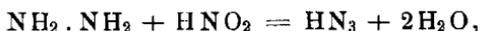


300. Wilhelm Wislicenus: Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung der Curtius'schen Stickstoffwasserstoffsäure schlagen alle den Umweg über organische Stickstoffverbindungen ein. Die Synthesen von Curtius¹⁾ und von Thiele²⁾ lassen sich zwar auf die einfache Reaction zwischen Hydrazin und salpetriger Säure zurückführen



indessen ist das Hydrazin selbst bisher nur aus organischen Verbindungen gewonnen worden und kann auch nur in Verbindung mit organischen Resten in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt werden.

Als Vorläufer dieser Reactionen muss die Synthese des Diazobenzolimids aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure von E. Fischer³⁾ angesehen werden:



und es hat, besonders nach den Curtius'schen Entdeckungen, gewiss nicht an Versuchen gefehlt, aus dem lange bekannten Diazobenzolimid Azoimid (Stickstoffwasserstoffsäure) abzuspalten. Erst auf dem Umweg über das Dinitrodiazobenzolimid kamen Noelting⁴⁾ und Grandmougin auch hier zum Ziele.

In den nachfolgenden Zeilen soll eine sehr einfache Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben werden, bei der es möglich ist, die ganze Reaction auf dem Gebiete der anorganischen Chemie verlaufen zu lassen. Sie beruht im Wesentlichen auf der Einwirkung von Ammoniak auf Stickstoffoxydul (Lachgas) im Sinne folgender Gleichung:



Die beiden Gase wirken freilich nicht unmittelbar auf einander ein, selbst nicht, wenn man ihr Gemeuge über starke und wasserentziehende Basen, wie Natronkalk, leitet. Sehr leicht erfolgt aber die Einwirkung bei Gegenwart von metallischem Natrium. Es entsteht dabei zunächst das von Gay-Lussac und Thenard⁵⁾ entdeckte

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3023; XXIV, 3345.

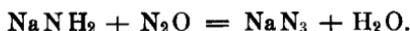
²⁾ Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, 1891, II. Theil, S. 82.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 92.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 2546.

⁵⁾ Recherches physico-chimiques, Paris 1811, pag. 346. (Das Citat ist der Arbeit von Baumert und Laudolt, Ann. Chem. Pharm. 111, 1, entnommen.)

Natriumamid, das sich beim Erhitzen mit Stickoxydul in folgender Weise verbindet:



Das bei der Reaction entstehende Wasser braucht dann natürlich die Hälfte des Natriumamids wieder auf:



Für die theoretische Darstellung des Vorgangs ist daher folgende Gleichung der zutreffendste Ausdruck:



Dass hier das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure entsteht, ist eine grosse Annehmlichkeit, da dieses eine ziemlich beständige und ungefährliche Substanz ist, die sich erst bei sehr hoher Temperatur und in nicht sehr heftiger Weise zersetzt. In der That traten bei richtiger Leitung der Reaction niemals Explosionen ein und auch bei fehlerhaftem Operiren kamen nur locale Verpuffungen vor, die nicht einmal Glasgefässen gefährlich wurden und die, wie ich vermuthe, ganz andere Ursachen hatten, als die Zersetzung des Stickstoffnatriums. Selbstverständlich soll durch diese Bemerkung durchaus nicht die Nothwendigkeit grosser Vorsicht beim Arbeiten geleugnet werden. Die Wahl der Gefässe bietet einige Schwierigkeit: Glas und selbst Porzellan werden stark angegriffen und Eisen verhindert das genaue Beobachten der Reaction. Ueber diesen Punkt behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Die Ausbeute betrug bisher bei den Versuchen im Kleinen 50 pCt. der Theorie, so dass z. B. aus 1 g Natrium 1.5 g Stickstoffsilber erhalten werden konnten.

In gleicher Weise wie Natriumamid reagirten auch Kaliumamid und Zinkamid:



Die Reaction ist also den Metallamiden im Allgemeinen eigenthümlich.

Experimentelles.

Metallisches Natrium wird in Portionen von etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ g in grosse Porcellanschiffchen vertheilt und diese in einem Glasrohr, aus dem die Luft durch einen Strom von getrocknetem Ammoniakgas verdrängt ist, durch die Flammen eines Verbrennungsofen mässig erhitzt. Das Natrium schmilzt und verwandelt sich im Ammoniakstrom allmählich in Natriumamid. Man kann dabei sehr schön die charakterischen Erscheinungen beobachten, die von Geuther und Beilstein¹⁾ beschrieben werden. Ist das metallische Natrium verschwun-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

den, so ersetzt man den Ammoniakstrom durch einen Strom von getrocknetem Stickoxydul. Die nun einzuhaltende Temperatur ist etwas niedriger als diejenige, die zur Bildung des Natriumamids am günstigsten ist. Sie liegt zwischen 150 und 250°; bei letzterer Temperatur erfolgt die Einwirkung am schnellsten. Ich lege das Glasrohr dabei in ein angeheiztes Luftbad (Kanonenofen). Die Bildung des Stickstoffnatriums vollzieht sich langsam unter schwachem Aufblähen der Reaktionsmasse, es entwickelt sich Ammoniak, das Product hat schliesslich das Aussehen einer etwas blasig erstarrten Schmelze. Wenn unter den ausströmenden Gasen kein Ammoniak mehr wahrgenommen werden kann, ist die Reaction beendet.

Auch beim Ueberleiten eines Gemenges von Ammoniak und Stickoxydul über geschmolzenes Natrium erhält man beträchtliche Mengen von Stickstoffnatrium, die Ausbeute ist aber weniger günstig und es sind beim Zusammentreffen von Stickoxydul mit Natrium Entzündungen nicht ausgeschlossen. Da hierbei auch Wasserstoff unter den Gasen ist, kommen sogar kleine Explosionen vor.

Die Bildung von Stickstoffzink aus Zinkamid ¹⁾ und Stickoxydul erfolgt bei derselben Temperatur, die Ausbeuten sind aber schlecht. Das Verfahren ist also nicht zu empfehlen, ganz abgesehen davon, dass Zinkamid kein wohlfeiles Ausgangsmaterial ist.

Die experimentelle Festlegung des Resultates bestand von nun an naturgemäss in einer genauen Befolgung der von Curtius gegebenen Vorschriften zur Isolirung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze. Die Reactionsproducte wurden in Wasser gelöst, die Lösung von einem flockigen Rückstand abfiltrirt und unter Zufliessenlassen von verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat besass den Geruch und die Reactionen einer reinen wässrigen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure; es gab Niederschläge mit den Nitraten von Silber, Quecksilberoxydul und Blei, löste Goldstaub mit röthlicher Farbe u. s. w. Die Eigenschaften der dargestellten Salze entsprachen völlig der Curtius'schen Beschreibung, vor allem zeigten sie die erstaunlich heftige Explosion mit den charakteristischen Lichterscheinungen.

Ich brauche wohl kaum anzuführen, dass wir — mein Assistent, Herr Dr. Rudolf Stahel und ich — uns gewissenhaft der Vorsichtsmaassregeln bedienten, die der Pionier auf diesem gefährlichen Gebiete, Herr Prof. Curtius, anempfiehlt.

Vom Stickstoffsilber wurde auf nassem Wege eine Silberbestimmung ausgeführt, während wir nach den von Curtius veröffentlichten Erfahrungen auf eine Stickstoffbestimmung verzichteten.

¹⁾ Frankland, Philosophical Magazin [4] 15, 159 (1859).

0.2341 g gaben 0.2231 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für AgN_3
Silber	71.7	71.8 pCt.

Das Natriumsalz gab einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt, sei es, dass das Präparat nicht ganz rein war, sei es, dass wir derselben Schwierigkeit begegneten, die Curtius bei dieser Bestimmung erwähnt. Statt 64.6 pCt. wurden nur 62.5 pCt. gefunden; doch beweist dieser enorme Stickstoffgehalt schon genug.

Die hier beschriebene Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure fordert zu einer Reihe weiterer Versuche auf, die ich theilweise bereits in Angriff genommen habe. Die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Natriumamids ist nicht neu, doch wenig henutzt. Ich erinnere nur an die von Wöhler und Kolb, Geuther und Beilstein¹⁾ studirte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamid, bei der Cyantrium gebildet wird. Ich beabsichtige andere Oxyde, insbesondere Stickstoffsauerstoffverbindungen, auf Natriumamid einwirken zu lassen. Stickoxyd z. B. wirkt sehr leicht ein, doch treten schon bei gelinder Wärme Entzündungen ein. Neu scheint mir die Reactionsfähigkeit des Stickoxyduls zu sein. Ob es gelingen wird, auch in anderen Fällen zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe N:N zu ersetzen, werden weitere Versuche lehren.

**301. J. W. Brühl: Ueber Camphen und Camphersäure;
eine Antwort an Hrn. Wallach.**

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. Wallach einen 11 Seiten langen Aufsatz über Camphen und Camphersäure geliefert²⁾, in welchem etwas Neues nicht enthalten ist. Das Schriftstück bildet vielmehr nur eine Fortsetzung der seit einer Reihe von Jahren gegen mich, wie fast gegen Jedermann, der sich erlaubt hat in der Terpenchemie thätig zu sein, geführten Polemik. Zu diesen beharrlichen Angriffen habe ich bisher geschwiegen und nur gelegentlich meiner Versuche über die Camphene³⁾ mit ein paar Worten auf die ein wenig über die Ufer tretenden Wogen der Wallach'schen Polemik hingewiesen. Ich halte jedoch jetzt die Zeit für ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

²⁾ Diese Berichte XXV, 916.

³⁾ Loc. cit. 167.