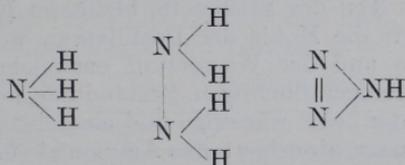


## Wasserstoffverbindungen des Stickstoffes.

258. Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen  $\text{NH}_3$  Ammoniak,  $\text{N}_2\text{H}_4$  Hydrazin und  $\text{N}_3\text{H}$  Azoimid oder Stickstoff-Wasserstoffsäure. In diesen drei Verbindungen verhält sich der Stickstoff dreiwertig und die Strukturformeln dieser Körper sind:



Das Ammoniak ist bei weitem die wichtigste dieser drei Verbindungen.

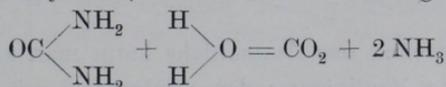
### Ammoniak $\text{NH}_3$ .

Molekulargewicht 16,94.

259. Ammoniak entsteht bei der Fäulnis aller organischen stickstoffhaltigen Stoffe. In dieser Form kehrt der Stickstoff der organischen Substanzen am häufigsten in den anorganisch gebundenen Zustand zurück. Bei den chemischen Erscheinungen, die ihren Sitz in dem Organismus der Lebewesen haben, erleiden die Eiweißsubstanzen Veränderungen, indem ihr Molekül fortschreitend abgebaut wird. Der Stickstoff, den sie enthalten, geht bei den Säugetieren zum größeren

Teil in Harnstoff über  $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ . In dieser Verbindung wird der

Stickstoff aus dem Organismus ausgeschieden. Eine Gärung verwandelt den Harnstoff unter Mitwirkung des Wassers in Ammoniak und Kohlensäureanhydrid (ammoniakalische Gärung des Urins)



Lange Zeit hat man Ammoniak aus Urin und ähnlichen Abfallstoffen hergestellt, die man der Fäulnis überließ. Heutzutage erhält

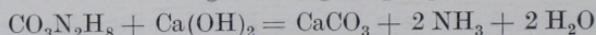
man Ammoniak durch die Einwirkung der Wärme auf Steinkohle, die organische stickstoffhaltige Stoffe enthält.

Diese Zersetzung kann man kurz folgendermaßen erklären: die organischen Stoffe der Kohle enthalten C, H, N und O, diesen letzteren in nicht genügender Menge, um den ganzen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlensäureanhydrid und Wasser zu verwandeln. Unter der Einwirkung der Wärme zersetzen sie sich, und jedes Element gehorcht seinen überwiegenden Affinitäten. Sauerstoff wird durch den Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden, es entsteht CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und teilweise oxydierte Kohlenwasserstoffverbindungen (vgl. organische Chemie). Der Überschuß an Wasserstoff verbindet sich teilweise mit dem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenwasserstoffen C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, teilweise mit dem Stickstoff unter Bildung von Ammoniak. Zurück bleibt ein kohlenstoffhaltiger Rückstand, der Koks.

Tatsächlich ist die Erscheinung viel komplizierter. Der Stickstoff geht nur teilweise in Ammoniak über, ein anderer Teil wird frei, ebenso entstehen auch Verbindungen, die zugleich Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten, wie das Anilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, das Cyanammonium CNNH<sub>4</sub> usw. Ein Teil des Stickstoffs bleibt im Koks.

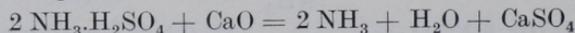
Man unterwirft die Kohle der Destillation, wobei die gasförmigen Kohlenwasserstoffe und der Wasserstoff entweichen. Sie bilden das Leuchtgas. Die weniger flüchtigen Bestandteile kondensieren sich, sie bilden zwei Schichten, eine wässrige und eine ölige, die den Kohlenteer darstellt. Das Wasser absorbiert das Ammoniak und das Kohlensäureanhydrid, die sich entwickeln, es bildet sich lösliches Ammoniumkarbonat CO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>.

Um das Ammoniak aus dieser Lösung abzuscheiden, setzt man gelöschten Kalk zu und erwärmt. Das Ammoniak wird in Freiheit gesetzt. Man kann es durch Wasser absorbieren in Türmen, die dem Gay-Lussac-Turm analog sind (vgl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



Das Ammoniak kann man auch durch eine Säure binden. Es vereinigt sich tatsächlich mit den Säuren, um salzartige, feste Verbindungen zu bilden, die man durch Kristallisation reinigt. Mit der Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Ammon 2 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Es genügt, wenn man dieses Salz mit Kalk erwärmt, um reines Ammoniak zu gewinnen



Zum Zurückhalten des gebildeten Wasserdampfes läßt man das Gas einen Ätzkalk enthaltenden Turm durchströmen.

Die Schwefelsäure kann man durch Salzsäure ersetzen, so erhält man das Chlorhydrat des Ammoniaks, das man in gleicher Weise durch Kalk zersetzt.

Als Bildungsweisen des Ammoniaks kann man anführen:

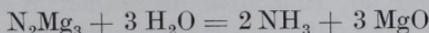
1. Die direkte Vereinigung des Stickstoffes mit Wasserstoff, die allerdings nur schwierig unter Einwirkung der elektrischen Entladung vor sich geht. Die Verbindung tritt auch bei 1000°

ein bei Gegenwart von Eisen oder Nickel, die als Katalysatoren wirken. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht. Bei 1000<sup>0</sup> beträgt das gebildete Ammoniak 0,02 % der theoretischen Menge.

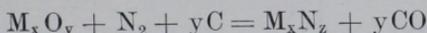
2. Die Reduktion der Salpetersäure durch naszierenden Wasserstoff.



3. Die Einwirkung von Wasser oder Säuren auf gewisse Nitride.

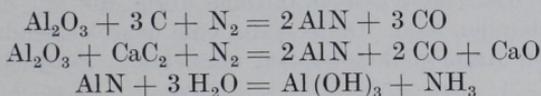


Die Aufgabe der Darstellung von Ammoniak aus dem atmosphärischen Stickstoff hat verschiedene Lösungen erfahren, von denen einige eine industrielle Bedeutung zu besitzen scheinen. Das Prinzip der meisten verwendeten Verfahren besteht darin, ein Nitrid darzustellen, das dann durch Wasser oder eine Base zersetzt wird. Die meisten Metalle, die fähig sind, direkt Nitride zu bilden, sind infolge ihrer schwierigen Darstellung zu teuer, um zur industriellen Gewinnung von Ammoniak dienen zu können. An ihrer Stelle verwendet man vorteilhaft ein Gemisch von Oxyd und Kohle, das man im Stickstoffstrom erhitzt. Es entsteht ein Nitrid und Kohlenoxyd:



Fast alle Reaktionen dieser Art sind stark endothermisch, daher nur bei sehr hohen Temperaturen, also im elektrischen Ofen, ausführbar.

Angeführt sei die Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle, wobei man vorteilhaft die Kohle durch das viel stärker reduzierende Calciumkarbid ersetzt:



260. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem, die Augen zu Tränen reizendem Geruch. Bei sechs Atmosphären Druck und 10<sup>0</sup> verflüssigt es sich und siedet unter Atmosphärendruck bei -34<sup>0</sup>. Die durch die Verflüchtigung des flüssigen Ammoniaks hervorgerufene Kälte wird in gewissen Eismaschinen verwendet.

Das Gas ist außerordentlich löslich in Wasser, das bei 0<sup>0</sup> das Tausendfache seines Volumens auflöst. Die wässrige Lösung ist leichter als Wasser. Bei 15<sup>0</sup> gesättigt enthält sie 35 % NH<sub>3</sub> (Gewicht). Ihre Dichte beträgt 0,886. Die Lösungen des Ammoniakgases bilden das käufliche Ammoniak. Man findet selten solche, die mehr als 20 % Ammoniak enthalten.

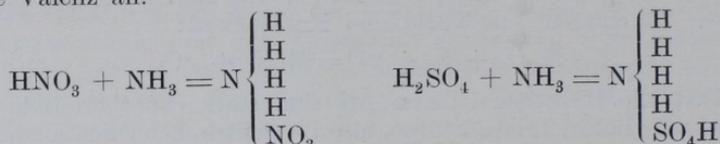
Die Auflösung des Ammoniaks in Wasser ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet. Es entsteht eine richtige chemische Verbindung. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so entweicht sämtliches Ammoniak.

Das Ammoniak ist eine exothermische Verbindung. Die Bildung eines Grammmoleküls entwickelt 11400 Kalorien, also ist die Energie nicht beträchtlich, die nötig ist, den Stickstoff vom Wasserstoff zu

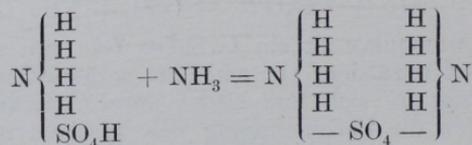
trennen. Daher verwandeln auch Oxydationsmittel das Ammoniak in Wasser und Stickstoff (vgl. 256). Allerdings brennt es nicht in der Luft, wohl aber leicht in reinem Sauerstoff. Die Flamme ist sehr heiß.

261. Das Ammoniak besitzt die Eigenschaft, sich mit anderen Verbindungen durch Addition zu vereinigen. Es ist tatsächlich eine nicht gesättigte Verbindung, da der Stickstoff ein fünfwertiges Element ist, in dem zwei Valenzen weniger reaktionsfähig sind als die drei anderen. Diese letzteren sind im Ammoniak durch den Wasserstoff gesättigt, das Molekül strebt aber danach, sich durch Sättigung der zwei freigebliebenen Valenzen zu vervollständigen. So verbindet es sich durch Addition mit Salzen, namentlich auch mit Chlorcalcium. Das Chlorcalcium, das man häufig zum Trocknen der Gase benutzt, kann deswegen nicht zum Trocknen des Ammoniaks verwendet werden.

Die wichtigsten Additionsverbindungen des Ammoniaks sind die, die es mit den Säuren bildet. Der Mechanismus der Reaktion ist der folgende: Ein basisches Wasserstoffatom der Säure sättigt die vierte Valenz des Stickstoffs, der Rest des Säuremoleküls lagert sich an die fünfte Valenz an.



Bei einer mehrbasischen Säure, etwa  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , besitzt das Verbindungsprodukt noch saure Eigenschaften, es bleiben in der Tat ein oder mehrere basische Wasserstoffatome übrig, die mit dem salzbildenden Rest verbunden sind. Daher kann eine neue Verbindung mit einem oder mehreren Ammoniakmolekülen entstehen. Beispielsweise



Eine Säure kann sich also mit soviel Ammoniakmolekülen verbinden, als sie basische Wasserstoffatome besitzt. In diesem Fall ist der saure Charakter vollständig verschwunden, die Säure ist neutralisiert. Ist die Zahl der gebundenen Ammoniakmoleküle geringer als die Basizität der Säure, so bleibt die saure Eigenschaft ebensooft erhalten, wie basische Wasserstoffatome vorhanden sind, die nicht mit dem Stickstoff verbunden sind.

262. Die Verbindungen des Ammoniaks mit den Säuren verhalten sich wie Metallsalze. Alle enthalten ein Radikal  $\text{NH}_4$ , Ammonium genannt, das darin die Rolle eines Metalles spielt. Ebenso wie  $-\text{NO}_3$ ,  $-\text{OH}$  usw. negative Radikale sind, die den gleichen Wert besitzen wie ein Chloratom, ebenso existiert ein einwertiges Radikal  $\text{NH}_4$ , dessen Eigenschaften die eines Metallatoms sind. Ebenso wenig wie man die

negativen Radikale frei darstellen konnte, gelang es, das Radikal  $\text{NH}_4$  zu gewinnen. Nur in Verbindung mit negativen Radikalen oder mit einem Elektron ist es bekannt. In diesem Fall bildet es ein positives Metall-Ion. In wässriger Lösung verhalten sich der Elektrolyse unterworfenen Ammoniaksalze wie Metallsalze. Sie zerfallen in positive  $\text{NH}_4$ -Ionen, und ein negatives Ion, das aus dem salzbildenden Rest besteht. Das Kation  $\text{NH}_4$  wandert zum negativen Pol und zerfällt, wie alle komplexen Radikale im Augenblick, indem es seine elektrische Ladung verliert. Es verwandelt sich in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}$ . Besteht aber die Kathode aus Quecksilber, so zerfällt das freie  $\text{NH}_4$ -Radikal nicht. Es vereinigt sich mit dem Quecksilber unter Bildung eines Amalgams. Man sieht das Quecksilber sein Volumen beträchtlich vergrößern und sich in eine schwammige Masse von Ammoniumamalgam verwandeln. Dies Amalgam ist wenig beständig und zerfällt rasch in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber.

Das Ammonium verhält sich wie ein Alkalimetall, aber der positive Charakter ist weniger ausgesprochen als beim Kalium und Natrium. Seine Salze sind mit den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph.

**263. Isomorphismus.** Man bezeichnet als isomorphe Körper solche, die in demselben System und in derselben Kristallform kristallisieren können und die Eigenschaft besitzen, Mischkristalle zu bilden, d. h. Kristalle, die aus beiden Salzen zugleich bestehen. So wird, wenn man einen Kristall von Zinksulfat in eine gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat eintaucht, der Kristall gleichmäßig wachsen durch Anlagerung des zweiten Salzes. Wenn man eine Lösung herstellt, die zugleich Magnesium- und Zinksulfat enthält, und die Kristallisation durch Verdunstung des Lösungsmittels herbeiführt, so erhält man nicht Kristalle von Zinksulfat und Kristalle von Magnesiumsulfat, sondern homogene Mischkristalle, die beide Salze zugleich enthalten.

Die Fähigkeit einer Bildung von Mischkristallen ist nicht immer unbeschränkt; wenn manche Salze sich in allen Verhältnissen mischen können, so lassen andere sich nur in bestimmten Grenzen zur Bildung homogener Kristalle mengen.

Die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen ist ein besseres Kriterium des Isomorphismus als die Ähnlichkeit der Kristallform. Bestimmte Körper können tatsächlich Mischkristalle bilden, ohne die gleiche Kristallform zu besitzen. So z. B.  $\text{NaClO}_3$  und  $\text{AgClO}_3$ . Das erste gehört dem kubischen, das zweite dem tetragonalen System an. In solchen Fällen erklärt man die Bildung von Mischkristallen durch die Annahme, daß isomorphe Körper, trotzdem sie verschiedene Kristallform besitzen, beide in zwei Formen kristallisieren können. So könnte  $\text{NaClO}_3$  im tetragonalen System kristallisieren. Die eine der beiden Formen ist gewöhnlich zu wenig beständig, um sich frei darstellen zu lassen, und kann nur im gemischten Kristall zutage treten, in dem seine Bildung erzwungen wird durch die Notwendigkeit, an dem Aufbau des kristallinischen Aggregates teilzunehmen. In gewissen Fällen ( $\text{KNO}_3$ ) konnten beide Formen isoliert werden.

Diese spezielle Form des Isomorphismus bezeichnet man als Isodimorphismus.

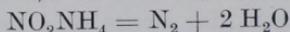
Man darf die Mischkristalle, deren Zusammensetzung wenigstens innerhalb gewisser Grenzen willkürlich und wechselnd ist, nicht mit den Doppelsalzen verwechseln; diese sind Additionsverbindungen (vgl. 113), die in bestimmten Verhältnissen entstehen, während die Mischkristalle gleich sind der Auflösung einer Flüssigkeit in einer andern. Es sind feste Lösungen.

Ebenso wie man feststellte, daß zwei Flüssigkeiten sich um so besser mischen, je ähnlicher sie chemisch sind, ebenso beobachtet man sehr oft, daß der Isomorphismus mit einer Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und Eigenschaften verknüpft ist. Zink und Magnesium sind zwei sehr ähnliche Metalle. Ebenso sind die Chloride, Bromide und Jodide desselben Metalls untereinander isomorph. Diese Regel erleidet Ausnahmen; es gibt isomorphe Körper, die in chemischer Hinsicht nicht ähnlich sind. Indessen mit Kritik verwendet gestattet sie häufig, Analogien festzustellen oder zu bekräftigen. Der Isomorphismus der Ammonium- und Kaliumsalze wird mit Recht als ein Beweis dafür angesehen, daß das Ammonium ein Alkalimetall ist.

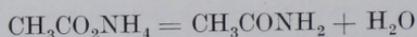
264. Die Bildung der Ammoniumsalze durch direkte Vereinigung des Ammoniums mit einer Säure kann zum Erkennen des Ammoniakgases dienen. Kommt es mit einer flüchtigen Säure zusammen, so entstehen dichte weiße Nebel des festen Ammoniumsalzes.

Die Ammoniumsalze sind nicht beständig. Unter der Einwirkung der Wärme zerfallen sie in Säuren und Ammoniak. Bei dieser Erscheinung kann man mehrere Fälle unterscheiden.

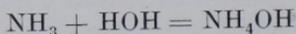
1. Die Säure ist bei der Dissoziationstemperatur flüchtig. Dann verflüchtigt sie sich mit dem Ammoniak, und beide Körper vereinigen sich an der kühlen Stelle des Apparats, um das Ammoniumsalz wieder zu bilden, das sich fest abscheidet. Anscheinend geht also eine Sublimation des Salzes vor sich, z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (vgl. 266).
2. Die Säure ist bei der Dissoziationstemperatur beständig. Das Ammoniak allein entweicht. Die Säure bleibt als Rückstand zurück, z. B.  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .
3. Die Säure wirkt mit ihrem Sauerstoff auf den Wasserstoff des Ammoniaks und bildet Wasser. Das trifft für das Ammoniumnitrit zu (vgl. 267):



Die meisten Ammoniumsalze organischer Säuren verhalten sich ebenso:

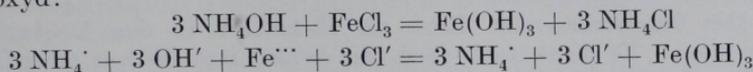


265. Ammoniak kann sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Wasser verbinden:

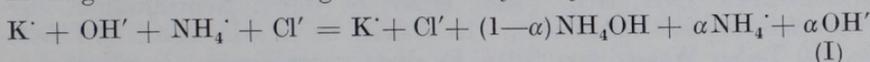


Die wässrige Lösung besitzt eine kräftige alkalische Reaktion, was die Anwesenheit des  $\text{OH}'$ -Ions dartut; sie verhält sich also wie ein

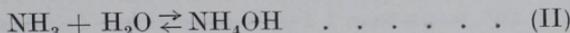
Metallhydroxyd, daher kann sie durch Einwirkung auf Salze andere Hydroxyde entstehen lassen. Das Ion  $\text{OH}'$  bildet mit vielen Metallionen, z. B.  $\text{Fe}^{+++}$ , unlösliche Verbindungen, wodurch man sein Vorhandensein nachweisen kann. Fügt man ein Ferrisalz zu einer wässrigen Ammoniaklösung, so entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrihydroxyd:



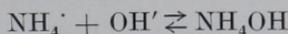
Das Ammoniumhydroxyd ist nicht so weitgehend ionisiert wie die Alkalihydroxyde; es verhält sich wie eine schwächere Base. Seine Neutralitätswärme durch  $\text{HCl}$  beträgt nur 12200 Kalorien (vgl. 199). Läßt man eine starke Base auf ein Ammonsalz einwirken, so erhält man in tieferer Umsetzung Ammoniumhydroxyd:



Das Ammoniumhydroxyd ist nur in Lösung bekannt; sowie man es rein darzustellen sucht, zerfällt es in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Sogar im Wasser dissoziiert es sich:



Eine gesättigte Ammoniaklösung ist ein im Gleichgewicht befindliches System (vgl. 155); steigt die Temperatur an, so nimmt die Dissoziation zu, und gasförmiges Ammoniak entweicht. Bei  $100^\circ$  ist die Zerlegung vollständig. Das Verschwinden des Ammoniaks verursacht eine Störung des Gleichgewichts (II) und damit eine Zerlegung einer neuen Menge von  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Daraus folgt, daß das Gleichgewicht der Ionisation:



nicht mehr erfüllt ist, da die Konzentration von  $\text{NH}_4\text{OH}$  sich vermindert hat. Also werden  $\text{NH}_4'$ - und  $\text{OH}'$ -Ionen sich verbinden, und, da  $\text{NH}_4\text{OH}$  sich von neuem in  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umwandelt, so werden schließlich alle  $\text{NH}_4'$ - und  $\text{OH}'$ -Ionen verschwinden. Folglich wird, wenn man ein Ammoniumsalz mit einer konzentrierten Lösung einer Base erhitzt, Ammoniak entweichen (Gleichung I und II).

Auf dieser Tatsache beruht die Darstellung des Ammoniaks.

266. Die wichtigsten Ammoniumsalze sind:

Das Chlorammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , auch als Salmiak bezeichnet. Man stellt es durch direkte Vereinigung von  $\text{HCl}$  mit  $\text{NH}_3$  dar. Das rohe Produkt wird durch Sublimation gereinigt (vgl. Fig. 41).

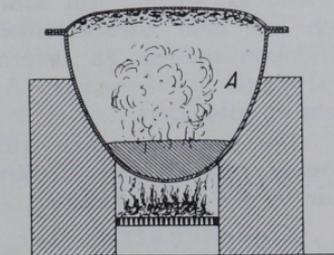


Fig. 41.

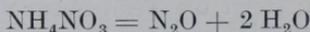
Die in A sich bildenden Dämpfe setzen sich am Deckel des Apparates in festen, kristallinen, halb durchscheinenden Krusten ab. Es ist ein in Wasser lösliches Salz (37 Teile in 100 Teilen Wasser von  $20^\circ$ ).

Als Dampf ist es in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  dissoziiert. Die Dichte des Dampfes schwankt je nach der Temperatur zwischen 16,4 und 13,6. Der zweite Wert entspricht einer vollständigen Dissoziation, der erste, bei  $350^\circ$  erhalten, zeigt an, daß bei dieser Temperatur die Spaltung nicht vollständig ist, und daß der Dampf eine gewisse Zahl von nicht dissoziierten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Molekülen enthält.

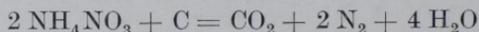
Das Chlorammonium dient als Elektrolyt in den Leclanché-Elementen. Es dient auch dazu, die heißen metallischen Oberflächen bei dem Löten zu reinigen. Sein Gebrauch beruht darauf, daß es bei hoher Temperatur zerfällt. Der Chlorwasserstoff verwandelt die das Metall bedeckenden unschmelzbaren Oxyde in schmelzbare oder flüchtige Chloride.

Das wichtigste Ammoniumsalz ist das neutrale schwefelsaure Ammoniak  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Man erhält es durch Neutralisation der Schwefelsäure mit Ammoniak. In Wasser ist es sehr löslich (76 Teile in 100 Teilen Wasser von  $20^\circ$ ). Es dient vorzugsweise als künstliches Düngemittel.

Das salpetersaure Ammoniak  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  löst sich in Wasser unter erheblichem Wärmeverbrauch auf. Die Temperaturabnahme erreicht  $26^\circ$ , wenn man 1 Teil Wasser einem Teil des Salzes zusetzt (Kühlgemisch). Das Salz zersetzt sich bei dem Erhitzen unter Bildung von Stickoxydul  $\text{N}_2\text{O}$



In der Wärme oxydiert es sehr energisch, daher wird es in der Feuerwerkerei benutzt. Kohlenstoff wird nach der Gleichung oxydiert:



Bei der Reaktion findet eine beträchtliche Gasentwicklung statt, und es bleibt kein fester Rückstand, daher wird die Mischung als rauchloses Pulver verwendet.

Das neutrale kohlen saure Ammoniak  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ist ein sehr unbeständiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak abgibt, um saures Karbonat zu bilden. Dieses vereinigt sich mit dem zurückbleibenden neutralen Karbonat, um eine Additionsverbindung zu liefern  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4$ , das andert-halbfach kohlen saure Ammon, das schon bei niedriger Temperatur sublimiert.

Das Ammoniumsesquikarbonat ist in Wasser sehr löslich, seine Lösung verliert beim Erwärmen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ , daher muß man das Salz in der Kälte auflösen.

Eigenschaften der Ammoniumsalze (des  $\text{NH}_4^+$ -Ions). Die Salze sind in Wasser löslich. Die mit  $\text{KOH}$  erwärmte Lösung entwickelt  $\text{NH}_3$ , das entweicht und an den Nebeln erkannt werden kann, die es in Gegenwart von Salzsäure bildet. Mit Platin-Chlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  geben die Salze einen gelben, kristallinen Niederschlag  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  von Ammoniumplatinchlorid. Mit Neblers Reagens geben sie einen braunen Niederschlag (vgl. 267).

Man wägt die Ammoniumsalsze, indem man sie als Platinchloridsalze fällt, die abfiltriert und geglüht werden. Es bleibt ein Rückstand von metallischem Platin. 196 Teile Pt entsprechen 34  $\text{NH}_3$ .

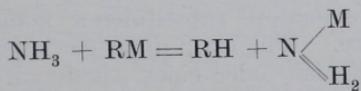
Oder man destilliert mit einer Natron- oder Kalilösung und fängt das Ammoniak in einem bekannten Volumen einer titrierten Säure auf. Die Veränderung des Gehaltes gestattet eine Bestimmung des entwickelten Ammoniaks.

267. Neben den Additionsverbindungen kann das Ammoniak auch durch mehr oder weniger vollständige Substitution des Wasserstoffes Derivate bilden, wobei entweder Metalle oder Metalloide oder negative Radikale eintreten.

Läßt man ein Alkalimetall oder Magnesium auf Ammoniak einwirken, so wird der Wasserstoff entweder ganz oder teilweise verdrängt und entweicht. Mit Magnesium ist die Ersetzung vollständig:

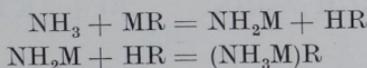


Nicht so stark positive Metalle rufen diese Reaktion nicht hervor. Läßt man aber ein Oxyd oder ein Metallsalz auf Ammoniak einwirken, so kann zwischen dem Metall und dem Wasserstoff eine Umsetzung vor sich gehen:



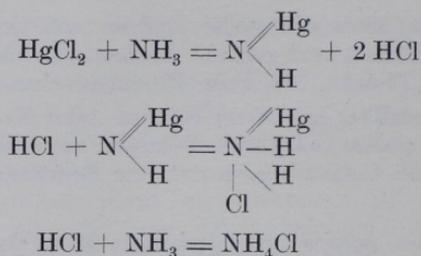
Diese Umsetzung wird hier nicht mehr durch die Affinität des Stickstoffs zum Metall verursacht, sondern durch die des Wasserstoffs zu R. Damit sie vor sich gehen kann, muß das Metall M leicht die negative Gruppe R abgeben, es darf also nicht sehr stark metallisch sein. Daher geht diese Reaktion auch hauptsächlich bei den Verbindungen wenig reaktionsfähiger Metalle vor sich (Edelmetalle, Quecksilber, Kupfer).

Ist R Sauerstoff oder OH, so entsteht Wasser, das sich sehr oft in einer wenig beständigen Weise mit dem gebildeten substituierten Ammoniak vereinigt, das man dann frei darstellen kann. Ist im Gegenteil HR eine Säure, so vereinigt sie sich in einer zweiten Reaktion mit dem substituierten Ammoniak, und es entsteht das Salz eines substituierten Ammoniums.

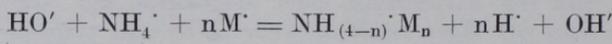


So erhält man Körper, die gleichzeitig Abkömmlinge durch Substitution und durch Addition sind.

In dem Falle, in dem die Substitution mehrere Wasserstoffatome in sich begreift, entsteht eine Zahl von Säuremolekülen, die größer ist als die, die das Substitutionsprodukt binden kann. Der Überschuß vereinigt sich mit dem nicht umgewandelten Ammoniak.



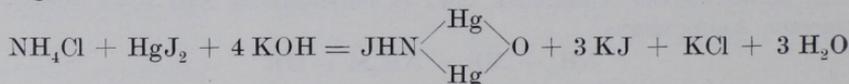
Diese Reaktionen treten oft mit den wässrigen Lösungen des Ammoniaks ein, vor allem für das letztere selbst. Sie erläutern sich folgendermaßen:



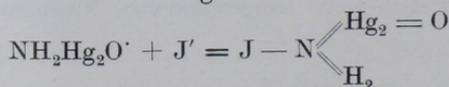
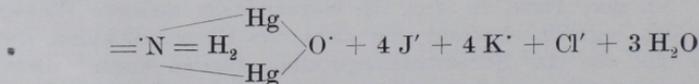
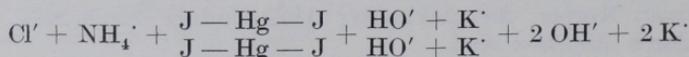
Eine derartige Umsetzung ist aber reversibel, und häufig genügt eine sehr schwache H'-Ionen-Konzentration, um die Entwicklung im direkten Sinne zu verhindern. Man muß also das H'-Ion binden, was durch das OH'-Ion geschieht. Dieses wird durch den Überschuß des Ammoniumhydroxyds geliefert. Daher geben die Ammoniumsalze selber bei der Behandlung mit Metallsalzen, die den ammoniakalischen Wasserstoff substituieren können, keine substituierten Ammoniumsalze. Will man diese gewinnen, so muß man in Gegenwart von Ammoniak oder eines Alkalihydroxyds arbeiten, die das OH'-Ion liefern. Setzt man Quecksilberchlorid einer Lösung von Chlorammonium zu, so beobachtet man keine Veränderung. Ein Zusatz von NaOH bewirkt einen sofortigen weißen Niederschlag von  $\text{NHgH}_2\text{Cl}$ .

Die Nomenklatur dieser substituierten Ammoniumsalze wird so vorgenommen, daß man den Namen des Metalls als zweites Präfix vor das Wort Ammonium setzt. Ein erstes Präfix gibt die Zahl der substituierten Wasserstoffatome an.  $\text{NHgH}_2\text{Cl}$  ist Dimerkuri-Ammoniumchlorid.

Einer der interessantesten Abkömmlinge dieses Typus ist der, der durch Einwirkung von Quecksilberjodid auf ein Ammoniumsalz in Gegenwart von Kali entsteht.



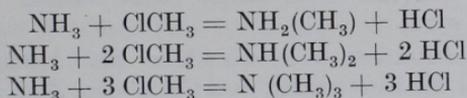
oder



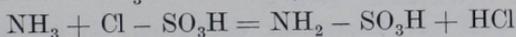
Das so gebildete Ammoniumsalz ist ein brauner Niederschlag, der für alle Ammoniumsalze charakteristisch ist. Zu seiner Darstellung gebraucht man Neßlers Reagens, das aus einer Auflösung von Quecksilberjodid in einer mit viel Kali versetzten Jodkalilösung besteht (vgl. 149).

Die freien Metallammoniakverbindungen sind oft explosive Stoffe. So beispielsweise  $\text{NH}_2 - \text{Au} = \text{NH}$ , das durch die Einwirkung von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  auf  $\text{NH}_3$  entsteht. Die Unbeständigkeit ist eine Folge der schwachen Affinität des Metalls zum Stickstoff.

268. Läßt man auf Ammoniak Chloride, Jodide, Bromide, Oxyde oder Hydroxyde von Radikalen einwirken, so kann das Bestreben, eine Wasserstoffsäure oder Wasser zu bilden, die Substitution des Wasserstoffs durch Radikale verursachen. So kann die Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf Ammoniak die drei folgenden Reaktionen verursachen:

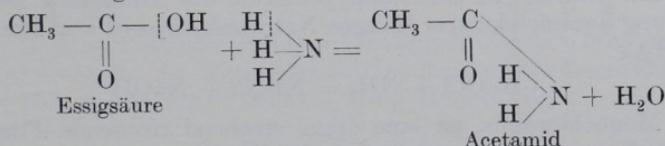


Wenn das Radikal, das den Wasserstoff ersetzt, einen nur wenig negativen Charakter besitzt, so bewahrt das gebildete substituierte Ammoniak die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Das kann man z. B. bei den Verbindungen beobachten, die das Radikal  $-\text{CH}_3$  enthalten. Sie bilden Salze, die den Ammoniumsalzen analog sind. Wenn im Gegenteil das in das Ammoniakmolekül eingeführte Radikal stark negativ ist, so verbindet sich das substituierte Ammoniak nicht mehr mit den Säuren. Läßt man beispielsweise auf Ammoniak Chlorsulfonsäure  $\text{Cl} - \text{SO}_3\text{H}$  einwirken, so entsteht

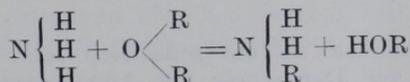


Chlorwasserstoff vereinigt sich nicht mehr mit  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , da das Sulfonylradikal einen sehr stark negativen Charakter besitzt.

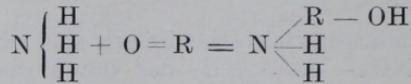
269. Wenn das in das Ammoniak eingeführte Radikal das einer Säure ist, so bezeichnet man den gebildeten Körper als ein Amid. Die Amide entstehen oft durch Einwirkung der Wärme auf Ammoniumsalze. Man kann annehmen, daß das Hydroxyl der Säure mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks zusammen austritt und die Reste sich dann vereinigen.



Läßt man ein Anhydrid auf Ammoniak einwirken, so verwandelt sich der mit dem Radikal verbundene Sauerstoff in Hydroxyd, und es entsteht ein Amid und eine Säure.



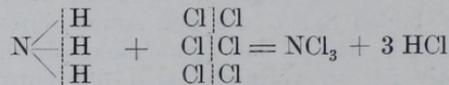
Entstammt das Anhydrid einer zweibasischen Säure, so vereinigen sich die beiden Moleküle zu einem, und man bekommt ein saures Amid, d. h. einen Körper, der zugleich die Funktion eines Amides und einer Säure ausüben kann.



Man bezeichnet als Amine alle substituierten Abkömmlinge des Ammoniaks, die nicht Amide sind. Die in Betracht kommenden Amine und Amide sind fast alle organische Verbindungen.

Da ein Amin oder Amid sich um so leichter mit Säuren verbindet, je stärker es ist, so kann die Einführung eines negativen Radikals in das Ammoniak die Vereinigung mit einer schwachen Säure verhindern, während eine starke Säure immer noch ein Ammoniak Salz bilden wird.

270. Unter den Aminen seien die Chlor- und Jodderivate hervorgehoben, die durch die Einwirkung von Chlor oder Jod auf Ammoniak entstehen. Ein Molekül  $\text{Cl}_2$  ist das Chlorür des Chlors. Es wird sich also wie das Chlorür eines negativen Radikals verhalten. Durch seine Einwirkung auf das Ammoniak verdrängt das Chlor schließlich den Wasserstoff vollständig.

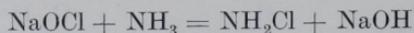


Der Chlorstickstoff ist eine gelbe, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch.

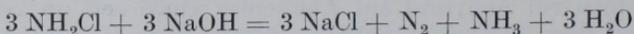
Läßt man Jod auf Ammoniak einwirken, so entsteht ein fester, schwarzer, in Wasser unlöslicher Körper, den man Jodstickstoff nennt und dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Zweifelsohne ist es ein komplizierter Körper, dessen wahrscheinlichste Formel  $\text{J}_3\text{N} = \text{NH}_3$  ist.

Chlor- und Jodstickstoff zeichnen sich durch ihre außerordentliche Unbeständigkeit aus. Sie gehören zu den explosivsten Körpern, die man kennt. Die leiseste Berührung genügt, um sie mit furchtbarer Gewalt explodieren zu lassen.

Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Ammoniak liefert bei Verwendung äquimolekularer Mengen Natriumhydroxyd und Monochloramin  $\text{NH}_2\text{Cl}$ :



Das Monochloramin ist eine ölige, stechend riechende Flüssigkeit, die durch Basen in Ammoniak und Stickstoff zersetzt wird:



Mit Ammoniak im Überschuß behandelt liefert es Hydrazin (vgl. 272).

271. Das Ammoniak ist ein industriell sehr wichtiger Körper, der hauptsächlich zur Darstellung der Ammoniums Salze, des kohlen-

sauren Ammons und zahlreicher organischer Substanzen benutzt wird. Seine Lösungen werden als schwache Basen benutzt.

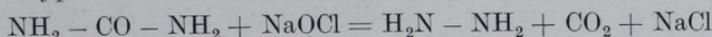
Das Ammoniak wurde 1774 von Priestley frei dargestellt, seine wässrige Lösung war aber bereits den Alchimisten bekannt.

### Hydrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ .

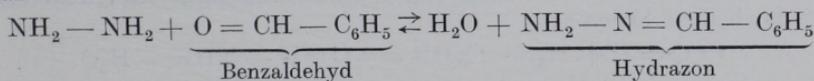
272. Dieser Körper besteht aus zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen, die durch eine Valenz des Stickstoffes verknüpft sind. Er entsteht durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf untersalpetrige Säure:



Man kann das Hydrazin auch darstellen, indem man in der Kälte Natriumhypochlorit auf überschüssigen Harnstoff einwirken läßt:

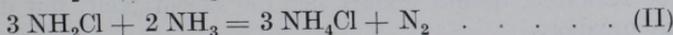
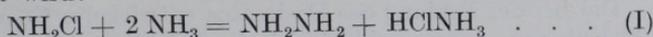


Der Verlauf der Reaktion ist tatsächlich weniger einfach, als ihn die Gleichung ausdrückt. Er soll erst in der organischen Chemie dargestellt werden (vgl. Amide und Amine). Um die Oxydation des entstandenen Hydrazins zu verhindern, vereinigt man es im Augenblick seiner Bildung mit Benzaldehyd. Das gebildete Hydrazon zersetzt man dann mit einer verdünnten Säure.



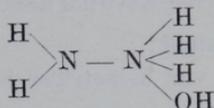
Die anderen Darstellungsweisen gehören der organischen Chemie an.

Industriell wird das Hydrazin nach Raschig dargestellt durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine konzentrierte in großem Überschuß vorhandene Ammoniaklösung. Es entsteht erst Monochloramin (vgl. 270), das durch einen Ammoniaküberschuß nach zwei Richtungen zersetzt wird:



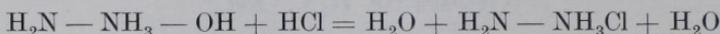
Die zweite Reaktion beeinträchtigt die Ausbeute an Hydrazin. Körper, die die Lösung dickflüssiger machen, drängen Reaktion (II) in den Hintergrund. Die besten Resultate liefern Leim und Eiweiß, und man kann mit Hilfe dieses Kunstgriffes eine Ausbeute von 80% Hydrazin erhalten.

Das Hydrazin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei  $113^\circ$  siedet und bei  $+1,4^\circ$  erstarrt. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich und vereinigt sich damit unter Bildung eines Hydroxyds

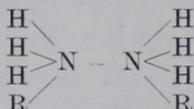


Die Reaktion entwickelt 6300 Kalorien. Dieses Hydroxyd ist im Gegensatz zu  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein beständiger Körper, der bei  $119^\circ$  destilliert

und die Anwendung sehr energisch Wasser entziehender Mittel nötig macht (BaO), um zerlegt zu werden. Mit Begierde zieht es Wasser an und löst sich darin unter Wärmeentwicklung auf (1920 Kalorien). Es ist eine starke Base, ebenso ätzend wie KOH, und greift organische Stoffe und das Glas an. Mit Säuren reagiert es unter Bindung von Salzen und Wasser:



Diese Salze können sich additionell mit einem zweiten Säuremolekül vereinigen und geben dann Verbindungen des Typus:



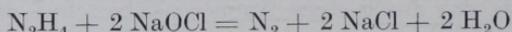
die allerdings viel weniger beständig sind und leicht ein Molekül Säure verlieren. Das wichtigste Hydrazinsalz ist das Sulfat  $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , das im Wasser sehr löslich ist. Man kennt eine große Zahl von Abkömmlingen des Hydrazins, die durch Ersatz von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch einwertige Radikale entstehen. Ihr wichtigstes ist das Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$  (vgl. org. Chemie).

Eine der wichtigsten Reaktionen des Hydrazins ist die, die es mit Körpern eingeht, die die Gruppe  $= \text{C} = \text{O}$  enthalten. Es tritt Wasser aus nach dem Schema:



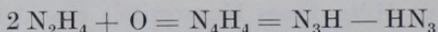
So bekommt man Hydrazone, die von verdünnten Säuren unter Wasseranlagerung in ihre Bestandteile zerlegt werden.

Das Hydrazin ist ein energisches Reduktionsmittel. Es ist bestrebt, unter Bindung zweier Sauerstoffatome in freien Stickstoff überzugehen:



Die bei der Bildung des Hydrazins entwickelte Energie beträgt nur 1700 Kalorien, daraus erklärt sich die Leichtigkeit, mit der der Körper sich oxydiert.

Andere Oxydationsmittel wie Wasserstoffsperoxyd verwandeln das Hydrazin in Azoimid, dabei bildet sich intermediär  $\text{N}_4\text{H}_4$  oder  $\text{HN} = \text{N} - \text{NH} - \text{NH}_2$

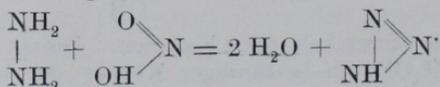


Diese Reaktion kann zur Darstellung von Azoimid dienen (vgl. 273).

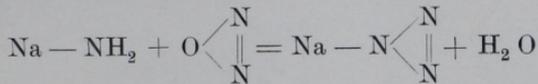
### Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure $\text{N}_3\text{H}$ .

273. Der Körper entsteht:

1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin:



2. Sein Natriumderivat erhält man durch Einwirkung von Stickoxydul auf Natriummonamid:



Man erhält dieses Natriumderivat auch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Hydrazin. (Darstellung v. org. Chemie.)

$\text{N}_3\text{H}$  ist eine Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei  $+ 37^\circ$  siedet und in Wasser sehr löslich ist, dem sie stark saure Reaktion verleiht. Sie ist eine starke einbasische Säure; die Reaktionen ihrer Salze in wässriger Lösung gleichen sehr denen der Halogenwasserstoffsäuren. So sind die Silber-, Blei- und Quecksilbersalze weiße Niederschläge, die  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  entsprechen.

Stickstoffwasserstoffsäure ist ebenso wie die Mehrzahl ihrer Salze ein im höchsten Grade explosiver Körper. Die Salze zerfallen alle in Stickstoff und Metall. Auf dieser Eigenschaft beruht ein Verfahren, Rubidium und Cäsium zu erhalten, die man sonst nur unter den größten Schwierigkeiten rein darstellen kann. Die Unbeständigkeit des Azoimids rührt daher, daß dieser Körper beinahe schon ein Stickstoffmolekül ist, ein Zustand, den der Stickstoff in seinem ganzen chemischen Verhalten stets anstrebt.  $\text{N}_3\text{H}$  ist auch sehr stark endothermisch. Seine Bildungswärme beträgt  $- 61\,600$  Kalorien.