_3H ; entsprechend 45 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. NaOH oder 0,1890 Grm. N.

0,4932 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5166 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3038 Grm. Ba.

7. 0,5029 Grm. lufttrockne Krystalle gaben, nach der Destillation mit H_2SO_4 , 0,1950 Grm. N_3H ; entsprechend 45,35 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. NaOH oder 0,1905 Grm. N.

0,5029 Grm. lufttrockne Krystalle gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5268 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3098 Grm. Ba.

Berechnet für N_6Ba :

N_6	84,0	38,04 % N
Ba	136,8	61,96 „ Ba
M	220,8	100,00 % .

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
N_6	37,95 N	37,86 N	—	—	—	38,32 N	37,87 % N
Ba	61,84 Ba	62,03 Ba	61,76 Ba	61,76 Ba	61,67 Ba	61,55 Ba	61,56 „ Ba
M	99,79	99,89	—	—	—	99,87	99,43 % .

Stellt man Stickstoffbaryum durch Digeriren von Stickstoffammonium mit Baryumhydroxyd dar und fällt das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure aus, so erhält man ein Salz, das bei der Analyse zu wenig Baryum giebt, und zwar bis zu 3%, bei annähernd normalem, richtigem Stickstoffgehalt.

1. 0,4519 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4506 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,2648 Grm. Ba.

2. 0,5173 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5225 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3071 Grm. Ba.

Berechnet für BaN_6 :

Gefunden:

			1.	2.
Ba	136,8	61,96 Ba	58,60 Ba	59,86 % Ba.

Das aus Baryumhydroxyd und Stickstoffwasserstoff bereitete Salz entspricht dagegen, wie aus obigen Analysen hervorgeht, immer der Formel N_6Ba . Das auf die verschiedensten Arten bereitete und umkrystallisirte Salz enthielt

niemals Krystallwasser, wie aus mindestens 20 Analysen der Verbindung mit Sicherheit hervorgeht!¹⁾

Stickstoffbaryum erscheint, oberflächlich betrachtet, in centimeterlangen, säulenförmigen Krystallen.

„Es bildet feine Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems etwas tafelförmig nach der gut spiegelnden Fläche $b = \infty P \infty (010)$, mit einer Anzahl von gewöhnlich nur mit einer oder zwei Flächen ausgebildeten Prismen, die zum Theil nur Schimmermessungen zulassen. Die terminale Begrenzung wird bald durch die Basis $c = o P (001)$, gelegentlich mit einem schmalen und mattschimmernden Brachydoma $r = m P \infty (o kl)$ allein gegeben, bald erscheint daneben ein mattschimmerndes Makrodoma $n = m P \infty$, auch wohl mit einer nicht sicher bestimm-
baren Pyramide o . Diese Flächen sind oft nur hinten oder nur vorn vorhanden, so dass die Krystalle wie monoklin aussehen. Das rhombische System ergibt sich indessen aus den allerdings wenig vollkommenen Messungen:

$$\left. \begin{array}{l} b : c = 90^\circ \\ b : n = 90^\circ \end{array} \right\} \text{ am Goniometer mit Abweichungen bis zu } 30' \text{ auf beiden} \\ \text{Seiten.}$$

Kante c/b : Kante $m/b = 90^\circ$ genau unter dem Mikroskop.

Das rhombische System ergibt sich ferner daraus, dass winzige Nadelchen, zwischen Object-Deckglas in Monobromnaphthalin herumgerollt, auf allen Flächen der Zone mb gerade Auslöschung haben. Das wäre im monoklinen System nur dann möglich, wenn b in der orthodiagonalen Zone läge; dann müssten aber die beiden Flächen m mit b verschiedene Winkel bilden, was nicht der Fall ist. Die Axenebene liegt anscheinend in b .

Zur Bestimmung des Axenverhältnisses wurde ein an allen Kryställchen wiederkehrendes Prisma m benutzt, dessen Winkel gegeben ist durch die Messung:

$b (010) : m (110) = 71^\circ 6'$ als Mittel aus den Messungen an 9 Krystallen zwischen $70^\circ 13'$ und $72^\circ 00'$.

$b (010) : r (011) = 49^\circ 46'$ als Mittel von 9 Ablesungen an verschiedenen Krystallen, die zwischen $48^\circ 16'$ und $50^\circ 42'$ schwankten.

Demnach ist $a : b : c = 0,3424 : 1 : 0,8461$.

Die Werthe dürfen als genau angenommen werden in den beiden ersten Decimalen. Durch Messungen der ebeneren Winkel der Kante $c/b : n/b = 40^\circ$, $n/b : m/b = 50^\circ$ unter dem Mikroskop findet man $c = 0,8391$.

Beobachtet wurden die Flächen $\infty P \infty (010)$, $\infty P (110)$, $\infty P \checkmark (120)$, $\infty P \frac{5}{4} (450)$ und mehrere nur ungenau zu berechnende Prismenflächen, $o P (001)$, $P \infty (011)$, $P \infty (101)$ mit folgenden Winkeln:

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 22.

Gefunden:	Berechnet:
010 : 110 = 71° 6′,	—
010 : 120 = 55° 53′,	55° 36′
010 : 450 = 66° 46′,	66° 53′
010 : 001 = 90° —	—
010 : 101 = 90° —	—
010 : 011 = 49° 46′	— “.

Stickstoffbaryum ist sehr wenig hygroskopisch; in 8 Tagen nahm es an der Luft um 0,2⁰/₀, in 14 Tagen um 0,4⁰/₀ an Gewicht zu.

100 Theile Wasser lösen	12,5 Theile bei 0°
100 „ „ „	16,2 „ „ 10,5°
100 „ „ „	16,7 „ „ 15°
100 „ „ „	17,8 „ „ 17°
100 Theile absoluten Alkohols lösen bei 16°	nur 0,0172 Theile.

In trockenem Aether ist das Salz unlöslich.

Die wässrige Lösung des Stickstoffbaryums ist beim Kochen sehr beständig. Ein Salz, welches aus einer Lösung krystallisiert war, die 14 Tage lang am Rückflusskühler gekocht worden war, zeigte die normale Zusammensetzung. Durch 3 Wochen langes Behandeln mit Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade wurde das Salz indessen etwas verändert. Der Rückstand enthielt nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene 4⁰/₀ Stickstoff weniger, als das normale Salz.

0,5435 Grm. gaben bei der Destillation mit H₂SO₄ 0,1901 Grm. N₃H; entsprechend 44,2 Ccm. ¹/₁₀-N. NaOH oder 34,16⁰/₀ N.

Destillirt man eine Lösung von Stickstoffbaryum in Wasser ab, so kann man auch nach anhaltendem Destilliren in dem Destillat keinen Stickstoffwasserstoff mit Silbernitrat nachweisen.

Die Lösung des Stickstoffbaryums reagirt schwach alkalisch. Durch Hämmern tritt keine Explosion ein; beim Erhitzen auf der Metallplatte verpufft es ohne heftige Detonation mit grünem Licht unter Umherschleudern der brennenden Substanz. Durch Erhitzen in der Schmelzcapillare geht die Zersetzung unter Spritzen und Feuererscheinung bei 217°—221° vor sich. Bei anhaltendem Erhitzen auf 180° hinterbleibt unter Stickstoffentwicklung metallisches Baryum.

Um nachzuweisen, dass bei diesen Zersetzungsproben wirklich die Metalle entstehen, und nicht etwa andersartige Stickstoffverbindungen der Metalle, wurden mit Stickstoffbaryum folgende Versuche angestellt. Eine Reihe von Schmelzcapillaren, welche unmittelbar nach dem Zersetzungsversuch zugeschmolzen worden waren, wurden in einem Kölbchen unter Wasser zerdrückt. Dabei trat unter lebhafter Gasentwicklung Feuererscheinung ein. Ueberall blitzten Funken in der Flüssigkeit auf. Die Substanz löste sich klar. Die Flüssigkeit wurde zum Theil abdestillirt. Im alkalisch reagierenden Destillat konnten Spuren von Ammoniak als Platinsalmiak nachgewiesen werden, aber kein Silberlösung reducirendes Salz. Es entstehen also wahrscheinlich bei der langsamen Zersetzung der Azide der Alkali und Erdalkalimetalle neben den Metallen selbst auch Spuren von Stickstoffverbindungen der Metalle, also hier bei Stickstoffbaryum etwa der Körper N₂Ba₃, welcher beim Auflösen in Wasser seinen Stickstoff als Ammoniak entwickeln muss. In dem Rückstand vom Destillat fiel durch Kohlensäure Baryumcarbonat aus.

B) Azide der wichtigsten Repräsentanten der übrigen Familien der Elemente.

1. Stickstoffdiammonium N₃.N₂H₅.

Dieses bekannte Salz schliesst sich naturgemäss den Erdalkalisalzen der Stickstoffwasserstoffsäure an. Es wurde die Zersetzung des Körpers durch Erhitzen etwas genauer beobachtet. Beim Erhitzen in der Schmelzcapillare beginnt die Substanz bei 65° zu schmelzen; bei 108° trat lebhafte Gasentwicklung und Schäumen ein. Es hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, welche aus dem Röhrchen herausdestillirte und explosive Eigenschaften besass. Durch 3stündiges Erhitzen auf 100° bis 120° in der Schmelzcapillare wurde ein dicker Syrup erhalten, welcher beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte.

2. Azide des Magnesiums und Berylliums.

Stickstoffmagnesium.

Magnesium löst sich in wässrigem Stickstoffwasserstoff leicht unter Gasentwicklung auf. Durch Umsatz von Magnesium-

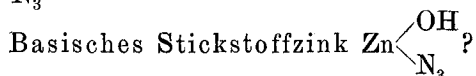
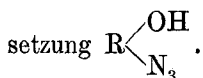
sulfat mit Stickstoffbaryum wurde ein in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, welches sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzte. Die Verbindung konnte nicht rein erhalten werden und wurde noch nicht untersucht. Durch Kochen mit Wasser verliert das Salz seine explosiven Eigenschaften gänzlich.

Stickstoffberyllium.

Berylliumsulfat wurde mit Stickstoffbaryum in wässriger Lösung in der Kälte umgesetzt. Das Filtrat wurde unter 18 mm Druck bei 45° eingedampft. Dabei gingen reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff fort, welche in einer Waschflasche mit Silberlösung niedergeschlagen wurden. Es hinterblieb ein Rückstand, der wasserunlöslich war, keine explosiven Eigenschaften mehr zeigte und wahrscheinlich aus reinem Berylliumhydroxyd bestand. Auch beim freiwilligen Verdunsten der Stickstoffberylliumlösung über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator wurde ein Rückstand erhalten, der zum grössten Theil aus Beryllerde bestand, aber durch Kochen mit Wasser noch Spuren von Stickstoffwasserstoff überdestilliren liess. Jedenfalls wird Berylliumazid beim Eindunsten der wässerigen Lösung zum grössten Theil zersetzt.

3. Azide des Zink und Mangans.

Zink und Mangan bilden mit Stickstoffwasserstoff, ebenso wie die Azide des Nickels und Kobalts (siehe weiter unten), leicht basische Salze, im Wesentlichen von der Zusammen-



Zink löst sich schon in verdünnter Stickstoffwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung auf; ebenso wird frischgefälltes Zinkhydroxyd durch Stickstoffwasserstoff sehr leicht gelöst, oder Zinksulfat mit Stickstoffbaryum in verdünnter Lösung umgesetzt. Die klaren Lösungen enthalten zunächst unzweifelhaft das Azid ZnN_3 . Beim Eindampfen scheidet sich aber unter Abgabe von Stickstoffwasserstoff in allen Fällen alsbald ein weisser, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag

ab. Derselbe bildet sich schon beim Eindunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, oder beim Stehenlassen derselben an der Luft in einigen Tagen. Auch Zinkstücke, welche der Einwirkung von Stickstoffwasserstoff ausgesetzt werden, bedecken sich nach einiger Zeit mit einer Schicht dieses basischen Salzes, wodurch sie der weiteren Einwirkung der Säure entzogen werden. Gleichzeitig entweicht Stickstoffwasserstoff. Das durch Eindunsten im Vacuum erhaltene Salz besitzt annähernd die Zusammensetzung eines basischen Zinkazides von der Formel $Zn \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N}_3 \end{matrix}$.

Doch wurde bei den Analysen stets zu wenig Stickstoff gefunden.

0,0413 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 759 Mm. und 23°; entsprechend 0,01317 Grm. N.

0,2999 Grm. gaben, mit NO_3H eingedampft und geglüht, 0,1947 Grm. ZnO ; entsprechend 0,1565 Grm. Zn.

	Berechnet für $ZnOH.N_3$:		Gefunden:
N_3	42,0	33,74 N	31,88 % N
Zn	65,5	52,61 Zn	52,18 „ Zn.

Basisches Stickstoffzink bildet in Wasser sehr wenig lösliche, undeutliche, anisotrope Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf der Metallplatte unter Zersprühen zersetzen. Kocht man das Salz mit Wasser, so zersetzt es sich weiter unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff.

Basisches Stickstoffmangan, $Mn \begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Mangan verhält sich gegen Stickstoffwasserstoff wie Zink. Mangancarbonat löste sich in 17 procent. Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlendioxydentwicklung auf. Dabei trat Rothfärbung ein (Eisenreaction). Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade verschwand diese Färbung und ein pulveriger Rückstand blieb zurück. Das schwer lösliche Salz explodirt nicht durch Hämmern, wohl aber mit ziemlich heftiger Detonation beim Erhitzen auf der Metallplatte. Die Analyse lässt auf die Constitution eines basischen Salzes von der angegebenen Eormel schliessen. Die Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht gereinigt werden.

0,3662 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,1402 Grm. N_3H ; entsprechend 32,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH, oder 0,1369 Grm. N und 0,2474 Grm. Mn_3O_4 ; entsprechend 0,1786 Grm. Mn.

	Berechnet für MnN_3OH :		Gefunden:
N_3	42	36,84 N	37,39 $\frac{9}{5}$ N
Mn	55	48,25 Mn	48,67 „ Mn.

4. Azide des Cadmiums und des Kupfers.

Stickstoffcadmium, CdN_6 .

Cadmiumcarbonat wurde in 17proc. überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung aufgelöst. Die Flüssigkeit zeigte eine hellrosenrote Farbe (Eisenreaction). Beim Eindunsten im Exsiccator entfärbt sich die Flüssigkeit und hinterlässt beim Verdunsten ein hellgelbes, krystallinisches Salz. Stickstoffcadmium krystallisirt in tafelförmigen, glänzenden, optisch zweiaxigen Kryställchen. Durch Hämmern explodirt es nicht; beim Erhitzen auf der Metallplatte versprüht es lebhaft mit magnesiumartigem Licht ohne besondere Detonation.

Pyridincadmiumazid $(C_5H_5N)_2N_6Cd$.

Pyridincadmiumazid wurde durch Fällen einer wässrigen Stickstoffcadmiumlösung mit der berechneten Menge Pyridin bereitet.

1. 0,1204 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 Ccm. N bei 768 Mm. und 13°; entsprechend 0,03846 Grm. N.
2. 0,0913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24 Ccm. N bei 768 Mm. und 17°; entsprechend 0,02815 Grm. N.
3. 0,5329 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit H_2S gefällt, 0,2272 Grm. CdS; entsprechend 0,1767 Grm. Cd.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$(C_5H_5N)_2N_6Cd$:		1.	2.	3.
N_3	112	31,64 N	31,95 N	30,83 % N	—
Cd	112	31,64 Cd	—	—	33,17 % Cd.

Pyridincadmiumazid bildet farblose, grobkörnige Krystalle, welche sich beim Liegen an der Luft rasch gelblich färben. Die Verbindung ist explosiv.

Stickstoffkupfer CuN_6 .

Verbindungen des Kupfers mit Stickstoffwasserstoffsäure können auf zwei Arten erhalten werden:

1. Durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Stickstoffnatriumlösung, oder

2. Durch Behandeln von metallischem Kupfer mit wässriger Stickstoffwasserstoffsäure.

In beiden Fällen erhält man braun-gelbe, krystallinische Salze, welche in Wasser schwer löslich sind. Das Einwirkungsprodukt von Kupfervitriol auf Stickstoffnatrium besitzt unzweifelhaft die Zusammensetzung CuN_6 . Ob das Einwirkungsprodukt von Stickstoffwasserstoff auf metallisches Kupfer damit identisch ist, ist noch nicht sicher nachgewiesen. Nach Analogie der Einwirkung von Salzsäure auf Kupfer sollte in letztem Falle das Cuproazid CuN_3 sich bilden. Da aber die Farbe und das krystallinische Aussehen beider Körper vollkommen übereinstimmen, entsteht durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf metallisches Kupfer wahrscheinlich ebenfalls die Cuprerverbindung CuN_6 . Cupriazid ist eines der gefährlichsten zu handhabenden Salze des Stickstoffwasserstoffs! Dasselbe konnte, da es schon in feuchtem Zustande explosiv ist, nicht vollkommen wasserfrei bereitet werden. Das bei der Analyse gefundene Verhältniss von Stickstoff zu Kupfer ergibt aber unzweifelhaft, dass hier das Azid des Kupferoxyds vorliegt.

Versetzt man die berechnete Menge von Kupfervitriol mit Stickstoffnatrium in mässig verdünnter wässriger Lösung, so fällt sofort die Verbindung als tiefrothbrauner Niederschlag aus (charakterische Reaction auf lösliche Stickstoffmetalle und Cuprisalze.) Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, auf Filtrirpapier vertheilt und im Exsiccator getrocknet. Beim Ablösen der getrockneten Substanz vom Papier traten oft Explosionen mit beispielloser Heftigkeit ein. Die analysirte Substanz enthielt einmal nahezu ein halbes, einmal nahezu ein ganzes Molekül Wasser, immer aber wurde das Verhältniss des Gehaltes von Metall zu Stickstoff wie 1:6, nicht wie 1:3 gefunden.

0,5879 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,31949 Grm. N_3H ; entsprechend 74,3 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH, oder 0,3121 Grm. N, und 0,2982 Grm. CuO ; entsprechen 0,2380 Grm. Cu.

Berechnet für $CuN_6 + \frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
N_6	84	53,74 N
Cu	63	40,45 „ Cu.

0,4166 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2103 Grm. N_3H ; entsprechend 48,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,2054 Grm. N; und 0,2060 Grm. CuO; entsprechend 0,1644 Grm. Cu.

Berechnet für $N_3Cu + H_2O$:			Gefunden:
N_3	84	50,82 N	49,30 % N
Cu	63	38,29 Cu	39,43 „ Cu.

Cupriazid krystallisirt in braunen, drusenförmig angeordneten, schön ausgebildeten, anisotropen Säulen, welche das Licht mit gelber Farbe durchlassen. Die Substanz ist in reinem Wasser in der Kälte wenig mit grünlich-gelber Farbe löslich. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz langsam unter Stickstoffwasserstoff-Entwicklung zersetzt. Es hinterbleibt nach langem Kochen Kupferoxyd. Verdunstet man die durch Behandeln von Stickstoffkupfer mit Wasser in der Kälte erhaltene Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure, so erhält man die ursprüngliche braune Verbindung nicht wieder zurück, sondern einen grünlichen, krystallischen Rückstand, welcher ebenfalls noch explosiv ist. Dieser Körper wurde noch nicht näher untersucht.

1 Grm. reines, mit Zink gefälltes Kupferpulver wurde mit 35 Ccm. einer 3,87procentigen Stickstoffwasserstoffsäure (Ueberschuss) in einem Kölbchen mit Gasentbindungsrohr stehen gelassen. Unter allmählicher Gasentwicklung (Wasserstoff?) färbte sich die Flüssigkeit tiefgelb, während sich das Kupferpulver mit braunen Kryställchen bedeckte und sich allmählich zum grössten Theil in diese Krystalle umwandelte. Nach mehrmonatlichem Stehen wurde die Flüssigkeit abgossen, der Rückstand einige Mal mit kaltem Wasser dekantirt, wobei sich das letztere schwach grünblau färbte, und unter Wasser aufbewahrt. Der krystallinische Körper enthielt noch etwas unverändertes metallisches Kupfer. Er war noch in feuchtem Zustande äusserst explosiv.

Bringt man in Kupferhütchen, wie solche zur Zündhütchenfabrikation verwendet werden, einen Tropfen concentrirte, wässrige Stickstoffwasserstoffsäure, lässt einige Tage stehen, wäscht mit Wasser und trocknet, so explodirten dieselben durch Schlag äusserst heftig. Im Innern enthalten diese Zündhütchen nur einen ganz minimalen Belag von Stickstoffkupfer!

Stickstoffkupfer explodirt durch Reiben, Stoss, Schlag oder Erhitzen unter beispiellos heftiger Detonation.

5. Azide des Aluminiums, Chroms und Eisens.

Aluminium und Stickstoffwasserstoff.

Aluminium wird von verdünnter Stickstoffwasserstoffsäure nur äusserst träge, selbst beim Erwärmen, angegriffen. Dieser Erscheinung entsprechend zeigte sich, dass frischgefälltes Aluminiumhydroxyd in überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure kaum löslich ist. Schwefelsaure Thonerde wird durch Stickstoffnatrium gefällt! Diese Fällung besteht aus reinem Thonerdehydrat, wie folgender Versuch beweist. Eine kalte, wässrige Auflösung von Ammoniumalaun wurde mit wässriger Stickstoffnatriumlösung versetzt, bis keine Ausscheidung mehr eintrat. Die Flüssigkeit entwickelt Massen von N_3H . Der Niederschlag wurde abfiltrirt und acht Mal mit Wasser ausgewaschen. Es löste sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf und gab beim Destilliren keine Spur von Stickstoffwasserstoff, enthielt also keine Aluminiumazidverbindung mehr. Beim Glühen des Niederschlags hinterblieb reine Thonerde. Das Filtrat, wie die Waschwasser von dem Niederschlag gaben beim Kochen keine Trübung, ein Zeichen dafür, dass auch in dieser Flüssigkeit keine zersetzbaren Azide des Aluminiums enthalten waren. Thonerdehydrat wird daher durch lösliche Stickstoffmetalle aus neutralen Salzlösungen ausgefällt.

Chrom und Stickstoffwasserstoff.

Ganz anders verhalten sich die Chromverbindungen gegenüber Stickstoffwasserstoff. Auf Zusatz von Stickstoffnatriumlösung zu Chromalaunlösung tritt keine Spur von Fällung ein. Die Lösung ist beim Kochen vollkommen beständig; sie entwickelt dabei kaum Spuren von Stickstoffwasserstoff. Dementsprechend löst sich frisch gefälltes Chromhydroxyd in Stickstoffwasserstoffsäure auf. Beim Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockene hinterblieb ein grünes Salz, welches aber, entsprechend dem Verhalten der Chromchloridverbindungen beim Eindampfen, nicht mehr das normale Chromiazid CrN_3 darstellte. Nach der Analyse ent-

hielt die Substanz auf 3 Atome Chrom nur 6 Atome Stickstoff, also 2 Azidgruppen.

0,0646 Grm gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,01892 Grm. N_3H ; entsprechend 4,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. NaOH; oder 0,01848 Grm. N = 28,61 % N und 0,0440 Grm. Cr_2O_3 ; entsprechend 0,03046 Grm. Cr = 47,15 % Cr.

Das Azid des Chroms CrN_3 scheint demnach in wässriger Lösung selbst beim Kochen beständig zu sein und sich erst beim Eindampfen zur Trockene zu zersetzen.

Eisen und Stickstoffwasserstoff.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Eisens gegen Stickstoffwasserstoffsäure. Versetzt man Eisenammoniumsulfatlösung mit Stickstoffnatriumlösung unter Ausschluss von Luft, so bleibt die Flüssigkeit fast farblos und klar und setzt erst beim Kochen eine hellgelbe Eisenverbindung ab, welche in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich ist und keinen Stickstoffwasserstoff mehr beim Destilliren liefert. In der Mischung von Stickstoffnatrium und Eisenammoniumsulfat befindet sich daher zweifellos zunächst in der Kälte ein dem Eisenchlorür entsprechendes Eisenoxydulazid. Schüttelt man diese Lösung aber mit Luft, oder leitet Sauerstoff in dieselbe ein, so färbt sie sich sofort tief blutroth und scheidet schon in der Kälte beim Stehen nach kurzer Zeit einen Theil, beim Kochen alles Eisen aus. Metallisches Eisen löst sich in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung leicht auf. Die Flüssigkeit ist zunächst farblos, wird aber durch die Einwirkung der Luft von oben her in wenig Augenblicken tief blutroth und zersetzt sich dann beim Stehen partiell oder beim Kochen vollständig unter Abscheidung des Eisens. Eisenchloridlösung färbt sich mit Stickstoffnatriumlösung versetzt tiefroth (charakteristische Reaction auf Stickstoffwasserstoff und auf Eisenoxydsalze). Auch diese Lösung trübt sich beim Stehen bald unter Abscheidung von dunkelbraunen Eisenverbindungen. Durch Kochen der wässrigen Lösung fällt alles Eisen als Eisenhydroxyd aus. Die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen entfärbt. Der braune, sorgfältig ausgewaschene Niederschlag löste sich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf und gab beim Destilliren nur minimale Spuren von Stickstoffwasserstoff.

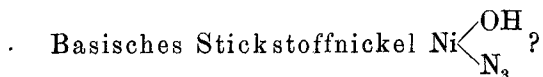
Das in der Kälte aus Ferriazidlösung ausgeschiedene Eisensalz enthält noch basische Eisenazide. Beim Destilliren des sehr gut ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure geht Stickstoffwasserstoff, wenn auch in nicht beträchtlichen Mengen, über.

Aus vorliegenden Versuchen ergibt sich: Feroazid ist in wässriger Lösung in der Kälte beständiger, als Ferriazid. Dagegen ist es gegen Oxydationsmittel äusserst empfindlich. Schon beim Schütteln mit Luft geht es leicht und vollständig in die Ferriverbindung über. Die blutrote Lösung des Ferriazids in Wasser ist auch in der Kälte wenig haltbar. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzen sich beide Azide vollständig unter Bildung von nahezu vollkommen stickstofffreien Eisenhydroxyverbindungen.

6. Stickstoffwasserstoff und Zinn.

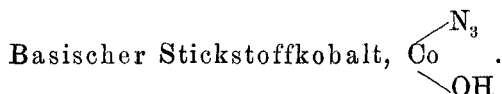
Wenn man Stanniol mit 17 procent. Stickstoffwasserstoffsäure behandelt, so tritt Gasentwicklung ein. Das Metall wird an der Oberfläche schwarz; seine Lösung färbte sich gelblich (Eisenreaction). Gleichzeitig aber wird eine weisse Zinnverbindung ausgeschieden, welche in Wasser unlöslich und nicht explosiv ist. Eine wässrige Auflösung von Zinnchlorür wird von Stickstoffnatriumlösung gefällt. Die Flüssigkeit riecht stark nach Stickstoffwasserstoff. Das Filtrat giebt beim Kochen nur noch eine schwache Trübung, sodass die Fällung des Zinns eine nahezu vollständige ist. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag löst sich in verdünnter Schwefelsäure und giebt beim Destilliren reichlich Stickstoffwasserstoff. Derselbe besteht daher wahrscheinlich aus einem Gemenge von basischen Zinnaziden mit Zinnhydroxyden. Zinn wird durch lösliche Stickstoffmetalle aus seinen Salzlösungen in der Kälte schon nahezu vollständig gefällt.

7. Azide des Nickels, Kobalts und Platins.



Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Nickelodyl mit Stickstoffnatriumlösung, so bleibt die Flüssigkeit

noch nach Tagen vollkommen klar. Durch Kochen dieser Lösung fällt aber alsbald ein explosives basisches Salz aus. Nickelcarbonat löst sich in Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlensäureentwicklung mit grüner Farbe klar auf. Beim Eindunsten im Exsiccator erhält man ein grünes, krystallinisches Salz, welches in Wasser nicht löslich ist, wohl aber in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Hämmern explodirt es nicht, dagegen unter ziemlich heftiger Detonation beim Erhitzen auf der Metallplatte. Ebenso tritt beim Erhitzen in der Schmelzcapillare zwischen 247° und 271° heftige Explosion ein. Die verschiedenen Produkte enthielten $43,18\%$ bis $43,90\%$ N. Da die Verbindung NiN_3OH nur $35,62\%$ N enthält, scheint hier ein Gemisch von Normal-Nickelazid NiN_6 und entsprechenden basischen Salzen vorzuliegen.



Kobaltoxydulsulfat und Stickstoffnatrium bilden beim Mischen der wässrigen Lösungen eine klare, hochrothe Flüssigkeit, welche beim Kochen unter Fortgang von Stickstoffwasserstoff ein basisches, unlösliches Salz ausscheidet. Die klare Lösung des Gemisches trübt sich übrigens schon nach kurzer Zeit beim Stehen. Durch Auflösen von Kobaltcarbonat in wässriger Stickstoffwasserstofflösung erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, welche beim Eindunsten im Exsiccator sich sehr bald mit einer flimmernden Haut überzieht. Der beim weiteren Eindunsten entstehende Niederschlag hat eine violette Farbe. Diese Verbindung ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure; sie kann daher durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht gereinigt werden. Die Analysen ergaben annähernd die Zusammensetzung eines basischen

Salzes $\begin{matrix} & \swarrow N_3 \\ Co & \\ & \searrow OH \end{matrix}$, als solche bei der entsprechenden Nickelver-

bindung gefunden wurde. Indessen wurde auch hier bei Abscheidung des Salzes durch freiwilliges Verdunsten der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden, entsprechend einer Beimengung von Normalsalz CoN_6 .

1. 0,2265 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,08686 Grm. N_3H ; entsprechend 20,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH oder 0,08484 Grm. N.

2. 0,4498 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,1728 Grm. N_3H , entsprechend 40,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,1688 Grm. N und 0,2223 Grm. Co.

Berechnet für		Gefunden:	
CoN ₃ · OH:		1.	2.
N ₃	42 35,38 N	37,46 N	37,53 % N
Co	59,7 50,30 Co	—	49,42 „ Co.

8. Doppelsalze des Stickstoffnickels und Stickstoffkobalts.

Stickstoffkobaltkalium, CoN₆ · KN₃.

Die durch Auflösen von Kobaltcarbonat in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure frisch bereitete, möglichst concentrirte Lösung von Stickstoffkobalt wird mit der berechneten Menge von (1 Molekül) Stickstoffkalium versetzt. Es fällt sofort ein hellblaues, krystallinisches Salz aus, welches abgesaugt, mit einigen Tropfen Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird.

1. 0,4169 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2404 Grm. N_3H ; entsprechend 55,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,2348 Grm. N.

2. 0,5950 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,3423 Grm. N_3H ; entsprechend 79,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,3343 Grm. N und 0,1606 Grm. Co.

3. 0,6325 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,3638 Grm. N_3H ; entsprechend 84,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,3553 Grm. N und 0,1710 Grm. Co.

Berechnet für		Gefunden:		
CoN ₆ · N ₃ K:		1.	2.	3.
N ₉	126 56,08 N	56,32 N	56,19 N	56,18 % N
Co	59,7 26,57 Co	—	26,99 Co	27,03 „ Co.

Stickstoffkobaltkalium krystallisirt wasserfrei in schönen, seideglänzenden, hellblauen Nadeln. Es löst sich in Wasser mit hellrosarother Farbe ziemlich leicht auf. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, wie schon beim Stehen an der Luft, indem Stickstoffwasserstoff entweicht und das beschriebene basische Stickstoffkobalt CoN_3OH sich ausscheidet. In trockenem Zustande ist das Doppelsalz haltbar. Das durch

302 Curtius u. Rissom: Ueb. d. Stickstoffwasserstoff N_3H .

Kochen der wässrigen Lösung des Doppelsalzes erhaltene basische Stickstoffkobalt wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Es zeigte sehr annähernd die Zusammensetzung CoN_3OH .

0,1277 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 , 0,04558 Grm. N_3H ; entsprechend 10,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH; oder 0,04452 Grm. N und 0,0648 Grm. Co.

	Berechnet für $CoOHN_3$:		Gefunden:
N_3	42,0	35,38 N	34,86 % N
Co	59,7	50,30 Co	50,74 „ Co.

Stickstoffkobaltkalium explodirt durch Schlag, Stoss oder Erhitzen mit äusserster Heftigkeit. Beim Erhitzen in der Schmelzkapillare trat bei 225° Explosion ein, wobei der ganze Apparat in kleine Stücke zerschmettert wurde.

Stickstoffkobaltammonium, $CoN_6 \cdot N_4H_4$.

Dieses Salz fällt wie das vorige aus einer concentrirten Auflösung von Kobaltcarbonat in Stickstoffwasserstoffsäure auf Zusatz der berechneten Menge Stickstoffammonium aus.

0,4651 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2933 Grm. N_3H ; entsprechend 68,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -N. KOH, oder 0,2864 Grm. N.

	Berechnet für $CoN_6 \cdot N_4H_4$:		Gefunden:
N_6	126	61,85 N	61,58 % N.

Auch dieses Salz ist also wasserfrei. Stickstoffkobaltammonium bildet ein hellblaues, krystallinisches Salz, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erhitzen äusserst heftig explodirt.

Stickstoffnickelkalium, $NiN_6 \cdot N_3K$?

Versetzt man die concentrirte Auflösung von Nickelcarbonat in Stickstoffwasserstoffsäure mit Stickstoffkalium, so scheidet sich ein hellgrünes, krystallinisches, explosives, in Wasser lösliches Salz aus. Auch dieser Körper ist nach seinen Eigenschaften jedenfalls ein Doppelsalz des Nickelazidstickstoffkaliums, wie das Kobaltkaliumazid. Diese Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Aus diesen Beobachtungen über Azide des Nickels und Kobalts geht hervor, dass Stickstoffnickel und Stickstoffkobalt von der normalen Zusammensetzung R''N₆ in wässriger Lösung als solche, in festem Zustande dagegen nur in Gestalt von Doppelsalzen existenzfähig sind. Die wässrige Lösung des Kobaltazids ist unbeständiger als die des Nickelazids. Aus den wässrigen Lösungen entstehen beim freiwilligen Verdunsten Gemische von basischem Azid R''N₃OH und normalem Azid R''N₆. Beim Kochen der wässrigen Lösung fällt das basische Azid R''N₃OH fast rein aus.

Die Azid-Doppelsalze des Nickels und Kobalts von der allgemeinen Formel R''N₆.R'N₃ entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts von der Zusammensetzung R''Cl₂.R'Cl + 6H₂O. Doch sind dieselben, wie alle Stickstoffmetalle, wasserfrei.

9. Doppelsalze von Platin- und Goldaziden.

1. Zunächst wurde versucht, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung PtCl₄.2N₃K, analog dem Kaliumplatinchlorid PtCl₄.2ClK, darzustellen. Mischt man die concentrirten, wässrigen Lösungen der beiden Substanzen in der berechneten Menge zusammen, so tritt freier Stickstoffwasserstoff auf. Die rothe Flüssigkeit hinterlässt beim Eintrocknen einen braunrothen Rückstand, welcher meistens von selbst mit furchtbarer Detonation explodirt. Da Stickstoffkalium erst im trockenen Zustande über 350° explosive Eigenschaften besitzt, stellt diese Substanz also zweifellos eine Platinazidverbindung dar. Die Lösung dieses Körpers in Wasser explodirt beim Berühren mit einem glühenden Platindraht mit äusserster Heftigkeit.

2. Nach der Gleichung



sollte durch Einwirkung von 8 Mol. Stickstoffkalium auf 1 Mol. Platinchlorwasserstoffsäure das Kaliumsalz der Platinstickstoffwasserstoffsäure PtN₁₈K₂ sich bilden. Beim

Mischen der concentrirten Lösungen fiel nicht, wie erwartet wurde, ein unlöslicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit blieb Tage lang klar, färbte sich beim Eindunsten tiefdunkelbraunroth und hinterliess einen braunrothen Rückstand, welcher beim Eintrocknen meistens freiwillig mit beispielloser Heftigkeit explodirte. Kleine Partikelchen bohrten bei der Explosion mehrere Millimeter tiefe Löcher in eine Steinplatte. Die wässrige Lösung des Körpers explodirt zuweilen ebenfalls spontan, ehe die Salzausscheidung beginnt. Auch beim Zusammengiessen von Platinchlorid mit Stickstoffammonium entsteht kein unlöslicher Niederschlag, sondern ebenfalls eine Lösung, welche beim Eindunsten einen explosiven Rückstand hinterlässt. Nach der Explosion bleibt staubförmiges Platin zurück. Bemerkenswert ist, dass beim Zusammenbringen von Platinchlorid mit Stickstoffammonium stets etwas Gasentwicklung erfolgt.

Auf Grund der so eminent hervortretenden explosiven Eigenschaften dieser Substanzen darf man wohl den Schluss ziehen, dass Stickstoffwasserstoff auch mit Platin Verbindungen eingeht, oder, was dasselbe heisst, dass Umsetzung zwischen Stickstoffalkalien und Platinchlorwasserstoffsäure zu Platinstickstoffwasserstoffsalzen und Halogenmetallen stattfindet. Kaliumplatinazid, ebenso Ammoniumplatinazid sind aber jedenfalls nicht schwer lösliche Verbindungen, wie die entsprechenden Salze der Platinchlorwasserstoffsäure.

Versetzt man eine Goldchloridlösung mit Stickstoffnatrium, so färbt sich dieselbe dunkler und hinterlässt beim Verdunsten neben Spuren von metallischem Gold eine in langen, orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung. Der Gefährlichkeit halber wurden die Krystalle mit einigen Tropfen Wasser leicht wieder aufgenommen. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit explodirt beim Erhitzen auf der Metallplatte mit beispielloser Heftigkeit. Es entsteht also auch hier durch die Einwirkung des wenig explosiven Stickstoffkaliums auf Goldchlorid unter Umsetzung ein äusserst explosives Azid des Goldes neben Chlorkalium.

Allgemeine Betrachtungen über die Stickstoffmetalle und deren Beziehungen zu den Halogenmetallen.

A) In den Familien der Stickstoffalkali- und Stickstoffalkalierdmetalle.

1. Krystallographisches.

Die Gruppe der Alkalimetalle zerfällt krystallographisch in 2 Untergruppen. Die Azide des Kaliums, Rubidiums und Thalliums bilden eine isomorphe Gruppe, wie aus folgenden Verhältnissen hervorgeht:

$$\left. \begin{array}{l} \text{N}_3\text{K hat } a : c = 1 : 0,5810 \\ \text{N}_3\text{Rb } ,, \text{ } a : c = 1 : 0,5785 \\ \text{N}_3\text{TI } ,, \text{ } a : c = 1 : 0,5881 \end{array} \right\} \text{ mit starker Doppelbrechung von nega-}$$

tivem Charakter bei tetragonalem Krystalsystem.

Natriumazid krystallisirt sicher — vielleicht auch Lithiumazid — im hexagonalen, Stickstoffcalcium, -strontium und -baryum (für Stickstoffstrontium ist der Beweis allerdings noch nicht erbracht) krystallisiren aber im rhombischen System. Ob die Azide des Calciums, Strontiums und Baryums eine isomorphe Gruppe bilden, ist noch nicht unumstösslich nachgewiesen. Für Baryum und Calcium ist die Annahme wahrscheinlich, wie aus folgenden Verhältniszahlen deutlich hervorgeht:

$$\begin{array}{l} \text{N}_3\text{Ba rhombisch } a : b : c = 0,3425 : 1 : 0,8461, \\ \text{N}_3\text{Ca } ,, \text{ } a : b : c = 0,3207 : 1 : 0,8815. \end{array}$$

„Auch das optische Verhalten deutet bei diesen beiden Salzen auf Isomorphie“.

Sämmtliche Stickstoffmetalle der Alkali- und Erdalkali-Gruppe zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe Doppelbrechung aus. Vielleicht hängt diese Erscheinung mit den Spannungsverhältnissen zusammen, welche in dem Stickstoffring



vorhanden sind. Wäre es nicht auch denkbar, dass dieselbe hohe Spannung in den Aziden der Alkalimetall-Gruppe verhindert, dass diese Salze wie so viele Halogenalkalimetalle im regulären System erscheinen, obwohl die Aehnlichkeit zwischen diesen beiden Körperklassen sonst eine unverkennbare ist?

2. Löslichkeit der stickstoffwasserstoffsäuren Salze der Alkali- und Erdalkaligruppe.

In 100 Theilen Wasser von 16° lösen sich auf¹⁾:

	Fl	Cl	N_3	Br	J
Na	4	36	41	86	174,5
K	—	33,5	49	62,5	141
Rb	—	97	107	105	150
Cs	—	176	307	—	—
NH_4	—	35	—	72	—
Tl	80	0,36	0,300	—	0,006

	Fl	N_3	Cl	Br	J
Ba	etwas löslich	17	34	102	202
Ca	0,04	46	68	141	202
Sr	sehr wenig lösl.	46,5	51,5	97	176
Li	0,77	66	77	168	162

Aus dieser Tabelle gehen folgende sehr bemerkenswerthe Regelmässigkeiten hervor: Die Löslichkeit der Azide von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium steigt wie die der Halogenverbindungen derselben Metalle vom Natrium bis zum Cäsium. Die Löslichkeit der 4 Stickstoffmetalle selbst steht zwischen derjenigen der Chlor- und Brommetalle.

Das Radical $(N_3)'$ ist daher auf Grund der Löslichkeit seiner Verbindungen mit Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium in der Reihe der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod zwischen Chlor und Brom einzuschalten, entsprechend dem Atomgewicht der (N_3) -Gruppe $3 \times 14 = 42$. Beim Thallium steht das Azid in Bezug auf seine Löslichkeit ebenfalls zwischen derjenigen der Chlor- und Brom-, resp. Jod-Verbindung, aber die Löslichkeit seiner Halogen-Verbindungen und seines Azids steigt hier vom Jod zum Brom zum $(N_3)'$ zum Chlor zum Fluor, also gerade umgekehrt, wie bei den Elementen Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium. Lithiumazid gehört dagegen in

¹⁾ Vergl. Tabellen von Landolt u. Börnstein, 1894. Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie.

Bezug auf seine Löslichkeit in die Gruppe der Erdalkalien. In letzterer steigt die Löslichkeit der Azide vom Baryum zum Strontium zum Calcium, ganz wie dies bei den entsprechenden Metallverbindungen des Chlors der Fall ist. Und zwar sind die Azide in dieser Gruppe in der Reihe der Halogene zwischen Fluor und Chlor einzuordnen, so dass die Reihenfolge lautet: Fluor, (N_3), Chlor, Brom, Jod.

Chlornatrium und Stickstoffnatrium zeigen sehr ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, ebenso Stickstoffrubidium und Chlorrubidium, Stickstofflithium und Chlorthallium, Stickstoffthallium und Chlorthallium.

Von diesen sämtlichen Aziden ist nur Stickstofflithium in Alkohol beträchtlich löslich, genau wie dies beim Chlorthallium auch der Fall ist; dagegen ist Stickstoffcalcium in Alkohol nicht löslich, wie Chlorcalcium.

3. Explosionsverhältnisse bei den Aziden der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Darstellung der Elemente der Alkali- und Alkalierdmetalle aus deren Aziden.

Durch vorsichtiges, anhaltendes Erhitzen in dünnen, an einer Seite geschlossenen Capillarröhren (wobei also sehr wenig Luftzutritt stattfindet) verlieren die Stickstoffmetalle ihren Stickstoff und lassen das betreffende Metall zurück. Man kann auf diesem Wege sehr gut kleine Mengen von Cäsium und Rubidium, oder Baryum, Strontium, Calcium darstellen. Es ist dies eine Eigenschaft der Azide, die bei keinen anderen Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle vorkommt. Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Lithium- und Thallium-Azid schmelzen vor der Zersetzung; Natrium-, Calcium-, Strontium- und Baryum-Azid nicht. Von sämtlichen Aziden wird nur Stickstoffthallium durch Hämmern auf dem Ambos zur Explosion gebracht. Beim Erhitzen auf einer dünnen Metallplatte zersetzt sich nur Stickstofflithium unter heftiger Detonation, nachdem es vorher geschmolzen ist. Stickstoffkalium, Stickstoffrubidium, Stickstoffcäsium und Stickstoffthallium schmelzen dabei zwar

ebenfalls, aber unter Siedeerscheinung verflüchtigt sich der Stickstoff und das zurückbleibende Metall verdampft oder verbrennt an der Luft. Stickstoffbaryum, Stickstoffcalcium, Stickstoffstrontium und Stickstoffnatrium verpuffen ohne eigentliche Detonation unter Umherschleudern der brennenden Substanz.

4. Beständigkeit der Azide der Alkali- und Erdalkaligruppe.

Sämmtliche Azide dieser beiden Gruppen reagieren in wässriger Lösung deutlich alkalisch, aber die Lösungen der Alkalimetalle werden beim anhaltenden Kochen mit Wasser so gut wie gar nicht zersetzt. Bei den Erdalkalimetallen scheinen, wie aus der Untersuchung des Baryumsalzes hervorgeht, durch anhaltendes Erhitzen der Lösungen kleine Mengen von Stickstoffwasserstoff verloren zu gehen.

B) In den übrigen Familien der Elemente.

Die Beobachtungen, welche wir in diesen Familien gemacht haben, sind zwar noch lückenhafte zu nennen, dieselben lassen aber doch schon eine Reihe von interessanten Thatsachen erkennen.

Die Azide der Elemente der Gruppe des Magnesiums und der Erdmetalle zeigen besondere Neigung sich in wässriger Lösung mehr oder weniger vollständig zu zersetzen, oder sind, wie dies beim Aluminium der Fall ist, überhaupt nicht existenzfähig. Die Gruppe der zahlreichen Erdmetalle ist hier noch einer ganz besonderen Untersuchung bedürftig, einer Untersuchung, welche in umfangreicher Weise von uns in Angriff genommen ist. Jedenfalls werden die Eigenschaften der Azide dieser Gruppen der oft schwierig durchführbaren Trennung der zugehörigen Elemente in manchen Fällen zu gute kommen.

Beim Zink, Mangan, Kobalt und Nickel zeigt sich, dass die Zersetzung der normalen Azide dieser Metalle $R''N_3$ mit Vorliebe nur so weit geht, dass basische Azide von der Zusammensetzung $R''OHN_3$ entstehen.

Vergleicht man die in dem zweiten Theile unserer Untersuchungen beschriebenen Azide mit den entsprechenden Halogenverbindungen, namentlich mit den Chlormetallen, so zeigen sich neben viel Aehnlichkeiten mancherlei besondere Eigenschaften, welche den letzteren nicht zukommen. Das Azid des Magnesiums und des Berylliums, ebenso das des Zinns erleidet beim Kochen mit Wasser leicht vollständige Zersetzung; das Azid des Zinns scheint sogar in der Kälte kaum existenzfähig zu sein. Cadmiumazid ist dagegen wie Chlorcadmium beständig und zeigt die analogen Eigenschaften des letzteren Körpers in Bezug auf Doppelsalzbildung mit organischen Basen, z. B. mit Pyridin. Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen Halogenmetallen und Metallaziden zeigt sich beim Kupfer, welches das schwerlösliche, braungefärbte Azid CuN_6 liefert. Auch bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit Stickstoffwasserstoff scheint die Cupri-Verbindung, nicht das erwartete Cuproazid CuN_3 zu entstehen.

Eine deutliche Analogie zwischen Chlormetallen und Aziden finden wir wiederum bei den Doppelverbindungen des Nickels und Kobalts von der Formel $R''N_6 + KN_3$ oder $R''N_6 + NH_4N_3$ entsprechend $R''Cl_2 + KCl$ und $R''Cl_2 + NH_4Cl$. Aber diese Doppelazide sind wasserfrei, während die entsprechenden Halogenverbindungen 6 Mol. Wasser enthalten.

Bisher ist überhaupt kein wasserhaltiges Metallazid aufgefunden worden. Wir erinnern hier daran, dass auch diejenigen Stickstoffwasserstoffverbindungen, welchen das Diamid zu Grunde liegt, man vergleiche die Diammonsulfatdoppelverbindungen, im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen, ebenfalls mit Vorliebe wasserfrei krystallisiren.¹⁾

Zum Unterschied von den analogen Chlorverbindungen scheinen die äusserst explosiven Kalium- und Ammoniumsalze der Platinstickstoffwasserstoffsäure in Wasser löslich zu sein.

Die Untersuchungen über die Stickstoffmetalle, namentlich über das Verhalten der Erdmetallazide, werden fortgesetzt.

Abgeschlossen, Bonn, Februar 1898.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 311 ff.