

650. F. Raschig: Über Chlorazid N_3Cl .

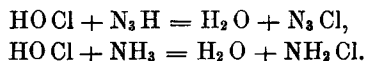
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 20. November 1908, mitg. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Wenn man eine Lösung von Natriumazid, N_3Na (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, $NaOCl$ (1 Mol.) mischt, so tritt keinerlei Reaktion ein. Säuert man aber an, selbst mit schwachen Säuren, wie Essigsäure oder Borsäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und aus ihr entweicht ein farbloses, ähnlich wie unterchlorige Säure riechendes Gas. Mit einer Flamme oder einem glimmenden Span in Berührung gebracht, explodiert dieses Gas mit furchtbarer Gewalt und mit hellem Knall; es ist aber auch vorgekommen, daß es ohne äußeren Anlaß — auch ohne intensive Belichtung — aus sich selbst heraus mit fahlblauer Flamme explodiert ist und das Entwicklungsgefäß zerschmettert hat.

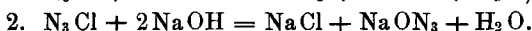
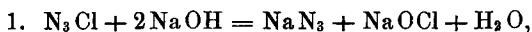
In Wasser ist das Gas einigermaßen und mit gelber Farbe löslich, und es bleibt daher je nach der Verdünnung, in der man arbeitet, ein mehr oder weniger großer Teil davon in der Reaktionsflüssigkeit zurück. Im Vakuum aber entweicht es auch bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig und kann in vorgelegter Natronlauge wieder aufgefangen werden. Die so erhaltene Lösung setzt aus einer sauren Jodkaliumlösung Jod in Freiheit und bleicht Lackmuspapier, kurz, sie verhält sich gerade wie eine Lösung von Natriumhypochlorit. Während aber die quantitative Untersuchung eines durch Einleiten von Chlor in Natronlauge erhaltenen Hypochlorits ergibt, daß dasselbe Volumen, das aus saurer Jodkaliumlösung 2 Atome Jod in Freiheit setzt, nach der Reduktion 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure liefert, weist die alkalische Lösung des genannten explosiven Gases auf je 2 Atome in Freiheit gesetztes Jod je 1 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Stickstoffwasserstoff aus. Demnach hat das Gas die Zusammensetzung N_3Cl , es ist also Chlorazid, und mit dieser Formulierung, die auf der einen Seite die Azidogruppe N_3 , auf der anderen ein an Stickstoff gebundenes Chloratom annimmt, steht seine Neigung zur explosiven Zersetzung im vollen Einklang.

Bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Stickstoffnatrium in saurer Lösung tritt also ein ganz ähnlicher Vorgang ein, wie auf Ammoniak in alkalischer Lösung: je 2 Mol. treten zusammen, spalten Wasser ab, und das Chlor tritt direkt an den Stickstoff:



Für die Zusammensetzung der Lösung des Chlorazids in Natronlauge gibt es zwei Möglichkeiten; es könnten sich Natriumazid und Na-

triumhypochlorit oder aber Natriumchlorid und das bisher unbekannte Natriumoxy-azid NaON_3 bilden:



Die Untersuchung der Lösung lehrt, daß der erstgenannte Fall eintritt; denn sie liefert mit Silbernitrat, das man allmählich zusetzt, zuerst einen grauweißen Niederschlag von Silberazid und dann einen schwarzen Niederschlag, wie er in gleicher Weise auch bei der Fällung von alkalischem Natriumhypochlorit mit Silbernitrat auftritt. Es scheint, daß dieser schwarze Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist, ein basisches Silberhypochlorit vorstellt.

Gefahrlos und zuverlässig kann man die Explosion des Chlorazids in der Vorlesung zeigen, wenn man zum Ansäuern der alkalischen Mischung von Hypochlorit und Natriumazid Borsäure wählt. Die entstehenden Gasbläschen von Chlorazid entweichen dann nicht schnell aus der Flüssigkeit, sondern treiben die gebildete Natriumboratlösung schaumig auf, so daß sie der Berührung mit einer Flamme gut zugänglich werden. Man bringt auf einen Holzklotz eine Messerspitze von Borsäureschuppen und setzt darauf einen einzigen Tropfen einer Mischung gleicher Volume von $\frac{1}{10}$ -n. Natriumazidlösung und $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhypochlorit¹⁾ hinzu. In wenigen Sekunden schwillt der Tropfen zu mehr als Erbsengröße auf, und berührt man ihn nun mit einem brennenden Zündholz, so erfolgt eine Explosion von der Stärke eines Peitschenknalls. Eine einfache Rechnung lehrt, daß die Menge Chlorazid, die hier explodiert, noch keine 2 mg betragen kann. Mit 10 und mehr Tropfen tritt die Erscheinung entsprechend kräftiger ein.

Sehr lehrreich ist auch folgender Versuch: In ein Probierglas bringt man 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Natriumazidlösung und wirft ein wenig Borsäure in Schuppen hinein. Es ist keinerlei Reaktion zu sehen. In ein anderes Probierglas gibt man 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Hypochloritlösung und ebenfalls ein wenig Borsäure. Auch hier tritt keinerlei Einwirkung auf. Nun gießt man beide zusammen; das Gemisch färbt sich sofort gelb, und gleich darauf entweicht unter lebhafter Schaumbildung ein farbloses Gas. Jetzt umwickelt man das Glas mit einem Handtuch und hält einen brennenden Span in die Mündung; es ertönt ein scharfer Knall, stärker wie ein Flintenschuß, und das Glas wird in tausend Stücke zerschmettert.

Ludwigshafen a. Rh., den 18. November 1908.

¹⁾ Diese Berichte 40, 4586 [1907].