

129. Ludwig Gattermann: Zur Kenntniss des Chlorstickstoffs.

(Eingegangen am 1. März.)

Der von Hrn. Professor Victor Meyer in dem ersten Hefte der diesjährigen Berichte S. 26 mitgetheilte Vorlesungsversuch mit Chlorstickstoff war die nähere Veranlassung der im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchung, welche sich speciell die Ermittlung der Zusammensetzung jenes Körpers zur Aufgabe gestellt hat. Durch mehrfach angestellte Explosionsversuche mit wechselnden Quantitäten jenes seiner leichten Explosivität wegen gefürchteten Körpers gewann ich die Ueberzeugung, dass man sich durch entsprechende Schutzvorrichtungen vor den Folgen einer Explosion müsse schützen können. Da so jede ernstliche Gefahr ausgeschlossen war, so schien mir nichts mehr im Wege zu stehen, den Chlorstickstoff in üblicher Weise durch Waschen und Trocknen zu reinigen, ihn abzuwägen und in normaler Weise der Analyse zu unterwerfen, was mir denn auch gelang.

Soviel ich aus der diesbezüglichen Literatur habe ersehen können ist das Gewicht des Chlorstickstoffs noch niemals auf der analytischen Waage bestimmt worden, sondern man ist bei seiner Analyse stets von einer unbekanntten Menge ausgegangen und hat nur das Verhältniss von Stickstoff und Chlor bestimmt. Dulong, der Entdecker desselben, zersetzte ihn in einem vollständig mit Wasser gefüllten und mit einer Ableitungsröhre verbundenen Kolben durch Kupfer. Er erhielt hierbei nur Kupferchlorür und Stickstoff. »Enthielte der ölförmige Körper Wasserstoff, so hätte dieser entweder als Gas mit dem Stickgas übergehen, oder, an einen Antheil des Stickstoffs gebunden, als Ammoniak zurückbleiben müssen. Es fand keins von beiden statt.« Nach den Deductionen Dulong's muss der Chlorstickstoff also nur aus Chlor und Stickstoff bestehen. Davy zersetzte denselben durch Quecksilber und Salzsäure und fand, dass er auf 91 Theile Chlor 9 Theile Stickstoff enthält, was einem Volumverhältniss von 4 Theilen Chlor : 1 Theil Stickstoff entspricht. Porret, Wilson und Kirk, welche im Jahre 1813 eine in äusserst zweckmässiger Weise vorbereitete Arbeit über den Chlorstickstoff ausführten, haben sich in sehr hübscher Weise, ohne eine Wägung auszuführen, eine bekannte Gewichtsmenge des Körpers verschafft. Sie fanden nämlich, dass der Chlorstickstoff in einer Auflösung von rothem schwefelsauren Eisen vom specifischen Gewicht 1.578 sehr langsam zu Boden sank, und dass ihm demnach sehr annähernd das specifische Gewicht 1.6 zukommen muss. Indem sie nun in ein calibrirtes spritzenähnliches Instrument ein bestimmtes Volumen aufsogen, war es ihnen möglich von einer bekannten Gewichtsmenge auszugehen.

Durch Zersetzung mit Kali und Ammoniak gelangten sie zu dem Resultate, dass der Chlorstickstoff ausser Stickstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalte und zwar in folgendem Verhältnisse:

Cl	87.32 pCt.
N	11.76 »
H	0.92 »

Bineau zersetzte ungewogene Mengen Chlorstickstoff durch arsenige Säure, wobei dieser in Salzsäure, Ammoniak und Stickstoff übergeht, und er stellte für den Körper die Formel NCl_3 auf. Allein bei der gleichen Untersuchung stellte Bineau für den Jodstickstoff die Formel NJ_3 auf, die, wie wir heute wissen, dessen Zusammensetzung nicht correct ausdrückt, so dass damit auch die Formel des noch schwieriger zu behandelnden Chlorstickstoffs eine zweifelhafte wurde. In der That konnte denn auch Gladstone die Resultate Bineau's nicht bestätigen, indem er gefunden zu haben glaubt, dass im Chlorstickstoff auf 2 Atome Stickstoff nicht 6 sondern nur 5 Atome Chlor kommen, dass er also die Formel $\text{N}_2\text{Cl}_5\text{H} = [\text{NCl}_3 + \text{NCl}_2\text{H}]$ besitzt. Zum letzten Male wurde der Chlorstickstoff von Sainte-Claire Deville und Hautefeuille im Jahre 1869 untersucht, und zwar speciell das nach der Methode von Balard, durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Salmiak dargestellte Product, für welches genannte Forscher die Formel NCl_3 aufstellten.

Diese sich widersprechenden Resultate bilden bei näherer Betrachtung nichts Ueberraschendes dar. Der Grund dafür ist einerseits darin zu suchen, dass man nicht von einer bekannten Gewichtsmenge ausging, sondern nur das Verhältniss der Componenten bestimmte, und jedwelche Garantie für die Reinheit der Substanz fehlte. Auch war stets die Reinigung der zur Analyse angewandten Substanz eine ungenügende, indem man sich nämlich allein mit dem Auswaschen der Substanz begnügte, sie aber niemals einer Trocknung unterwarf. Ich suchte alle diese Fehlerquellen zu umgehen, indem ich in der folgenden Weise arbeitete: Der Chlorstickstoff wurde in der bekannten Weise durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak dargestellt und zwar in dem Apparate, welcher in der oben citirten Abhandlung von Hrn. Professor Meyer beschrieben ist. Vor den Folgen einer eventuellen Explosion schützte ich mich dadurch, dass ich die Operation unter einem mit Thüren versehenen Glaskasten vornahm, welcher zuvor durch mehrfach in ihm vorgenommene Chlorstickstoff-Explosionen auf seine Haltbarkeit geprüft war. Beim Oeffnen der Thüren achtete ich darauf, dass das Gesicht niemals dem Entwicklungskolben direct ausgesetzt war, sondern dass sich stets eine der Glaswände oder, wenn dies nicht möglich war, eine bewegliche Schutzscheibe zwischen beiden befand. Die Hände schützte ich mir durch derbe Lederhandschuhe

und den oberen Theil der freien Hand durch dicke Pulswärmer, während die Augen stets durch eine Brille aus starkem Glas geschützt waren. So ausgerüstet ist man gegen alle ernstlichen Folgen einer Explosion gesichert. Es ist mir mehrfach vorgekommen, dass der Scheidetrichter, in welchem ich den Chlorstickstoff reinigte, in meiner Hand explodirte. Allein ausser einigen ganz unbedeutenden Contusionen habe ich keinen Schaden erlitten.

Schon die Entstehung des Chlorstickstoffs ist in der Nähe betrachtet ein äusserst interessanter Vorgang. Zunächst wird die Salmiaklösung in den mit Chlor gefüllten Kolben langsam hineingesogen. Allein wenn bereits die Hälfte des Chlors verschluckt ist, sieht man noch keine Spur von Chlorstickstoff. Jetzt beginnt aber eine sichtbare Reaction und zwar in der durch Capillarität an der Glaswandung hochgezogenen Schicht. Dieselbe geräth in lebhafte Bewegung, indem in ihr fortwährend kleine Oeltröpfchen herabfallen, die dann als dünne Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Mit dem Steigen des Niveaus trennt sich diese mehr und mehr, und schliesslich hat sie sich zu einer Anzahl dicker, gelber Oeltropfen zusammengezogen. Die schwersten derselben fallen dann hinab, zersetzen sich ein wenig und werden durch die sich entwickelnden Stickstoffblasen wieder nach oben geführt, so dass ein fortwährendes Auf- und Niedersteigen stattfindet. Vergrössern sich die Tropfen nicht mehr, so lässt man dieselben durch Schütteln des Kolbens in die unter diesem befindliche und mit einem Handgriffe versehene kleine Bleischale fallen. Man hebt diese dann vorsichtig aus dem grossen Bleigefäss heraus und giesst sie mit Hülfe eines aufgesetzten Trichters in einen besonders zu diesem Zwecke hergestellten dünnwandigen Scheidetrichter. Das Gelingen dieser Operation, wobei der Chlorstickstoff eine Höhe von mehr als 2 Decimetern durchfällt und eine beträchtliche Reibung erleidet, beweist schon, dass derselbe durchaus nicht so leicht explodirt, wie man nach den Beschreibungen meistens annimmt. Die Salmiaklösung wurde dann mit einer Pipette abgehoben und der zurückbleibende Chlorstickstoff mit viel Wasser so lange gewaschen, bis dieses keine Chlorreaction mehr zeigte. Um etwa gelöstes Chlor aus dem Oel zu entfernen, wurde durch dieses zu wiederholten Malen mit Hülfe einer Glasröhre Luft hindurchgeblasen, so dass dasselbe in Form von kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit herumwirbelte. Auch diese Operation hat der Chlorstickstoff ertragen, ohne dass er dabei mir jemals explodirte.

Beim Abheben des Washwassers ist speciell darauf zu achten, dass dasselbe nicht etwa in den Schlauch, der zum Saugen dient, hinaufgesogen wird oder dass es beim Herauslassen aus der Pipette mit organischer Substanz in Berührung tritt; denn das Washwasser enthält immer sehr kleine Tröpfchen von Chlorstickstoff suspendirt.

Der so gereinigte Chlorstickstoff wurde dann aus dem Scheidetrichter in ein kleines dünnwandiges und mit Ausguss versehenes Glasgefäss, welches in einen dünnen Draht befestigt ist, hineingelassen. Wegen der beträchtlichen Reibung am Hahne des Scheidetrichters ist diese Operation die unangenehmste und sie veranlasst auch relativ am leichtesten Explosionen. Hier ist vor Allem darauf Acht zu geben, dass, nachdem das Gefässchen unter dem Scheidetrichter fortgenommen ist, nicht etwa ein Tropfen Chlorstickstoff, der sich noch in der Scheidetrichteröhre befindet, auf den Tisch herabfällt, was sicher eine Explosion zur Folge haben würde. Unmittelbar unter das Ende der Trichteröhre muss deshalb nach dem Ablassen ein kleines Glasgefäss geschoben werden. Der so erhaltene Chlorstickstoff ist noch nicht trocken und in Folge dessen trübe. Die Trocknung erfolgt durch ein kleines Stückchen geschmolzenen, von Staub befreiten Chlorcalciums, mit welchem jener geschüttelt wird, bis er klar geworden ist; wiederum eine mit beträchtlicher Reibung verbundene Operation, welche der Chlorstickstoff sehr wohl erträgt. Man giesst ihn dann in das eigentliche Wägegölchen, ein abgewogenes cylindrisches Gefäss von ca. 1 ccm Inhalt, welches durch einen nicht vollständig luftdicht eingeriebenen Stöpsel verschlossen werden kann und führt in bekannter Weise die Wägung aus, indem man sich auch hier wieder durch eine Glasscheibe schützt. Die letztbeschriebenen Operationen sind wegen der äusserst aggressiven Wirkungen, welche die Dämpfe des Chlorstickstoffs auf die Augen und die Athmungsorgane ausüben, sehr lästige.

Während der Wägung ist indessen keine Gewichtsabnahme zu bemerken.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das geöffnete Gläschen sammt Stöpsel schnell in ein Kölbchen unter Wasser gebracht und dieses durch einen doppelt durchbohrten Kork, welcher einen kleinen Tropftrichter und eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre trug, verschlossen wurde. Letztere tauchte in ein Reagensrohr, welches ebenfalls zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Ich liess nun ca. 20 ccm concentrirtes Ammoniak allmählich aus dem Tropftrichter hinzu, womit der Chlorstickstoff sich zu freiem Stickstoff, Salzsäure bezw. Salmiak umsetzte. Das vorgelegte Reagensrohr diente dazu, um etwas mit dem Stickstoff entweichenden Salmiakrauch zu condensiren. Die Zersetzung des Chlorstickstoffs verläuft folgendermaassen:

Aus dem am Boden befindlichen Oeltropfen wächst gewissermaassen eine Gasblase heraus und wenn diese eine gewisse Grösse erreicht hat, so hebt sie den Oeltropfen mit sich an die Oberfläche. Dieser fällt seiner Hauptmenge nach sofort wieder herunter, ein kleiner Theil verdampft jedoch auf der Oberfläche und zersetzt sich mit dem Ammoniakgas unter Bildung von Dampfringen, die aus Salmiaknebeln bestehen. Nach 4 Stunden ist die Zersetzung beendet und um die

letzten Spuren zu zersetzen, erhitzt man nun die Flüssigkeit kurze Zeit zum Kochen. Der Inhalt der Vorlage wird dann mit dem des Kolbens vereinigt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor in der bekannten Weise mit Silbernitrat gefällt.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Werthe:

- I. 0.3828 g Chlorstickstoff gaben 1.322 g Chlorsilber, 85.4 pCt. Chlor.
- II. 0.1504 g Chlorstickstoff gaben 0.5346 g Chlorsilber, 80.6 pCt. Chlor.
- III. 0.0531 g Chlorstickstoff gaben 0.1866 g Chlorsilber, 86.9 pCt. Chlor.

Aus diesen Resultaten folgt, dass der Chlorstickstoff, wie er durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht, kein einheitlicher Körper, sondern ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorirter Ammoniake ist. Zugleich war damit aber der Weg angezeigt, wie die Darstellung des reinen NCl_3 auszuführen sei. Bei I und III waren nämlich die an der Oberfläche sich bildenden Oeltropfen sehr lange mit dem Chlor in Berührung geblieben, und es bedurfte erst des Schüttelns um sie hinunterfallen zu machen, während sie bei Analyse II von selbst schon frühzeitig hinabgefallen waren. Je länger also die Einwirkung des Chlors stattfindet, um so chlorreicher ist der Chlorstickstoff. Es ist mir jedoch nie gelungen, in dem Entwicklungskolben selbst, durch noch so lange Einwirkung, die Verbindung NCl_3 darzustellen, was ja auch erklärlich ist, da das Chlor immer überschüssigen Salmiak vorfindet, auf den es eher einwirkt als auf den bereits gebildeten Chlorstickstoff.

Die Darstellung des reinen Perchlorstickstoffs

gelang mir jedoch in folgender Weise. Ich stellte mir den rohen Chlorstickstoff in der oben beschriebenen Weise dar und wusch ihn im Scheidetrichter mit Wasser aus, bis aller Salmiak entfernt war. Auch das letzte Wasser wurde so weit entfernt, dass der Chlorstickstoff nur noch mit wenigen Tropfen Wasser überschichtet war. Der Scheidetrichter wurde dann in horizontaler Stellung befestigt, so dass das Oel sich in dem Bauche desselben ausbreitete und nun über dasselbe etwa eine halbe Stunde lang ein mässig starker Chlorstrom geleitet. Das so erhaltene Oel wurde dann, wie oben beschrieben, völlig ausgewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich erhielt dabei folgendes Resultat:

0.045 g Chlorstickstoff gaben 0.1622 g Chlorsilber.

	Ber. für NCl_3	Gefunden
Cl	89.17	89.10 pCt.

Auf diese Weise lässt sich also der reine Perchlorstickstoff darstellen. Ich habe zunächst nur Chlorbestimmungen ausgeführt, da diese charakteristischer sind, als die des Stickstoffs, werde jedoch meine

Untersuchungen auch auf die Bestimmung dieses Componenten ausdehnen. Ich bemerke ausdrücklich, dass sich meine Versuche nur auf den Chlorstickstoff, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht, beziehen und dass es mir fern liegt, die aus ihnen gezogenen Schlüsse auch auf das nach Balard's Methode dargestellte Product auszudehnen. Vielmehr glaube ich, dass hierbei, wie St. Claire Deville und Hautefeuille gefunden haben, der reine NCl_3 entsteht, da sich bei dieser Methode ja stets die das Chlor liefernde Unterchlorigesäure dem Salmiak gegenüber im Ueberschuss befindet. Ich hoffe auch diese Frage in nächster Zeit entscheiden zu können.

Einwirkung des Lichtes auf Chlorstickstoff.

Bei Gelegenheit dieser Versuche habe ich noch einige Beobachtungen gemacht, die bei der Darstellung des Chlorstickstoffs wohl zu beachten sind. Die Chemiker, welche mit dieser Substanz gearbeitet haben, geben an, dass dieselbe manchmal ohne eine erkennbare Ursache von selbst explodirt. Ich hatte nun vielleicht dreissig Mal Chlorstickstoff dargestellt, ohne dass derselbe jemals von selbst explodirt war und ich glaubte schon die Schuld für die spontanen Explosionen den Experimentatoren selbst zuschreiben zu müssen. Allein bei einer erneuten Darstellung explodirte mir derselbe ebenfalls, und zwar nicht etwa während ich irgend eine Operation mit ihm ausführte, sondern während er vollkommen unberührt sich im Scheidetrichter befand. Beim Nachforschen nach der Ursache dieser Explosion fiel mir auf, dass zur Zeit jener Darstellung gerade die Sonne schien, während die vorhergehenden Versuche in einer Reihe von trüben und dunklen Wintertagen ausgeführt waren. Es erschien darnach als möglich, dass das Licht die Ursache der Explosion sein könne, eine Vermuthung die sich durch den folgenden Versuch bestätigte. Ich belichtete etwa 0.2 g getrockneten Chlorstickstoff mit Magnesiumfeuer. Bei der ersten Belichtung erfolgte keine Explosion, sondern es hatten sich nur die Wände des Gefässes mit Gasbläschen besetzt und die Flüssigkeit moussirte schwach. Als ich sie nun zum zweiten Male belichtete trat eine heftige mit Knall verbundene Explosion ein und damit dürfte wohl der Grund für die spontanen Explosionen des Chlorstickstoffs gefunden sein. Bei der Darstellung desselben, vor allem zu Demonstrationszwecken ist also unter allen Umständen das directe Sonnenlicht fernzuhalten. Ich habe darauf versucht, ob sich dies Experiment nicht zur Demonstration in der Vorlesung eignet, indem ich nämlich den Entwicklungskolben, in dem sich der Chlorstickstoff gebildet hatte, mit Magnesiumfeuer belichtete. Allein hier trat keine Explosion ein, was seinen Grund entweder darin hat, dass der Chlorstickstoff feucht war oder vielleicht wahrscheinlicher darin,

dass das Licht bei seinem Durchgange durch die mehrfachen Schutzscheiben und die mit Wasser beschlagenen Kolbenwandungen zu sehr geschwächt wird, was nicht ausschliesst, dass das bei Weitem stärker wirkende Sonnenlicht dennoch diese Wirkung hervorruft.

Einwirkung der Wärme auf Chlorstickstoff.

Schliesslich habe ich auch noch das Verhalten des Chlorstickstoffs beim Erwärmen untersucht. Etwa $\frac{1}{2}$ g desselben wurde in einem mit flüssiger Vaseline gefüllten Bechergläse in einem dünnwandigen Röhrchen erhitzt und der Apparat aus einer Entfernung von ca. 5 m mit einem Fernrohr beobachtet. Bis 90° war keine Veränderung des Oeles zu beobachten, allein bei ca. 95° trat plötzlich eine heftige Explosion ein, wobei der ganze Apparat zertrümmert wurde. Die Explosion des Chlorstickstoffs scheint sich besonders nach unten zu richten, denn einerseits war das Drahtnetz, auf welchem das Becherglas erhitzt wurde, glatt in Form eines Kreises durchschlagen, andererseits war das eingesenkte Thermometer nur am unteren nicht aber an dem oberen Theile zertrümmert.

Ich habe augenblicklich die etwas angreifenden Versuche mit Chlorstickstoff für einige Zeit aufgegeben, da das Arbeiten mit dieser Substanz, welche die Augen und Schleimhäute auf's Lebhafteste afficirt, auf die Dauer der Gesundheit sehr nachtheilig ist. Ausserdem werden bei diesen Versuchen, in welchen man jeden Augenblick auf eine Explosion gefasst sein muss und welche die peinliche Beobachtung einer grossen Anzahl von Vorsichtsmaassregeln dringend erheischen, die Nerven stark abgespannt. Ich gedenke jedoch nach Verlauf einiger Zeit die Versuche wieder aufzunehmen und ausser den bereits oben erwähnten Versuchen auch die Reactionen des Chlorstickstoff gegenüber anderen Substanzen wie z. B. Bromkalium, Cyankalium etc. zu untersuchen.

Schliesslich habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Professor Victor Meyer für die werthvollen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit ertheilte, sowie für die Liberalität, mit welcher er mir zu diesen in Bezug auf ihren Ausgang so zweifelhaften Versuchen die Apparate und Hülfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.