

**280. Robert Schwarz und Albert Jeanmaire:
Über die Ammonolyse von Zinn- und Bleitetrachlorid.**

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 9. August 1932.)

Von den Elementen der vierten Gruppe sind bisher Silicium¹⁾ und Germanium²⁾ betreffs des Verhaltens ihrer Tetrahalogenide gegenüber flüssigem Ammoniak untersucht worden. In beiden Fällen entstehen hier bei der Ammonolyse sogleich halogen-freie Stickstoffverbindungen, Amid bzw. Imid, die bei höherer Temperatur über die Zwischenstufe einer stickstoff-ärmeren Verbindung (Silicam bzw. Germanam) in die Nitride übergehen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Ammonolysenprodukte des Zinn- und Bleitetrachlorids. Dem positiveren Charakter der Elemente entsprechend, verläuft die Ammonolyse hier gemäßiger, von den vier Chloratomen werden nur drei abgespalten, beim Zinn werden sie zunächst durch Amidogruppen unter Bildung des Triamido-zinnchlorids, $\text{Sn}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$, beim Blei durch ein Stickstoffatom ersetzt, so daß das Nitrilo-chlorid PbNCl entsteht. Diese Verbindung erweist sich als das interessanteste Ammonolysenprodukt der ganzen Gruppe, insofern es unter Polymerisation und Ringschlußbildung in eine hochexplosible komplizierte Blei-Stickstoff-Chlor-Verbindung $\text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$ übergeht.

I. Ammonolyse des Zinntetrachlorids.

In der später beschriebenen Apparatur, die eine kombinierte Anwendung tensieudiometrischer Messungen und präparativer Methoden unter völliger Ausschaltung von Luft und Feuchtigkeit gestattet, wurde Zinntetrachlorid mit flüssigem Ammoniak zur Umsetzung gebracht. Es bildet sich zunächst ein kompakter, weißer Körper, der während des nachfolgenden erneuten Kondensierens von Ammoniak unter Volumvergrößerung schließlich in ein sehr lockeres, leicht verstäubendes, weißes Pulver übergeht. Hierbei werden in langsamer Reaktion etwas mehr als 8 Mole NH_3 aufgenommen. Ein anschließend durchgeführter, isothermer Abbau bei -70° , -40° und 0° zeigte, daß definierte Ammoniakate nicht vorliegen. Erschöpfendes Auswaschen mit flüssigem Ammoniak führt zunächst zu einer Verbindung von der schwer zu deutenden summarischen Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{H}_{16}$. Dieser Körper ist, wie sein weiteres Verhalten lehrt, als eine Molekülverbindung zwischen dem sogleich zu beschreibenden Triamidochlorid und Ammoniumchlorid, nämlich als $2\text{SnCl}(\text{NH}_2)_3\text{NH}_4\text{Cl}$ aufzufassen. Erwärmt man diese Substanz einige Zeit auf 100° und wäscht nun erneut mit flüssigem Ammoniak, so erhält man schließlich als das eigentliche Produkt der Ammonolyse des Zinnchlorids das reine Triamidochlorid $\text{Sn}(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$.

Ohne weiteres kann diese Verbindung primär erhalten werden, wenn man in den Extraktionspausen das Reaktionsprodukt nicht auf -30° hält, sondern immer wieder auf Raum-Temperatur erwärmt. Das Triamido-zinnchlorid bildet ein weißes Pulver, das an der Luft nach Ammoniak riecht und mit

¹⁾ Blix u. Wirbelauer, B. 86, 4220 [1903].

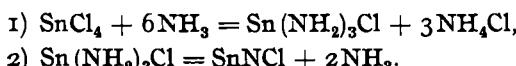
²⁾ R. Schwarz u. P. W. Schenk, B. 63, 297 [1930].

Wasser unter lebhaftem Zischen Hydrolyse erleidet. Beim Erhitzen geht es unter Abspaltung von Ammoniak in stickstoff-ärmere Verbindungen über.

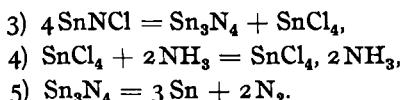
Wird es im Tensimeter im Vakuum erhitzt, so beobachtet man folgendes: Unter Abgabe von Ammoniak färbt sich die Substanz bei 180° schwach gelb, bei 210° gelb, bei 270° braun. Bei dieser Temperatur tritt gleichzeitig ein weißes, zinnhaltiges Sublimat auf. Bei 360° ist das nur in kleiner Menge abgegebene Gas fast ausschließlich Stickstoff, bei Temperatur-Steigerung wird weiter langsam Stickstoff frei, die Farbe hellt sich auf und wird bei 600° rein weiß, während silberglänzende Kugelchen von metallischem Zinn in der Grundmasse auftreten. Das Produkt ist jetzt völlig chlorfrei; es dürfte aus Nitrid bestehen, das aber bereits beträchtlich in die Komponenten zerfallen ist.

Die Analyse des bei 270° entstandenen braunen Produktes ergab ein annähernd auf das Nitrilochlorid SnNCl passendes Zahlenverhältnis, die Verbindung ist aber zu diesem Zeitpunkt nicht mehr rein, da bereits mehrere Folgereaktionen nebeneinander einsetzen, von denen weiter unten die Rede ist. Zunächst sei bemerkt, daß die Existenz des Nitrilochlorids sich tensimetrisch nachweisen ließ. Es wurde hierzu im Tensimeter umgesetztes Zinn-tetrachlorid lange Zeit auf 125° erhitzt. Das bei dieser Temperatur abgegebene Ammoniak wurde abgepumpt und gemessen, wobei sich ergab, daß noch 4.06 Mole NH_3 pro Mol SnCl_4 zurückgeblieben waren. Der Bodenkörper hatte von $125 - 180^{\circ}$ konstante Zusammensetzung, dann begann wieder Gasentwicklung. Das Gas, durch flüssige Luft nicht mehr kondensierbar, wurde als Stickstoff angesprochen.

Die Reaktionsfolge läßt sich demnach durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Die Subtraktion dieser beiden Gleichungen ergibt die für die Bildung des Nitrilochlorids soeben angegebene Zahl von 4 im Bodenkörper gebundenen Ammoniak-Molekülen. Die nun anschließend einsetzenden Reaktionen entsprechen folgenden Gleichungen:



Die Verbindung $\text{SnCl}_4, 2\text{NH}_3$ ist das erwähnte weiße Sublimat, ein Ammoniakat, das durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Zinn-tetrachlorid schon von Davy³⁾ und Rose⁴⁾ erhalten wurde.

Das Zinnnitrid ist sehr wenig beständig, unmittelbar an seine Entstehung schließt sich die thermische Spaltung in die Komponenten an, wobei das fein verteilte Zinn die Braunkärbung des Bodenkörpers hervorruft. Sobald das Metall sich zu kleinen Kugeln vereinigt hat, nimmt der Rückstand rein weiße Farbe an.

³⁾ H. Davy, Schweigg. Journ. Chem. Physik 10, 321 [1814].

⁴⁾ G. Rose, Pogg. Ann. 16, 63 [1829], 24, 109 [1832].

2. Ammonolyse des Bleitetrachlorids.

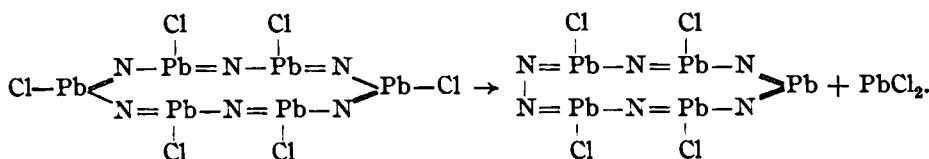
Als Ausgangsprodukt diente nicht das leicht zersetzbare, unbequem zu handhabende Tetrachlorid selbst, sondern das Hexachloro-ammonium-plumbeat, $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, das als Zwischenprodukt bei der Ammonolyse sowieso zunächst zu erwarten gewesen wäre. Die Verwendung eines festen Ausgangsmaterials hatte den Vorteil, dieses direkt auf der Filterplatte unserer Extraktionsapparatur umsetzen und weiter behandeln zu können.

Die Reaktion mit flüssigem Ammoniak führte zu einem schokoladebraunen Körper von schwammförmigem Habitus, der mit flüssigem Ammoniak weiterhin bis zum etwa 4-fachen Volumen aufquoll und beim Trocknen Trockenrisse bekam. Nach ergiebiger Extraktion des Ammoniumchlorids mit Ammoniak ergab sich für den Bodenkörper das Atomverhältnis $\text{Pb:N:Cl} = 1:1.39:1.42$, er bestand also aus dem Nitrilochlorid PbNCl , das noch mit Ammoniumchlorid verunreinigt war. Bei einem zweiten Präparat wurde daher erheblich länger extrahiert. Nach 25 Waschungen wurde die Substanz, um gebildete Knollen zu zerdrücken, mit einem Glasstab behandelt. Etwa beim zehnten leichten Stoß explodierte das Präparat mit schwachem Knall und zersprengte die Extraktionsapparatur. Was von der Substanz übrig blieb, war schwarz und bestand zum größten Teil aus Blei.

Ein drittes Präparat wurde nun 40-mal mit je 50 ccm Ammoniak extrahiert. Als Versuch wurde, eine Probe mit dem Nickelspatel herauszunehmen, erfolgte schon bei der ersten leisen Berührung eine gewaltige Explosion, die die Apparatur vollständig zertrümmerte. Wir verzichteten daher auf den Versuch, die Verbindung auf die Waage zu bringen, stellten sie auf gleiche Weise von neuem dar, brachten sie nach Anfeuchten mit Alkohol mit Wasser und Eisessig in Lösung und bestimmten das relative Verhältnis der Komponenten. Es ergab sich das Atomverhältnis $\text{Pb:N:Cl} = 5.08:6.00:4.00$, mit hin die Formel $\text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$. Für die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung zeigte sich die Tatsache von Bedeutung, daß als Rückstand des Wasch-ammoniaks, das zunächst große Mengen Ammoniumchlorid enthielt, ein weißes, bleihaltiges Produkt auftrat, das als Blei(II)-chlorid identifiziert wurde.

Da in einer Verbindung der Formel $\text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$ den 20 positiven Valenzen des Bleis 22 negative des Stickstoffs und Chlors gegenüberstehen, bleibt lediglich eine ringförmige Struktur übrig. Eine solche Annahme ist im übrigen naheliegend, da bekanntlich ganz allgemein Verbindungen mit 3-fach gebundenem Stickstoff die Eigenschaft haben, unter Polymerisation Ringschlüsse einzugehen, so z. B. das Phosphornitrilochlorid PNCl_2 oder die Cyanursäure und deren Halogenderivate.

Wir nehmen an, daß das Bleinitrilochlorid sich zum Hexameren $[\text{PbNCl}]_6$ polymerisiert, und daß dann 1 Mol. PbCl_2 unter Bildung des ringförmig gebauten $\text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4$ abgespalten wird:



Der in einem solchen Ring bestehenden Spannung verdankt die Verbindung die Eigenschaft, schon bei leichter Berührung wie ein hochbrisanter Sprengstoff zu zerfallen. Ein weiteres Moment für ihren labilen Charakter ist der Umstand, daß das Molekül infolge der N—N-Bindung ein Hydrazinderivat ist.

Den gesamten Reaktionsverlauf der Ammonolyse geben wir zum Schluß durch folgende drei Gleichungen wieder:

- 1) $[\text{PbCl}_6](\text{NH}_4)_2 + 4\text{NH}_3 = \text{PbNCl} + 5\text{NH}_4\text{Cl}$,
- 2) $6\text{PbNCl} = [\text{PbNCl}]_6$,
- 3) $[\text{PbNCl}]_6 = \text{Pb}_5\text{N}_6\text{Cl}_4 + \text{PbCl}_2$.

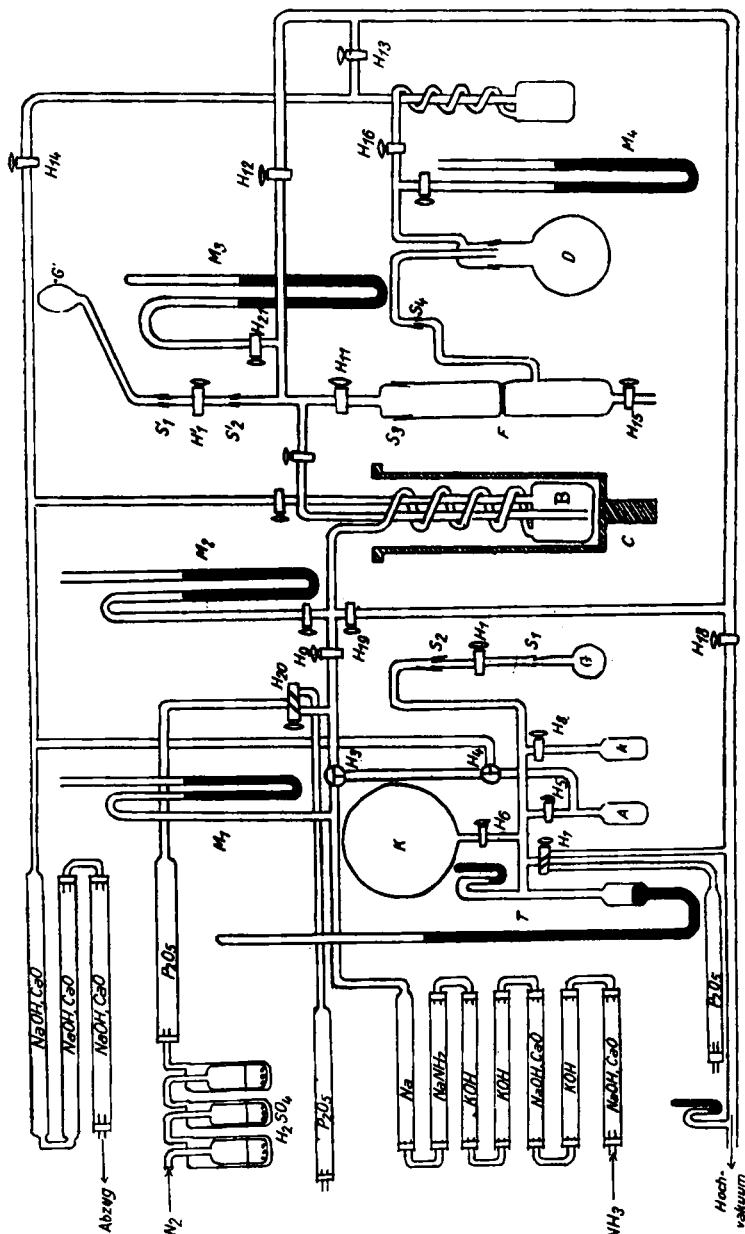
Beschreibung der Versuche.

Die auf S. 1447 abgebildete Apparatur besteht aus zwei Hauptteilen, deren einer, verbunden mit einem Tensiometer nach Hütting, zur Umsetzung der Halogenide dient, während der andere die Extraktionsapparatur darstellt. Das aus einer Bombe strömende Ammoniak streicht zunächst durch eine ausgedehnte Trocknungsanlage, und gelangt dann in die Apparatur; die Strömungsgeschwindigkeit kann am Manometer M_1 kontrolliert werden. Über den Dreiegehahn H_3 läßt sich das Ammoniak entweder in die Extraktionsapparatur BFD oder in das Tensiometer A K T leiten. Ganz oben in der Figur befindet sich, von rechts nach links laufend, die Ableitung nach dem Abzug, gegen eindringende Feuchtigkeit durch 3 Natronkalk-Rohre gesichert, ganz unten die Hochvakuum-Leitung; in der Mitte verläuft die Ammoniak-Leitung von links nach rechts.

Befindet sich die Substanz bei geschlossenem Hahn H_1 im Hochvakuum oder in ihrem eigenen Dampf in G, so wird das Stück $H_3 S_1 G$ mit Hilfe des Normalschliffes S_2 mit dem Tensiometer TKAk in Verbindung gebracht. Die Hähne H_4 und H_{18} werden geschlossen, H_5 , H_6 und H_8 geöffnet und über H_7 das ganze Tensiometer auf 0 mm evakuiert. Ist dies erreicht, so werden H_5 , H_6 und H_8 wieder geschlossen. Inzwischen ist der Ammoniakstrom angestellt worden, der über die beiden Dreiegehähne H_3 und H_4 nach dem Abzug strömt, wodurch die Luft aus der Rohrleitung verdrängt wird; jetzt wird H_4 umgestellt und die Ampulle A mit flüssiger Luft gekühlt; ist genügend Ammoniak kondensiert, so wird H_4 wieder geschlossen und H_5 geöffnet, wobei die letzten, mit dem Ammoniak nach A gelangten Luftreste über H_7 abgepumpt werden. Alsdann wird H_7 geschlossen, H_6 und H_5 geöffnet und der Dewar mit flüssiger Luft von A weggenommen. Das verdampfende Ammoniak strömt nunmehr in das Tensiometer und dessen Hilfsvolumen K. Ist genügend Ammoniak in die Apparatur gelangt, so wird H_5 wieder geschlossen und das überflüssige Ammoniak über H_4 nach dem Abzug abgelassen. Die im Tensiometer eingeschlossene Ammoniak-Menge kann jetzt durch Kühlung von G bei geöffnetem Hahn H_1 auf die in G befindliche Substanz zur Umsetzung kondensiert werden.

Ist die Umsetzung beendet, so wird H_1 geschlossen, der Teil S_2 , H_1 , S_1 , G abgenommen und am Normalschliff S'_2 wie in der Figur durch S'_2 , H'_1 , S'_1 , G' angedeutet, auf die Extraktionsapparatur aufgesetzt. Aus dieser muß zunächst die Luft entfernt werden; hierzu werden die Hähne H_9 , H_{17} , H_{15} , H_{21} und H_{14} geschlossen, H_{18} , H_{19} , H_{10} und H_{11} geöffnet, wodurch Verbindung mit der Quecksilberpumpe hergestellt ist. Nach dem Evakuieren wird H_{18} geschlossen und über H_9 und H_9 die Extraktionsapparatur mit Ammoniak gefüllt. Öffnet man jetzt H'_1 , so kann man durch leichtes Klopfen die in G' befindliche Substanz durch die mit weiter Bohrung versehenen Hähne H'_1 und H_{11} zur Extraktion auf die Filterplatte F fallen lassen.

Die wichtigsten Teile der Extraktionsapparatur sind das Kondensiergefäß B für flüssiges Ammoniak, das in dem mit Methanol gefüllten Kupfer-



block C als Kältebad steht; unter dem Kupferblock wird ein Dewar mit flüssiger Luft geschoben und durch Heben oder Senken desselben eine Temperatur von etwa -40° bis -50° eingestellt; das Filtriergefäß S₃, F, H₁₅,

das aus einem oben und unten in Jenaer Glas eingeschmolzenen Jenaer Glasfiltertiegel von der Porengröße „1 G 3“ besteht; das Überlaufgefäß D, die beiden gewöhnlichen Manometer M_2 und M_4 , sowie das Überdruckmanometer M_3 . In B wird durch Kühlung Wasch-ammoniak (das über H_3 und H_9 nach B gelangt) kondensiert, wozu H_{10} geschlossen werden muß; hat sich genügend Ammoniak angesammelt, so wird dieses in das Filtriergefäß hinübergedrückt: hierzu müssen geschlossen sein die Hähne H_{18} , H_{17} , H_{15} und H_{16} , geöffnet: H_3 , H_9 , H_{10} , H_{11} , H_{21} , H_{12} , H_{13} und H_{14} . Das von der Bombe her strömende Ammoniak drückt das flüssige Ammoniak aus B über H_{10} und H_{11} auf die auf F liegende Substanz. Das bis zur Kühlung des vom flüssigen Ammoniak durchflossenen Röhrensystems auf den Ammoniak-Siedepunkt von -33.4° verdampfende NH_3 kann über H_{12} , H_{18} und H_{14} nach dem Abzug entweichen. Nach Schließen von H_{10} wird in B neues Ammoniak kondensiert; solange läßt man das nach dem Filtriergefäß gedrückte Ammoniak auf F stehen, dort beginnt es zu sieden und macht so einen Rührer überflüssig. Zur Filtration wird H_{16} geöffnet und H_{12} geschlossen; durch den jetzt über F entstehenden Ammoniak-Überdruck, der mit dem Überdruck-Manometer M_3 verfolgt werden kann, wird das flüssige Ammoniak durch die Filterplatte gedrückt. Über H_{16} , H_{13} und H_{19} kann bei geschlossenem Hahn H_{14} das verdampfende Wasch-ammoniak nach B zurückkondensiert werden.

Nach Beendigung der Extraktion wird das gasförmige Ammoniak aus der Apparatur mit einem Stickstoffstrom abgeblasen. Der Stickstoff wird mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknet über H_{20} , H_9 , H_{10} , H_{11} , H_{16} und H_{14} geleitet, bei geschlossenen Hähnen H_{12} , H_{13} und H_{19} . Jetzt ist die Substanz zur Analyse fertig.

Analysen-Beispiele:

1. Für die Molekülverbindung $2\text{SnCl}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. — 0.2810 g Sbst.: 0.1850 g SnO_2 . — 0.6047 g Sbst.: 0.1290 g N. — 0.2342 g Sbst.: 0.2154 g AgCl .

$\text{SnCl}_3\text{N}_7\text{H}_{16}$. Ber. Sn 51.8, N 21.4, Cl 23.8 (23.2). Gef. Sn 51.9, N 21.3, Cl 22.8.

2. Für $\text{Sn}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$. — 0.2049 g Sbst.: 0.1514 g SnO_2 . — 0.1586 g Sbst.: 0.0330 g N. — 0.2300 g Sbst.: 0.1611 g AgCl .

$\text{Sn}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$. Ber. Sn 58.80, N 20.76, Cl 17.54. Gef. Sn 58.20, N 20.86, Cl 17.33.

3. Für das 15-mal mit je 50 ccm flüss. NH_3 ausgewaschene Ammonolyseprodukt des $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$. — 0.2298 g Sbst.: 0.1024 g PbSO_4 , 0.0163 g N, 0.0425 g Cl.

Atomverhältnis: $\text{Pb:N:Cl} = 1:1.39:1.42$, $\text{N:Cl} = 1:1.02$.

4. Für das 80-mal mit je 40 ccm flüss. NH_3 ausgewaschene explosive Produkt: In 100 ccm der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung wurden gefunden: 0.2850 g Pb, 0.0215 g N, 0.0389 g Cl.

Atomverhältnis $\text{Pb:N:Cl} = 5.08:6.00:4.00$.