

mässigkeit ein starker, wir müssten jedoch gleichzeitig andere Eigen-schaften prüfen, ehe wir mit Sicherheit behaupten könnten, dass das Vorhandensein und die Lage der zwei angeführten plötzlichen Krüm-mungswechsel absolut bewiesen seien.

542. Th. Curtius: Neues vom Stickstoffwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen über Stickstoffwasserstoffsäure haben dadurch, dass einer meiner Schüler bei der Darstellung der wasserfreien Säure schwer verletzt wurde, bedeutende Verzögerung erfahren¹⁾. Es musste sich zunächst darum handeln, Methoden zu finden, um die Verbindungen dieser merkwürdigen Substanz gefahrlos darstellen zu können, wenigstens diejenigen Verbindungen, deren Handhabung selbst ungefährlicher Natur ist. Dahin gehören vor allem das Ammoniumsalz und die Diammoniumsalze des Stickstoffwasserstoffs: N_4H_4 ; N_5H_5 und N_8H_6 ; ferner die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure mit Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden.

Diese Methoden mussten so gewählt werden, dass die Darstellung der freien Säure unter allen Umständen umgangen wurde.

In der nachfolgend beschriebenen Weise wurde dieses erreicht.

Stickstoffalkalimetalle entstehen:

1) Aus den Nitrosohydrazinen resp. den aus diesen durch Wasser-abspaltung spontan hervorgehenden Azoimiden durch Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung.

2) Aus einer ganz neuen Klasse von organischen Verbindungen, welche drei Stickstoffatome als offene, unverzweigte Kette enthalten, und als Derivate des dem Kohlenwasserstoff Propylen $CH_3 - CH = CH_2$ entsprechenden Stickstoffwasserstoffs $NH_2 - N = NH$ zu betrachten sind.

Darstellung von Stickstoffnatrium aus Benzoylazomimid.

Nach den Untersuchungen von Curtius und Struve²⁾ wird Benzoäther durch Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 43, 207. Diese Berichte XXIII, 3023.

²⁾ Siehe Struve: »Ueber das Benzoylhydrazin und seine Derivate«, Inauguraldissertation, Kiel 1891.

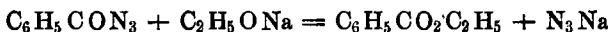
fast quantitativ in Benzoylhydrazin $C_6H_5CONHNH_2$ übergeführt. Aus Letzterem entsteht, wie ich schon früher mitgetheilt habe¹⁾, durch Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig nach der Gleichung:



Benzoylazoimid $C_6H_5CON_3$ in berechneter Menge.

Benzoylazoimid wird in dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols gelöst, dazu ein Atom Natrium, in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, gegeben und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt.

Es entsteht im Sinne der Gleichung:

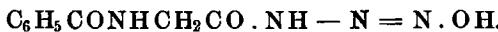


Benzoëäther und Stickstoffnatrium.

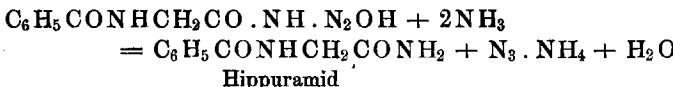
Auf Zusatz von Aether fällt Letzteres fast in berechneter Menge aus, nachdem ein Theil schon aus der erkalteten alkoholischen Lösung auskrystallisiert ist. Das Filtrat wird destillirt, und so fast die berechnete Menge Benzoëäther wieder gewonnen, welche von Neuem in das Ausgangsmaterial, Benzoylhydrazin, übergeführt wird. Das so erhaltene Stickstoffnatrium ist rein.

Darstellung von Stickstoffammonium aus dem sogenannten Nitrosobippurylhydrazin¹⁾.

Ebenso bequem ist die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsalze aus dem früher von mir dargestellten Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Hippurylhydrazin²⁾. Der Körper wurde als Nitrosobippurylhydrazin aufgefasst, ist aber eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung:



Diese Substanz lässt sich nicht unter Wasserabspaltung in Hippurylazoimid überführen. Löst man dieselbe aber in Alkohol auf und sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniakgas, so zerfällt sie quantitativ im Sinne der Gleichung:



in Hippuramid und Stickstoffammonium.

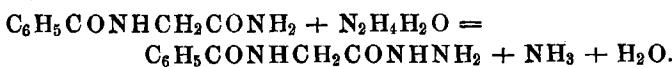
Dieses Diazohippuramid gewinnt man aus Hippursäureester in berechneter Menge¹⁾. Ein Pfund des Körpers wird in einem 2-Literkolben mit 600 g 85 proc. Alkohols übergossen, unter Kühlung Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, 24 Stunden stehen gelassen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3023.

²⁾ Diese Berichte loc. cit.

und die Flüssigkeit am Rückflusskühler gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach 12 stündigem Abkühlen wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus dem alkoholischen Filtrat fallen 4 Vol. Aether gegen 70 p.Ct. des entstandenen Stickstoffammoniums in völlig reinem Zustande als weisses Pulver. Den Rest der Stickstoffwasserstoffverbindung kann man durch Umkristallisiren des Hippuramids aus Wasser und Vereinigung der Mutterlauge mit den ätherisch-alkoholischen Filtraten, als Blei-Silber-, oder Quecksilberoxydulsalz leicht gewinnen. Die Verarbeitung dieser Schwermetallsalze ist aber mit grosser Gefahr verknüpft.

Das ausgefällte Stickstoffammonium wird mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet; das reine Hippuramid durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Hippurylhydrazin unter Ammoniakentwicklung zurückgeführt.



Diazohippuramid,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONH} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$.

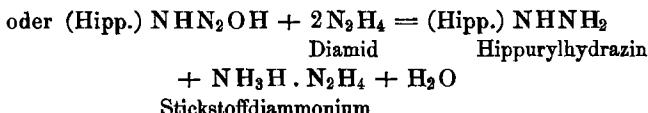
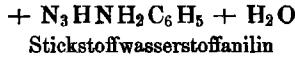
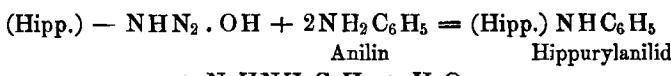
Ich werde über diesen merkwürdigen Körper in Gemeinschaft mit Herrn Lang demnächst ausführlich berichten. Hier nur soviel:

Diazohippuramid ist eine der reactionsfähigsten Substanzen, welche mir je begegnet ist. Es verbindet sich mit den Repräsentanten fast aller organischen und anorganischen Körperklassen, zum Theil schon in der Kälte, und zwar in zweierlei sehr verschiedener Weise:

1) Entweder wird Stickstoffwasserstoff abgespalten (Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Anilin, Toluylendiamin, Diamid, Phenylhydrazin),

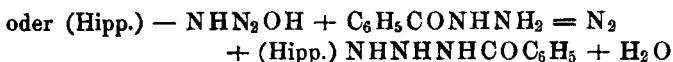
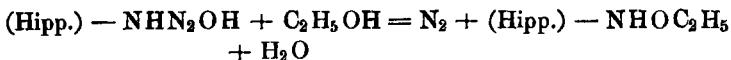
2) oder es entweicht Stickstoff (Einwirkung von Wasser, Alkohol, Halogenalkylen, Aldehyden, Halogenen, Acidylhydrazinen).

Tritt Stickstoffwasserstoff aus, so wird am Hippuryl eine Affinität frei, welche durch das Radical des eingreifenden Körpers befriedigt wird, z. B.



gleichzeitig wird stets ein Molekül Wasser abgespalten.

Tritt dagegen Stickstoff bei der Reaction aus, so entstehen Körper, welche sich vom Hippuramid durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe ableiten, z. B.



gleichzeitig wird auch hier, wie man sieht, ein Molekül Wasser abgespalten.

Ganz besonderes Interesse verdienen nun diejenigen Derivate, welche im Sinne der zuletzt angeführten Gleichung durch Einwirkung von primären Acidylhydrazinen auf Diazohippuramid entstehen. Diese Körper sind als symmetrische Bisacylhydrazide des in freiem Zustande noch unbekannten Triamids, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, zu betrachten. Die Analysen, die Entstehungsweise und das Verhalten dieser Substanzen lässt es nicht mehr zweifelhaft erscheinen, dass sich in diesen Körpern eine offene unverzweigte Kette von drei Imidogruppen befindet, welche beiderseitig mit Radicalen verknüpft sind. Diese Substanzen besitzen aber so grosse Beständigkeit gegen Alkalien oder Mineralsäuren, dass es bisher noch nicht gelungen ist, die Säureradicale abzuspalten und den Stickstoffwasserstoff N_3H_5 in Freiheit zu setzen. Es ist aber kaum mehr zweifelhaft, dass weitere Versuche zum Ziel führen werden, über welche seinerzeit berichtet werden wird.

Salze der Stickstoffwasserstoffsäure. Stickstoffsilber N_3Ag^1 .

Von diesem Salz, dessen Silbergehalt schon früher festgestellt wurde, ist es jetzt trotz der eminent explosiven Eigenschaften des Körpers gelungen, eine Stickstoffbestimmung durch Verbrennen in einer langen Schicht Kupferoxyd auszuführen.

0.1076 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 26.0 ccm Stickstoff bei 6° und 738.5 mm; entsprechend 0.03077 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.

	Berechnet für N_3Ag		Gefunden
N	14	28.00	27.65 pCt.

Der Versuch gelang nur einmal; bei weiteren wurde das Rohr jedesmal trotz der sorgfältigsten Vertheilung der Substanz zerschmettert.

Stickstoffsilber löst sich in Ammoniak auf und krystallisiert beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit in centimeterlangen, fast farblosen, furchtbaren explosiven Nadeln. Die Krystalle

¹⁾ Diese Berichte loc. cit.

explodiren zuweilen schon beim Zerbrechen. Diese Verbindung ist wahrscheinlich das Silbersalz selbst, nicht eine Ammoniumdoppelverbindung; denn die beschriebenen Nadeln sind in Wasser ganz unlöslich und scheiden sich aus der Flüssigkeit erst dann aus, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist.

Stickstoffquecksilberoxydul (Stickstoffcalomel N_3Hg).

Dieser Körper ist in Wasser ganz unlöslich, wie das Silbersalz. Will man aus Mutterlaugen Stickstoffwasserstoff gewinnen, so fällt man dieselben am besten mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, saugt ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das Salz hat nämlich den Vorzug vor dem Silbersalz, dass es neben grosser Haltbarkeit nicht so empfindlich gegen Stoss ist und namentlich auch einer höheren Temperatur zur Entzündung bedarf, wie die Bleiverbindung, welch letztere ausserdem in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Das gefallte Quecksilbersalz bildet mikrokristalline, anisotrope Nadelchen, welche sich am Lichte gelb färben, ohne weitere Veränderung zu erleiden.

0.3866 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 55.4 ccm Stickstoff bei 11.5° und 758.5 mm; entsprechend 0.0669 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.

0.3057 g Substanz gaben mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension behandelt 0.2936 g Schwefelquecksilber; entsprechend 0.2531 g Quecksilber.

	Berechnet für N_3Hg		Gefunden
Hg	200	82.65	82.72 pCt.
N_3	42	17.35	17.31 »
	252	100.00	100.03 pCt.

Stickstoffcalomel bildet mit Ammoniakwasser übergossen, eine schwarze unlösliche Verbindung.

Stickstoffblei: $N_6 \cdot Pb$.

Fällt aus der Natrium- oder Ammoniumsalzlösung auf Zusatz von Bleiacetat; der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Man saugt ab und wäscht häufig mit Wasser aus.

- I. 0.1157 g Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0.1209 g $PbSO_4$; entsprechend 0.0826 g Blei.
- II. 0.1592 g Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0.1665 g $PbSO_4$; entsprechend 0.1137 g Blei.

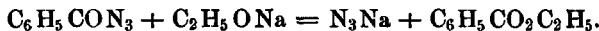
	Berechnet für PbN_6	Gefunden
		I. II.
Pb	207 71.13	71.33 71.40 pCt.

Stickstoffblei ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser viel schwerer löslich als Chlorblei. Nach oberflächlichen Versuchen löst sich in einem Liter siedenden Wassers etwa ein

halbes Gramm Substanz auf. Nach dem Erkalten der Lösung erscheint der Körper in centimeterlangen, glänzenden, farblosen Nadeln, welche dem des Chlorbleies täuschend ähnlich sind, aber schon bei ganz gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodiren. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Bleisalz sehr allmählich unter Abscheidung einer Bleiverbindung zersetzt, welche nicht mehr explosiv ist. Durch einen übergehaltenen Glasstab, an welchem sich ein Tropfen Silbernitratlösung befindet, lässt sich deutlich erkennen, dass Stickstoffwasserstoff sich verflüchtigt. Der Tropfen wird unter Ausscheidung von Stickstoffsilber getrübt. Stickstoffblei löst sich leicht in warmer Essigsäure und wird dabei allmählich unter Stickstoffwasserstoffentwicklung zersetzt. In concentrirtem wässrigem Ammoniak ist es unlöslich.

Stickstoffnatrium, N_3Na .

Stickstoffnatrium wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronlauge oder durch Zusatz von Natronhydrat zum Ammoniumsalz und Eindampfen auf dem Wasserbade hergestellt. Am bequemsten gewinnt man, wie oben angegeben wurde, das Salz durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoylstickstoff in alkoholischer Lösung.



Das Salz lässt sich aus Wasser umkristallisiren oder durch Alkohol aus der wässrigen Lösung aussäubern. Um den Stickstoffgehalt des Körpers volumetrisch zu bestimmen, ist es nötig, die Verbindung mit chromsaurem Blei gemischt zu verbrennen; sonst erhält man zu wenig Stickstoff.

- I. 0.0988 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 55.2 mm Stickstoff bei 18° und 762 mm; entsprechend 0.0639 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.
0.2600 g Substanz gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.2833 g Na_2SO_4 ; entsprechend 0.0917 g Natrium.
- II. 0.1074 g Substanz gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.1180 g Natriumsulfat; entsprechend 0.0398 g Natrium.

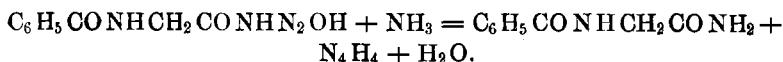
Berechnet für N_3Na			Gefunden	
			I.	II.
N_3	42	64.62	64.70	— pCt.
Na	23	35.38	35.29	35.62 »
	65	100.00	99.99	— pCt.

Stickstoffnatrium ist in Wasser leicht löslich, in Aether wie in Alkohol unlöslich. Es besitzt schwach alkalische Reaction und schmeckt sehr salzig. Es explodirt nicht mehr durch Schlag, wohl aber durch Erhitzen bei verhältnismässig sehr hoher Temperatur.

Dabei verbrennt es mit glänzend gelbem Licht unter schwacher Detonation. Es ist weder flüchtig noch hygroskopisch und wird durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung nicht verändert.

Stickstoffammonium, N_4H_4 .

Dieses Salz wird, wie oben beschrieben wurde, unmittelbar durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit Ammoniakgas dargestellt:



Aus dem alkoholischen Filtrat fällt Aether reines Stickstoffammonium. Man kann diese Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Stickstoff und Wasserstoffgehalt wurden gemeinsam durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom bestimmt. Das gebildete Wasser wurde im Chlorcalciumrohr absorbiert. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz muss man ausserordentliche Vorsicht anwenden. Aber selbst, wenn man sehr langsam vollständig trockene Kohlensäure durch den Apparat leitet, erhält man häufig zu wenig Stickstoff.

Versucht man Stickstoffammonium im Luftstrom bei Gegenwart von Kupferoxyd zu verbrennen, so wird der Apparat jedesmal unter furchtbarer Detonation zerschmettert. Durch $\frac{1}{10}$ g Substanz wird ein Platinenschiffchen bis auf wenige flachgedrückte Splitter zerstört. Zunächst sublimirt die Verbindung sehr schön aus dem Schiffchen in das kältere Verbrennungsrohr. Durch stärkere Wärmezufuhr verwandelten sich die Kräställchen in gelbe Tröpfchen. Sobald letzterer Moment eingetreten ist, erfolgt wenige Augenblicke später jedesmal die Explosion. Es ist nicht undenkbar, dass durch Oxydation sich hier zunächst die Verbindung N_6 bildet, welche dann so äusserst heftig explodiert.

0.1297 g gaben mit Kupferoxyd verbrannte bei 18° und 757 mm 104.4 ccm Stickstoff und 0.0826 g Wasser; entsprechend 0.1201 g Stickstoff bei 0° und 760 mm und 0.0092 g Wasserstoff.

Berechnet auf: N_4H_4			Gefunden
N_4	56	93.33	92.70 pCt.
H_4	4	6.67	7.08 »
M	60	100.00	99.78 pCt.

0.2200 g gaben in wässriger Lösung mit Platinchlorid gefällt nach dem Glühen 0.3519 g Platin; entsprechend 0.0616 g Ammoniak.

Berechnet auf: $N_3H \cdot NH_3$			Gefunden
NH_3	17	28.33	28.00 pCt.

Stickstoffammonium wird durch Aether aus alkoholischer Lösung als schneeweisses Pulver gefällt, welches aus winzigen, anisotropen Nadelchen besteht. Kocht man dieses Pulver mit absolutem Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler, so geht alles in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich die Substanz in derben, farblosen grossen Blättern aus, welche aus treppenförmig oder fächerförmig gruppierten Krystallindividuen bestehen. In dieser Gestalt sieht die Verbindung dem Chlorammonium täuschend ähnlich. Dieselbe krystallisiert aber nicht im regulären System. Aus Wasser gewinnt man beim Eindunsten im Vacuum grosse, wasserhelle Prismen, welche an der Luft trübe werden. Stickstoffammonium reagiert schwach alkalisch, ist nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und 80 procentigem Weingeist, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether oder Benzol. Der Körper zeichnet sich durch seine ungemein grosse Flüchtigkeit aus, sowohl mit Alkohol oder Wasserdämpfen, als auch beim Aufbewahren für sich. Beim Liegen an der Luft verschwindet die im Uebrigen unveränderte Substanz allmählich vollständig. Durch gelindes Erwärmen im Reagensrohr auf wenig mehr als 100° lässt sich der Körper genau wie Chlorammonium von einer Stelle zur anderen sublimieren. Man gewinnt ihn so in kleinen blitzenden Prismen. Durch schnelles Erhitzen im offenen Reagensrohr explodiert er dagegen äusserst heftig.

Stickstoffdiammonium, N_5H_5 (Diammoniummonazid).

Diamid sollte sich mit einem oder zwei Molekülen Stickstoffwasserstoffsäure zu den Salzen N_5H_5 und N_8H_6 vereinigen. Es ist mir aber bis jetzt nur gelungen die Verbindung N_5H_5 herzustellen. Man gewinnt sie durch Uebergießen von Stickstoffammonium mit einem Molekül Hydrazinhydrat und Eindunsten auf einer flachen Schale im Exsiccator in berechneter Menge. Ferner wurde sehr concentrirte wässrige Stickstoffwasserstoffsäure, dargestellt durch Destilliren von 60 g Stickstoffblei mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf, mittelst Hydrazinhydrat solange versetzt, bis Lakmus stark geblaut wurde und hierauf die Lösung über Kali und Schwefelsäure sich selbst überlassen. Auch hier krystallisierte die Verbindung N_5H_5 aus an Stelle des erwarteten N_8H_6 , während Stickstoffwasserstoff sich zum Theil verflüchtigte und von dem unter der Glocke befindlichen Aetzkali absorbiert wurde. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom explodierte das Salz jedesmal mit äusserster Heftigkeit. Aber auch der Stickstoff liess sich nicht volumetrisch durch Verbrennen des Körpers im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd ermitteln, da bei dem Verdrängen der Luft jedesmal ein grosser Theil der Substanz sich verflüchtigte. Die Ver-

bindung wurde daher in Wasser gelöst, und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure mit salpetersaurem Silber der Gehalt an Stickstoffwasserstoff als Stickstoffsilber niedergeschlagen.

Das Abwiegen der äusserst hygroskopischen Substanz geschieht in geschlossenem Röhrchen. Das gefällte Stickstoffmetall wurde auf einem gewogenen, durchlöcherten Porzellantiegel abgesaugt und vorsichtig bei 100° getrocknet.

0.4949 g über Schwefelsäure und Kalilauge getrocknete Substanz gaben nach dem Füllen mit Silbernitrat 0.9727 g AgN_3 ; entspr. 0.2818 g Stickstoffwasserstoff.

Berechnet auf:	$\text{N}_3\text{H} \cdot \text{N}_3\text{H}_4$	Gefunden
N_3H	43	57.35

56.95 pCt.

Es wurde versucht aus dem salpetersauren Filtrat vom Stickstoffsilber die Base, welche an die Säure gebunden war, durch vorsichtigen Zusatz von Benzaldehyd auszuschütteln. Sobald man aber zuviel von letzterem Mittel zufügt, löst sich ein Theil des entstandenen Benzalazins in der benzaldehydhaltigen Flüssigkeit wieder auf, so dass man eine geringere Menge an Diamid findet, als der ermittelte Säuregehalt des Salzes erfordert.

Stickstoffdiammonium (Diammoniummonazid) N_5H_5 krystallisiert in zollgrossen, derben, glasglänzenden, anisotropen Prismen, welche gegen 50° schmelzen, an der Luft nach kurzer Zeit zerfliessen und sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter mit Wasser- oder Alkoholdämpfen vollständig verflüchtigen. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich. Er krystallisiert daraus in glänzenden Blättern. Die Krystalle brennen mit rauchender, wenig gelb gefärbter Flamme ruhig ab, ohne Spuren von Rauch oder Rückstand zu hinterlassen, wenn man dieselben mit einer Flamme anzündet. Metallflächen auf welchen die Verbrennung vor sich geht, werden durch die reduzierende Kraft des sich entwickelnden glühenden Wasserstoffgases von jeder Spur Oxyd gesäubert und erscheinen wie polirt.

Durch schnelles Erhitzen an der Luft, oder durch Berühren mit einem weissglühenden Draht, oder durch Entzündung mittelst detonierender Stickstoffmetalle oder Knallsalze tritt furchtbare Explosion ein. Auch im feuchten zerflossenen Zustande blieben diese explosiven Eigenschaften wesentlich erhalten.

Für ausgezeichnete Hilfe bei diesen gefahrvollen Untersuchungen bin ich Herrn Dr. H. Lang zu besonderem Dank verbunden.