

454. Friedrich Emden:

Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Kautschuk.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Runge-Werke-A.-G., Spandau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1925.)

Vor nunmehr 23 Jahren veröffentlichte C. O. Weber¹⁾ in diesen „Berichten“ seine Versuche über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Kautschuk. Das hierbei erhaltene Nitrosat soll eine „sehr zerreibliche, völlig amorphe Masse von stumpf-bräunlichgelber Farbe“ sein, die sich außerordentlich leicht, schon in der Kälte, in Aceton zu einer tiefbraunen Lösung auflöst. Es wird nur eine einzige, gut mit den errechneten Werten für die Formel $C_{10}H_{16}O_4N_2$ übereinstimmende Analyse mitgeteilt. Dieser „Dinitro-kautschuk“, wie ihn Weber genannt hat, wäre hiernach als ein einfaches Produkt der Anlagerung von Stickstoffdioxyd an das Kautschuk-Molekül aufzufassen.

Bei Nachprüfung der Weberschen Angaben ist Harries²⁾ zu abweichenden Ergebnissen gekommen, was ihn veranlaßte, das Verhalten des Stickstoffdioxyds gegen Kautschuk systematisch zu untersuchen. Er berichtet darüber Folgendes: Filtriert man den Niederschlag, der sich beim Einleiten von NO_2 in Kautschuk-Lösung bildet, sofort ab, so erhält man ein gelbes, in Aceton „fast ganz“ unlösliches Pulver, welches sich schon bei 90° zu zersetzen beginnt. Bei der Analyse konnte Harries keine konstanten Werte erhalten, doch glaubte er, daß in diesem Produkt noch am ehesten ein normales Nitrosat der Formel $C_{10}H_{16}O_4N_2$ vorliegen könnte.

Die (beste!) Analyse teilt er mit:

Ber. C 52.6, H 7.0, N 12.71. Gef. C 49.5, H 6.3, N 11.84.

Harries beobachtete ferner, daß dieses zunächst in Aceton unlösliche Produkt allmählich darin löslich wird, wenn man die Reaktionsmasse nach dem Einleiten des NO_2 bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Bei erschöpfender Behandlung mit NO_2 entsteht schließlich ein dem Nitrosit c³⁾ sehr ähnliches Produkt.

Auch P. Alexander⁴⁾ prüfte an einem größeren Versuchsmaterial die Angaben Webers nach. Er ließ auf 26 Kautschuk-Sorten NO_2 genau nach Webers Vorschrift einwirken und analysierte die entstandenen Nitrosate. Aus den Analysen geht mit Sicherheit hervor, daß nach den Angaben Webers weder Nitrosate von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4N_2$, noch überhaupt konstant zusammengesetzte Produkte erhalten werden konnten. Im allgemeinen zeigen die ermittelten Analysenzahlen eine weit größere Annäherung an die Zahlen des Harriesschen Nitrosits c. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeit von G. Fendler⁵⁾ verwiesen, der ebenfalls keine konstant zusammengesetzten Nitrosate nach der Methode von Weber erhalten konnte.

Wenn auch den oben erwähnten Arbeiten zufolge die Existenz des Weberschen „Dinitro-kautschuks“ sehr zweifelhaft geworden ist, so gelang es doch bisher nicht, bei der Einwirkung von NO_2 auf Kautschuk ein anderes Nitrosat von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Auch in

1) C. O. Weber, B. 35, 1947 [1902]. 2) C. Harries, B. 38, 87 [1905].

3) C. Harries, B. 34, 2991 [1901], 35, 3256 [1902].

4) P. Alexander, B. 38, 181 [1905]. 5) Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 5, 31.

bezug auf den bei der erschöpfenden Nitrosierung mit NO_2 entstehenden, dem Nitrosit „c“ sehr ähnlichen Körper schreibt Harries⁶⁾: „..... daß es bisher viel schwieriger erscheint, konstant zusammengesetzte Produkte mit Stickstoffdioxyd als mit der salpetrigen Säure zu erhalten“.

Ich habe auf Anregung von Hrn. Dr. P. Alexander die Aufgabe erneut in Angriff genommen, wobei besonders den Einflüssen der Temperatur und der Zeit auf den Verlauf der Reaktion mehr Beachtung als bisher geschenkt wurde.

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich vor allem darum, folgende Frage zu klären: Ist das Nitrosat $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (Weberscher „Dinitro-kautschuk“) existenzfähig; wenn nicht, welches ist das primäre Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Kautschuk?

Bevor ich auf die Versuche selbst eingehe, muß noch auf Folgendes hingewiesen werden: In den bisherigen Arbeiten über die Nitrosierung des Kautschuks wird stets von Stickstoffdioxyd statt von Stickstofftetroxyd gesprochen. Dies ist berechtigt, wenn man, wie es bisher geschehen ist, die Stickstoffdioxyd-Gase bei gewöhnlicher Temperatur auf Kautschuk wirken läßt. Arbeitet man bei Temperaturen um 0° herum oder darunter, wie ich es in den vorliegenden Versuchen getan habe, so handelt es sich hier um die Einwirkung von Stickstofftetroxyd. Der Zerfall des N_2O_4 -Moleküls beginnt praktisch erst von 0° aufwärts.

Für die Ausführung der Versuche waren folgende Grundsätze maßgebend: 1. Der zur Verwendung kommende Roh-Kautschuk wurde sorgfältig gereinigt. 2. Das Stickstofftetroxyd wurde nicht direkt in die Kautschuk-Lösung geleitet, sondern zunächst bei Zimmertemperatur in Tetrachlorkohlenstoff bis zur Sättigung gelöst. 3. Die Einwirkung der N_2O_4 -Lösung auf Kautschuk geschah bei niedriger Temperatur, derart, daß vom ersten Augenblick der Einwirkung ab ein beträchtlicher Überschuß von N_2O_4 vorhanden war. 4. Die Einwirkung wurde nicht länger als höchstens 2 Stdn. ausgedehnt.

Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß zu der abgekühlten Lösung von N_2O_4 in Tetrachlorkohlenstoff unter Umrühren nach und nach die gekühlte Kautschuk-Lösung tropfenweise zugesetzt wurde. Der Reaktionsverlauf war in allen Fällen derselbe. Bereits wenige Minuten nach Beginn des Zutropfens trübte sich der Gefäßinhalt. Die Trübung nahm schnell zu, bis sich schließlich, 10–15 Min. nach Beginn der Reaktion, große weiße Flocken bildeten und der Kolbeninhalt wieder klar war. Das entstandene Nitrosat ist, im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Nitrositen (bzw. Nitrosaten) rein weiß gefärbt. Gegen Erwärmung ist es sehr empfindlich. Im Capillarrohr erhitzt, sintert es von 90 – 95° ab unter beginnender Zersetzung. Es reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Es löst sich auch nach mehreren Tagen nicht in wäßrigem Ammoniak, wohl aber allmählich in verdünnter wäßriger Natronlauge. Besonders bemerkenswert ist sein Verhalten gegen Aceton. Beim Übergießen von Aceton ist es zunächst darin unlöslich; erst bei mehrtägigem Stehen, beim Erwärmen bereits nach einigen Stunden, löst es sich in Aceton ohne Rückstand zu einer klaren rotbraunen Lösung. Aus dieser kann es auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden, bleibt dann aber bräunlichgelb gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur bereits

⁶⁾ C. Harries, B. 38, 90 [1905].

in Aceton leicht löslich. Beim Auflösen in siedendem Aceton spalten sich weder CO_2 noch andere Gase ab. Es scheint sich also bei diesem Vorgang nur um eine Umlagerung innerhalb des Moleküls zu handeln. Die in Aceton lösliche Form des Nitrosats ist stabiler, was sich in seiner größeren Beständigkeit gegenüber Erhitzen zeigt.

Zu den Versuchen wurden 2 Sorten Roh-Kautschuk verwendet: 1. Kautschuk aus *Hevea brasiliensis* (in Form von Pale Crêpe), 2. Kautschuk aus *Parthenium argentatum* (Guayule-Kautschuk).

Das aus Hevea-Kautschuk erhaltene Nitrosat unterschied sich nicht von dem aus Guayule hergestellten. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Analysen hervorgeht, ist die Zusammensetzung des aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Nitrosats bemerkenswert konstant, obgleich die Versuchsbedingungen schwankten (die Temperaturen schwankten zwischen -15° und $+5^\circ$, die Einwirkungsdauer schwankte zwischen 10 Minuten und $1\frac{1}{2}$ Std.).

Zur Auswertung der Analyseergebnisse wurden aus sämtlichen, in den Versuchen 1-4 mitgeteilten Analysenzahlen die Mittelwerte berechnet, es ergaben sich folgende Zahlen, welche mit denen der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ vorzüglich übereinstimmen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 46.14, H 6.20, N 10.77. Gef. C 46.45, HH 6.04, N 10.78.

Die von der Theorie verlangte Ausbeute habe ich bei meinen Versuchen erhalten. Auch diese Zahl schwankte bei den verschiedenen Versuchsbedingungen nur unerheblich. Hierüber gedenke ich an anderer Stelle demnächst ausführlicher zu berichten, da ich glaube, daß die Darstellung des Nitrosats $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ sich für die Kautschuk-Analyse verwerten lassen wird.

Die Bildung eines Nitrosats von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, wie leicht das Kautschuk-Molekül unter gewissen Bedingungen der Oxydation, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft, unterliegt. Vergegenwärtigt man sich, daß ich bei meinen Versuchen die Bedingungen, welche eine Oxydation begünstigen könnten, möglichst ausgeschlossen habe — durch Anwendung niedriger Temperatur, nur mäßigen Überschusses von N_2O_4 , kurze Einwirkungsdauer — so darf man wohl hieraus den Schluß ziehen, daß der „Dinitro-kautschuk“, den Weber bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Kautschuk erhalten haben will, und der später weder von Harries noch von Alexander wieder dargestellt werden konnte, nicht existenzfähig ist, daß bei der Anlagerung des Stickstofftetroxyds gleichzeitig eine Oxydation stattfindet, und wir somit das Nitrosat $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ als das primäre Einwirkungsprodukt von N_2O_4 auf Kautschuk anzusehen haben.

Beschreibung der Versuche.

Vorbereitung des Kautschuks.

Kautschuk aus *Hevea brasiliensis*.

Pale Crêpe wurde in Benzol unter öfterem Umschütteln während mehrerer Tage quellen gelassen. Schließlich wurde eine Woche lang ruhig stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die überstehende Lösung fast klar. Nach dem Abgießen von den unlöslichen Bestandteilen wurde die etwa $1\frac{1}{2}$ -proz. Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren in Aceton gegossen. Der ausgeschiedene Kautschuk wurde mehrere Male mit Aceton durchgeknetet und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Hierauf wurde er in CCl_4 gelöst, noch einmal mit Aceton ausgefällt, wieder im Vakuum getrocknet und schließlich von neuem in CCl_4 gelöst.

Zur Bestimmung der Konzentration dieser Lösung wurden 10 ccm mittels einer Pipette in einen Porzellan-Tiegel übergeführt, das Lösungsmittel verdampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es blieb ein Rückstand von 0.2255 g; 100 ccm enthalten also 2.255 g Kautschuk. Diese Lösung soll im Folgenden kurz Hevea-Kautschuk-Lösung genannt werden.

Guayule-Kautschuk.

Guayule wurde in CCl_4 gelöst, die etwa 3-proz., ziemlich dunkle und trübe Lösung in Aceton gegossen, der ausgeschiedene Kautschuk mit Aceton durchgeknetet, getrocknet, wieder in CCl_4 gelöst, filtriert und dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt; die schließlich erhaltene Lösung enthielt 3.586 g Kautschuk in 100 ccm Lösung (Guayule-Kautschuk-Lösung).

Herstellung der Stickstofftetroxyd-Lösung.

Aus Stärke und HNO_3 vom spez. Gew. 1.4 wurden die Stickoxyde durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelt und zunächst mit konz. NaNO_2 -Lösung gewaschen, darauf durch glasige Phosphorsäure und schließlich durch P_2O_5 getrocknet. Die auf diese Weise vorbehandelten, überwiegend N_2O_4 -haltigen Gase wurden bei Zimmertemperatur in CCl_4 bis zur Sättigung geleitet. Die gesättigte N_2O_4 -Lösung ist grün gefärbt. Sie wurde für jeden Versuch frisch hergestellt. Sowohl zur Auflösung des Kautschuks als auch zur Herstellung der N_2O_4 -Lösungen wurde sorgfältig gereinigter und getrockneter CCl_4 verwendet.

1. Versuch: Einwirkung von N_2O_4 auf Hevea-Kautschuk (Einwirkungsdauer 1 Stde.).

600 ccm N_2O_4 -Lösung wurden auf -15° abgekühlt und 100 ccm Hevea-Kautschuk-Lösung (Temp. $+4^\circ$) unter Umrühren zutropfen gelassen. Bereits nach 10 Min. trübte sich die N_2O_4 -Lösung unter gleichzeitiger schwacher Aufhellung der grünen Farbe. Nach weiteren 5 Min. schieden sich feine, weiße Flocken ab, welche sich bald zu großen Flocken zusammenballten. Die Lösung war nun wieder klar, hell olivgrün. Es wurde im ganzen 1 Stde. gerührt, die Temperatur der Lösung betrug am Ende dieser Zeit -8° . Das ausgefallene Nitrosat wurde abgesaugt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Rein weißes Pulver, Ausbeute 1.85 g, auf 1 g Kautschuk berechnet (theoretische Ausbeute 1.91 g).

0.1528, 0.1636, 0.1713 g Sbst.: 0.2570, 0.2737, 0.2902 g CO_2 , 0.0867, 0.0875, 0.0900 g H_2O . — 0.1879 g Sbst.: 18.2 ccm N (20° , 749 mm). — 0.1890 g Sbst.: 18.8 ccm N (18.5° , 747 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 46.14, H 6.20, N 10.77.
Gef. „ 45.89, 45.64, 46.22, „ 6.35, 5.99, 5.88, „ 10.97, 11.31.

2. Versuch: Einwirkung von N_2O_4 auf Hevea-Kautschuk (Einwirkungsdauer 20 Min.).

700 ccm N_2O_4 -Lösung wurden auf $+5^\circ$ abgekühlt und unter Umrühren ziemlich rasch (in etwa 10 Min.) 50 ccm ebenfalls auf $+5^\circ$ abgekühlte Hevea-Kautschuk-Lösung zugegeben. Bereits 5 Min. nach Beginn des Zutropfens trübte sich die Flüssigkeit, nach weiteren 5 Min. schieden sich feine Flocken aus, die sich nach weiteren 2 Min. zu großen Flocken zusammengeballt hatten.

Aus der nun wieder klaren Lösung wurden die Flocken abgesaugt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dieselbe Ausbeute wie bei Versuch 1.

0.1718, 0.1696, 0.1784 g Sbst.: 0.2938, 0.2933, 0.3047 g CO₂, 0.1016, 0.0898, 0.0958 g H₂O. — 0.2057 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 756.0 mm). — 0.2180 g Sbst.: 19.0 ccm N (19°, 745.5 mm).

Gef. C 46.65, 47.18, 46.60, H 6.62, 5.93, 6.01, N 9.89, 9.87.

3. Versuch: Einwirkung von N₂O₄ auf Hevea-Kautschuk (Einwirkungsdauer 10 Min.).

700 ccm N₂O₄-Lösung wurden auf +5° abgekühlt und unter Umrühren 75 ccm auf 5° abgekühlte Hevea-Kautschuk-Lösung innerhalb von 1–2 Min. einlaufen gelassen. Im übrigen wurde wie bei den Versuchen 1 und 2 verfahren, nur daß diesmal sofort nach Bildung der großen Flocken (10 Min. nach Beginn der Reaktion) abgesaugt wurde. Dieselbe Ausbeute wie bei den Versuchen 1 und 2.

0.2129 g Sbst.: 18.5 ccm N (16.5°, 743.5 mm). — Gef. N 9.92.

4. Versuch: Einwirkung von N₂O₄ auf Guayule-Kautschuk.

Zu 800 ccm N₂O₄-Lösung von 0° wurden 35 ccm ebenfalls auf 0° abgekühlte Guayule-Kautschuk-Lösung zutropfen gelassen. Die Einwirkungsdauer betrug diesmal 1½ Stdn; im übrigen wurde wie bei den früheren Versuchen verfahren.

Da bei den Versuchen 1–4 immer Spuren des Nitrosats an den Wänden des Reaktionsgefäßes hängen blieben, wodurch die Ausbeute etwas beeinträchtigt wurde, wurde diese in einem zweiten gleichzeitig unter denselben Bedingungen ausgeführten Parallelversuch besonders bestimmt.

Es wurde in folgender Weise verfahren: In einem gewogenen 150 ccm fassenden Kölbchen wurden 100 ccm N₂O₄-Lösung hergestellt und auf 0° abgekühlt. Dazu wurden 5 ccm der Guayule-Kautschuk-Lösung mittels einer Pipette gegeben und öfter umgeschwenkt. Nach 1½ Stdn. wurde durch einen gewogenen Gooch-Tiegel abgesaugt und dieser sowie das Kölbchen bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierdurch konnte die Ausbeute sehr genau bestimmt werden. Sie betrug 1.90 g, auf 1 g Kautschuk berechnet.

0.1718, 0.1537 g Sbst.: 0.2945, 0.2628 g CO₂, 0.0890, 0.0784 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 18.7 ccm N (22.5°, 751.0 mm). — 0.1569 g Sbst.: 16.1 ccm N (20.5°, 753.0 mm).

Gef. C 46.76, 46.65, H 5.80, 5.71, N 11.87, 11.65.

5. Versuch: Verhalten des Nitrosats beim Auflösen in Aceton.

Eine Probe des Nitrosats wurde mehrere Stunden mit Aceton am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei langsam Stickstoff eingeleitet wurde. Der austretende Stickstoff wurde in Barytwasser geleitet. Nach 4 Stdn. hatte sich alles Nitrosat in Aceton gelöst; das vorgelegte Barytwasser war nicht getrübt worden.

6. Versuch: Quantitative Bestimmung der beim Auflösen des Nitrosats in Aceton abgespaltenen Anteile.

0.3613 g Nitrosat, die aus ungereinigtem Roh-Kautschuk (Pale Crêpe) dargestellt worden waren und sich in einem Gooch-Tiegel befanden, wurden mit siedendem Aceton extrahiert und die Lösung in ein gewogenes Becherglas übergeführt. Es konnten 0.3560 g Nitrosat ausgezogen werden, im Gooch-

Tiegel blieben 0.0038 g unlöslicher Rückstand (etwa 1% des Nitrosats, offenbar aus den unlöslichen Bestandteilen des Roh-Kautschuks herrührend), es ist also ein Verlust von 0.0015 g eingetreten, das sind etwa 0.5% des Nitrosats.

7. Versuch: Weitere Einwirkung von N_2O_4 -Lösung bei niedriger Temperatur.

Eine Probe des Nitrosats wurde 8 Stdn. mit einem Überschuß von N_2O_4 -Lösung in einer Kochsalz-Eis-Mischung stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Substanz in Aceton ebenso unlöslich wie vorher.

8. Versuch:

Weitere Einwirkung von N_2O_4 -Lösung bei Zimmertemperatur.

Eine andere Probe des Nitrosats wurde 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschuß von N_2O_4 -Lösung stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das Produkt in Aceton sehr leicht löslich geworden, ebenso löste es sich nun in verd. Ammoniak und verd. Natronlauge.

9. Versuch: Verhalten des bei Versuch 8 entstandenen Nitrosats beim Kochen mit Aceton.

Eine Probe des bei Versuch 8 entstandenen Nitrosats wurde in Aceton gelöst und $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in Stickstoff-Atmosphäre gekocht. Der durchgeleitete Stickstoff wurde in Barytwasser geleitet und das ausgefällte $BaCO_3$ als $BaSO_4$ gewogen. Es wurden 0.021 g $BaSO_4$ erhalten. Angewandt waren 0.2730 g Nitrosat. Es sind also etwa 10% der theoretisch möglichen Menge CO_2 abgespalten worden (wenn angenommen wird, daß 1 Mol. Nitrosat 1 Mol. CO_2 abspalten kann).

455. Wilhelm Strecker und Werner Ebert: Über Tellurstickstoff.

(Eingegangen am 13. Oktober 1925.)

Tellurstickstoff ist zuerst von R. Metzner¹⁾ dargestellt worden gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Tellurtetrachlorid. Bei 200–250° wurde geschmolzenes Tellurtetrachlorid im Verlauf von 48 Stdn. zu Tellur reduziert, bei 0° entstand ebenfalls nach längerer Zeit ein Additionsprodukt, das er mit der Formel $TeCl_4 + 3NH_3$ belegte. Bei –15° und mit flüssigem Ammoniak kam Metzner schließlich zu einem explosiven Produkt. Von zehn Versuchen zur Darstellung dieses Präparates endeten nur zwei nicht durch Explosion und lieferten eine schön citronengelbe Substanz, die durch Waschen mit Wasser vom Chlorammonium befreit und im Vakuum getrocknet wurde. Bei der Analyse ergab sie rund 10% Stickstoff und 90% Tellur, so daß ihr eine dem Selenstickstoff entsprechende Zusammensetzung und demgemäß die Formel TeN zugeschrieben wurde. Auch Damiens²⁾ hat bei Behandlung von Tellurtetrajodid mit flüssigem Ammoniak ein hoch-explosives, gelbes Produkt erhalten, von dem er die Vermutung ausspricht, daß es mit dem von Metzner beschriebenen Tellurstickstoff identisch sei, das er aber nicht eingehender untersucht hat.

¹⁾ A. ch. [7] 15, 257–263 [1898].

²⁾ A. ch. [9] 19, 74–76 [1923].