

319. W. Hentschel:

Ueber die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Rosenheim.)

Durch Einwirkung von freiem Chlor auf Salmiak hat Gattermann einen Chlorstickstoff von wechselnder Zusammensetzung bekommen, der eine weitere Menge Chlor aufnahm und nach Ausweis einer Chlorbestimmung¹⁾ in den normalen Chlorstickstoff NCl_3 überging. Auch für den nach Balard dargestellten Chlorstickstoff hat die zuletzt 1869 von Deville und Hautefeuille angeführte Untersuchung zu der gleichen Zusammensetzung NCl_3 geführt.

Wie ich in einer S. 1434 dieses Jahrganges der Berichte veröffentlichten Notiz betonte, habe ich bei Anwendung eines abgeänderten Balard'schen Verfahrens ebenfalls Producte von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Das Verfahren bestand im Zusammenbringen von Lösungen von Salmiak und unterchlorigsaurem Natron und Aufnahme des ausgeschiedenen oder gelösten Chlorstickstoffs in Benzol. Mit Einschränkung der Menge des zur Verwendung gelangenden Salmiaks erhält man hierbei Producte mit relativ steigendem Chlorgehalt (bis zu 5 Atomen Chlor auf 1 Stickstoff und darüber) die aber, wie ich jetzt feststellen kann, nichts Anderes als Auflösungen von Chlor im normalem Chlorstickstoff sind.

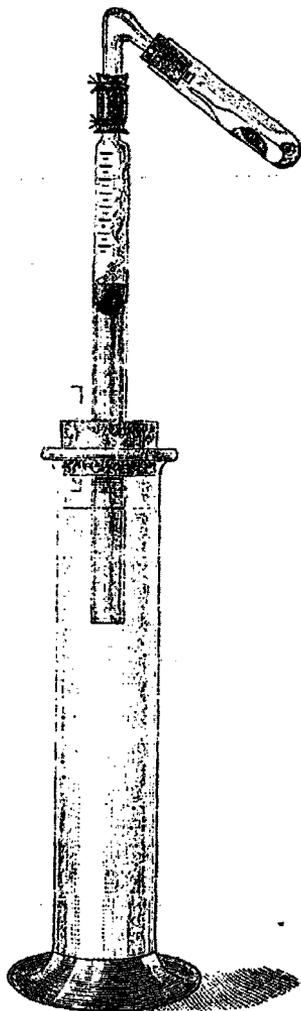
Dagegen erhält man bei Anwendung ausreichender Mengen von Salmiak (auf 3 Mol. freies Chlor 2 oder mehr Mol. Salmiak) ein einheitliches Product von der Zusammensetzung NCl_3 wie das aus den folgenden ziffernmässigen Feststellungen erhellt.

In Spalte I der Tabelle auf S. 1794 ist das Verhältniss der zur Verwendung gelangten Mengen wirksamen Chlors und Chlorammoniums in Aequivalenten angegeben. Die Chlorlösung ist in allen Fällen aus 5-procentiger Natronlauge gewonnen, das überschüssige Chlor durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Durchleiten eines Luftstromes verjagt, der Chlorgehalt durch Titiren mittels Penot'scher Lösung bestimmt worden. Während von der Chlorlösung bei jedem Versuch 500 ccm zur Verwendung gelangten, sind die wechselnden Mengen Salmiak jedesmal auf 100 ccm Lösung gebracht worden.

¹⁾ Gattermann giebt bei der Aufstellung dieser Bestimmung den berechneten Chlorgehalt von NCl_3 zu 89.17 statt 88.4 pCt. an. Das dadurch sich ergebende Plus von Chlor wird man zwanglos als im Chlorstickstoff aufgelöst ansehen dürfen.

Spalte II giebt das Gramm-Gewicht des zur Verwendung gekommenen wirksamen Chlors, III die Menge Salmiak, IV den Procentgehalt der unter Anwendung von 50 g Benzol gewonnenen Benzollösung an Chlor, V an Stickstoff. Spalte VI endlich giebt das Verhältniss der Atomzahlen von Stickstoff und Chlor.

Die Stickstoffbestimmungen sind durch Belichten abgewogener Mengen der Benzollösung ausgeführt worden, wobei ich mich des beifolgend skizzirten handlichen Apparates bediente. Das Belichtungs-



Gefäss war während der einleitenden Operationen mit einer schwarzen Parie-hülle unkleidet; es enthielt die Substanz in einem capillar ausgezogenen Gläschen und war mittels spanzwinklig gebogenen Kniestückes mit einem graduirten Rohre verbunden, das verschiebbar in den Stopfen eines Wassergefässes eingesetzt war — letzteres zum bequemen Druckausgleich. Zur Ausschaltung der Störungen, die durch den partiellen Benzol-Dampfdruck herbeigeführt worden wären, ist die Wassersäule in dem Messrohr mit einer Benzolschicht überlagert worden, und auch das Belichtungsgefäss wurde jedesmal nach dem Abwägen der Substanz mit einem Tropfen Benzol beschickt. Der Wärmeausgleich fand in einem nach Norden gelegenen Kellerraume statt, dessen Temperatur innerhalb der Zeitgrenzen einer Bestimmung nicht über $\pm 0.2^{\circ}$ schwankte. Neben der Differenz des Standes der Benzol-Wasser-Grenze vor und nach der Belichtung wurde der Berechnung das Mittel der Ablesungen von *T* und *B* zu Grunde gelegt. —

Die Chlorbestimmungen geschahen theils durch Glühen der Substanz mit Kalk, zum Theil durch Schütteln mit norm. Ammoniaklösung und Zurücktitriren mit Schwefelsäure. In diesem Falle war aber eine Correctur erforderlich, weil bei diesem Verfahren

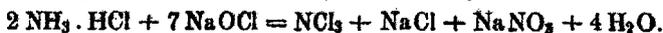
(auffallender Weise) nur $\frac{1}{8}$ des Chlors zum Nachweis gelangen, was durch parallel laufende gewichtsmässige Chlorbestimmungen festgestellt worden ist. (Die nach dem Titriren bleibende neutrale benzolwässrige Lösung färbt in der That Jodkali-Stärkepapier).

I	II	III	IV	V	VI
$3\text{Cl}_2 + 16\text{NH}_4\text{Cl}$	7.63	30.7	5.63	0.74	$\text{N}_1\text{Cl}_{3.00}$
$3\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_4\text{Cl}$	7.63	15.3	5.60	0.75	$\text{N}_1\text{Cl}_{3.05}$
$3\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$	11.05	11.00	10.33	1.85	$\text{N}_1\text{Cl}_{3.66}$
$3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	6.83	3.40	5.76	0.78	$\text{N}_1\text{Cl}_{2.91}$
$3\text{Cl}_2 + 1\text{NH}_4\text{Cl}$	6.83	1.70	3.54	0.32	$\text{N}_1\text{Cl}_{1.33}$
$3\text{Cl}_2 + \frac{1}{2}\text{NH}_4\text{Cl}$	6.26	0.79	4.72	0.35	$\text{N}_1\text{Cl}_{3.37}$

Eine nach der Dumas'schen Methode zur Controlle ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte ein Plus von 0.3 pCt., was mit Hinblick auf die Fehlerquelle dieser Methode und ihre geringe Anpassungsfähigkeit an die Verbrennung flüchtiger Körper nicht Wunder nehmen kann.

Aus diesen analytischen Feststellungen ergibt sich der Schluss, dass der gebildete Chlorstickstoff auch hier der normalen Zusammensetzung entspricht und dass man es bei Anwendung zureichender Mengen Salmiak in der Hand hat, einen reinen Chlorstickstoff zu gewinnen.

Im Anschluss hieran darf die Frage aufgeworfen werden, wie die Bildung des Chlorstickstoffs aus unterchlorigsaurem Natrium und Salmiak zu Stande kommt? Der Process lässt sich dem eigentlichen Balard'schen (unterchlorige Säure und Salmiak) nicht wohl an die Seite stellen, da das bei dem vorliegenden Verfahren unter Zugrundelegung der Balard'schen Reaction nothwendig zu Tage tretende Alkali nicht wohl neben Chlorstickstoff gedacht werden kann, die nach der Extraction des Chlorstickstoffes zurückbleibende wässrige Flüssigkeit auch in der That nach dem Wegkochen des Chlorrestes keine alkalische Reaction mehr zeigt. Man darf deshalb vielleicht annehmen, dass bei dieser Reaction ein Theil des Ammoniaks unter dem Einfluss des unterchlorigsauren Natrons zu Salpetersäure oxydirt wird:



Es würde das ein Verhältniss von Chlor und Salmiak voraussetzen, wie es ungefähr als Grenzverhältniss für den normalen Verlauf der Reaction aus der oben gegebenen Ziffern-Zusammenstellung folgt.

Das bei Einwirkung unzulänglicher Mengen Salmiak auf unterchlorigsaures Natrium — und zwar sichtbar — auftretende, freie Chlor, dessen

Anwesenheit mir früher aus dem Grunde entging, weil ich den Process anfangs nur im Halbdunkel ausgeführt habe, dürfte seine Entstehung einer a priori nicht unwahrscheinlichen Wechselwirkung zwischen unterchlorigsaurem Natrium und Chlorstickstoff verdanken, bei der es neben der Bildung von Chlor zu einem gehäuften Auftreten von Salpetersäure kommen würde.

Privat-Laboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.

320. M. Rogow: Ueber Phtalsäure- und Bernsteinsäureeugenolester.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

1. Darstellung des Bernsteinsäureeugenolesters.

11 g Succinylchlorid und 22 g Eugenol wurden in einem Kolben auf einem siedenden Wasserbade während 4 Stunden erwärmt; das Product wurde dreimal aus nicht viel heissem Eisessig umkrystallisirt. Nach der ersten Krystallisation war der Körper fast rein und wog 25½ g. Der reine Ester schmilzt bei 89½—90°; er bildet Prismen, die nicht selten treppenförmig verwachsen sind. Zu organischen Lösungsmitteln verhält er sich folgendermaassen: leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Aethylacetat und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether, leicht löslich beim Erhitzen in Eisessig, Alkohol und Ligroin, aus welchen Lösungsmitteln er beim Erkalten krystallinisch abgeschieden wird, sehr schwer löslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{26}O_6$.

Procente: C 70.24, H 6.34.

Gef. » » 70.00, » 6.21.

Einwirkung von Anilin. 5 g Bernsteinsäureeugenolester und 15 ccm Anilin wurden in einem Kolben mit Luftkühler während drei Stunden auf einem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Product wurde abgekühlt, zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt und aus 60-grädigem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wogen 2.5 g und schmolzen bei 226—227°. Der Körper ist Succinanilid. Gef.: N 10.44 pCt., ber.: N 10.45 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 3 g Bernsteinsäureeugenolester löste ich unter Erwärmen in 25 ccm Eisessig, setzte zu der Lösung 2 ccm Phenylhydrazin zu und liess sie bei Zimmertemperatur stehen. Am nächsten Tag wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesogen und einmal aus Eisessig umkrystallisirt. Sie schmolzen unter

470. W. Hentschel: Zweckmässige Gewinnung von Chlorstickstoff.

(Eingegangen am 5. November.)

Ich habe früher¹⁾ ein Verfahren zur Gewinnung von Chlorstickstoff-Lösungen aus unterchlorigsaurem Natrium mitgeteilt. Bei dem Versuch, das letztere durch Chlorkalk zu ersetzen, versagte die Methode. Die Lösungen zersetzten sich unter Gasentwicklung.

Es stellte sich indessen heraus, dass dieses Hinderniss verschwindet, wenn man der Chlorkalklösung ein gewisses Quantum Salzsäure zufügt. Salmiaklösung scheidet in dieser Lösung sofort und ohne Gasentwicklung Chlorstickstoff ab, man kann denselben der milchig getrübbten Flüssigkeit durch ein passendes Lösungsmittel entnehmen.

Ich habe aber beobachtet, dass die Bildung reichlicher Mengen von Chlorstickstoff bei diesem Verfahren an enge Concentrationsgrenzen gebunden ist und gebe deshalb hier das von mir eingehaltene Verfahren:

3 L einer Chlorkalklösung, die auf den Liter 22.5 g wirksames Chlor enthält, bringt man in eine 5 Liter-Stöpselflasche, fügt durch einen langgestielten, in Mitten der Flüssigkeit mündenden Trichter unter leisem Bewegen der Flüssigkeit so viel 10-procentige Salzsäure hinzu, dass eine Probe auf Zusatz von überschüssiger 20-procentiger Salmiaklösung keine Gasentwicklung mehr erzeugt, wozu gewöhnlich 300 ccm von der verdünnten Säure nöthig sind, giebt 300 ccm 20-procentige Salmiaklösung und nach leisem Bewegen weitere 300 ccm Benzollösung hinzu und schüttelt die verschlossene Flasche sofort eine halbe Minute lang kräftig durch. Bei reichlicher Beleuchtung schützt man den Inhalt der Flasche jetzt durch Verhüllen mit einem schwarzen Tuch, lässt die wässrige Schicht durch einen Heber ab und giesst die Benzollösung durch ein Falten-Filter, auf dessen Grund man etwa 20 g zerkleinertes Chlorcalcium gebracht hat.

Man erhält etwa 290 g 10-procentige Chlorstickstoff-Lösung, die im Dunkeln aufzubewahren, besser aber für den Gebrauch frisch zu bereiten ist.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1434.