

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2372 g Substanz gaben 0.4519 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.
 II. 0.2006 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 737 mm und einer Temperatur von 21° C.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{22}H_{10}N_4SO_3$
C	51.9	—	52.2 pCt.
H	2.6	—	2 »
N	—	10.9	11.1 »

572. D. Mendelejeff: Zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H .

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 26. November.)

Zu den glänzenden chemischen Entdeckungen dieses Jahres gehört, ausser der Darstellung $Ni(CO)_4$ ¹⁾, unstreitig die Entdeckung von Curtius, welcher die Existenz der Stickstoffsäure des Azoimids N_3H , deren Darstellung und Analogie mit den Haloidwasserstoffsäuren zeigte (*diese Berichte* XXIII, 3023). Ueber die Möglichkeit der Darstellung dieser Verbindung habe ich wohl nichts veröffentlicht, aber ich habe dieselbe erwartet auf Grund von Erwägungen, die ich in meiner Mittheilung über die Nitrile auf dem ersten Congresse der russischen Naturforscher (im Jahre 1867) und in der ersten Auflage meiner Grundlagen der Chemie (1868—1870) entwickelt habe. Die Mittheilung dieser Erwägungen halte ich gegenwärtig nicht für überflüssig, da dieselben, meiner Ansicht nach, zur Aufklärung der Structur der Stickstoffwasserstoffsäure beitragen und auf ihre Stellung unter den anderen bekannten Verbindungen des Stickstoffs ²⁾ hinweisen können,

¹⁾ Die von Mond, Langer und Quincke angegebene Zusammensetzung $Ni(CO)_4$ und die Eigenschaften dieser Verbindung sind so neu und lehrreich und für das periodische System der Elemente so wichtig, dass die Möglichkeit der Darstellung ähnlicher, nicht zu erwartender Körper gegenwärtig als ein neuer Stimulus zur Bearbeitung der vorhandenen Daten über die Eigenschaften der gewöhnlichsten einfachen Körper erscheinen muss. Ich bin der Ansicht, dass beim Schwefel und Stickstoff noch viele wichtige Entdeckungen, ähnlich der von Curtius gemachten, zu erwarten sind.

²⁾ Da der Stickstoff die dampfförmigen Molekülen: NO , NH_3 und NO_2 bildet, welche je ein Stickstoffatom enthalten, so muss in denselben, beim Ver-

und, möglicher Weise, Reactionen voraussagen und neue Methoden zur Darstellung dieser bemerkenswerthen Säure finden lassen werden, welche Licht in das bis jetzt noch in vielen Theilen dunkle Gebiet der Metallverbindungen des Stickstoffs werfen muss. Damit aber die zu ziehenden Schlüsse, die sich auf N_3H beziehen, deutlich verstanden werden können, müssen einige allgemeine Begriffe, welche mit dem periodischen Gesetze in Verbindung stehen, mit in Betracht gezogen werden.

gleichen mit Wasserstoff, der Stickstoff bi-, tri- und tetravalent erscheinen. Da aber dieses Element auch die zwei Volume einnehmenden Molekeln: N_2O , N_2O_4 und N_2O_5 bildet, so erweist sich N_2 äquivalent mit H_2 , H_3 und H_{10} . Aus NH_4Cl und $NO_2(OH)$ und ähnlichen Verbindungen ergibt sich die Pentavalenz des Stickstoffs. Schon diese Zusammenstellungen allein zeigen, ohne weiteres Eingehen in Einzelheiten, dass zum Verständniss der Stickstoffverbindungen die Annahme, nach der die Molekeln aus Atomen von constanter Valenz zusammengesetzt sind, unzureichend ist, obgleich diese Auffassung den Structuristen zum Verständniss der Bildung fast aller Kohlenstoffverbindungen als genügend erscheint (Kohlenoxyd bildet die allgemein bekannte Ausnahme). Aus diesem Grunde setze ich voraus, dass die Erforschung von Stickstoffverbindungen, namentlich solcher, die in den dampfförmigen Zustand übergehen und N_3H ähnlich sind, nicht nur die Ausbreitung thatsächlicher Kenntnisse, sondern auch die Theorie der chemischen Struktur fördern muss; diese letztere schöpft ihre Grundsätze fast ausschliesslich aus den Daten, die sich auf die Kohlenstoffverbindungen beziehen, in welchen der Typus CX_4 mit besonderer Deutlichkeit hervortritt, weil der Kohlenstoff — CH_4 und CO_2 — als Grenzverbindungen von gleicher Valenz bildet. In dem Stickstoffe, der NH_3 und N_2O_5 bildet (wie auch im Schwefel, der SH_2 und SO_3 bildet), ist diese Gleichheit nicht mehr vorhanden und darf es auch — dem Sinne der periodischen Gesetzmässigkeit nach — nicht sein; daher lässt sich aber erwarten, dass an den Verbindungen dieses Elementes die Begriffe über die chemische Structur der Molekeln sich eher weiter vervollkommen werden, als an den Kohlenstoffverbindungen. In der weiteren Ausführung suche ich die Formulirung der Begriffe, welche auf diese Seite der Vorstellung von der Stickstoffwasserstoffsäure Bezug haben, zu vermeiden und stelle hier nur N_3H mit H_3N zusammen, um die Aequivalenz zwischen N_2 und H_2 hervorzuheben, welche die beiden Gase auch im freien Zustande zeigen, indem sie die Molekeln N_2 und H_2 bilden. Wenn daher die Begriffe zur Richtschnur genommen werden, welche ich über die Substitutionen in meiner Londoner Vorlesung in Royal Institution (31. Mai 1889) entwickelt habe, so lässt sich erwarten, dass N_2H_2 als eine Verbindung der Reste von N_3H und NH_3 erhalten werden kann. Wird aber N_2H_2 erhalten worden sein, so wird die Reihe: NH_3 , N_2H_2 und N_3H einen viel weiteren Einblick in die dem Stickstoff innewohnenden Eigenschaften gewähren, als die gewöhnliche Annahme der Dreiwerthigkeit oder der Drei- und Fünfwerthigkeit dieses Elementes.

Wenn ein Element R mit monovalenten Elementen X, z. B. mit den Halogenen, die Verbindung RX_n bildet, so entspricht ihm das salzbildende Hydrat $RO_{\frac{m}{2}}(OH)_{n-m}$, in welchem jedoch die Gesamtmenge der Sauerstoffatome niemals grösser als 4 ist, da eine der Eigenthümlichkeiten des periodischen Systems darin besteht, dass es auf die Uebereinstimmung hingewiesen hat, welche: 1) zwischen der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindung und der der höheren salzbildenden Sauerstoffverbindungen der Elemente und 2) zwischen der Zusammensetzung der Hydrate und der der Wasserstoffverbindungen besteht. Ein Element R, dessen Wasserstoffverbindung RH ist, bildet die Oxyde von der Zusammensetzung R_2O bis R_2O_7 und die Hydrate von ROH bis RHO_4 oder $RO_3(OH)$ als salzbildende Formen der Oxydation und Hydratation. Den RH_2 bildenden Elementen entsprechen die höheren Oxyde und Hydrate RO_3 und RH_2O_4 oder $RO_2(OH)_2$; den Elementen, welche RH_3 bilden, entspricht das höhere salzbildende Hydrat RH_3O_4 oder $RO(OH)_3$ und folglich das höhere Oxyd R_2O_5 u. s. w. Diese, gegenwärtig allgemein bekannten Verhältnisse können folgendermaassen ausgedrückt werden: 1) die Summe der Valenzen Wasserstoff und Sauerstoff (im höchsten salzbildenden Oxyde), die sich mit einem Elemente verbinden können, ist gleich 8 (z. B. SH_2 und SO_3 , PH_3 und P_2O_5); 2) die Anzahl der Sauerstoffatome im höchsten salzbildenden Hydrate beträgt 4 (z. B. $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4) und — als Folgerung aus diesen beiden Schlüssen — 3) die grösste Wasserstoffmenge in den salzbildenden Hydroxyden übersteigt nicht die Wasserstoffmenge in der Wasserstoffverbindung desselben Elementes, wenn es mit Wasserstoff die gasförmige Verbindung RH_n bildet.

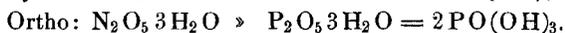
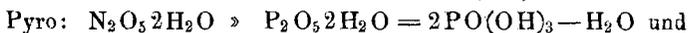
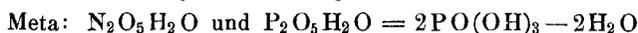
Hieraus folgt offenbar: 1) dass ein Element R, das z. B. wie der Stickstoff RH_3 und R_2O_5 oder überhaupt RX_3 und RX_5 bildet, nicht das salzbildende Hydrat $R(OH)_5$ geben kann, obgleich es $R(OH)_3$ bildet; 2. dass selbst die höchste Hydratform RH_3O_4 einen Theil ihres Wassers verlieren und unvollständige Hydrate bilden kann, wie z. B. $PH_3O_4 = PO(OH)_3 : P_2H_4O_7 = [PO(OH)_2]_2O$ und $PO_2(OH)$ und 3. dass die Formen der normalen Ammoniaksalze, die einem Elemente entsprechen, den Hydraten dieses Elementes entsprechen müssen und folglich Sauerstoff enthalten können, ausser dem Sauerstoffe, der das Ammonium mit R verbindet, z. B. in $NO_2(OH_4)$, $SO_2(OH)(OH_4)$, $CO(OH)(OH_4)$, $CO(OH_4)_2$, $COH(OH_4)$ u. s. w.

Solche Ammoniakverbindungen bilden, indem sie Wasser verlieren, Amide und Nitrile. Wenn der Verlust an Wasser auf den Uebergang des Restes ONH_4 in NH_2 beschränkt bleibt, so erhält man Amide, das Formamid $CO(NH_2)H$ z. B. entspricht dem ameisensauren Ammoniak $CO(OH_4)H$.

Scheiden sich Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser aus den Amidn selbst aus, was nur bei den oben genannten Ammoniaksalzen, die überschüssigen Sauerstoff enthalten (z. B. NO_2ONH_4 u. s. w.) der Fall sein kann, so entstehen Nitrile. Es entsprechen z. B. den Carboxylverbindungen RCOOH die Amide RCONH_2 und die Nitrile RCN oder die Cyanverbindungen. In derselben Weise ergibt sich, dem sauren schwefelsauren Ammoniak $\text{SO}_2\text{OHONH}_4$ entsprechend, das Amid SO_2OHNH_2 und das Nitril SO_2HN .

Alle diese Begriffe ¹⁾ müssen in Betracht gezogen werden, damit die Vorstellung von der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H deutlich hervortrete. Vor Allem muss man sich zu den Ammoniakverbindungen der Salpetersäure, von denen ausgegangen wird, wenden. Damit aber diese Verhältnisse anschaulicher werden, gehe ich von den Anhydriden der Salpeter- und Phosphorsäure aus.

Da Stickstoff und Phosphor NH_3 und PH_3 bilden, so sind ihre möglichen höchsten Hydrate die folgenden:



Die vollständigen Hydrate dagegen, wie z. B. $\text{N}_2\text{O}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{N}(\text{OH})_5$ gehören bereits zur Reihe der unbeständigen Verbindungen, welche gewöhnlich einfach als Lösungen angesehen werden ²⁾. Zu diesen Verbindungen sind auch die Ortho- und Pyrohydrate der Salpetersäure zu rechnen, obgleich dieselben bei der Phosphorsäure schon längst als besondere Substanzen und selbständige Hydrate angesehen werden, weil die entsprechenden Salze existiren.

Da aber in den basischen Quecksilber- und Bleisalzen die Neigung der Salpetersäure zur Bildung von Orthosalzen hervortritt, so ist in dem Umstande, dass bei der Salpetersäure leichte Darstellungsmethoden von Verbindungen, die dem phosphorsauren Natrium, $\text{PO}(\text{OH})(\text{ONa})(\text{ONa})$ ähnlich wären, fehlen, eine der Eigentümlichkeiten zu sehen, welche Stickstoff von Phosphor unterscheiden und in der relativen Beständigkeit von P_2O_5 und NH_3 , entgegen N_2O_5 und PH_3 , hervortreten. Daher lässt sich bei der Salpeter-

¹⁾ Eine ausführlichere Entwicklung derselben findet man in meinem Werke: »Grundlagen der Chemie«, dessen deutsche Uebersetzung gegenwärtig im Erscheinen begriffen ist

²⁾ In meinem Werke: »Untersuchung der wässrigen Lösungen nach dem specifischen Gewichte«, das 1887 (in russischer Sprache) erschienen ist, habe ich gezeigt (S. 361), dass so lange keine genaueren Bestimmungen der specifischen Gewichte der Salpetersäure vorliegen, man auf Grund der Dichteänderungen ihrer Lösungen die Existenz des Hydrates $\text{HNO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ annehmen muss, das nichts anderes als $\text{N}(\text{OH})_5$ oder $\text{N}_2\text{O}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist.

säure, ausser dem meta- oder gewöhnlichen salpetersauren Ammoniak $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)$, noch die Existenz des pyro- und meta-salpetersauren Ammoniaks oder des Di- und Triammoniumnitrats, $\text{NO}(\text{OH})(\text{NH}_4\text{O})_2$ und $\text{NO}(\text{ONH}_4)_3$ und der diesen entsprechenden, durch Verlust von Wasser sich ergebenden Amido- oder Anhydroammoniakverbindungen: $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)\text{NH}_3$ und $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)_2\text{NH}_3$ erwarten. Letztere ist das Orthosalz $\text{NO}(\text{ONH}_4)_3$, minus Wasser. Beide Anhydroammoniakverbindungen sind in Wirklichkeit bekannt. Divers beschrieb sie 1872 und hielt sie für Lösungen, in denen sich die Neigung des salpetersauren Ammoniaks, trockenes Ammoniak zu verflüssigen, offenbare ¹⁾, aber im folgenden Jahre zeigte Raoult, dass die entstehende Flüssigkeit die bestimmte Zusammensetzung $\text{NO}_2(\text{NH}_4\text{O})_2\text{NH}_3$ besitzt und zwischen -10° und $+28^\circ$ zerfällt, indem sie in die feste, gleichfalls bestimmte Verbindung $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)\text{NH}_3$ übergeht, die ihrerseits beim Erwärmen leicht unter Ausscheidung von Ammoniak dissociirt. Dennoch müssen beide Verbindungen sowohl die mit 2NH_3 als auch mit NH_3 zweifellos als sehr charakteristische und individuell existirende (amidähnliche) bestimmte Verbindungen angesehen werden, deren Vorhandensein dem Sinne der eben entwickelten Verallgemeinerungen nach erwartet werden muss ²⁾.

Da aber diese zu erwartenden und existirenden Verbindungen, die den unvollständigen Hydraten der (Ortho-, Meta- und Para-) Salpetersäure entsprechen, nach dem oben Entwickelten in gewisser Beziehung einen amidähnlichen Charakter besitzen müssen ³⁾, so ist auch die Bildung von Nitrilen zu erwarten, welche durch weiteren Verlust von Wasser entstehen werden. Bei vollständiger Ausscheidung der Elemente des Wassers müssen sich die folgenden Nitrile ergeben:

¹⁾ Es ist dieses eines der vielen historisch lehrreichen Beispiele, welche beweisen, dass der Unterschied, der bis jetzt noch zwischen Lösungen und bestimmten chemischen Verbindungen gemacht wird, nur ein künstlicher ist, da ein wirklicher nicht vorliegt.

²⁾ Ebenso wie sich die Addition von Ammoniak zum salpetersauren Ammoniak erklärt, lässt sich auch in zahlreichen anderen Fällen die Vereinigung von Ammoniak mit Salzen verstehen und sogar die verschiedene Beständigkeit solcher Verbindungen erklären.

³⁾ Durch Formeln lässt sich dies in der Weise ausdrücken, dass man z. B. bei der Orthoverbindung (mit 2NH_3) die Gruppen (NH_2) besonders schreibt: $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)_2\text{NH}_3 = \text{NO}(\text{ONH}_4)(\text{ONH}_4)(\text{NH}_2)$. Für die Verbindung mit einem Ammoniak erhält man, wenn deren Formel nicht verdoppelt wird (um sie dem Pyrosalze entsprechend zu machen): $\text{NO}_2(\text{ONH}_4)\text{NH}_3 = \text{NO}(\text{ONH}_4)(\text{OH})(\text{NH}_2)$. Ist diese letztere richtig, so lassen sich Salze von der Zusammensetzung $\text{NO}(\text{ONH}_4)(\text{OM})(\text{NH}_2) = \text{MNO}_3 \cdot 2\text{NH}_2$ und auch Aethyl-, Acetyl-, Benzoyl- und andere Derivate erwarten.

- aus $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$ das Nitril N_2O ,
 » $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{NH}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ das Nitril N_3H ,
 » $\text{NH}_4\text{NO}_3 2\text{NH}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ das Nitril N_4H_4 .

Die erste dieser Substanzen ist das längst bekannte Stickoxydul, während die beiden anderen jetzt von Curtius als Stickstoffwasserstoffsäure N_3H und deren Ammoniaksalz N_3NH_4 erhalten sind.

Nachdem ich das Verhältniss, das meiner Voraussetzung nach zwischen den von Curtius entdeckten Körpern und den Anschauungen besteht, die ich zugleich mit dem periodischen Gesetze durchführe, zum Ausdruck gebracht und auf das Verhältniss hingewiesen habe, in welchem sich diese Körper zu den anderen Stickstoffverbindungen befinden, halte ich es für nothwendig, die Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure in Betracht zu ziehen, welche auf den ersten Blick viel Unerwartetes bieten, aber dennoch auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen genügend erklärt werden können.

Die einfachste Vorstellung von dem Uebergange der Ammoniaksalze in die Amide und Nitrile ergibt sich bei der natürlichen Voraussetzung, dass das sich ausscheidende Wasser zu allererst auf Kosten des Ammoniumwasserstoffes und des Sauerstoffes desjenigen Wasserrestes entsteht, der die Veranlassung zur Bildung des Ammoniaksalzes war. Auf diese Weise sind alle Säureamide entstanden. Wenn z. B. die Zusammensetzung einer organischen Säure die Formel RCOOH darstellt, so ist die ihres Ammoniaksalzes RCOONH_4 , während ihr Amid durch (die Structur) RCONH_2 ausgedrückt werden muss.

Wenn aber der im Hydroxyl gewesene Sauerstoff ausgeschieden ist, so kann die weitere Ausscheidung von Wasser nicht anders vor sich gehen, als auf Kosten des Wasserstoffes im Ammoniakreste und des im Säurerest enthaltenen Sauerstoffes. Bei dem angeführten Beispiele der organischen Säuren kann also die Umwandlung des Amids in Nitril nur auf Kosten der Bildung von Wasser aus NH_2 und CO vor sich gehen, daher wird das Nitril die Structur der Cyanverbindungen RCN besitzen, was bekanntlich der Versuch auch bestätigt.

Um diese Erwägungen auch bei der Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure anwenden zu können, muss man von der Orthosalpetersäure $\text{NO}(\text{OH})(\text{OH})(\text{OH})$ und dem ihr entsprechenden Diammoniumsalze $\text{NO}(\text{OH})(\text{ONH}_4)(\text{ONH}_4)$ ausgehen, welches bei der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O}_3\text{H}_2\text{O} 2\text{NH}_3$ durch Verlust von $4\text{H}_2\text{O}$ auf Kosten des ganzen darin enthaltenen Sauerstoffes und des Ammoniumwasserstoffes zur Bildung der Verbindung:



führt. Diese enthält zwei Stickstoffatome, die vom Ammoniak stam-

men, und nur ein Atom von der Salpetersäure ¹⁾, während ihr Wasserstoff zu den Elementen der Salpetersäure gehört. Hieraus folgt, dass der zurückgebliebene Wasserstoff denselben Charakter besitzen muss wie in Säuren und nicht wie im Ammoniak. Da aber, nach den energischen sauren Eigenschaften der Salpeter- und salpetrigen Säure — im Vergleiche z. B. mit der Kohlensäure — und sogar nach der Stellung des Stickstoffs im periodischen System der Elemente zu urtheilen, der Stickstoff für ein Element, das stärkere Säuren als der Kohlenstoff bildet, gehalten werden muss, so muss auch die Verbindung N_3H , als ein Nitril, einen deutlichen Säurecharakter besitzen. Dieser Schluss folgt aus dem dem Nitril der Ameisensäure, d. h. der Blausäure, eigenen Säurecharakter, obgleich der in dieser Säure zurückgebliebene Wasserstoff nicht nur in der Ameisensäure durch Metalle nicht zu ersetzen ist, sondern auch im Nitril sowohl mit Stickstoff als auch mit Kohlenstoff verbunden ist, der schwächere Säureeigenschaften bedingt. Der Wasserstoff erlangt in Blausäure den schwachen Säurecharakter offenbar unter dem Einflusse des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, als säurebildender Elemente ²⁾. Der Wasserstoff in der Stickstoffwasserstoffsäure muss, da er nur mit einem so deutlich säurebildenden Elemente wie dem Stickstoff verbunden ist, die Eigenschaft, durch Metalle ersetzt zu werden, in einem noch stärkeren Maasse gewinnen, als der Wasserstoff der Blausäure, d. h. der Körper N_3H muss den Charakter einer Säure besitzen. Der relativ stärkere säurebildende Charakter von Stickstoff als von Kohlenstoff ist auch schon daraus zu ersehen, dass der Wasserstoff im Ammoniak leichter direct durch Metalle, z. B. Natrium, ersetzt werden kann, als in Grubengas oder C_2H_6 , was, abgesehen von allem Anderen, durch die

¹⁾ Nach der Hypothese der Structuristen kann die Structur der Stickstoffwasserstoffsäure in dem angegebenen Sinne dadurch ausgedrückt werden, dass man das eine der Stickstoffatome als fünfwerthig und durch seine fünf Affinitäten mit H und 2 N verbunden annimmt, während die beiden anderen Stickstoffatome dreiwertig und unter einander durch eine Affinität verbunden sind. Besser, aber ebenso hypothetisch ist es, sich vorzustellen, dass ein Stickstoff dreiwertig ist und sowohl H als auch 2 N durch seine Affinitäten bindet, unter der Voraussetzung, dass diese beiden Stickstoffe ebenso wie im Stickoxydul N_2O einwertig sind. Diese Vorstellung entspricht der Zulassung der Reaction:



²⁾ Sogar in den wenig Wasserstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen, z. B. in Acetylen, besitzt der Kohlenstoff einen wenn auch schwachen, aber deutlich säurebildenden Charakter, denn der Wasserstoff solcher Kohlenwasserstoffe ist durch Metalle ersetzbar. Der Zusammenhang zwischen dem Acetylen und der Blausäure ist nun in vielen Beziehungen zweifellos. Das Nitroform $CH(NO_2)_3$ Schischkow's ist, wie längst bekannt, eine energische Säure.

Verschiedenheit in der Natur des Stickstoffs und Kohlenstoffs bedingt wird, wie es auch in der Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme zum Ausdrucke kommt.

Auf diese Weise erklärt sich der deutlich saure Charakter von N_3H , wie mir scheint, ebenso gut wie auch der saure Charakter der Blausäure, obgleich beide Substanzen Nitrile sind.

Wenn aber die Stickstoffwasserstoffsäure, analog den Cyanverbindungen, ein Nitril ist, so müssen derselben viele andere Eigenthümlichkeiten zukommen, welche bei den Cyanverbindungen mehr oder weniger untersucht sind. Da nun einige dieser Eigenthümlichkeiten bei der Stickstoffwasserstoffsäure bis jetzt noch nicht erforscht sind, so halte ich es nicht für unnütz — wenn auch nur in kurzen Umrissen —, diejenigen davon in Betracht zu ziehen, die meiner Ansicht nach in grösserem oder geringerem Maasse bei der weiteren Erforschung der von Curtius entdeckten Körper sich herausstellen können.

Den Cyanverbindungen kommen besonders die folgenden drei bemerkenswerthen Eigenschaften zu: 1. die Polymerisation (z. B. die Bildung der Cyanursäure, des festen Chlorcyans u. s. w.), 2. die Fähigkeit zur Bildung von Doppelverbindungen (z. B. solcher beständiger Doppelsalze wie $K_4FeC_6N_6$) und 3. die Isomerisation (z. B. der Uebergang des Ammoniumcyanats in Harnstoff u. ähnl.). Lange Zeit hindurch wurde die Erforschung der Cyanverbindung durch diese Eigenschaften erschwert, welche grösstentheils schon im Voraus aus der Bildung der Cyanverbindungen sich ergeben, da letztere durch Ausscheidung von Wasser aus Ammoniaksalzen entstehen können. Die Fähigkeit, polymere und zusammengesetzte Salze zu bilden, kann z. B. in der Weise aufgefasst werden, dass man annimmt, die Cyanverbindungen streben an Stelle der Wassermolekeln, die bei ihrer Bildung ausgeschieden werden, andere Molekeln aufzunehmen.

Aehnliche Eigenschaften — mit entsprechenden Besonderheiten — müssen auch in den Nitrilen der Salpetersäure oder den von Curtius entdeckten Verbindungen anzutreffen sein.

Als Beispiel führe ich an, dass das Ammoniaksalz der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3NH_4 , als ein augenscheinlich unsymmetrischer Körper, der dem cyansauren Ammoniak $CNONH_4$ theilweise analog ist, ebenso wie dieses letztere, das leicht in Harnstoff $(NH_2)CO(NH_2)$ übergeht, wahrscheinlich unter gewissen Bedingungen (z. B. beim Erwärmen seiner Lösung) in das symmetrische Amid NNH_2NH_2N übergehen wird. Dieses entspricht dem Triammoniumorthonitrat: $NO(OH_4)(OH_4)(OH_4)$, welches das Amidonitril $N(NH_2)(NH_2)N$ bilden kann.

Ebenso wünschenswerth ist es, die Doppelsalze der Stickstoffwasserstoffsäure zu untersuchen, um so mehr als der allgemeine

Charakter der Salze dieser Säure (z. B. das unlösliche Silbersalz) an die Eigenschaften der Cyanmetalle erinnert. Wenn man sich z. B. vorstellt, dass das Kaliumeisendoppelsalz entstehe, so wird dieses wahrscheinlich eine Reihe von charakteristisch gefärbten Salzen bilden, die den Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure analog sein werden, und zugleich auch eine Reihe von dem Berlinerblau entsprechenden Körpern Fe_nN_{3m} geben, welche, wenn sie wirklich entstehen, im trocknen Zustande stark explosive Eigenschaften haben müssen.

Was die Fähigkeit der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate sich zu polymerisiren anbetrifft, so lässt sich annehmen, dass dieselbe schon in den analogen Verbindungen des Phosphors deutlich zum Ausdruck gekommen ist. Es steht dies wahrscheinlich damit im Zusammenhange, dass der Phosphor, als Analogon des Stickstoffs, sich leichter als dieser polymerisirt, was sich nicht nur aus den Modificationen des gewöhnlichen und rothen Phosphors, sondern auch daraus ergibt, dass die Molekeln der Phosphordämpfe selbst bei sehr hohen Temperaturen P_4 und nicht P_2 enthalten, während der Stickstoff bis jetzt nur im Zustande N_2 bekannt ist. In der That, analog dem, wie das Chlorphosphamid eine Dampfdichte besitzt, welche auf die verdreifachte Molekel $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ hinweist (Gladstone, Wichelhaus), so ist auch das Phospham wahrscheinlich ein Polymeres $(\text{PHN}_2)_n$ und nicht das nächste Analogon der Stickstoffwasserstoffsäure, obgleich es dieselbe Zusammensetzung PHN_2 besitzt¹⁾.

Die weitere Erforschung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate wird jedenfalls in unseren gegenwärtigen Vorrath an Kenntnissen von der Natur des Stickstoffs und seiner Verbindungen so viel Aufklärung bringen, dass der Wunsch ausgesprochen werden muss, dieser Gegenstand möge einer ausführlichen Ausarbeitung unterworfen werden, denn es ist anzunehmen, dass derselbe den weiteren Fortschritten aller chemischen Kenntnisse in Vielem förderlich sein wird.

St. Petersburg, den $\frac{27. \text{October}}{8. \text{November}}$ 1890.

¹⁾ Die in meinen «Grundlagen der Chemie» mitgetheilte Betrachtung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Phosphams, als eines polymerisirten Nitrils der Phosphorsäure war es, welche direct und auf eine natürliche Weise zu dem Erwarten des Stickstoffwasserstoffsäure N_3H führte, wie ich dies im Anfange der vorliegenden Abhandlung erwähnte.