

Aus dem eingeeengten Filtrat davon krystallisiert beim Erkalten 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol in braunen Krusten. Wir haben seinen Schmelzpunkt durch 2-maliges Umkrystallisieren nur bis auf 98—99° treiben können. Es gab aber mit einem bei 103° schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression, besaß den richtigen Chlorgehalt:

0.1092 g Sbst.: 0.1308 g AgCl. — $C_6H_2O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 30.00. Gef. Cl 29.63,

und ließ sich durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit der 8-fachen Menge Anilin glatt in 1.3-Dinitro-4.6-dianilino-benzol (XVII) vom Schmp. 186¹⁷⁾ verwandeln.

111. Karl Gleu: Der Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure im ultravioletten Licht.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Die Stickstoffwasserstoffsäure besitzt als stark endotherme Verbindung eine beträchtliche Neigung zum Zerfall, der unter den verschiedensten Bedingungen öfter untersucht worden ist. Ob der Wasserstoff bei der Explosion der wasser-freien Säure elementar oder in Form von Ammoniak entbunden wird, ist aus der Literatur nicht zu ersehen, dagegen weiß man durch die Untersuchungen von Berthelot und Vielle¹⁾, daß die Explosion des Ammonium-azids nach der Gleichung verläuft: $2NH_4.N_3 = 2NH_3 + H_2 + 3N_2$. Wenn man das Ammonium-azid aufteilt in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, so würde aus dieser Reaktionsgleichung folgen, daß elementarer Wasserstoff und nicht Ammoniak bei der Explosion von Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.

In verdünnter wäßriger Lösung ist die Stickstoffwasserstoffsäure durchaus beständig; mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt sie sich erst bei tagelangem Kochen beträchtlich. Dabei entsteht nach Curtius und Risson²⁾ Ammoniak, aber keine Spur von Hydroxylamin und Hydrazin. Ob in dem während der Zersetzung entwickelten Gas Wasserstoff vorhanden ist, ist nicht untersucht worden. In ähnlicher Weise, nur schneller, vollzieht sich die katalytische Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure bei Gegenwart von Platinmohr, von der Oliveri-Mandala³⁾ gezeigt hat, daß sie nach der Gleichung: $3HN_3 = NH_3 + 4N_2$ verläuft. Der gesamte Wasserstoff der Säure liegt also in Form von Ammoniak im Reaktionsprodukt vor.

Eine abweichende Art der Zersetzung tritt beim Behandeln von Natrium-azid mit konz. Schwefelsäure ein. K. F. Schmidt⁴⁾ hat gefunden, daß in diesem Falle nur Spuren von Ammoniak, dagegen Hydroxylamin entsteht; Hydrazin ist nicht vorhanden. Die maximal beobachtete Menge an Hydroxylamin betrug $\frac{1}{7}$ der theoretisch möglichen. Bei Anwesenheit von Benzol bilden sich unter geeigneten Bedingungen Hydrazin und Anilin.

¹⁷⁾ Nietzki und Schedler, B. **30**, 1668 [1897].

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 339.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 263 [1898].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **46**, II 137 [1916].

⁴⁾ Acta Acad. Aboensis math. phys. **2**, 1924 [September]; C. **1925**, I 1572; B. **57**, 704 [1924]; Ztschr. angew. Chem. **36**, 511 [1923].

Das Auftreten von Hydroxylamin, Hydrazin und Anilin deutet er durch die Annahme, daß sich bei der Spaltung der Stickstoffwasserstoffsäure durch konz. Schwefelsäure intermediär NH bildet, das sich dann mit Wasser, Ammoniak und Benzol zu Hydroxylamin, Hydrazin bzw. Anilin zusammenlagert.

In dieser Arbeit soll nun über den photochemischen Zerfall der wäßrigen Stickstoffwasserstoffsäure berichtet werden. Diese Zersetzung erfolgt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung, aber in beiden Fällen durchaus verschieden. Wenn man eine verd., schwach schwefelsaure Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe bestrahlt, so beobachtet man sofort kräftige Gasentwicklung, die schon bei Verwendung etwa $n/_{10}$ -Stickstoffwasserstoffsäure-Lösungen zu einem lebhaften Aufbrausen führt. Von dem entwickelten Gas lassen sich geringe Mengen (unter 1%) durch Kalilauge absorbieren (wahrscheinlich mitgenommene Stickstoffwasserstoffsäure) und weiter etwa $3/4\%$ durch Pyrogallol (Sauerstoff, der wahrscheinlich gelöst im Wasser vorhanden war). Im übrigen besteht das Gas aus reinem Stickstoff, vor allem findet sich keine Spur Wasserstoff darin.

Der Wasserstoff der Stickstoffwasserstoffsäure muß also in der Lösung an Stickstoff gebunden zurückgeblieben sein. Die Lösung besitzt stark reduzierende Eigenschaften und zeigt qualitativ die Reaktionen des Hydroxylamins. Dagegen findet sich keine Spur von Hydrazin, wovon man sich am leichtesten durch das Ausbleiben der Reduktion einer sauren Goldchlorid-Lösung überzeugt. Aus der quantitativen Untersuchung der gebildeten Reaktionsprodukte ergibt sich, daß der Zerfall praktisch vollständig nach der Gleichung: $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2.\text{OH} + \text{N}_2$ verläuft. Neben dem Hydroxylamin entsteht noch eine geringe Menge Ammoniak (etwa 1 Mol. Ammoniak auf 100 Mol. Hydroxylamin), das nicht einer sekundären Photolyse des Hydroxylamins seine Entstehung verdankt. Durch Versuche mit reinen Hydroxylaminsalz-Lösungen habe ich mich davon überzeugt, daß unter den Bedingungen der Stickstoffwasserstoffsäure-Photolyse eine Zersetzung des Hydroxylamins durch das Licht praktisch nicht in Frage kommt.

Daß sich neben Stickstoff, Hydroxylamin und Ammoniak kein weiterer Stoff bei der Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure bildet (zu denken wäre besonders an Stickoxydul, das sich wegen seiner großen Wasser-Löslichkeit der Auffindung entzogen hätte) läßt sich leicht durch Aufstellung der Bilanz eines Versuches erweisen. Man addiert die in Form von Stickstoff, Hydroxylamin und Ammoniak gefundenen Stickstoffatome, desgl. die in Form von Hydroxylamin und Ammoniak entstandenen Wasserstoffatome und stellt das Verhältnis N/H auf. Dabei ist für 1 Hydroxylamin nur 1 H anzusetzen, weil die beiden übrigen Wasserstoffatome nicht aus der zersetzten Stickstoffwasserstoffsäure, sondern aus dem Wasser stammen. Das Verhältnis N/H muß, da die N- und H-Atome aus HN_3 entstanden sind, gleich 3 sein. Innerhalb der Analysen-Fehler wurde dieses Verhältnis auch gefunden, worüber sich weiter unten bei der Beschreibung der Versuche einige Belege finden.

Die Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure ist weiter in Abhängigkeit von der Konzentration an freier Schwefelsäure untersucht worden. Ein irgendwie beobachtbarer Einfluß größerer Schwefelsäure-Mengen besteht nicht; Versuche in etwa 3-n. Schwefelsäure ergaben genau dasselbe Resultat wie in den Fällen, wo nur wenig mehr Schwefelsäure als zur Neutralisation des entstandenen Hydroxylamins erforderlich ist, vorhanden war.

Zur Deutung dieser glatten Reaktion der Stickstoffwasserstoffsäure mit Wasser im Licht zu Hydroxylamin und Stickstoff liegt es äußerst nahe, anzunehmen, daß primär die Stickstoffwasserstoffsäure durch das Licht in NH und N_2 gespalten wird: $\text{HN}_3 = \text{NH} + \text{N}_2$, und daß dann weiter das so gebildete NH sich sofort mit dem Wasser unter Hydroxylamin-Bildung zusammenlagert: $\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2.\text{OH}$. Eine sehr erhebliche Stütze erhält diese Auffassung durch Versuche über die Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure in salzsaurer Lösung, wobei gewisse Unterschiede gegenüber der Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure auftreten. Schon mit wenig mehr Salzsäure, als zur Bindung des entstehenden Hydroxylamins erforderlich ist, beobachtet man ein Ansteigen der Ammoniak-Menge auf etwa 4%, gleichzeitig liegt das Bilanz-Verhältnis N/H durchaus außerhalb der Analysen-Fehler leicht unter 3, woraus folgt, daß zu wenig Stickstoff bzw. zu viel Wasserstoff analysiert worden ist. Die Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich offenbar dadurch, daß außer Stickstoff, Hydroxylamin und Ammoniak wenig Stickoxydul entsteht, das sich der Beobachtung und Analyse entzieht. Noch viel ausgeprägter tritt diese Erscheinung mit viel Salzsäure auf. In etwa 3-n. salzsaurer Lösung bilden sich bei der Photolyse einer $n/10$ -Stickstoffwasserstoffsäure auf 100 Mol. Hydroxylamin über 40 Mol. Ammoniak, und gleichzeitig sinkt das Verhältnis N/H auf 2.4. Aus den Versuchen in ebenso stark schwefelsaurer Lösung haben wir aber gesehen, daß die große Wasserstoff-Ionen-Konzentration absolut ohne Einfluß ist; es muß also die Salzsäure eine spezifische Wirkung ausüben. Eine Erklärung dafür findet man nun leicht wenn man primär die Entstehung von NH annimmt. Das NH wird sich leicht, und zwar relativ um so stärker, je mehr Salzsäure vorhanden ist, an die Salzsäure unter Bildung von $\text{NH}_2.\text{Cl}$ anlagern, das in bekannter Weise die überschüssige Salzsäure zu Chlor oxydiert und dabei selbst in Ammoniak übergeht: $\text{NH}_2.\text{Cl} + 2\text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2$. Das entstehende Chlor oxydiert natürlich das vorhandene Hydroxylamin, wobei wohl wie bei den meisten langsameren Oxydationen des Hydroxylamins im wesentlichen N_2O entsteht, so daß durch dieses einleuchtende Schema die Analysen-Befunde ihre Erklärung finden.

Die bisher besprochenen Versuche in mineralsaurer Lösung zeichnen sich dadurch als besonders einfach aus, daß kein Hydrazin entsteht, und daß kein Wasserstoff im entwickelten Gas vorhanden ist. Wenn man die freie Mineralsäure wegläßt und reine wäßrige Stickstoffwasserstoffsäure belichtet, und zwar so, daß am Schluß noch mehr Stickstoffwasserstoffsäure vorhanden ist, als die Bindung der entstehenden basischen Stickstoffverbindungen erfordert, so bildet sich wohl ganz überwiegend auch noch Hydroxylamin, aber der Ammoniak-Gehalt steigt auf etwa 3%, und vor allem lassen sich geringe Mengen von Hydrazin durch saure Goldchlorid-Lösung nachweisen. Die quantitative Bestimmung nach einem Verfahren, das im experimentellen Teil angegeben ist, zeigt, daß auf 100 Mol. Hydroxylamin sich etwas weniger als 1 Mol. Hydrazin unter diesen Bedingungen bildet. Die Bilanz des gesamt entstandenen Stickstoffs und Wasserstoffs liefert für das Verhältnis N/H den Wert 3 innerhalb der Analysen-Fehler als Zeichen dafür, daß andere Stoffe als Stickstoff, Hydroxylamin, Ammoniak und Hydrazin nicht auftreten.

Die Tendenz zur Bildung von Hydrazin beim Weglassen der Mineralsäure tritt weit auffallender bei der Photolyse alkalischer Stickstoff-

wasserstoffsäure-Lösungen zutage. Die Lösungen von reinem Natriumazid werden beim Belichten alkalisch und enthalten dann neben Hydroxylamin und Ammoniak große Mengen an Hydrazin. Das Hydrazin kann aus solchen Lösungen leicht mit Benzaldehyd-Wasser gefällt und durch den Schmelzpunkt des entstandenen Benzalazins (93⁰ gefunden statt 94⁰) identifiziert werden. Es bilden sich beim Belichten von Natriumazid-Lösungen auf 100 Mol. Hydroxylamin etwa 35 Mol. Hydrazin und rund 20 Mol. Ammoniak. Weiter enthält das entwickelte Gas, das im wesentlichen aus Stickstoff besteht, erhebliche Mengen (4 %) Wasserstoff. Auf Bilanzen der Analysen wurde bei diesen alkalischen Zersetzungen verzichtet, da Hydroxylamin und Hydrazin in alkalischer Lösung zu schnell in komplizierter Weise zerfallen, so daß doch kein Gewinn dadurch erhofft werden konnte.

Ich habe dann noch einen Versuch durchgeführt, bei welchem dem Natriumazid von vornherein so viel Alkali hinzugefügt wurde, daß die Lösung etwa $n/1$ an freiem Natriumhydroxyd war. Das Mengenverhältnis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ammoniak ist praktisch dasselbe wie ohne Zusatz von freiem Alkali. Weiter zeigt sich eine völlige Übereinstimmung im Wasserstoff-Gehalt des entwickelten Gases, so daß eine Vergrößerung der Alkali-Konzentration keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt.

Auch der komplizierte alkalische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure bei ultravioletter Bestrahlung wird durch die intermediäre Bildung von NH verständlich, denn bei vielen chemischen Reaktionen, die NH als Zwischenprodukt liefern können, hat man in alkalischer Lösung Hydrazin und gasförmigen Wasserstoff beobachtet⁵⁾.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung des photochemischen Zerfalls der Stickstoffwasserstoffsäure und des Natriumazids in wäßriger Lösung. Die Ergebnisse werden verständlich durch die intermediäre Bildung von NH, das aber als solches nicht beständig ist, sondern mit dem vorhandenen Wasser weiter reagiert. Die interessante Frage, was aus dem NH wird, wenn kein Wasser zugegen ist, d. h. also die Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln, wird demnächst in Angriff genommen. Desgleichen steht noch die Untersuchung der Quanten-Ausbeute der Reaktion aus.

Beschreibung der Versuche und Analysen-Methoden.

Die Versuche wurden durchgeführt in einem zylindrischen Quarzgefäß, in dessen Mitte durch einen Schliiff die Quarz-Quecksilber-Lampe eingesetzt werden konnte. Diese Anordnung ermöglicht eine möglichst vollständige Ausnutzung der Strahlung. Zwischen Lampe und Reaktionsraum befand sich ein schmaler, durch fließendes Wasser gekühlter Quarzmantel, der gleich mit dem äußeren, zylindrischen, etwa 175 ccm fassenden Reaktionsgefäß verblasen war. Diese für chemische Untersuchungen besonders zweckmäßige Form der Quarz-Quecksilber-Lampe wird von der Firma Heraeus-Hanau geliefert.

Die belichteten Lösungen waren zwischen 0.1- und 0.2-molar an Stickstoffwasserstoffsäure. Die Quarzlampe brannte mit einer Stromstärke von 2—2.5 Amp. bei einer Klemmenspannung von 120—180 Volt. Im Durch-

⁵⁾ vergl. dazu besonders: Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien [1924], S. 75—78, 192—196, 214—220, 221—224.

schnitt wurde bei den einzelnen Versuchen $\frac{1}{4}$ Stde. belichtet; in dieser Zeit entwickelten sich Gasmengen von 300—400 ccm, die im Eudiometerrohr aufgefangen wurden. In den Versuchen, bei denen es zur Aufstellung der Gesamtbilanz auf die quantitative Erfassung des Gases ankam, wurden die belichteten Lösungen nach Ausschalten der Quarzlampe noch mindestens einen Tag stehen gelassen, da sich eine zunächst schnelle, dann langsame Nachentwicklung zeigte. Diese Nachentwicklung beruht wahrscheinlich nur auf einer Übersättigung des Stickstoffs in der Lösung; denn Anhaltspunkte dafür, daß außer den am Ende beobachteten Substanzen gleich nach Ausschalten der Quarzlampe noch andere vorhanden sind, haben sich nicht gefunden. Das nachentwickelte Gas wurde auch besonders untersucht und zeigte genau dieselbe Zusammensetzung wie das während der Belichtung entstandene. Die Mengen des nachentwickelten Gases waren ziemlich groß, sie betragen zwischen 60 und 80 ccm.

Die verdünnt-mineralsaure Lösung wurde vor den Analysen zur Entfernung der überschüssigen Stickstoffwasserstoffsäure $\frac{1}{4}$ Stde. kräftig gekocht, bis sich keine Stickstoffwasserstoffsäure in den übergelassenen Dämpfen mehr nachweisen ließ, und dann auf Hydroxylamin, Hydrazin und Ammoniak analysiert.

Auf die Bestimmung der 3 Stickstoffbasen Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin nebeneinander sei kurz eingegangen. Das Ammoniak läßt sich in dem Gemisch leicht bestimmen, indem man die Lösung in alkalisches Wasserstoffsuperoxyd einfließen läßt und in vorgelegte gemessene Salzsäure destilliert. G. v. Knorre⁶⁾ und später Suler⁷⁾ führen die Ammoniak-Bestimmung neben Hydroxylamin so durch, daß sie Kupfersulfat zusetzen, und dann alkalisch destillieren. Kontrollanalysen ergaben, daß das saubere Wasserstoffsuperoxyd genau dieselben Dienste leistet.

Wenn neben Ammoniak nur Hydroxylamin vorhanden ist, so kann man das Hydroxylamin leicht nach Raschig⁸⁾ durch Oxydation mit Ferriammoniumsulfat in der Hitze oder titanometrisch nach Stähler⁹⁾ in CO₂-Atmosphäre durch einen Überschuß von Titantrichlorid in saurer Lösung und Rücktitration mit Kaliumpermanganat oder Ferriammoniumsulfat bestimmen. Beide Methoden sind in neuerer Zeit von Bray, Simpson und MacKenzie¹⁰⁾ nachgeprüft und als einwandfrei befunden worden.

In einem mineralsauren Gemisch von Hydroxylamin und Hydrazin wird nach einer Bemerkung von Stähler. (l. c.) Hydrazin durch Titantrichlorid nicht angegriffen. Man kann auf Grund dieser Tatsache Hydroxylamin im Gemisch mit Hydrazin titanometrisch genau so bestimmen, als ob das Hydrazin gar nicht vorhanden wäre. Natürlich darf man zur Rücktitration des überschüssigen Titantrichlorids nicht Kaliumpermanganat verwenden, da dadurch das Hydrazin oxydiert würde, sondern muß diese Rücktitration mit eingestellter Ferriammoniumsulfat-Lösung durchführen unter Zusatz von Ammoniumrhodanid als Indicator. Diese Methode ist exakt; ich habe mich davon überzeugt, daß selbst bei einem Mengenverhältnis von Hydrazin zu Hydroxylamin wie 10:1 nicht 1 Tropfen $n/10$ -Titantrichlorid-Lösung mehr oder weniger verbraucht wurde, als für dieselbe Menge Hydroxylamin ohne Hydrazin-Zusatz.

⁶⁾ Chem. Ind 1899, 12.

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 7, 838 [1901].

⁸⁾ A. 241, 188 [1887].

⁹⁾ B. 37, 4732 [1904].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1363 [1919].

Ist es auf diese Art möglich, Hydroxylamin neben Hydrazin und Ammoniak exakt zu bestimmen, so liegt es natürlich nahe, diese glatte Reaktion auch für die titrimetrische Bestimmung des Hydrazins in einem Gemisch mit Hydroxylamin und Ammoniak nutzbar zu machen, indem man mit nicht gemessenem Titantrichlorid im Überschuß das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert, dann den Überschuß an Titantrichlorid durch irgendein Verfahren wegnimmt, aber so, daß man nach Zusatz von Natriumbicarbonat das Hydrazin mit Jod titrieren kann. Versuche, das überschüssige Titantrichlorid durch geeignete Oxydationsmittel zu beseitigen, verliefen negativ, dagegen führte Komplexbindung des Titan(III)-Salzes durch Ammoniumfluorid zu einem brauchbaren Ergebnis. Die Bestimmung wird in folgender Form ausgeführt: Man versetzt die zu analysierende saure Lösung mit einem reichlichen Überschuß an festem Natriumbicarbonat und läßt dann aus der Bürette nicht gemessenes Titantrichlorid (etwa $n/_{10}$) so lange unter stetem Umschütteln einlaufen, bis sich gerade die Verfärbung durch vorhandenes überschüssiges 3-wertiges Titan in dem reinweißen Natriumbicarbonat bemerkbar macht. Die Reduktion des Hydroxylamins in natriumbicarbonat-haltiger Lösung verläuft momentan; man braucht nur einen ganz geringen Überschuß an Titantrichlorid zuzusetzen und nicht zu warten, sondern gibt sofort festes gewöhnliches Ammoniumbifluorid hinzu und titriert mit Jod vorteilhaft ohne Anwendung von Stärke direkt auf Gelbfärbung. Eine Reihe von Kontrollanalysen zeigten die völlige Brauchbarkeit dieser einfachen Methode zur Hydrazin-Bestimmung neben Hydroxylamin und Ammoniak.

Es mögen nun einige der nach den soeben besprochenen Verfahren erhaltenen quantitativen Ergebnisse bei der Analyse der belichteten Stickstoffwasserstoffsäure-Lösungen mitgeteilt werden.

Belichtete Lösung	in Millimolen				in Milligramm-Atomen		Bilanz N/H
	N ₂	NH ₂ .OH	NH ₃	N ₂ H ₄	N	H	
0.1-n. an HN ₃	13.0	12.5	0.1	—	38.6	12.8	3.01
0.4-n. an H ₂ SO ₄							
0.1-n. an HN ₃	15.05	14.50	0.15	—	44.75	14.95	2.99
3.0-n. an H ₂ SO ₄							
0.1-n. an HN ₃	12.33	11.22	0.47	—	36.35	12.63	2.88
0.2-n. an HCl							
0.1-n. an HN ₃	14.0	6.9	2.9	—	37.8	15.6	2.42
0.3-n. an HCl							
0.2-n. an HN ₃	12.65	11.00	0.33	0.075	36.8	12.3	2.99
0.2-n. an NaN ₃	4.2% H ₂ im Gas	2.90	0.55	1.10			
0.2-n. an NaN ₂	4.1% H ₂ im Gas	3.55	0.60	1.20			
1.0-n. an NaOH							

Die für diese Versuche benutzte Quarz-Quecksilber-Lampe wurde aus Mitteln der Notgemeinschaft angeschafft.