

V. *Ueber das Unterstickstoffniob;*
von Heinr. Rose.

Wie die Niobsäure wird auch die Unterniobsäure durch Ammoniakgas in Stickstoffmetall verwandelt. Man erhält dasselbe schon bei Rothglühhitze, vollständiger aber bei Weißglühhitze.

Da die Verwandlung der Niobsäure in Stickstoffmetall vermittelt Ammoniakgas in der Rothglühhitze, wie ich früher gezeigt habe, nur unvollständig von statten geht¹⁾, so versuchte ich die Unterniobsäure, die im Allgemeinen noch leichter als die Niobsäure sich reduciren läßt, in der Weißglühhitze zu reduciren, besonders in der Absicht, um durch die Menge des erhaltenen Wassers den Sauerstoffgehalt der Säure mit einiger Sicherheit zu bestimmen. 2,758 Grm. der Unterniobsäure in einem Platinschiff in einem Porcellanrohr der Weißglühhitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt, während Ammoniakgas darüber geleitet wurde, gaben 0,444 Grm. Wasser, die in einer kleinen Röhre mit Kalihydrat aufgefangen wurden, und 2,614 Grm. Stickstoffmetall. Die Menge des Wassers entspricht indessen nur 14,32 Proc. Sauerstoff in der Säure. Man sieht also, daß selbst in der Weißglühhitze die Reduction der Unterniobsäure zu Stickstoffmetall keine ganz vollständige gewesen ist.

Das erhaltene Stickstoffmetall war von sehr dunkel schwarzer Farbe. Stark gerieben im Achatmörser zeigte es an einigen Stellen zweideutigen metallischen Glanz, was bei dem Stickstoffniob nicht der Fall ist, wohl aber nur deshalb, weil die Unterniobsäure bei Weißglühhitze eine weiter fortschreitende Reduction erlitten hatte, als die Niobsäure bei Rothglühhitze. Es leitete die Elektrizität und oxydirte sich beim Zutritt der Luft beim Glühen mit Glanz.

Durch *Cyāngas* wird die Unterniobsäure schon bei Rothglühhitze schnell zersetzt. Man erhält ein ganz dunkel

1) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 141.

schwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser keinen deutlichen metallischen Glanz zeigt, aber die Elektricität gut leitet. Mit Kalihydralat geschmolzen entwickelt sich daraus viel Ammoniak.

I. 2,128 Grm. Unterniobsäure, aus dem Unterniobchlorid erhalten, gaben, durch Cyangas bei gelinder Rothglühhitze zersetzt, 1,963 Grm. der Stickstoffverbindung, oder 100 Th. der Säure 92,20 Th. der Stickstoffverbindung, und 100 Th. der letzteren entsprechen daher 108,4 Th. der Säure. — 0,727 Grm. der Stickstoffverbindung wurden durchs Glühen beim Zutritt der Luft oxydirt. Die Oxydation ging schwer und langsam von statten; als die Oberfläche der Verbindung schon zu Säure oxydirt war, war das darunter Befindliche noch ganz schwarz, und nur durch längeres Umrühren konnte eine vollständige Oxydation bewirkt werden. Es wurden 0,783 Grm. Unterniobsäure erhalten, die 86,52 Niob in der Verbindung entsprechen; es hätten eigentlich 0,788 Grm. davon erhalten werden müssen; jedenfalls sieht man indessen, daß die durch Oxydation erzeugte Säure Unterniobsäure ist; der erhaltene kleine Verlust rührt von dem langen nothwendigen Umrühren bei der Oxydation her.

0,987 Grm. der Stickstoffverbindung gaben durch Erhitzen mit Natron-Kalk Ammoniak, das in Ammoniumplatinchlorid verwandelt wurde, welches durchs Glühen 0,732 Grm. Platin lieferte. Diefs entspricht 10,54 Proc. Stickstoff in der Verbindung.

Die Verbindung enthält indessen außer Niob und Stickstoff noch Kohlenstoff. Als sie mit einem Ueberschuß von Kupferoxyd verbrannt wurde, wurde ein Gasgemenge erhalten, das aus Stickstoffgas und Kohlensäuregas bestand, und gegen 1 Vol. des letzteren ungefähr $2\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas enthielt. Von den 10,54 Proc. Stickstoff sind daher 8,28 Proc. als Unterstickstoffniob, und 2,26 Proc., mit 1,94 Proc. Kohle verbunden, als Untercyannioib in der Verbindung enthalten. Das Unterstickstoffniob in der Verbindung besteht aus $4Nb + 3N$, wenn bei der Zersetzung der Un-

terniobsäure sich Kohlensäure gebildet hat, das Cyanniob besteht hingegen aus Nb + Cy; die Verbindung bestand aus:

4Nb + 3N	85,27	}	76,99 Niob
			8,28 Stickstoff
Nb + Cy	13,73	}	9,53 Niob
			4,20 Cyan
	99,00		

und es ist ein Atom des Untercyanniobs mit einem Atom des Unterstickstoffniobs in der Verbindung enthalten. Als die Bereitung dieser Verbindung wiederholt, und eine Unterniobsäure angewandt wurde, welche nicht aus dem Unterniobchlorid vermittelst Zersetzung des Wassers erhalten, sondern vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden war, wurde keine vollständige Zersetzung vermittelst des Cyangases erreicht. 4,999 Grm. der Unterniobsäure gaben dies Mal 4,913 Grm. Unterstickstoffniob, oder 100 Th. der Unterniobsäure 98,3 Th. der Stickstoffverbindung. In einem anderen Versuche wurden aus 1,719 Grm. Unterniobsäure 1,699 Grm. der Stickstoffverbindung erhalten, also aus 100 Th. der Säure 98,8 Th. der letzteren.

Als von dieser 1,634 Grm. mit Natron-Kalk erhitzt wurden, gaben sie Ammoniak, das, in Ammoniumplatinchlorid verwandelt, nach dem Glühen 0,543 Grm. Platin hinterließ. Diese entsprechen aber nur 4,71 Proc. Stickstoff in der Verbindung.

0,868 Grm. der Stickstoffverbindung lieferten durchs Glühen beim Zutritt der Luft 0,891 Grm. Unterniobsäure oder 100 Th. gaben nur 102,65 Th. Säure durch Oxydation. Die Verbrennung geschah in diesem Falle mit Feuererscheinung, was, wie ich oben bemerkt habe, nicht der Fall ist, wenn die Unterniobsäure vollkommen durch das Cyangas reducirt worden war. Die Einmengung von Unterniobsäure begünstigte also die Oxydation beim Glühen, so daß dadurch die Lichterscheinung sich zeigen konnte.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Unterniobchlorid, so wird es dadurch gelb und erhitzt sich, was nicht so der Fall ist, wenn man das Gas über Tantalchlorid

und Niobchlorid leitet. Es rührt dieß wohl her von der voluminösen Beschaffenheit und der Unschmelzbarkeit des Unterniobchlorids. Wird die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, so wird sie sogleich unter Bildung von Chlorammonium durch erzeugtes Unterstickstoffniob schwarz, und die Reduction findet schon bei einer geringeren Hitze statt, als die des Tantal- und Niobchlorids durch Ammoniakgas. Die erhaltene Stickstoffverbindung ist pulverförmig und schwarz. Wird sie durch Wasser vom anhängenden Salmiak befreit, so läuft dasselbe klar ab, so lange es noch von dem Salze aufgelöst enthält, trübt sich aber durch suspendirtes Pulver der Stickstoffverbindung, wenn das Auswaschen beinahe vollendet ist. Es wird dieß indessen durch einige Tropfen von Alkohol verhindert; man kann dann so lange auswaschen, bis das ablaufende klare Waschwasser die salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübt. Die Verbindung ist dunkelschwarz; an der Luft erhitzt, oxydirt sie sich unter starker Erglühung. Sie ist ein Leiter der Electricität, und entwickelt mit Kalihydrat zusammengeschmolzen viel Ammoniak. Von Salpetersäure und von Königswasser wird sie auch beim Kochen nicht angegriffen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Mischung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

VI. *Ueber Dibromnitroacetonitril;* *von Dr. Stahl Schmidt.*

Vor Kurzem habe ich in diesen Annalen gezeigt, daß das Lignon unter geeigneten Umständen fähig ist, mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul Knallquecksilber zu liefern. Da das Lignon aber sehr leicht Holzgeist und Essigsäure liefert, der erstere eine Methylv Verbindung ist, die Essigsäure aber