

wurden mit 1.5 g Toluol-*p*-sulfochlorid und 16 ccm wasserfreiem Nitrobenzol erwärmt. Hierbei entstand eine dunkelrote Lösung, welche beim Erhitzen zum Sieden, unter kräftiger Entwicklung von Salzsäure, sich rein blau färbte. Auf Zusatz von Alkohol zur heißen Lösung schied sich das Oxy-[anthrachinon-acridon] in blauen glänzenden Blättchen rein aus (1.2 g). Es schmilzt bei 321° (korr.), ist in Äther, Benzol und Alkohol fast unlöslich; Pyridin löst in der Siedehitze schwer mit kornblumenblauer Farbe, kochendes Nitrobenzol nimmt die Substanz gut auf. In verd. Natronlauge ist die Verbindung unlöslich, auf Zusatz von Natriumhydrosulfid erfolgt Lösung; aus der weinroten Küpe wird Baumwolle in blauen Tönen angefärbt. Schwefelsäure-monohydrat wird grün, konz. Schwefelsäure weinrot gefärbt.

0.1832 g Sbst.: 0.4975 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1308 g Sbst.: 4.95 ccm N (19°, 737 mm).

C₂₁H₁₁O₄N (341). Ber. C 73.90, H 3.22, N 4.10.

Gef. » 74.05, » 3.34, » 4.29.

96. Alfred Stock: Das Verhalten der Nichtmetall-Hydride gegenüber Chlor.

(Experimentell bearbeitet von Robert Wintgen.)

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Eingegangen am 1. April 1920.)

Die Wasserstoff-Affinität der nichtmetallischen Elemente und die mit ihr zusammenhängende Beständigkeit der Nichtmetall-Hydride¹⁾ ändern sich entsprechend der Stellung der Elemente im periodischen System²⁾. Sie wachsen ziemlich regelmäßig in Richtung der Pfeile:

B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH
	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	ClH
		AsH ₃	SeH ₂	BrH
		SbH ₃	TeH ₂	JH

¹⁾ Die Metall-Hydride (LiH, CaH₂ usw.) bleiben hier außer Betracht. In ihnen ist der Wasserstoff als der elektronegative Bestandteil anzusehen, während er in den meisten Nichtmetall-Hydriden wohl sicher elektropositiven Charakter hat. Vielleicht gilt dies allerdings nicht für die Hydride der positivsten Nichtmetalle (besonders des B, möglicherweise auch des C und Si).

²⁾ Es werden hier nur die H-reichsten, in ihrer Zusammensetzung der H-Höchstwertigkeit entsprechenden Hydride berücksichtigt. — Ein Borhydrid mit nur einem B-Atom im Molekül ist bisher nicht bekannt.

CH_4 und SiH_4 sind, wenn man die Beständigkeit der Hydride an der Haltbarkeit bei Temperaturerhöhung mißt, etwas beständiger, als man es nach ihrer Stellung unter den übrigen Verbindungen erwarten sollte. Im FH ist das Maximum der Beständigkeit erreicht. Bei ihm und auch beim OH_2 neigen die einfachen Moleküle zur Kondensation (F_2H_2 ; $[\text{OH}_2]_x$), was wohl so gedeutet werden muß, daß in den einfachen Molekülen die Affinität der Atome F und O noch nicht vollständig abgesättigt ist.

Die Affinität der Nichtmetalle gegenüber negativen Liganden ändert sich im allgemeinen in umgekehrter Richtung. Als Beispiel seien die höchsten Chloride betrachtet:

B Cl_3	C Cl_4	N Cl_3	O Cl_2	(F)
	Si Cl_4	P Cl_5	S Cl_4	(Cl)
		As Cl_5	Se Cl_4	$\text{Br Cl} (?)$
		Sb Cl_5	Te Cl_4	J Cl_3

Hier fällt P Cl_5 durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit aus der Reihe heraus.

Wie steht es mit den Verbindungen, welche zugleich H und Cl enthalten¹⁾?

Cl wirkt auf alle erwähnten Nichtmetall-Hydride²⁾ ein, auf die meisten mit äußerster Heftigkeit schon bei gewöhnlicher und auch noch bei weit niedrigerer Temperatur. Nur bei CH_4 bedarf es besonderer Energiezuführung. Wer hauptsächlich mit der Kohlenstoff-Chemie vertraut ist, mag als beinahe selbstverständlich annehmen, daß H allgemein schrittweise durch Cl ersetzt werden kann. Dem ist aber keineswegs so, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

B_2H_6 , das einfachste bekannte Borhydrid, reagiert bei Zimmertemperatur mit Cl explosionsartig heftig. Die teilchlorierten Reaktionsprodukte, wie $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{B}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ usw., sind nicht beständig und gehen einerseits in B_2H_6 , anderseits in B Cl_3 über³⁾.

CH_4 wird durch Cl bekanntlich erst bei Belichtung oder Erwärmung angegriffen. Es entstehen dabei neben CCl_4 auch CH_3Cl , CH_2Cl_2 und CHCl_3 als beständige Verbindungen in Mengenverhältnissen, welche sich mit den Versuchsbedingungen erheblich ändern⁴⁾.

¹⁾ Die einwertigen Halogene kommen hier nicht in Frage.

²⁾ Es soll auch weiterhin nur von den einfachsten, H-reichsten Hydriden die Rede sein.

³⁾ Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3115 [1914]. Eingehend wurde die Bromierung des B_2H_6 studiert; die Chlorierung verläuft einigen darüber angestellten Versuchen zufolge offenbar ganz ähnlich.

⁴⁾ Vergl. z. B. Pfeifer, Mauthner und Reitlinger, J. pr. [2] 99, 239 [1919].

SiH_4 reagiert mit Cl , entsprechend der größeren Affinität des Si gegenüber negativen Liganden, heftiger als CH_4 . Es läßt sich sogar (bei Gegenwart von etwas AlCl_3 als Katalysator) durch HCl , langsam schon bei Zimmertemperatur, chlorieren: $\text{SiH}_4 + \text{HCl} = \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$ usw.¹⁾ Neben wenig SiCl_4 und SiHCl_3 bilden sich dabei überwiegend SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 , in reiner Form ganz beständige Stoffe. Bei Anwesenheit von AlCl_3 verschieben sich die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Chlor-monosilanen ziemlich leicht, wobei auch SiH_4 zurückgebildet werden kann. SiHCl_3 zerfällt beim Erhitzen in SiCl_4 und (sich weiter in Si und H spaltendes) SiH_4 .

NH_3 ist ebenfalls leicht zu chlorieren. Einwirkung von Cl auf NH_4Cl -Lösung führt über NH_2Cl und wahrscheinlich auch NHCl_2 ²⁾ zu NCl_3 . NH_2Cl läßt sich auch nach der bekannten Raschig'schen Reaktion aus NH_3 und Hypochloritlösung als vorübergehend beständige Flüssigkeit erhalten. Die unmittelbare Reaktion von NH_3 mit Cl liefert Stickstoff: $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$, wenigstens unter den bisher in der Literatur beschriebenen Versuchsbedingungen. Möglicherweise bekommt man bei Milderung der Reaktionsheftigkeit, durch Kälte und Verdünnung, andere Ergebnisse. Man hat bis jetzt — dies gilt auch für fast alle anderen Hydride — nicht versucht, durch recht vorsichtige Behandlung mit Cl etwaige Reaktions-Zwischenstufen festzustellen. Wir beabsichtigen, solche Untersuchungen bei NH_3 und anderen Hydriden vorzunehmen. Einige erste derartige Tastversuche galten dem PH_3 , AsH_3 und SH_2 .

NH_2Cl reagiert mit NH_3 unter geeigneten Umständen nach der Gleichung $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$. Für sich zerfällt es nach $3\text{NH}_2\text{Cl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{N}_2$. Hierbei geht vielleicht, ähnlich wie beim $\text{B}_2\text{H}_3\text{Cl}$, eine Verschiebung nach Art der Gleichung $3\text{NH}_2\text{Cl} = 2\text{NH}_3 + \text{NCl}_3$ voraus, der dann die Reaktionen $\text{NH}_3 + \text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3\text{HCl}$ und $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$ folgen³⁾.

PH_3 und Cl reagieren auch sehr heftig miteinander. Der Reaktionsverlauf war bisher im einzelnen nicht untersucht worden.

Wir ließen Cl auf eine Suspension von PH_4Cl in flüssigem HCl bei etwa -100° einwirken. Schon bei dieser tiefen Temperatur erfolgte eine Reaktion, welche bei Cl -Überschuß schnell zu PCl_3 führte, mit wenig Cl ziemlich langsam verlief. Die Isolierung und eindeutige Charakterisierung der ersten Reaktionsprodukte gelang zwar noch

¹⁾ Stock und Somieski, B. 52, 695 [1919].

²⁾ Gattermann, B. 21, 753 [1888].

³⁾ Dies ist wahrscheinlicher als andere in der Literatur vertretene Annahmen, z. B. die Spaltung $\text{NH}_2\text{Cl} = \text{HCl} + \text{NH}$, welch letzteres in alsbald weiter zerfallende Polymere übergehen soll.

nicht, hauptsächlich, weil die Anwesenheit des bei steigender Temperatur mehr und mehr in $\text{PH}_3 + \text{HCl}$ dissoziierenden PH_2Cl die experimentelle Arbeit erschwerte. Doch schien es, als ob sich zunächst u. a. der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff P_2H_4 bildete, der beim Erwärmen schon unterhalb Zimmertemperatur den, wie bekannt, bei Gegenwart von HCl besonders leicht eintretenden Zerfall in PH_3 und gelben festen Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 erlitt. Dieser wandelte sich dann weiterhin in rötlich gefärbte Substanzen um, die wohl das aus P_{12}H_6 entstehende Hydrid P_3H_3 ¹⁾, vielleicht auch roten Phosphor enthielten. PH_2Cl und PHCl_2 , deren vorübergehendes Auftreten bei der Chlorierung des PH_3 anzunehmen ist, sind sicherlich höchst unbeständige Stoffe, weit unbeständiger noch als die entsprechenden N-Verbindungen. P_2H_4 , welches vermutlich als Zwischenprodukt erscheint, bildet sich offenbar nach $\text{PH}_2\text{Cl} + \text{PH}_3 = \text{P}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$, ganz entsprechend der Entstehung des N_2H_4 aus NH_2Cl und NH_3 . Beim P erfolgt diese Reaktion leichter und schon bei niedrigerer Temperatur als beim N.

Im Gegensatz zu PH_2Cl und PHCl_2 sind $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ beständig. Daß Substitution von H durch CH_3 , C_2H_5 usw. die Stabilität der Verbindungen gänzlich ändern kann, ist in der anorganischen Chemie nichts Ungewöhnliches. Es sei beispielsweise nur erwähnt, daß BH_3 nicht, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ dagegen existenzfähig ist. Offenbar hängen diese Erscheinungen damit zusammen, daß sich H, CH_3 usw. hinsichtlich ihrer (elektrischen) Affinitätswirkung recht verschieden verhalten. Kein anderes Nichtmetall zeigt fast gleiche Verbindungsfähigkeit gegenüber positiven und negativen Liganden, wie sie der Kohlenstoff und, wenn auch in weit geringerem Maße, das Silicium aufweisen. In der organischen Chemie treten diese Zusammenhänge erst bei sehr großer Verschiedenheit der Liganden in die Erscheinung (z. B. bei $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und CH_3).

Ähnliche Reaktionen wie bei der Einwirkung von Cl auf PH_3 dürften sich auch zwischen PH_3 und PCl_3 abspielen. Diese beiden Stoffe reagieren bei -20° noch nicht merklich miteinander; bei Zimmertemperatur sollen sie HCl und festen Phosphorwasserstoff liefern²⁾. Wahrscheinlich entsteht auch hier PH_2Cl als unbeständiges, sofort mit PH_3 weiterreagierendes Zwischenprodukt.

AsH_3 verhält sich Cl gegenüber ähnlich wie PH_3 ; doch vollziehen sich hier die entsprechenden Reaktionen noch leichter und bei tieferer Temperatur. Die bisherigen Literaturangaben besagten nur, daß aus AsH_3 und Cl sich HCl und As oder AsCl_3 bilden. Wir schwäch-

¹⁾ Stock, Böttcher und Lenger, B. 42, 2847 [1909].

²⁾ Vergl. z. B. Besson, C. r. 111, 972 [1890].

ten auch hier die Heftigkeit der Reaktion durch starke Kühlung ab. AsH_3 und Cl reagierten noch bei der Temperatur der flüssigen Luft ersichtlich, indem die gelbe Farbe des Cl verschwand. Das zunächst farblose Reaktionsprodukt ging bei schwacher Temperaturerhöhung in gelbe, bei weiterem Erwärmen sich rötende Substanzen über, Gemische von Arsen und festem Hydrid ($\text{AsH}^?$)¹⁾. AsH_2Cl , AsHCl_2 , As_2H_4 , die bei den tiefsten Temperaturen auftreten mögen, sind jedenfalls noch unbeständiger als die entsprechenden P-Verbindungen.

Die im Vergleich zum P größere Cl-Affinität des As kam auch darin zum Ausdruck, daß AsH_3 mit AsCl_3 schon bei -140° unter Rotfärbung reagierte.

Auch auf Lösungen von AsH_3 in flüssigem HCl wirkte Cl bereits unterhalb -100° augenblicklich ein. Winzige Spuren von Cl , wie sie sich in dem aus NH_4Cl und H_2SO_4 ²⁾ entwickelten HCl befanden, ließen sich hierbei an der Bildung eines orangeroten Niederschlages erkennen, eine höchst empfindliche Reaktion. Übrigens sprechen unsere Versuche dafür, daß sich bei tiefen Temperaturen aus AsH_3 und HCl Arsoniumchlorid, AsH_4Cl , bildet.

SbH_3 reagiert auch sehr heftig mit Cl , wobei Sb und Antimonchlorid entstehen. Näher untersucht ist diese Reaktion noch nicht.

OH_2 und Cl führen, wie bekannt, zu dem Gleichgewicht $\text{OH}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{OHCl} + \text{HCl}$. Die wenig beständige unterchlorige Säure läßt sich in freier Form nicht isolieren und zerfällt³⁾ nach den Gleichungen $\text{OHCl} = \text{O} + \text{HCl}$ (z. B. im Lichte) und $2 \text{OHCl} \rightleftharpoons \text{OH}_2 + \text{OCl}_2$ ⁴⁾. Letzteres beweist, daß auch hier, wie augenscheinlich bei allen teilchlorierten Hydriden mit Ausnahme derjenigen des C, die Neigung besteht, in reines Hydrid und reines Chlorid überzugehen.

SH_2 , SeH_2 , TeH_2 werden von Cl aufs heftigste angegriffen. Nach den spärlichen Literaturangaben bilden sich dabei HCl und die freien Elemente S, Se, Te oder deren Chloride. Als wir Cl bei -100° auf eine verdünnte Lösung von SH_2 in flüssigem, wasserfreiem HCl einwirken ließen, verschwand die gelbgrüne Farbe des Cl nach kurzer Zeit, indem sich gleichzeitig Schwefel, in einer der Gleichung $\text{SH}_2 + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2 \text{HCl}$ entsprechenden Menge, ausschied. Eine Verbindung SHCl existiert also auch bei dieser tiefen Temperatur nicht.

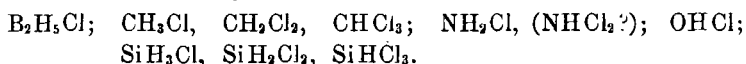
¹⁾ Soll nach Janowsky (B. 6, 220 [1873]) u. a. bei Einwirkung von AsH_3 auf PCl_5 entstehen.

²⁾ Die von uns benutzte »reine« Schwefelsäure enthielt offenbar Spuren oxydierender Bestandteile (wohl Stickstoffoxyde).

³⁾ Von der Dissoziation $\text{OHCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$ sei hier abgesehen.

⁴⁾ Goldschmidt, B. 52, 753 [1919].

Trotz vieler Lücken, welche ausgefüllt zu werden verdienen, gewährt das besprochene experimentelle Material schon ein ziemlich vollständiges Bild vom Verhalten der Nichtmetall-Hydride gegenüber Chlor. Nur 5 Nichtmetalle liefern bei Zimmertemperatur existenzfähige teilchlorierte Hydride:



Von diesen sind die Verbindungen des B, N und O sehr unbeständig, die Chlor-monosilane zersetzlicher als die Chlor-methane. Auch hier springt die Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im periodischen System in die Augen. Das Maximum der Beständigkeit liegt beim Kohlenstoff, in Übereinstimmung mit der ausgezeichnet gleichmäßigen Affinität dieses Elementes gegenüber positiven und negativen Liganden. Vom C aus nimmt die Stabilität der teilchlorierten Hydride nach allen Seiten hin ab: Die Verbindungen neigen mehr oder minder stark dazu, sich in reine Hydride und reine Chloride zu verwandeln (z. B. $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ in B_2H_6 und BCl_3). In der N-Gruppe (N, P, As, Sb) liefern die mit steigendem Atomgewicht immer unbeständiger werdenden chlorierten Hydride, durch sofortige Reaktion mit den Ausgangshydriden oder durch Weiterreagieren ihrer eigenen Umwandlungsprodukte untereinander, unter HCl-Entwicklung H-ärmere, kondensierte Hydride (N_2H_4 , P_2H_4 ; z. B. $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$) oder die freien Elemente (z. B. $\text{AsCl}_3 + \text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{HCl}$). Die ersteren verwandeln sich teilweise in noch H-ärmere, feste Hydride (P_{12}H_6 , P_9H_2 , $\text{AsH}?$). Bei den Elementen der O-Gruppe besteht die Fähigkeit zur Bildung eines chlorierten Hydrides nur noch bei dem Element mit dem kleinsten Atomgewicht, beim O selbst (OHCl). Die Verbindung läßt das Bestreben, in Hydrid und Chlorid überzugehen, noch erkennen ($2\text{OHCl} = \text{OH}_2 + \text{OCl}_2$); charakteristischer ist ihr Zerfall in HCl und freien Sauerstoff. Diesem Zerfall entsprechend, führt bei den übrigen Hydriden der O-Gruppe die Einwirkung des Cl ausschließlich zur Bildung der freien Elemente S, Se, Te.

Die hier behandelten einfachen Fälle der Substitution des H durch das negativere Cl müssen erhöhte Bedeutung gewinnen, wenn es gelingt, das chemische Verhalten der Elemente aus dem Bau der Atome und aus dem Wesen der chemischen Affinität zu erklären. An dieser großen Aufgabe arbeitet ja die Forschung emsig und erfolgreich.