

Die drei am Pentabromdiazonium gebundenen Bromatome werden durch Ammoniak fast glatt abgespalten. Denn es wurde nach dem Behandeln des Tribromids mit wässrigem Ammoniak durch Titration mit Silbernitrat gefunden:

Ber. für 3 At.: Br 32.4. Gef.: Br 32.7, 31.4, 31.9, 31.7.

Gleichzeitig wurde eine sehr kleine Menge Hexabrombenzol, als Hauptproduct aber eine gegen 155° sich zersetzende Substanz gebildet, die der Analyse zu Folge im Wesentlichen Pentabromdiazobenzolimid, $C_6Br_5.N_3$, war, aber nicht ganz rein erhalten wurde.

Durch Kochen mit Alkohol lieferte das Perbromid als Hauptproduct nicht Pentabrombenzol, sondern ein über 310° schmelzendes Product: es war zu Folge der Brombestimmung Hexabrombenzol.

C_6Br_6 . Ber. Br 86.95. Gef. Br 86.60.

Auch durch langsames Erhitzen des Perbromids wurde Hexabrombenzol gebildet.

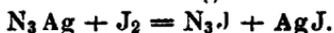
Die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Pentabromdiazoniumchlorid liess sich folgendermaassen nachweisen:

Salzsaures Pentabromanilin wurde in ätherischer Suspension nach obiger Angabe diazotirt. Das so erhaltene Salz wurde dann in absolutem Alkohol suspendirt, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann zwei oder drei Tage lang stehen gelassen und endlich durch Kochen der Lösung zersetzt. Als Endproduct ergab sich nicht Pentachlorbenzol vom Schmp. 85°, sondern Trichlorbrombenzol¹⁾ vom Schmp. 119°.

74. A. Hantzsch: Ueber den Jodstickstoff N_3J .

(Eingegangen am 10. Februar.)

Dieser neue Jodstickstoff, der gelegentlich einer vorläufig erfolglosen und daher nicht genauer anzugebenden Versuchsreihe entdeckt wurde, und Triazojodid genannt werde, entsteht aus Stickstoffsilber und Jod nach der einfachen Gleichung:



Den bisher bekannten Jodstickstoffen, die bekanntlich Jodsubstitutionsproducte des Ammoniaks sind, ähnelt er nur hinsichtlich seiner Unbeständigkeit und Explosibilität, worin er sie sogar noch übertrifft; in allen anderen Punkten weicht er von ihnen wesentlich ab. Man kann ihn hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften am ehesten dem Jodecyan vergleichen. Eine gewisse Aehnlichkeit beider Ver-

¹⁾ Langer, Ann. d. Chem. 215, 119.

bindungen, N_3J und CNJ , war auch deshalb geradezu zu erwarten, weil schon die zugehörigen Wasserstoffverbindungen N_3H und CNH nicht nur formell analog aufgefasst werden können:



sondern auch in Form ihrer Salze und ihrer Ionen (N_3 und CN) vielfach einander ähnlich sind.

Gleich dem Cyanjodid ist das Triazojodid nicht von dunkler, jodähnlicher Farbe, wie die bisher bekannten Jodstickstoffe, sondern schwach gelblich, in ganz reinem Zustande vielleicht farblos. Gleich dem Cyanjodid und wieder im Gegensatz zu den jodirten Ammoniakten ist das Triazojodid nicht nur in den meisten organischen Flüssigkeiten, sondern auch in Wasser löslich; es ist endlich auch nicht geruchlos, sondern von äusserst stechendem, an den des Jodecyans erinnerndem Geruch.

Abweichend vom Cyanjodid verhält sich dagegen das Triazojodid in chemischer Hinsicht bei der Spaltung. Jodecyan wird bekanntlich durch Alkalien in Jodid und Cyanat übergeführt:



Dagegen entsteht aus Triazojodid nicht das bei gleichem Reactionsverlauf neben Jodmetall zu erwartende »Triazohydrat« $N_3 \cdot OH$, bzw. dessen Salze, sondern das Triazojodid wird gewissermaassen umgekehrt gespalten. Es regeneriert Stickstoffkalium:

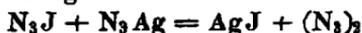


wobei natürlich das primär entstehende Hypojodit weiterhin in Jodid und Jodat zerfällt:



Auffallend ist also, dass die Gruppe N_3 mehr Abneigung gegen die Aufnahme des Hydroxyls besitzt, als das Jod.

Versuche, die schon mehrfach darzustellen versuchte allotrope Modification des Stickstoffs $N_6 = (N_3)_2$ entweder durch spontanen Zerfall des Triazojodids oder durch Wechselwirkung desselben mit Stickstoffsilber nach der Gleichung



zu erhalten, waren völlig erfolglos und seien deshalb im experimentellen Theile garnicht erwähnt.

Experimentelles.

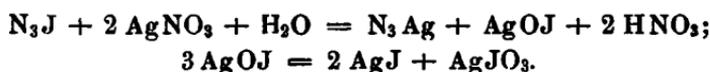
Stickstoffkalium und Jod wirken nicht auf einander ein; Stickstoffsilber und Jod in wässriger Suspension nur sehr langsam. Wenn man dagegen das Jod in Lösung, besonders in ätherischer oder benzolischer, anwendet, so wird diese Lösung beim Schütteln mit dem im Wasser suspendirten Stickstoffsilber rasch entfärbt und aus dem

weissen Stickstoffsilber gelbes Jodsilber gebildet, wobei bei niedriger Temperatur Stickstoff nicht oder nur in Spuren entwickelt wird. Dennoch muss man wegen der Zersetzlichkeit des gebildeten Triazojodids sehr rasch und bei möglichst tiefer Temperatur arbeiten, namentlich auch nicht die nach obiger Gleichung auf 1 Mol. Stickstoffsilber berechneten 2 Atome Jod, sondern zweckmässig nur wenig mehr als 1 Atom anwenden, da sich das vom Jodsilber umhüllte Stickstoffsilber nur noch langsam mit Jod umsetzt.

Zur Darstellung des festen Triazojodids digerirt man eine ätherische Jodlösung mit einer wässrigen Suspension von Stickstoffsilber folgendermaassen: Etwa 2 g frisch bereitetes, feuchtes Stickstoffsilber, aus einer bekannten Menge von Stickstoffnatrium durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, wird mit so viel Wasser überschichtet, dass das Letztere, wenn man das Kölbchen neigt, bis der Hals wagrecht liegt, eben bis zum Halse steht; man kühlt auf 0° ab, fügt eine auf 0° gekühlte Lösung von 1.4—1.5 g Jod in Aether hinzu und schüttelt heftig durch. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute ist die ätherische Lösung rein gelb, also frei von Jod. Zur Isolirung des in ihr gelösten Triazojodids muss möglichst rasch und bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet werden; denn lässt man die ätherische Lösung (vor Allem in Berührung mit den Silbersalzen) stehen, so entwickelt sie selbst unter 0° schon nach wenigen Minuten lebhaft Stickstoff. Es ist deshalb auch nicht angebracht, die Schichten im Scheidetrichter zu trennen. Man decantire vielmehr die ätherische Schicht direct aus dem Kölbchen durch ein trocknes Faltenfilter bei möglichst niedriger Temperatur in ein kleines, mit geglühtem Natriumsulfat beschicktes Kölbchen, lasse im Kältegemisch etwa 5 Minuten stehen, giesse dann in ein flaches Schälchen und blase, gleichfalls bei Anwesenheit von etwas Natriumsulfat, die Hauptmenge des Aethers möglichst rasch durch einen gut getrockneten Luftstrom ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in ein noch kleineres Schälchen übergossen, der Aether in gleicher Weise bis zur beginnenden Ausscheidung des festen Triazojodids entfernt und dann im Kältegemisch, zweckmässiger aber bei starker Winterkälte in das Freie gebracht. Ist der Aether im Exsiccator abgedunstet, so übergiesst man die trockne Substanz mit etwas leicht flüchtigem Petroläther, wäscht sie damit und kann sie bisweilen, ohne dass sie explodirt, unter 0° mit einem Platinspatel ablösen und vorsichtig auf Filtrirpapier trocknen. Die Ausbeute aus 2 g Stickstoffsilber beträgt ungefähr 0.2 g. Arbeitet man mit kleineren Mengen und in Folge dessen rasch, so ist das Triazojodid nur schwach gelblich gefärbt; bei der Darstellung etwas grösserer Mengen, d. i. einiger Zehntelgramme, ist die Substanz durch etwas freies Jod gefärbt und besitzt dann etwa die Farbe des rothen Blutlaugensalzes. Aber auch so ereignete

es sich, nachdem zwei Versuche geglückt waren, bei einem dritten Versuch unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen, dass das im Glasschälchen ausgeschiedene Triazojodid beim blossen Abheben des Exsiccatordeckels ohne jede directe Berührung so heftig explodirte, dass der untere Theil des Exsiccators völlig zertrümmert wurde. Da das Triazojodid ausserdem beim Berühren mit dem Glasstabe selbst unter Petroläther häufig und beim Streichen auf die Thonplatte regelmässig explodirte, so waren weitere Reinigungsversuche erfolglos; nur durch Waschen mit Petroläther konnte adhärirendes Jod zum Theil entfernt werden. Zwei Analysen der in angegebener Weise erhaltenen Substanz zeigten, nach der unten beschriebenen Methode ausgeführt, dass sie noch etwas Aether zurückgehalten hatte, da sie nur einige 80 (statt 100) pCt. der berechneten Jodmenge ergab; ferner, dass sie auch bereits etwas zersetzt war, da entsprechend der rothen Farbe, der Stickstoffgehalt noch um einige Procente tiefer lag, als dem gefundenen Jodgehalte entsprach.

Dass die fragliche Substanz wirklich der Formel N_3J entspricht, konnte nur indirect, jedoch mit genügender Schärfe, nämlich durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen Jod und Stickstoff in der frisch bereiteten wässrigen Lösung, bewiesen werden. Eine solche bereitet man sich ähnlich der obigen Vorschrift, jedoch durch Schütteln des Stickstoffsilbers nicht mit einer ätherischen, sondern mit einer benzolischen Jodlösung. Denn da sich Triazojodid in Aether äusserst leicht, in Benzol aber nur wenig löst, geht bei Anwendung einer benzolischen Jodlösung weit mehr in die wässrige Schicht. Man schüttelt demgemäss die Lösung von reichlich 1 At.-Gew. Jod in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Stickstoffsilber in wässriger Suspension bei etwa $+5^\circ$, wobei etwas langsamer als bei Anwendung von Aether, d. i. in etwa 5 Minuten, das Ende der Reaction durch Entfärbung angezeigt wird. Zieht man nun die wässrige Schicht im gekühlten Scheidetrichter ab und filtrirt, so erhält man eine im frischen Zustande gelbliche, stechend riechende, gegen Lakmus und Stärkelösung indifferente Lösung, die durch Aetherextraction den oben beschriebenen festen Jodstickstoff zu isoliren gestattet. Wird diese Flüssigkeit bei 0° sofort mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, so ergiebt sie eine starke gelbe Fällung, die aus Stickstoffsilber und, statt des primär zu erwartenden Silberhypoiodits, aus einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Jodsilber mit 1 Mol.-Gew. Silberjodat besteht:



Dass dieser Niederschlag von vornherein so zusammengesetzt ist, geht daraus hervor, dass beim Behandeln mit Ammoniak Stickstoffsilber und Silberjodat in Lösung gehen, während Silberjodid zurückbleibt.

Zur Analyse wurde die gesammte Fällung sammt der ursprünglichen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, die rasch übergehende Stickstoffwasserstoffsäure in vorgelegter $\frac{1}{10}$ -norm. Silberlösung als Stickstoffsilber wieder niedergeschlagen und dessen Menge durch Rücktitration des unveränderten Silbernitrats bestimmt — eine Methode, die zu Folge verschiedener Vorversuche mit bekannten Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure bezw. Stickstoffsilber nur Fehler von einigen Zehntelprocenten ergibt. Dem erkalteten, im Destillirkolben verbliebenen Gemisch wurde Jodkalium zugesetzt, worauf nach einigem Schütteln (um das z. Th. ungelöst gebliebene Silberjodat total reagiren zu lassen) das quantitativ gebildete Jod mit Thiosulfat titirt wurde. Obgleich das freie Jod thatsächlich aus Jodsäure durch Wechselwirkung mit Jodwasserstoff entstanden ist, kann man dasselbe doch nach der obigen Gleichung auf unterjodige Säure umrechnen und daraus das Verhältniss zwischen N_3Ag und $AgOJ$ bestimmen. So wurden bei zwei unabhängig von einander bereiteten Fällungen fast genau äquimoleculare Mengen N_3Ag und $AgOJ$ gefunden, nämlich

1. auf 1 Mol. AgN_3 0.97 Mol. $AgOJ$,
2. » 1 » » 1.01 » » .

In der ursprünglichen wässrigen Lösung sind daher auf 3 Atome Stickstoff 1 Atom Jod vorhanden; sie enthält also, da sie neutral reagirt und von elementarem Jod frei ist, nur die Verbindung N_3J .

Von den Eigenschaften des Triazojodids ist ausser der bereits geschilderten enormen Explosibilität noch sein Verhalten gegen Lösungsmittel hervorzuheben. Es wird von Wasser ziemlich leicht, etwa wie Cyanjodid, zu einer im frischen Zustande gegen Lakmus und Stärkelösung unempfindlichen Flüssigkeit gelöst; ähnlich wird es auch von Benzol und Chloroform, etwas weniger von Ligroin, leichter von Alkohol aufgenommen. In Aether ist es überaus leicht löslich, sodass es auch aus concentrirter Lösung nicht durch Petroläther fällbar ist. Allen diesen Lösungen ist der äusserst stechende Geruch und die langsame freiwillige Zersetzung, selbst bei 0°, gemeinsam; namentlich die wässrige Lösung ist besonders zersetzlich.

Die Zersetzung des Triazojodids im festen Zustande sowie in wasserfreien Lösungsmitteln liefert einfach Stickstoff und Jod. So bleiben bei der freiwilligen langsamen Zersetzung desselben beim Verdunsten der benzolischen und auch ätherischen Lösung beträchtliche Mengen von Jod zurück, und beim Erhitzen der Lösungen entwickelt sich unter Abscheidung von Jod Stickstoff. Bei Gegenwart von Wasser tritt ausserdem, und zwar weitaus überwiegend, folgende Spaltung ein:



wobei die unterjodige Säure secundär in Jod und Jodsäure übergeht:



Dementsprechend findet man nach Erhitzen der wässrigen Lösung (und auch der ätherischen) bei der Behandlung mit Wasserdampf im Destillate Stickstoffwasserstoffsäure und Jod, im Rückstande Jodsäure. Dass diese letztere Zersetzung des Triazojodids in wässriger Lösung in höherem Maasse stattfindet als die glatte Spaltung in Jod und Stickstoff, geht daraus hervor, dass unter diesen Bedingungen stets mehr als die Hälfte der berechneten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure (einmal 55 pCt., ein zweites Mal 62 pCt.) nach der oben beschriebenen Methode gefunden wurde.

Für die Ausführung dieser Versuche sage ich Hrn. Dr. M. Schümann meinen besten Dank.

75. M. Schümann: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses und der salpetrigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Anschliessend an eine kürzlich in Gemeinschaft mit A. Hantzsch veröffentlichte Mittheilung: »Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses¹⁾«, habe ich mittels der damals nur angedeuteten elektrischen Methode (Leitfähigkeitsbestimmungen) versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit des genannten Processes zu messen. Entsprechend der Reaktionsgleichung $R \cdot NH_2 \cdot Cl + HNO_2 \longrightarrow R \cdot N_2Cl + 2H_2O$ war nämlich wegen des Ueberganges des sauren Systems (bestehend aus Anilinchlorhydrat und salpetriger Säure) in ein neutrales (Diazoniumchlorid) ein bedeutender Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten, und damit die Möglichkeit gegeben, mittels einer neuen Methode die früher mitgetheilten Resultate der colorimetrischen Messungen zu controlliren und zu erweitern. Es war früher nicht gelungen, die ersten Phasen des Processes zu verfolgen, weil die Messungen mit der betreffenden colorimetrischen Methode (Bestimmung der noch vorhandenen salpetrigen Säure nach Trommsdorf) zu viel Zeit beanspruchten. Dagegen kann man Einstellungen mit Telephon auf der Wheatstone'schen Brücke fast auf die Secunde genau machen und dadurch trotz der sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Zeitfehler viel mehr einschränken. Die nächstliegende Aufgabe war, die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei Diazotirung verschiedener Amine nach der elektrischen Methode zu vergleichen; da nämlich die substituirten Anilinchlorhydrate eine Affinitätsconstante von annähernd der gleichen Grössenordnung haben (wenn man von einigen stark negativ substituirten absieht) und die in der Reaction entstehenden Diazoniumsalze fast genau die gleiche Leitfähigkeit²⁾ zeigen, so wird die Gesamt-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1691.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1789.