

169. Arthur Lachman: Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Seit etwa fünf Jahren habe ich mich bemüht, die Valenzverhältnisse des Stickstoffs zu erforschen, ohne dass sich bis jetzt eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Erlangtem und Erhofftem gezeigt hätte. Zum Theil liegt dies in den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten; wenn man aber weiter ohne jegliche Assistenz ist und fast alle nöthigen Präparate selbst darstellen muss, ferner mit Berufspflichten überhäuft ist, so schreitet eine Untersuchung nur langsam vorwärts. Und so hätte ich mich auch heute nicht an eine unvollständige Veröffentlichung gewagt, wenn nicht die Broschüre von Dr. E. Wedekind: »Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs« (Leipzig 1899), mir eben unter die Hände gekommen wäre. Da nun Dr. Wedekind seine Schlussfolgerungen zum Theil auf einige meiner Versuche stützt, scheint es angezeigt, über die mich leitenden theoretischen Betrachtungen im Zusammenhang zu berichten. Wedekind hat sich hauptsächlich mit dem Problem der Raumerfüllung um das fünfwerthige Stickstoffatom beschäftigt; es leuchtet aber ein, dass hierdurch keine weitere Einsicht in die Natur der Fünfwerthigkeit selbst gewonnen wird, da eben die Bildung eines fünfwerthigen Derivates als chemisch möglich angenommen wird. Weit wichtiger ist die von Wedekind nur gestreifte Frage, inwiefern zwei negative Radicale (bezw. Atome) am selben Stickstoffatom haften können, wie weiter unten ausgeführt werden wird.

Ueber die Umstände, welche für die Fünfwerthigkeit
des Stickstoffs maassgebend sind.

Versucht man nun zu erwägen, unter welchen Umständen die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs überhaupt zur Erscheinung kommt, so zeigt sich als erstes Hauptmoment Folgendes: Es giebt kein fünfwerthiges Stickstoffderivat, bei dem alle fünf Radicale von gleichem chemischem Charakter sind. Meine früheren Versuche, die ich seitdem öfters wiederholt habe, auf gewöhnlichen synthetischen Wegen einen Pentaäthylstickstoff¹⁾ darzustellen, sind sämmtlich fehlgeschlagen. Hentschel²⁾ hat vor einiger Zeit einen Pentachlorstickstoff angekündigt, später aber erwies sich die Verbindung als eine Lösung von Chlor in Trichlorstickstoff. Wedekind³⁾ und Aschan⁴⁾ haben sich vergeblich bemüht, zwei fünfwerthige Stick-

1) Amer. Chem. Journ. 18, 372.

2) Diese Berichte 30, 1437, 1792.

3) Stereochemie S. 31.

4) Diese Berichte 32, 992.

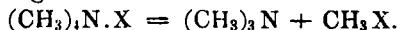
stoffatome direct zu verkuppeln: Vielmehr scheint es unbedingt nothwendig, dass zur Erlangung der Fünfwerthigkeit ein Stickstoffatom sich mit ein oder zwei Radicalen verbinden können muss, welche von chemisch entgegengesetztem Charakter sind, wie die übrigbleibenden.

Hier öffnet sich sofort ein Weg für die Experimentalerforschung des Themas. Denn man hat nur möglichst viele fünfwerthige Verbindungen darzustellen und den Grenzpunkt der Fünfwerthigkeit bei immer grösser werdender Aehnlichkeit der Radicale aufzusuchen. Allerdings lässt sich das Problem leichter formuliren als ausführen. Erstens erweist sich die Temperatur von maassgebendem Einfluss auf die Werthigkeit einer bestimmten Stickstoffgruppierung; zweitens aber lässt sich bei vielen wichtigen Verbindungen die Werthigkeit ihrer Stickstoffatome überhaupt nicht auf einfachem Wege ermitteln. Vorstehende Erwägungen werden es begreiflich machen, weshalb die Experimentalbehandlung des Gebietes sich bisher so fragmentarisch gestalten musste. Ehe man an das Hauptproblem selbst gehen konnte, ehe sich eine eingehende Vertiefung auf diesem Specialgebiete überhaupt gelohnt hätte, galt es, das Gesamtgebiet in grossen Umrissen abzustecken und die Experimentalmethoden zu begründen.

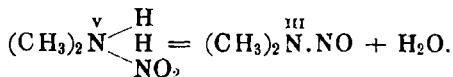
Ueber den Einfluss der Temperatur bei unzweifelhaft fünfwerthigen Verbindungen.

Die unzweifelhaft fünfwerthigen Stickstoffverbindungen umfassen die Ammoniumderivate, die Hydroxylamin- und die Hydrazin-Abkömmlinge. Unter diesen kann man aber eine Eintheilung einführen, je nachdem in ihnen ein oder zwei negative Radicale enthalten sind. Es sollen hier die obwaltenden Gesetzmässigkeiten nur qualitativ angedeutet werden; daher werden keine Versuchsdaten mitgetheilt werden, sondern nur die Resultate. Die nähere Begründung muss einer späteren Veröffentlichung überlassen sein.

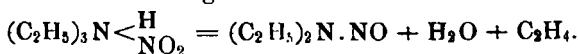
a) Verbindungen mit einem negativen Radical. Tetramethylammoniumhydroxyd wird schon bei Wasserbadtemperatur in dreiwerthiges Trimethylamin und in Methylalkohol gespalten, während die durchaus analoge Spaltung des Tetramethylammoniumjodids erst oberhalb 360° erfolgt:



Jod ertheilt also dem fünfwerthigen Stickstoff eine weit grössere Beständigkeit, als es das Hydroxyl vermag. Anders liegt nun die Sache bei den salpetrigsauren Salzen der secundären Fettbasen. Wie bekannt, verlieren diese ungemein leicht Wasser, unter Bildung der Nitrosamine:



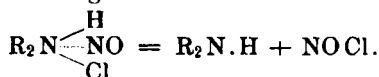
Hier geht ein fünfwerthiges Stickstoffatom fast schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein dreierwerthiges über, und zwar deshalb, weil das Radical der salpetrigen Säure (NO_2) die Grenzen des nöthigen Gegensatzes überschreitet. Ist zwar chemischer Gegensatz der anhaftenden Radicale die maassgebende Bedingung der Fünfwerthigkeit, so muss sich dieser Gegensatz zwischen engen Grenzen bewegen. Bei zu geringem, wie auch bei zu starkem Gegensatz, tritt Uebergang des fünfwerthigen in den dreierwerthigen Zustand ein. Diese dritte Gesetzmässigkeit soll bei den Verbindungen mit zwei negativen Radicalen weiter erläutert werden. Auch wird sie durch das Verhalten der Nitrilbasen gegen salpetrige Säure gestützt; die Tendenz eines fünfwerthigen Nitrits, zu einem dreierwerthigen Derivat gespalten zu werden, ist so gross, dass z. B. Triäthylaminnitrit zum grossen Theil eine Alkylgruppe abspalten muss, damit die Nitrosaminbildung zu Stande kommt:



Bei der Nitrosaminbildung zeigen sich ferner grosse Temperatureinflüsse. So bildet sich Diphenylnitrosamin schon bei 0° , während Diäthylnitrosamin eine geringe Erwärmung erfordert, und die Spaltung des reinen Triäthylaminnitrits geht erst bei etwa $80\text{--}100^\circ$ vor sich. Es muss erwähnt werden, dass auch stereochemische Einflüsse sich hier zu zeigen scheinen; denn während Dipropylaminnitrit sich normal verhält, zeigt die entsprechende Isopropylverbindung¹⁾ eine auffallende Beständigkeit. Es werden diese Verhältnisse zur Zeit untersucht.

Aus den angeführten Beispielen erhellt es, dass in der That der Temperatur ein bedeutender Einfluss einzuräumen ist, und es lässt sich ein viertes Gesetz aufstellen: Eine Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwerthigkeit entgegen. Allerdings hätte sich dieses Gesetz leicht aus dem Verhalten wohl aller Elemente herleiten können, und es findet sich in dieser Beziehung nichts Besonderes beim Stickstoff vor.

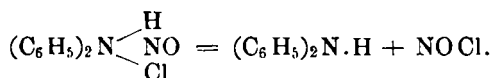
b) Verbindungen mit zwei negativen Radicalen. Verbindungen mit zwei negativen Radicalen sind nicht so selten, wie man aus den Darlegungen Wedekind's²⁾ vermuthen könnte. Die interessantesten Verhältnisse fand ich bei den Nitrosaminchlorhydraten vor. So zerfallen das von Renouf dargestellte salzsaure Dimethylnitrosamin, sowie das noch nicht beschriebene Salz des Diäthylnitrosamins beim Erwärmen auf 60° glatt in freie Base und Nitrosylchlorid:



¹⁾ v. d. Zaude, Rec. trav. chim. 8, 207 (1888).

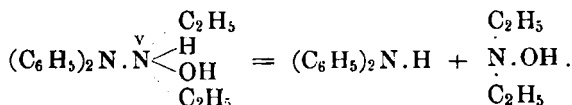
²⁾ Stereochemie S. 109.

Diphenylnitrosamin bildet kein isolirbares Hydrochlorat; lässt man aber unter geeigneten Bedingungen bei 0° Salzsäuregas darauf einwirken, so wird Nitrosylchlorid quantitativ abgespalten. Das zuerst gebildete fünfwerthige Salz zerfällt also spontan bei 0°:



Hieraus ersieht man ohne Weiteres, wie bei zunehmender Aehnlichkeit (in diesem Falle Negativität) der Radicale die Grenze der Existenzfähigkeit erheblich herabgedrückt wird.

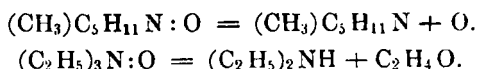
Analoge Verhältnisse finden sich vor bei dem von mir beschriebenen (vgl. vorstehende Abhandlung) Additionsproduct von Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl. Es reagirt diese Verbindung zweifellos zuerst unter einfacher Ersetzung des Zinks durch Wasserstoff; die so entstandene fünfwerthige Verbindung zerfällt aber sofort in Diphenylamin und Diäthyhydroxylamin:



Man kann hieraus ferner schliessen, dass ein fünfwerthiges Stickstoffatom ungern mit einem anderen Stickstoffatom (ob drei- oder fünfwerthig) verbunden bleibt. Es entspricht dies den oben citirten Versuchen von Wedekind und von Aschan.

Die Aminoxyde.

Die Aminoxyde sind die einzigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, von welchen es zweifellos feststeht, dass sie ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten. Daher nehmen sie einen für die Theorie des Stickstoffs hervorragend wichtigen Platz ein. Aus den bisher bekannt gegebenen Zersetzungen der Aminoxyde lassen sich drei Arten der Reaction entnehmen. Es tritt einmal directe oder indirecte Abspaltung von Sauerstoff ein, wie beim Methylpiperidinoxid¹⁾ und Triäthylamin²⁾:



Andererseits bleibt aber der Sauerstoff mit dem Stickstoff verbunden; wie beim Tripropylaminnoxid³⁾:



¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 75, 792 (1899).

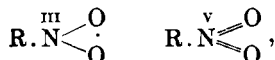
³⁾ Mamlock und Wolfenstein, diese Berichte 33, 159.

und bei den in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Reactionen des Bewad'schen Triäthylaminoxids. Ferner zeigt sich eine bedeutende Additionsfähigkeit, wie besonders Bamberger und Tschirner¹⁾ beim Dimethylanilinoxid nachgewiesen haben. Dieser Körper bildet (mit Jodmethyl, schwefliger und salpetriger Säure, sowie mit Formaldehyd) Additionsproducte, welche nach demselben Typus gebaut sind: $R_3N < \begin{smallmatrix} OH \\ X \end{smallmatrix}$ (X ein negatives Radical). Diese kommen daher unter die Verbindungen mit zwei negativen Radicalen, und zeigen dementsprechend eine enorme Tendenz zum Zerfallen. Auf die erhaltenen Daten sei hingewiesen; die grosse Reactionsfähigkeit des Benzolcomplexes tritt hier noch hinzu.

Durch diese Betrachtungen wird, wie ich glaube, die Chemie der Aminoxyde theilweise aufgeklärt. Welchen Einfluss die kürzlich entdeckte Isomerie insbesondere auf die stereochemischen Verhältnisse des Stickstoffs auszuüben vermag, lässt sich heute noch nicht voraussehen. Eben beim Stickstoff muss die Theorie einer genauen Controlle durch das Experiment unterliegen, wegen des complicirten, grossentheils ohne Analogie dastehenden Verlaufs seiner Reactionen.

Die Nitrokörper.

Bei den Nitrokörpern steht man vor einem noch fast ungelösten Problem. Für diese Verbindungen sind nach unseren gewöhnlichen Anschauungen zwei Structurmöglichkeiten vorhanden:



welche sich unter Anderem auch in der Valenz des Stickstoffs unterscheiden. Durch den Vergleich dieser beiden Formeln in Bezug auf die zu erwartenden Reactionen mit Zinkäthyl habe ich mit ziemlicher Sicherheit ableiten können²⁾, dass beide unter den bekannten Verbindungen vertreten sind; dass z. B. Nitroäthan die Formel $C_2H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$

besitzt, während dem Nitrobenzol die Constitution $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ zukommt. Diese Folgerungen beruhen allerdings auf einer einzigen Reactionsbestimmungsart und sind durch möglichst verschieden gewählte Reactionen noch näher zu begründen. Vorläufig giebt es noch keine weiteren Anhaltspunkte. Versuche in dieser Richtung sind schon seit einiger Zeit im Gange und es soll darüber später berichtet werden.

¹⁾ Ibid. 32, 1882.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 21, 440 (1899).

Zusammenstellung.

Die oben erkannten Gesetzmässigkeiten seien zum Schluss an einander gestellt:

1. Die fünf Valenzen sind unter sich nicht gleichwerthig.
2. Eines, resp. zwei der anhaftenden Radicale müssen den übrig bleibenden chemisch entgegengesetzt sein.
3. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch ungenügend sein; sonstigenfalls tritt Verminderung der Valenz ein.
4. Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwerthigkeit entgegen.
5. Verbindungen mit zwei negativen Radicalen sind äusserst reactionsfähig.
6. Die Aminoxyde sind für die Valenzfrage wichtig.
7. Es giebt Nitroverbindungen (z. B. das Nitroäthan), welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten.

Bei vorstehenden Erwägungen habe ich mich absichtlich stereochemischen Speculationen ferngehalten; nicht weil ich deren Bedeutung unterschätze, sondern weil ich mich damit noch nicht experimentell beschäftigt habe. Ich glaube aber, dass meine Resultate in dieser Beziehung vielleicht wichtig sein können, und es steht jedem Interessenten frei, sie zu benutzen und auszudehnen.

Eugene (Oregon), im März 1900.

170. Clemens Winkler: Ueber die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser.

(Eingegangen am 4. April.)

Nach vielverbreiteter Ansicht mangelt es noch immer an einem Apparat, der das bei anorganisch-chemischen und analytischen Arbeiten vielgebrauchte Schwefelwasserstoffgas in grösserem Maassstabe ungefährlich zu entwickeln gestattet. Nach wie vor bedient man sich selbst in neuengerichteten Laboratorien zur Darstellung dieses Gases des Kipp'schen Apparats und stellt denselben in einer dem Bedarf entsprechenden Anzahl von Exemplaren auf, deren Instandhaltung dann mit mancherlei Lästigkeiten verbunden ist.

Der seit 20 Jahren von mir benutzte Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat entspricht allen Anforderungen, scheint aber auffallend wenig bekannt zu sein, obwohl ich ihn früher beschrieben habe¹⁾.

¹⁾ Clemens Winkler, Zeitschr. f. analytische Chemie 21, 386.