

# 100. Erich Tiede: Über den sog. roten Chlorwasserstoff (nach Versuchen gemeinsam mit H. Reinicke).

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. Februar 1934 von Hrn. E. Tiede; eingegangen am 20. Februar 1934.)

Die in einer kurzen Mitteilung<sup>1)</sup> im September 1932 veröffentlichten Versuche A. von Antropoffs und Mitarbeiter über die Gewinnung von Halogenverbindungen der Edelgase, besonders aber ein Vortrag über den gleichen Gegenstand in der November-Sitzung 1932 unserer Gesellschaft, regten mich zu einigen Versuchen an, ob in den experimentell sehr schwierigen apparativen Anordnungen alle Fehlerquellen genügend berücksichtigt waren. Ohne mit Edelgasen selbst Versuche zu machen, fand ich bald, daß der als „Kryptonchlorid“ gedeutete rote Körper die wenig bekannte und noch weniger untersuchte Additionsverbindung von Stickoxyd und Chlorwasserstoff war. Diese offenbar zuerst von E. Briner und A. Wroczynski<sup>2)</sup> und bald darauf auch von W. Manchot<sup>3)</sup> unabhängig aufgefundene Verbindung hatte sich aus sehr geringen Spuren von Luft unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen und etwas HCl in der komplizierten Apparatur gebildet, wie v. Antropoff, dem ich meinen Befund mitteilte, bestätigen konnte<sup>4)</sup>. Ich hätte keine Veranlassung gehabt, auf meine mehr beiläufigen Versuchs-Ergebnisse und Überlegungen zurückzukommen, wenn nicht Don M. Yost und A. L. Kaye<sup>5)</sup> bei vergeblichen Versuchen zur Gewinnung von Xenonchlorid und -fluorid ebenfalls einen festen roten Körper erhalten hätten, den die Autoren, offenbar ohne Kenntnis der II. Mitteilung v. Antropoffs, einer von W. F. Giauque und R. Wiebe<sup>6)</sup> entdeckten roten Modifikation von Chlorwasserstoff zuordnen. Nunmehr habe ich gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Reinicke sorgfältig die Giauqueschen Angaben über diese Modifikation experimentell nachgeprüft. Wir kommen zu dem Ergebnis, daß auch die vier amerikanischen Autoren nur die Verbindung NO.HCl beobachtet haben, und daß die rote Modifikation des Chlorwasserstoffs nicht existiert.

Don Yost und Kaye haben in einer Versuchs-Reihe ein Gemisch von Xenon und Chlor in einem Quarzgefäß bis zu 12 Stdn. mit Quecksilberdampf- und Kohlebogen-Licht bestrahlt und bei der Kondensation mit flüssiger Luft die Abscheidung einer geringen Menge des roten Körpers beobachtet; in einer anderen Versuchs-Reihe haben sie das Gemisch von Xenon und Chlor zwischen Wolfram-Elektroden starken elektrischen Entladungen ausgesetzt und eine größere Menge des roten Körpers dann ausfrieren können. HCl als unvermeidbare Verunreinigung aus Chlor und Feuchtigkeits-Spuren in der Apparatur soll nach ihrer Meinung in schwach rot gefärbter Modifikation bei der Temperatur der flüssigen Luft sich abgeschieden haben. Nach unsern, bereits von v. Antropoff bestätigten Versuchen aber hat sich im Funken spurenweise Stickoxyd

<sup>1)</sup> Naturwiss. **20**, 688 [1932].

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1518 [1909], Ztschr. anorgan. Chem. **63**, 49 [1909].

<sup>3)</sup> A. **375**, 314 [1910].

<sup>4)</sup> Naturwiss. **21**, 315 [1933].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3890 [1933]; vergl. O. Ruff u. W. Menzel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **213**, 206 [1933]. Diese Forscher konnten ebenfalls keine Fluorverbindungen von Argon oder Krypton erhalten. Sie beobachteten beim Ausfrieren mit flüssiger Luft die Abscheidung orangefarbenen O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 101 [1928].

aus Luft-Resten gebildet, und bei der Ultraviolett-Bestrahlung dürfte Stickoxyd aus Ozon und Luft entstanden sein<sup>7)</sup>).

In vielen Versuchen haben wir uns schließlich mit der Nachprüfung der Angaben von Giauque und Wiebe, die bei eingehenden physikalisch-chemischen Versuchen über die Entropie von HCl die rote Modifikation des festen, bei der Temperatur der flüssigen Luft beständigen Chlorwasserstoffs aufgefunden haben wollten, befaßt. Unter Innehaltung der experimentellen Angaben von Giauque und Wiebe erhielten auch wir häufig beim Ausfrieren des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Chlorwasserstoffs in einer evakuierten Apparatur mehr oder weniger rötlich gefärbte Produkte, die alle charakteristischen Eigenschaften, besonders das Verschwinden der rötlichen Färbung bei steigender Temperatur unmittelbar nach Entfernen des mit flüssiger Luft beschickten Kühlbades, zeigten. Die zur Darstellung des Chlorwasserstoffs von den amerikanischen Autoren benutzten Reagenzien, in der Hauptsache konz. Schwefelsäure und Kochsalz oder Chlorammonium, waren reinste Handelsprodukte (c. p. reagent.) und wurden vor der Benutzung, soweit ersichtlich, nicht besonders geprüft oder gereinigt. Das Trocknen des entwickelten HCl mit  $P_2O_5$  war ohne Einfluß auf die Bildung der roten Abscheidung, dagegen gelangen die Versuche nur im Vakuum, bei Luft-Zutritt erhielten sie nur einen rein weißen, krystallinischen Chlorwasserstoff. Auch wir bekamen mit den reinsten Ausgangsstoffen des Handels<sup>8)</sup>, darunter  $H_2SO_4$  (nitrat-frei zur Milch-Untersuchung) und reinstem NaCl (zur Analyse) bei sorgfältiger Trocknung der evakuierten Apparatur (5–10 mm) sehr deutliche Rosafärbung der einige Zeit mit flüssiger Luft gekühlten HCl-Abscheidungen. Auch eine reinste, nach dem Kontakt-Verfahren hergestellte Schwefelsäure des Handels<sup>8)</sup> gab positive, allerdings relativ sehr schwache Effekte. Obwohl wir also die Versuche von Giauque und Wiebe leicht reproduzieren konnten, zweifelten wir auf Grund unserer früheren Erfahrungen nicht daran, daß immer eine spurenweise Verunreinigung des Chlorwasserstoffs mit Stickoxyd Ursache der rötlichen Färbungen sein mußte. Die „nitrat-freie“ Schwefelsäure gab in verschiedenen, unabhängig besorgten Proben eine positive Reaktion mit Diphenylamin in salzsaurer Lösung. Die Bildung des blauen Ringes trat nach etwa 2 Min. deutlich auf. Die Kontaktsäure zeigte aber erst nach einigen Stunden einen sehr schwach bläulich gefärbten Ring.

Wir versuchten nun auf verschiedene Weise, die reinsten Schwefelsäuren des Handels von den offenbar immer noch vorhandenen letzten Spuren an Stickoxyden zu befreien. Wir gelangten zum Ziel, als wir vor der eigentlichen Benutzung der Schwefelsäure — zur Chlorwasserstoff-Entwicklung aus reinstem Natriumchlorid in der an das Kondensationsgefäß angeschlossenen evakuierbaren Apparatur — diese konz. Schwefelsäure einige Zeit mit unserm reinsten Natriumchlorid in einem offenen Kolben erhitzen und den sich entwickelnden Chlorwasserstoff entweichen ließen. Die so vorgereinigte konz. Schwefelsäure ergab unter den früheren Bedingungen Chlorwasserstoff, der sich ohne eine Spur von Rosafärbung im Vakuum in der ausgetrockneten Apparatur als rein weiße Verbindung mit flüssiger Luft ausfrieren ließ. Bei der Vorbehandlung waren offenbar die letzten Spuren Stickoxyd als NOCl entwichen. Durch Zugabe geringster Spuren von NO konnten wir dann so-

<sup>7)</sup> Fr. Fischer u. E. Hene, B. 45, 3652 [1912].

<sup>8)</sup> Schering-Kahlbaum.

fort die Rosafärbung wieder erhalten und bei steigenden NO-Mengen rasch bis zur dunkel burgunderroten Färbung vertiefen.

Die Reaktion ist also außerordentlich empfindlich, wie der positive Effekt mit der Kontaktsäure beweist. Sie übertrifft die Diphenylamin-Probe erheblich; zuverlässig ist sie aber nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Bei sehr geringen NO-Mengen muß die Apparatur evakuiert sein, da offenbar die Luft-Reste sofort NO unter NO<sub>2</sub>-Bildung der Reaktion entziehen. Notwendig ist auch eine möglichst intensive Trocknung der Apparatur. Oft gelingt, wie schon Giaque und Wiebe bemerkt haben, die Abscheidung des rosa gefärbten Chlorwasserstoffs nur bei der ersten Kondensation. Wir nehmen an, daß in diesem Fall das beim Auftauen zuerst verdampfende NO von Sauerstoff-Resten zu NO<sub>2</sub> oxydiert wird und so dem erst wesentlich später in den gasförmigen Zustand übergehenden Chlorwasserstoff zur Neubildung der Additionsverbindung entzogen wird. Um die im einzelnen sich abspielenden Vorgänge, bei denen auch das Licht (Aufspaltung gebildeten NO<sub>2</sub> in NO+O) eine Rolle zu spielen scheint, restlos zu klären, müssen die Bildungs-Bedingungen der merkwürdigen Verbindung NO.HCl noch näher studiert werden<sup>9)</sup>. Wir haben entsprechende Versuche in Angriff genommen, über die wir in einiger Zeit berichten zu können hoffen. Vielleicht wird man den so empfindlichen Nachweis für Stickoxyd, den, wie wir gezeigt haben, die Bildung der Verbindung ermöglicht, auch zum Studium der noch nicht endgültig entschiedenen Frage benutzen können, ob etwa im Licht geeigneter Wellenlänge eine direkte NO-Bildung erfolgt<sup>10)</sup>. Die von Giaque und Wiebe aufgeworfene Frage, ob eine der von Simon und v. Simson<sup>11)</sup> durch Röntgen-Analyse aufgefundenen Krystall-Strukturen des verfestigten Chlorwasserstoffs mit der sog. roten Modifikation zusammenhängt, können und wollen wir nicht entscheiden.

<sup>9)</sup> Auch die dritte, bisher uns bekannt gewordene Untersuchung von H. Rodebush u. Yntema, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 332 [1923], über NO.HCl läßt vieles offen.

<sup>10)</sup> vergl. D. Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1517 [1910]; Kohn-Abrest, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 484 [1927].

<sup>11)</sup> Ztschr. Physik **21**, 168 [1924].

### Berichtigungen.

Jahrg. **66** [1933], Heft 12, S. 1910, 140 mm v. o. lies „Evernsäure“ statt „Everninsäure“.

Jahrg. **66** [1933], Heft 12, S. 1912, 52 mm v. o. lies „mit Wasser verdünnt, angesäuert und ohne Rücksicht auf“ statt „mit Wasser verdünnt und ohne Rücksicht auf“.

Jahrg. **66** [1933], Heft 12, S. 1959, Fußnote 3, lies „Sankyo & Co.“ statt „Sakyo & Co.“.

Jahrg. **67** [1934], Heft 1, S. 72, 48 mm v. o. lies „das Semicarbazon-Acetat“ statt „das Acetyl-Derivat“.

Jahrg. **67** [1934], Heft 1, S. 105, muß die Formel auf der rechten Seite der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\text{--C}_6\text{H}_5\text{.SeCl}$ , und nicht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\text{--C}_6\text{H}_5\text{.Cl}$  lauten.