

250. W. Hentschel: Ueber Chlorstickstoff.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Es liegen aus neuerer Zeit nur zwei Arbeiten über Chlorstickstoff vor, eine aus dem Göttinger Laboratorium von Gattermann, in deren Verlauf Chlorstickstoff zum ersten Male gewogen und einer directen Analyse unterworfen wurde, die zu der Erkenntniss von der wechselnden Zusammensetzung des aus Chlor und Salmiak dargestellten Körpers führte, daneben einige interessante Seiten desselben, wie z. B. seine Lichtempfindlichkeit erschloss, eine zweite Arbeit aus dem Petersburger Laboratorium für Sprengstoffe von Seliwanoff¹⁾, mehr theoretischen Inhaltes, durch die eine Beziehung des Chlorstickstoffs zu Succinimid, demnach einem organischen Körper eröffnet wurde. Da diese Reaction aber nach Seliwanoff's eigener Auffassung durch Vermittelung der unterchlorigen Säure zu Stande kommt, so darf man sagen, dass unsere Kenntniss von dem Verhalten des Chlorstickstoffs gegen organische Körper mit der Entwicklung der organischen Chemie nicht Schritt gehalten hat. — Diese Kenntniss beschränkt sich heute wie vor einem halben Jahrhundert auf die Thatsache, dass Chlorstickstoff beim Zusammentreffen mit verschiedenen Kohlenstoffverbindungen explodirt. —

Ich habe dem gegenüber gefunden, dass sich Chlorstickstoff mit schönem Erfolg in die organische Laboratoriums-Technik einführen lässt, wenn man sich gewisser Auflösungen desselben bedient, die überdies den Vortheil verhältnissmässiger Harmlosigkeit für sich haben.

In dieser Hinsicht haben schon Porret Kirk und Wilson²⁾ darauf hingewiesen, dass die Zersetzlichkeit des Chlorstickstoffs durch Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff so weit herabgemindert wird, dass die Auflösung auf Zusatz von Phosphor, mit dem Chlorstickstoff sonst auf das Heftigste explodirt, lediglich in Kochen geräth. Ich füge hinzu, dass andere indifferente Lösungsmittel ähnlich wirken. Ich konnte eine 10-procentige Chlorstickstoff-Benzol-Lösung entzünden, sie über eine rothglühende Eisenplatte giessen und Aehnliches mehr, ohne auffällige Zersetzungs-Erscheinungen wahrzunehmen. Die den reinen Chlorstickstoff zur Explosion bringenden Mittel wirken zwar lebhaft auf die Lösungen ein, indessen meist in controllirbarer Weise. Nur die Wirkung des Phosphors auf concentrirtere Lösungen nimmt einen explosionsartigen Charakter an, während ich beim Durchschütteln von 1 ccm. 20-procentiger Chlorstickstoff-Benzol-Lösung mit concentrirter Salpetersäure allerdings einen flintenschussähnlichen Knall erzielte — offenbar überträgt sich hier die Reactionswärme des zur Nitrirung ge-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1016.

²⁾ Gilb. Ann. 47, 56, 69.

langenden Benzols in gehäufte Weise überhitzend auf die Chlorstickstoffmoleküle.

Diese Beobachtungen, sowie die Erwägung, dass die verhältnissmässige Beständigkeit des verdünnten Chlorstickstoffs doch sicher an bestimmte Concentrationsgrade geknüpft ist, über die hinaus die Lösungen mehr und mehr das Verhalten von reinem Chlorstickstoff annehmen, der Umstand ferner, dass man es im Chlorstickstoff, wie das zuerst Gattermann gezeigt hat, meist mit Gemischen zu thun hat, deren Zusammensetzung in unserem Falle zunächst nur auf Grund von Stickstoff- und Chlor-Bestimmungen erschlossen werden kann, die Empfindlichkeit dieser Gemische gegen Licht-Einflüsse — alles das wird immerhin zu einiger Vorsicht Anlass geben, wenngleich ich feststellen darf, dass ich bei mehrmonatlicher Beschäftigung mit z. Th. ziemlich concentrirten Lösungen keinerlei Zwischenfälle erlebt habe, die nach den Gattermann'schen Erfahrungen beim Arbeiten mit reinem Chlorstickstoff nicht zu vermeiden, vielmehr stündlich zu gewärtigen sind und den Beobachter in fortwährender Spannung erhalten. Davon kann hier gar keine Rede sein.

Die Auflösungen des Chlorstickstoffs sind lichtbrechende, schwefelgelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich im Dunkeln, zum Theil auch noch im zerstreuten Stubenlicht tage- und wochenlang bei sehr allmählicher Zersetzung halten lassen, die aber im Sonnenlicht rasch zerfallen.

Die Raschheit dieses Zerfalls ist von der Natur des Lösungsmittels nur wenig abhängig; von den verschiedenen Lösungen zeigte nur die ätherische eine auffallend raschere Zersetzung, die sich selbst bei bedecktem Himmel bis zu heftigem Sieden der Flüssigkeit steigerte. Eine Lösung in Chlorkohlenstoff, der den Elementen des Chlorstickstoffs (vorausgesetzt, dass der letztere wasserstofffrei ist) keinen Angriffspunkt bietet, zersetzt sich nicht langsamer, als eine Benzol- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung. Die Zersetzung führt in einigen Fällen zur Reduction des Chlorstickstoffs zu Ammoniak, in anderen zur Ausstossung von freiem Stickstoff. In Wechselwirkung mit organischen Körpern zeigen die sämmtlichen Auflösungen eine nicht gewöhnliche Reactionsfähigkeit, deren Aeusserungen indessen zu mannigfaltig sind, als dass sich vorläufig etwas Allgemeines darüber sagen liesse. Ich behalte mir eine Einzel-Darlegung dieser Verhältnisse vor.

Hier noch Einiges über das Verhalten der Lösungen selbst.

Die wässrige Lösung

ist zwar aus verdünnter wässriger Salmiak-Lösung und Chlor oder unterchloriger Säure leicht darzustellen, es ist indessen bekannt und Seliwanoff hat das theoretisch begründet, dass sich dieselbe wie

eine Auflösung von unterchloriger Säure verbält, als deren Amid der genannte Forscher den Chlorstickstoff auffasst. Es war übrigens schon früher bekannt, dass man Chlorstickstoff genau wie unterchlorige Säure mit Penot'scher Lösung titriren kann.

Zufolge ihrer Umkehrbarkeit führt die Bildung des Chlorstickstoffs aus Ammoniak und Chlor oder unterchloriger Säure zu einem Grenzwert, der nach Seliwanoff von den Mengen der angewandten Körper, ihrer Concentration und Temperatur abhängt. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Menge des sich bildenden Chlorstickstoffs herabgesetzt, nach meiner Beobachtung aber durch Aufnahme der gebildeten Chlorstickstoff-Molekel durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel so weit gehoben, dass in der wässrigen Lösung nur ein Rest wirksamen Chlors zurückbleibt. Versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5-procent. Natronlösung mit überschüssiger Salmiaklösung und einer kleinen Menge Benzol, so geht der in feinen Tröpfchen ausgeschiedene Chlorstickstoff in Benzollösung über, und zwar auch dann, wenn man die nach Zusatz von Salmiak entstandene Emulsion zuvor bis zur völligen Auflösung des Chlorstickstoffs mit Wasser verdünnt hat.

5 ccm einer gechlorten 5-procent. Natronlösung erforderten zu ihrer Sättigung 34.5 ccm Penot'scher Lösung. Nach Zusatz von 100 ccm 10-procent. Salmiaklösung zu 1 L der chlorhaltigen Lösung und Aufnahme des suspendirten Chlorstickstoffs durch 100 g Benzol erforderte die abgelassene filtrirte wässrige Lösung zu ihrer Sättigung noch 4.5 ccm Penot'scher Lösung auf 5 ccm; es war demnach etwa $\frac{1}{8}$ des in der Lauge ursprünglich enthaltenen wirksamen Chlors in der wässrigen Lösung zurückgeblieben.

Die Benzollösung,

die bei dem beschriebenen Versuch gewonnen wurde (nach wiederholtem Waschen filtrirt 105 g), bildete eine vollkommen klare, stark lichtbrechende gelbe Flüssigkeit von dem charakteristischen, widerlichen Geruch des Chlorstickstoffs. Sie enthielt 7.5⁰ pCt. Chlor und 1.07 pCt Stickstoff, also nicht ganz 3 Atome Chlor auf 1 Stickstoff und bot eine Schmelzpunkts-Depression von 4.34⁰ gegenüber reinem Benzol, das zur Herstellung von Vergleichsbedingungen einmal mit Wasser durchgeschüttelt und filtrirt worden war.

Die Lösung zerfiel im Sonnenlicht in 1 oder 2 Stunden unter Freiwerden des Stickstoffs und Bildung von Benzol-Hexachlorid — Schmp. 157⁰ —, das sich zum Theil schon während der Belichtung, reichlich beim Eindampfen ausschied und aus heissem Alkohol in schiefen Tafeln krystallisirte. Chlorgehalt 71.4 pCt. an Stelle für $C_6 H_6 Cl_6$ ber. 73.2 pCt.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung

zersetzt sich im Sonnenlicht unter Rothfärbung. Das Product haucht beim Anwärmen Chlor aus und liefert beim Destilliren reichliche Mengen zwischen 130—140° siedenden Chlorschwefels.

Die Chloroform-Lösung

zersetzt sich im Sonnenlicht etwas träger, als die ersterwähnten. Es wird Chlor und Chlorwasserstoffsäure ausgestossen und Salmiak abgeschieden. Die von dem letzteren durch Schütteln mit Wasser befreite Lösung enthält kein Perchlormethan, hinterlässt aber beim Destilliren Spuren eines in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körpers, dessen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Chlorgehalt auf Aethanhexachlorid hindeuten.

Die ätherische Lösung

wird im Sonnenlicht sehr rasch ohne Stickstoffabscheidung zerlegt. Der Chlorstickstoff wird völlig zu Ammoniak reducirt, und die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei von Salmiak. Das Product siedet, abgesehen von dem überschüssigen Aether, bei 80—150°. Das Destillat scheidet mit Silberlösung Chlorsilber ab, reducirt dieses nach einigem Stehen in der Kälte, rasch in der Wärme.

Die Perchlormethan-Lösung

zersetzt sich bei Belichtung, ohne dass die Flüssigkeit sich entfärbt, weil ein Theil des Chlorgehaltes in Lösung bleibt.

Ich werde demnächst an der Hand einer Analysen-Reihe auf die verschiedenen aus Salmiak und unterchloriger Säure entstehenden gechlorten Ammoniake näher eingehen. Es hat sich gezeigt, dass der Stickstoff mehr als 3 Atome Chlor zu binden vermag. Es scheint sogar, dass man es nur in dem Fünffachchlorstickstoff mit einem Individuum, in allen minder chlorhaltigen Producten mit Gemischen zu thun hat — wenigstens soweit es sich um die Balard'sche Methode der Chlorstickstoffgewinnung handelt. Für die Bildung von Chlorstickstoff aus freiem Chlor und Salmiaklösung hat Gattermann bekanntlich den Dreifach-Chlorstickstoff als Endproduct nachgewiesen.

Privatlaboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.