

4. Die höchste Ozonkonzentration, die wir beim Anblasen von Stiften mit Luft erhalten haben, ist 0.03 Gew.-pCt., bezogen auf Luft, und 0.13 %, bezogen auf das Gewicht des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs.

5. Der Einfluß der Temperatur der aufgeblaseuen Luft ist bis zu 60° geringfügig. Bei ca. 60° warmer Luft geht die Ozonausbeute auf 80 % des Wertes zurück, den man beim Anblasen mit Luft von ca. 5° erhält.

6. Verwendet man zum Anblasen der Stifte statt Luft 96-proz. Sauerstoff, so beobachtet man analoge Einflüsse der Versuchsbedingungen wie bei der Verwendung von Luft.

7. Wasserdampfgehalt des Sauerstoffs drückt die Ozonausbeute enorm herunter; es entsteht Wasserstoffsuperoxyd.

8. Das Maximum der Ozonausbeute wird bei Verwendung von Sauerstoff schon bei geringeren Ausströmungsgeschwindigkeiten erreicht als bei Luft.

9. Der Ozonisierungsgrad hochprozentigen Sauerstoffs ist bei niederen Windgeschwindigkeiten ähnlich dem des durch Stickstoff verdünnten Sauerstoffes der Luft. Bei hohen Windgeschwindigkeiten ist er geringer als bei Luftsauerstoff.

Berlin, im Dezember 1906.

72. L. M. Dennis und Helen Isham: Über Stickstoffwasserstoffsäure.

(Biol. a. 10. Dez. 1906; mitget. in d. Sitz. a. 14. Jan. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure

ist zuerst von Curtius und Radenhausen¹⁾, und zwar im Jahre 1891 dargestellt worden. Sie beschreiben das Präparat als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 37° siedet und mit großer Heftigkeit explodiert, sobald sie mit einem heißen Körper in Berührung kommt. Da jedoch gelegentlich auch freiwillige Explosionen schon bei Zimmertemperatur eintraten, verzichteten die ersten Darsteller der wasserfreien Säure mit Rücksicht auf die gefährliche Natur der Verbindung und auf den Umstand, daß Hr. Radenhausen bei einer solchen Explosion recht ernstlich verletzt worden war, bald auf die weitere Untersuchung und warnten sogar davor, mit der wasserfreien Säure noch weitere Versuche vorzunehmen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 207 [1891].

Immerhin schien es möglich, daß bei Beobachtung gewisser Vorichtsmaßregeln der Experimentator gegen größere Gefahren beim Hantieren mit der explosiven Substanz geschützt werden könnte, und so wurde denn in dem hiesigen Institut die weitere Untersuchung der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure in Angriff genommen. Die weiter unten beschriebenen, bei der Durchführung dieser Versuche von uns getroffenen Einrichtungen zur Verhütung von Unfällen bewährten sich dann auch so gut, daß — obwohl mehrere, sehr heftige Explosionen vorkamen — Frl. Isham bei der Ausführung ihrer Versuche in keinem einzigen Fall verletzt worden ist.

Darstellung wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure;
Bestimmung ihres Schmelz- und Siedepunktes.

Auf Grund der in einer langen Reihe von Versuchen gesammelten Erfahrungen wurde schließlich der in Fig. 1 abgebildete Apparat als am besten geeignet für die Darstellung der wasserfreien Säure

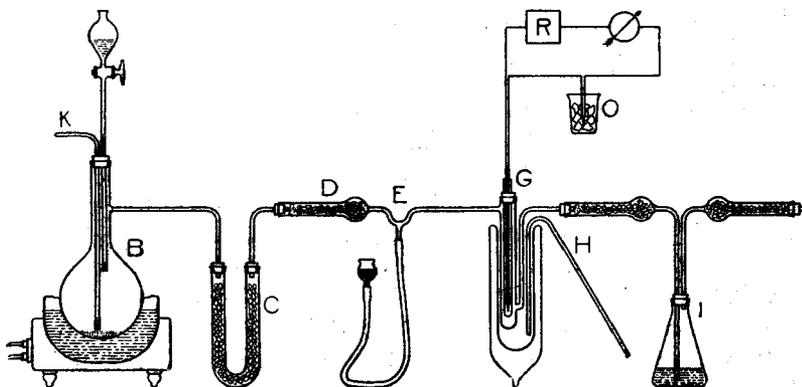


Fig. 1.

erkannt und weiterhin ausschließlich angewendet. Er diente gleichzeitig zur Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes der Verbindung.

In den Destillierkolben B wurde trocknes Kaliumtrinitrid gebracht und dann verdünnte Schwefelsäure (dem Volumen nach 2 Teile Säure auf 1 Teil Wasser) mit Hilfe eines kleinen Scheidetrichters langsam hinzugetropfelt. Gleichzeitig wurde ein trockner und kohlenstofffreier Luftstrom durch das Glasrohr K in den Apparat eingeleitet. Dieser Luftstrom führte die in Freiheit gesetzte Säure mit sich; er trieb sie zunächst durch eine etwa 12 cm lange Schicht von Chlorecalcium in den beiden Röhren C und D und brachte sie hierauf in das Sammelgefäß G, welches seinerseits von einem nicht versilborten Dewarschen Gefäß umgeben war. Damit Verluste an Stickstoffwasserstoffsäure, die hierbei vielleicht noch unkondensiert geblieben war,

vermieden wurden, schloß sich an das Kondensationsgefäß *G* wiederum ein Chlorcalciumrohr an, und dann gelangten die Gase in den Erlenmeyer-Kolben *I*, der wasserfreien Methylalkohol enthielt. Der Alkohol war gegen den Zutritt von Luftfeuchtigkeit ebenfalls durch ein Chlorcalciumrohr geschützt. In das Dewarsche Gefäß wurde dann noch das Heberrohr *H* eingeführt.

Der so hergerichtete Apparat wurde im Abzuge hinter einem schweren Schirm aus dickem Tafelglas aufgestellt. Vor diesem Schirm wurden dann noch zwei hölzerne Schutzwände errichtet, die aus Kiefernholzbrettern von 2 Zoll Dicke hergestellt waren. Jede dieser Wände war etwa 6 Fuß hoch und 3 Fuß breit; ihre Ecken blieben ungefähr 1 Zoll weit von einander entfernt. Durch die so gewonnene Öffnung konnten die Beobachtungen angestellt werden. Beim Hantieren mit der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure wurden die Hände des Experimentators stets durch dicke Handschuhe und die Augen durch eine Schutzbrille mit besonders starken Gläsern geschützt. Zur weiteren Sicherung wurde dann noch ein kleiner, ebenfalls aus dickem Glase hergestellter Schirm zwischen dem Gesicht des Experimentierenden und dem Gefäß, das die Stickstoffwasserstoffsäure enthielt, aufgestellt.

Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines aus Eisen und Konstantan zusammengesetzten Pyrometers ermittelt. Die Verbindungsdrähte wurden verlötet und in dünnwandige Glasröhren eingeführt. Eine dieser Röhren, welche die »veränderliche Lötstelle« enthielt, wurde in den Kondensator *G* eingeführt; die andere, welche die »Eislötstelle« enthielt, stand in schmelzendem Eis, das sich im Gefäß *O* befand. Die Verbindung mit einem empfindlichen Arsonval-Galvanometer wurde durch den 20 Ohm-Widerstand *R* hergestellt. Das Galvanometer wurde für die Temperaturbestimmungen in der Weise kalibriert, daß man die »Eis-Lötstelle« in schmelzendes Eis, die »veränderliche Lötstelle« aber in ein Wasserbad brachte, dessen jeweilige Temperatur mittels eines Anschütz-Thermometers festgestellt wurde.

Sobald eine Bestimmung vorgenommen werden sollte, wurde mit der Entwicklung der Stickstoffwasserstoffsäure in *B* begonnen und gleichzeitig das Dewarsche Gefäß, das den Kondensator umgab, mit flüssiger Luft gefüllt. Die übergelassene Säure begann alsbald sich in *G*, und zwar schon in einer Zone oberhalb der flüssigen Luft, zu kondensieren: es entstand eine weiße Krystallmasse, die langsam schmolz und an den Wänden des Rohres herabfloß, sobald die flüssige Luft verdampft war. Hatte sich genügend Säure in dem Kondensator angesammelt, so wurde das mit dem kleinen Y-Rohr *E* in Verbindung stehende Quecksilbergefäß emporgehoben und hierdurch die Kommunikation zwischen dem Aufsammler *G* und dem Entwicklungskolben *B*

gesperrt. Der in letzterem herrschende Druck wurde verringert durch Verschließen des Rohres *K*, durch welches die Luft zuströmte.

Der größere Teil der im Dewarschen Gefäß befindlichen flüssigen Luft wurde nunmehr durch langsames Einblasen von Zimmerluft mittels des Heberrohres *H* verdunstet. War dies erreicht, so wurde der Luftstrom unterbrochen; die erstarrte Stickstoffwasserstoffsäure schmolz dann und floß bis auf den Boden des Gefäßes *G* herab. Sie wurde nunmehr durch Einblasen eines raschen Luftstromes in die im Dewarschen Gefäß noch vorhandenen Reste flüssiger Luft wieder zum Erstarren gebracht; dieses abwechselnde Verflüssigen und Wiedererstarrenlassen der Stickstoffwasserstoffsäure konnte, je nachdem man den eingeblasenen Luftstrom aufhören ließ oder verstärkte, mehrmals wiederholt werden. Das Schmelzen der gefrorenen Säure wurde durch ein Fernrohr beobachtet und hierbei gleichzeitig der Stand des Pyrometers abgelesen. Bei den ersten Bestimmungen des Schmelzpunktes waren die Angaben des letzteren noch nicht konstant, vermutlich weil die Menge der zu diesen Versuchen verwendeten Stickstoffwasserstoffsäure zu gering bemessen worden war. Die erste Ablesung des Galvanometers ergab die Zahl 18,8 während des primären Schmelzens; nachdem die Säure dann wieder zum Gefrieren gebracht worden war, lagen die Ablesungen für den Schmelzpunkt zwischen 18,5 und 19,5; nach dem dritten Erstarrenlassen stand der Zeiger des Galvanometers während des Schmelzens auf 19,7 fest.

Für eine zweite Bestimmung wurden 3 g Kaliumtrinitrid zersetzt; die ungefähr 1,25 g wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure ergaben. Während des Schmelzens dieser Säureprobe zeigte das Galvanometer völlig konstant 19,5—19,7, welche Angabe einem Schmelzpunkt von -80° entspricht.

War so der Schmelzpunkt einer bestimmten Probe von Stickstoffwasserstoffsäure ermittelt, so wurde der Siedepunkt dieser selben Quantität Säure dadurch festgestellt, daß man durch Einblasen von Luft in das Dewarsche Gefäß alle darin noch vorhandene flüssige Luft zum Verdunsten brachte und dann, sobald der Kondensator Zimmertemperatur angenommen hatte, mittels des Heberrohres warmes Wasser in das Dewarsche Gefäß einlaufen ließ. Beobachtete man hierbei die Säure ständig durch das Fernrohr, so ließ sich feststellen, wann sie zu sieden begann; gleichzeitig haben wir bei diesen Beobachtungen den Stand des Pyrometers kontinuierlich abgelesen, um zu ermitteln, ob es etwa einen konstanten Siedepunkt anzeigte. Die wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure siedete jedoch unter diesen Bedingungen nicht in normaler Weise; sie zeigte vielmehr Neigung, von der Oberfläche rasch fortzudampfen, ohne daß man hierbei einen

ausgeprägten Siedepunkt wahrnehmen konnte. War das Gefäß mit der Säure von 70° warmem Wasser umgeben, so ging der Zeiger des Galvanometers allmählich bis auf den Teilstrich 57.3. In diesem Augenblick stieg eine Gasblase in der Säure empor, und das Galvanometer blieb dann zwischen 57.3 und 57.5 stehen, während die Säure verdampfte, ohne in ein erkennbares Sieden überzugehen.

Das Wasser in dem Dewarschen Gefäß wurde nunmehr abgehert und durch solches von 95° Wärme ersetzt. Der Zeiger des Galvanometers stieg hierbei rasch bis zum Teilstrich 59.2, und fiel dann auf 57.0 zurück, als sich eine Gasblase durch die Säure emporhob; schließlich stellte sich der Zeiger konstant bei 57.3 ein, und die Säure verdampfte wieder rasch, ohne die Erscheinung des Siedens erkennen zu lassen. Um aber womöglich doch noch einen bestimmten Siedepunkt zu finden, brachten wir bei einem anderen Versuch vier feine Platindrähte, jeden von ungefähr einen Zoll Länge, in den Kondensator; sie erfüllten jedoch nicht den beabsichtigten Zweck und wurden deshalb bei dem folgenden Experiment durch kleine Mengen zerbrochenen Glases ersetzt, das durch ein 20 Maschen-Sieb getrieben worden war. Dann wurde die wasserfreie Säure wie früher aufgefangen und geschmolzen und auch wiederum Wasser von 95° in das Dewarsche Gefäß einfließen gelassen. Der Galvanometerzeiger stieg auf 58.5 und fiel dann wieder auf 57.6, als sich Gasblasen in der Flüssigkeit bemerkbar machten. Bald darauf explodierte die Säure, wobei sie den Apparat völlig zertrümmerte. Diese gewaltsame Zersetzung wurde wahrscheinlich hervorgerufen durch die Reibung, welche die aufsteigenden Gasblasen zwischen den scharfen Glasstückchen verursachten.

Die dem Mittel aus den Galvanometerablesungen entsprechende Temperatur ist ungefähr 37° — eine Zahl, die auch von Curtius als Siedepunkt der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure angegeben wurde. Dieses Resultat ist wahrscheinlich innerhalb eines halben Grades genau.

Eigenschaften der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Säure stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und vermutlich eine hohe Oberflächenspannung, sowie eine große Dampftension besitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Stickstoffwasserstoffsäure anscheinend völlig stabil, denn gewisse Quantitäten derselben sind in zugeschmolzenen Röhren im hiesigen Institut 4—5 Tage aufbewahrt worden, ohne daß sie Anzeichen einer beginnenden Zersetzung aufwiesen; auch trat bei allen unseren Versuchen mit der Stickstoffwasserstoffsäure niemals eine freiwillige Explosion ein — allerdings explodierte die Säure

stets leicht und mit großer Gewalt, sobald sie einer Erschütterung ausgesetzt oder stark erhitzt wurde. Wie klein nur die zur Auslösung einer Explosion nötige Erschütterung zu sein braucht, ist aus der bereits weiter oben mitgeteilten Tatsache zu entnehmen, daß gewaltsamer Zerfall eintritt, sobald die Säure bei Gegenwart einiger scharfkantiger Glasstückchen bis auf ihren Siedepunkt erwärmt wird.

Um über den Charakter, sowie den Grad der Heftigkeit einer Stickstoffwasserstoffsäure-Explosion eine Anschauung zu gewinnen, haben wir etwas mehr als 1 g der Säure in dem Kondensator aufgefangen, der in diesem Fall eine Platinspirale enthielt, die bis nahe zum Boden des Gefäßes reichte. Diese Spirale ließ sich mittels des elektrischen Stromes rasch auf eine hohe Temperatur bringen. Die erwartete Explosion trat dann auch sofort ein, sobald der Stromkreis geschlossen wurde; sie war von einem scharfen, betäubenden Knall, sowie von einer blendenden Lichtentwicklung begleitet. Die Heftigkeit der Explosion war demgemäß eine sehr große, doch besaß deren Wirkungsbereich nur einen recht kleinen Radius. So wurde zwar die eiserne Klammer, die etwa 4 Zoll über der Oberfläche der Säure den Kondensator festhielt, abgebrochen und auch jedes Glasgefäß innerhalb 2 Fuß vom Apparat zerstört, doch war darüber hinaus kein weiterer Schaden mehr festzustellen.

Wir haben ferner ermittelt, daß die Säure zu explodieren pflegt, wenn man eine Flamme an die Mündung eines 3-zölligen Rohres hält, in welchem sich weniger als 0.1 g der Säure befindet. Auch explodierte die Säure, als sie im zugeschmolzenen Rohr von 60° auf 100° erwärmt und der Druck dann plötzlich vermindert wurde; dergleichen trat eine Explosion ein, wenn man ein Glasgefäß, das kleine Mengen der Säure enthielt, aus der Höhe von einigen Fuß auf eine harte Unterlage fallen ließ. In einem glattwandigen Glasbehälter ist die Stickstoffwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur dagegen anscheinend beständig, da sie öfters von einem solchen Gefäß in ein anderes ungefüllt oder auch in einem solchen durchgeschüttelt werden konnte, ohne daß eine Explosion erfolgte. Auch das Durchleiten von Luft gab keine Veranlassung zum gewaltsamen Zerfall.

Analyse der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure.

Behufs einwandfreier Feststellung, ob die zu den oben beschriebenen Versuchen angewendete Säure auch wirklich ganz wasserfrei war, erschien eine Analyse der Substanz unumgänglich notwendig. Trotzdem eine derartige Aufgabe wegen des sehr zersetzlichen Charakters der Substanz mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft war, gelang es schließlich doch, sie mit recht befriedigendem Ergebnis zu lösen.

Das hierbei angewendete Verfahren gestaltete sich wie folgt: An den Gasentwicklungskolben *B* der Figur 1 wurde (vgl. Figur 2) ein Zweigrohr *P* angeschlossen, welches *A* direkt mit *E* verband. Dieses Zweigrohr enthielt ein mit Phosphorperoxyd gefülltes Trockenröhrchen. Der Zweighahn *A* ermöglichte es, zuvor gereinigte Luft entweder durch die Hauptkette der Trockenapparate oder um diese herum durch das Zweigrohr zu schicken. Die erforderliche Stickstoffwasserstoffsäure wurde in *B* aus Kaliumtrinitrid und

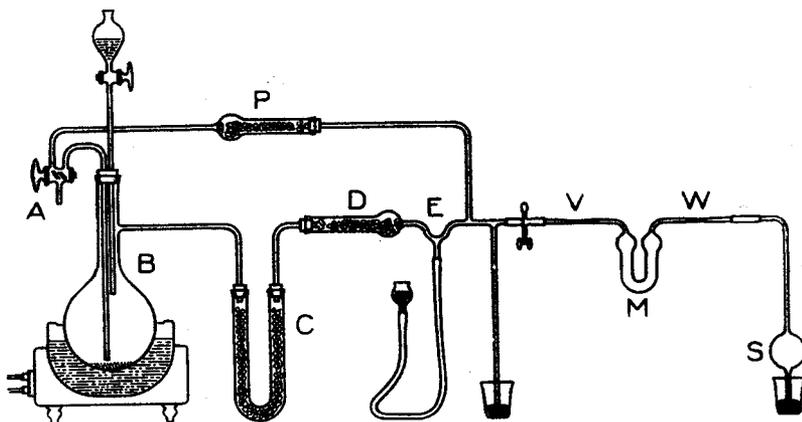


Fig. 2.

verdünnter Schwefelsäure entwickelt, dann durch die Chlorcalciumröhrchen *C* und *D* getrocknet und schließlich in dem kleinen U-Rohr *M* kondensiert, das von flüssiger Luft umgeben war. Dieses U-Rohr stand mit dem Kugelhahn *S* in Verbindung, dessen freies Ende unter Quecksilber tauchte.

Vor dem Beginn der Stickstoffwasserstoffsäure-Entwicklung wurde das U-Rohr gewogen; nachdem sich dann genügend Säure darin angesammelt hatte, entfernte man die flüssige Luft, wodurch die Säure schmolz und in die Biegung von *M* hinabfloß. War auf diese Weise eine solche Menge Säure angesammelt, daß nach dem Wiedergefrieren derselben oberhalb der festen Masse in der Biegung des U-Rohres noch etwas freier Raum blieb, so wurde das Rohr in ein Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft eingetaucht und die Stickstoffwasserstoffsäure hierdurch von neuem zum Gefrieren gebracht. Hiernach wurde ein Strom zuvor gereinigter Luft durch das Zweigrohr *P* geschickt und auf diese Weise der in dem Rezipienten noch vorhandene Dampf der Säure ausgetrieben. Das *E* und *V* verbindende Stückchen Gummischlauch wurde jetzt mit Hilfe eines Quetschhahnes zusammengedrückt und alsdann die Kugel *S* mit der Flamme eines Bunsen-Brenners etwas angewärmt, sodaß einige Luftblasen durch das Quecksilber hindurchgetrieben wurden. Dann ließ man wieder abkühlen.

In dieser Weise konnte in dem gesamten Apparat ein geringer Minderdruck erzeugt werden. Das **U**-Rohr *M*, welches während dieser Prozedur bis zu seinen kugelförmigen Erweiterungen in flüssiger Luft gestanden hatte, wurde nunmehr an der Einschnürung *V* und dann auch an *H* abgeschmolzen. Sobald es Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde es gewogen, und ebenso wurde dann auch das Gewicht der abgeschmolzenen Röhrenteilchen ermittelt. In dieser Weise ließ sich das Gewicht der zur Analyse gelangenden Substanzmenge feststellen. Hierauf wurde das **U**-Rohr behufs Verminderung des in ihm vorhandenen Überdruckes von neuem in flüssiger Luft abgekühlt und dann auf der einen Seite mit einem die Zuführung von gereinigter Luft gestattendem Rohr und auf der anderen Seite mit einem Gefäß in Verbindung gesetzt, welches Kalilauge enthielt. Die Menge der letzteren war so bemessen, daß sie mehr als hinreichen mußte, um alle im **U**-Rohr vorhandene Stickstoffwasserstoffsäure zu neutralisieren. Die zugeschmolzenen Enden des **U**-Rohres wurden nunmehr innerhalb der die Verbindung mit den anderen Teilen des Apparates herstellenden Kautschukschläuche abgebrochen und die Stickstoffwasserstoffsäure unter Anwendung eines Stromes trockner Luft in die Ätzlange übergetrieben. Nachdem scheinbar alle Säure verdampft war, wurde das **U**-Rohr in Wasser von ungefähr 50° eingetaucht, damit auch die vollständige Verflüchtigung etwa noch vorhandener kleiner Flüssigkeitsreste gesichert war. Erschien dies erreicht, so wurde der Überschuß an Kalilauge sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, dann die Stickstoffwasserstoffsäure mit Silbernitrat ausgefällt und schließlich das erhaltene Silbertrinitrid auf bekanntem Wege in Silberchlorid umgewandelt.

Für die Berechnung der Resultate kam in Betracht, daß die Gewichtszunahme des **U**-Rohres nicht ausschließlich durch die darin kondensierte Stickstoffwasserstoffsäure bedingt war, sondern zum Teil auch davon herrührte, daß die darin vorhandene Luftmenge infolge der beim Zuschmelzen des Rohres nicht unterbrochenen Abkühlung durch flüssige Luft größer war, als unter normalen Bedingungen. Der Fehler, der hierdurch verursacht sein mußte, wurde seiner Größe nach annähernd in der Weise ermittelt, daß man einen Kondensator von ganz den gleichen Dimensionen wie die des **U**-Rohres wog, dann abkühlte, zuschmolz und wieder wog, und zwar in ganz der gleichen Weise, wie dies mit dem **U**-Rohr selbst geschehen war. Die bei dem zweiten Rohr festgestellte Gewichtszunahme wurde dann von dem Gewicht der Stickstoffwasserstoffsäure in dem Kondensator in Abzug gebracht.

Auf diesem Wege sind die Resultate der nachstehenden beiden Analysen erhalten worden:

	I.	II.
Kondensator + Stickstoffwasserstoffsäure (zugeschmolzen)	9.6278	8.1813
Kondensator leer	<u>9.5283</u>	8.0340
Gewichtszunahme	0.0995	0.1473
U-Rohr in flüssiger Luft zugeschn.	10.8812	7.7178
U-Rohr leer	10.8764	7.7140
Gewichtszunahme	0.0048	0.0038
Gewicht der Stickstoffwasserstoffsäure	0.0947	0.1435
AgCl gefunden	0.3140	0.4781
hieraus berechnete Stickstoffwasserstoffsäure	0.0944	0.1437
	99.68 pCt.	100.20 pCt.
	Durchschnitt 99.94 pCt.	

Wie man sieht, differieren diese beiden Resultate mit einander um 0.5 pCt. und zeigen mithin nicht die nahe Übereinstimmung, die erwartet werden durfte; wenn man sich aber erinnert, daß die Oberfläche des die Säure enthaltenden Glasgefäßes feucht wird und nur durch Verdampfung zwischen den beiden Wägungen wieder trocken konnte (das Abwischen des Röhrchens unterblieb wegen der damit verbundenen Gefahr), und wenn man ferner in Betracht zieht, daß die Bedingungen, unter welchen das die Substanz enthaltende U-Rohr, wie auch die Tara zugeschmolzen wurden, wahrscheinlich nicht als ideal zu bezeichnen waren, so muß man zu dem Schluß kommen, daß die prozentuale Abweichung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegt. Man wird dann auch die Resultate als hinreichend für den Beweis ansehen, daß die zu den Versuchen angewendete Stickstoffwasserstoffsäure sehr annähernd, wenn nicht vielleicht ganz, wasserfrei gewesen ist.

Die Dampfdichte der wasserfreien Stickstoffwasserstoffsäure.

Mendelejew¹⁾ hat in der Mitteilung, in welcher er die Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure als einen der bedeutendsten Fortschritte bezeichnet, die im Jahre 1890 auf chemischem Gebiete gemacht wurden, in bezug auf diese Säure dreierlei vorausgesagt, indem er sich hierbei auf ihre allgemeine Ähnlichkeit mit der Cyanwasserstoffsäure stützte, die als ein Derivat des Ammoniumformiats erscheint, während man

¹⁾ Diese Berichte **23**, 3465 [1890].

die Stickstoffwasserstoffsäure in ganz gleicher Weise als einen Abkömmling des sekundären Ammoniumsalses des Salpetersäurehydrats, $\text{NO}(\text{OH})_2$, auffassen darf:



Auf Grund dieser formalen Ähnlichkeit glaubte Mendelejew voraussagen zu dürfen:

1. daß sich die Stickstoffwasserstoffsäure leicht polymerisieren würde.
2. daß sie den Ferrocyaniden entsprechende Doppelsalze bilden würde. und
3. daß ihr Ammoniumsals sich in ähnlicher Weise aus der unsymmetrischen in eine symmetrische Form umlagern würde, wie aus dem Ammoniumcyanat der Harnstoff hervorgeht.

Die beiden letzterwähnten Prognosen Mendelejews konnten noch nicht experimentell bestätigt werden; um nun zu prüfen, ob wenigstens die ersterwähnte zutreffend sei, entschlossen wir uns zu einer Bestimmung der Dampfdichte der Stickstoffwasserstoffsäure. Diese Bestimmung wurde nach dem Verfahren von Viktor Meyer ausgeführt, das jedoch mit Rücksicht auf den besonderen Charakter unserer Substanz bezüglich des Abwägens und des Einführens der Probe in den Apparat zuvor einiger Abänderungen bedurfte. Für die Aufnahme der Säure dienten kleine Kügelchen, die ein ungefähr 8 cm langes Capillarrohr trugen und den Röhren glichen, die man für die Verbrennung leicht flüchtiger Substanzen zu benutzen pflegt. Die Kügelchen wurden zunächst leer gewogen und dann in der Weise mit der wasserfreien Säure gefüllt, daß man sie mit der Spitze in die Flüssigkeit eintauchte, hierauf die Kugel mit einem Schwamm, der mit flüssiger Luft getränkt war, abkühlte, alsbald die Röhren wieder in die senkrechte Stellung brachte, die Stickstoffwasserstoffsäure mittels flüssiger Luft gefrieren ließ, die Capillare zuschmolz und nunmehr wiederum das Gewicht feststellte.

Zunächst wurden jetzt Versuche gemacht, die Dampfdichte der Säure auf dem Wege zu ermitteln, daß man eines dieser Kügelchen in die Birne des Viktor-Meyerschen Apparates einführte, dann auf konstante Temperatur brachte und hiernach die Capillare des Kügelchens abbrach, und zwar mit Hülfe von zwei bis in die Birne hinabreichenden Glasstäben, die so gebogen waren, daß sie ähnlich wie eine Schere wirkten. Bei allen diesen Versuchen explodierte jedoch die Säure, sobald der gläserne Stiel des Kügelchens abgebrochen wurde. Die gewaltsame Zersetzung von 11 mg der Säure genügte, um sowohl das innere wie auch das äußere Rohr des Apparates in Pulver zu

verwandeln. Schließlich gelang jedoch die erfolgreiche Durchführung des Versuches durch Anwendung des Kunstgriffes, daß man das gewogene und zugeschmolzene Röhrchen so lange in flüssige Luft eintauchte, bis die Säure wiederum gefroren war, dann die Capillare abbrach und das Kügelchen sofort in die Birne des Apparates hinabgleiten ließ, der schon vorher auf das Temperaturgewicht gebracht worden war. Zum Heizen der Birne diente ein Chloroformbad.

Hierbei gaben 0.0223 g wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure bei 747.6 mm Druck und 19° 13.8 ccm Gas; dieses Volumen reduziert sich bei 760 mm Druck und 0° auf 12.4 ccm.

HN_3 . Mol.-Gew.: Ber. (H = 2) 42.79. Gef. 40.00.

Gewicht pro Liter: Ber. 1.923 g. Gef. 1.798 g.

Dieses Resultat läßt erkennen, daß bereits bei einer nur 25° höher als der Siedepunkt liegenden Temperatur die Verbindung die monomolekulare Formel HN_3 besitzt.

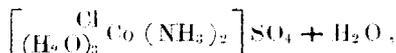
Cornell University, November 1906.

73. A. Werner: Über Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin- und Diaquo-dipyridin-diammin-Kobaltsalze.

[Beitrag II zur Theorie der Hydrolyse.]

(Eingegangen am 21. Januar 1907.)

Gelegentlich von Versuchen, durch Einwirkung von Pyridin auf Chlorotriaquodiamminkobaltsulfat,

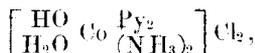


zu Hydroxosalzen der Diamminkobaltreihe zu gelangen, wurde beobachtet, daß sich auf Zusatz von Chlorkalium zur pyridinhaltigen Lösung des Diamminkobaltsalzes kleine Mengen einer blaß hellrosa gefärbten, kleinkrystallinischen Substanz abscheiden. Diese Verbindung konnte dann auch aus Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid,



und zwar in wesentlich besserer Ausbeute gewonnen werden.

Die Untersuchung derselben hat gezeigt, daß in ihr Hydroxo-aquo-dipyridindiamminkobaltchlorid:



vorliegt.