

597. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber das freie Hydrazin.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Das Hydrazin war bis jetzt nur als Hydrat, N_2H_6O , und in der Form von Salzen bekannt. Das erste ist bekanntlich eine constant bei 119° siedende Flüssigkeit. Sein Entdecker, Prof. Curtius, hat in den letzten Abhandlungen die Vermuthung ausgesprochen, die freie Base sei so unbeständig, dass sie in freiem Zustande nicht bestehen kann¹⁾.

Es gelingt nun auf zwei verschiedenen Wegen, die freie Base darzustellen. Erstens nach der Methode, welche ich früher beim freien Hydroxylamin befolgt; durch Zersetzung des salzsauren Salzes mittelst Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung: $N_2H_4 \cdot HCl + NaOCH_3 = N_2H_4 + NaCl + HOCH_3$; zweitens durch Erhitzen des Hydrats mit Baryumoxyd auf 100° und Abdestillation unter vermindertem Druck²⁾.

Den bis jetzt an anderer Stelle³⁾ publicirten Mittheilungen sei Folgendes entnommen: Das freie Hydrazin ist eine bei 113.5° (761 mm) unzersetzt siedende Flüssigkeit (56° bei 71 mm); bei Abkühlung unter Null wird es fest und schmilzt bei $+1.4^{\circ}$; sein spec. Gew. ist ungefähr dem des Hydrats gleich, nämlich 1.003 (23°); es ist ein sehr beständiger Körper und, im Gegensatz zum Hydroxylamin und Wasserstoffperoxyd, nicht explosiv, es kann bis über 300° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, so dass muthmaasslich die kritischen Constanten sich werden bestimmen lassen.

¹⁾ Curtius und Dedichen, Journ. f. prakt. Chem. 50, 241. Curtius und Schrader, Journ. f. prakt. Chem. 50, 316.

²⁾ Nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung wies Prof. E. Fischer mich darauf hin, dass in seinem Laboratorium von Brüning (Ann. d. Chem. 253, 5; diese Berichte 21, 1810) aus dem Hydrat des Methylhydrazins die freie Base mit Baryumoxyd dargestellt hatte. Nun lag aber schon ein mir bekannter Versuch von Curtius vor (Journ. f. prakt. Chem. 42, 525), der einen negativen Erfolg gegeben; das mit Baryumoxyd vermischte Hydrazinhydrat gab zwar zu einer Temperaturerhöhung Veranlassung, bei der Destillation wurde aber das Hydrat zurückerhalten. Ich dachte also an die Möglichkeit, dass das freie Hydrazin selbst dem Baryumhydrat bei höherer Temperatur das Wasser wieder entziehen könnte, wie unwahrscheinlich solches auch war, deshalb habe ich den Versuch wiederholt, bei vermindertem Druck abdestillirt und so das freie Hydrazin erhalten. Es hat sich aber ebenfalls herausgestellt, dass, falls man zu 6 g Baryumoxyd 2 g N_2H_6O fügt, die Temperatur bis zu 100° steigt und beim Destilliren bei gewöhnlichem Druck $\frac{1}{2}$ ccm übergeht, welche 90 pCt. N_2H_4 enthält (das Hydrat hat 64 pCt.). Das Baryumoxyd des Kieler Gelehrten muss also zufälligerweise ziemlich schlecht gewesen sein.

³⁾ Recueil d. Pays Bas 13, 433; 14, 88. Akad. d. Wiss. z. Amst., Sitz. v. 29. Juni 1895.

Die Halogene wirken äusserst heftig ein. Fester Schwefel giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung; die so stark reducirenden Eigenschaften treten also diesem Element gegenüber deutlich hervor, indem es, gleich dem Jodwasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur seinen Wasserstoff an den Schwefel abgiebt. Sauerstoff oxydirt es unter Stickstoffbildung, so dass die freie Base der Luft nicht ausgesetzt werden darf. Natrium wirkt ebenfalls heftig ein. Auch löst die Base verschiedene Salze auf.

Eine ausführlichere Abhandlung, welche die Beschreibung der Darstellungsmethoden und mehrere schon bestimmte physikalische Constanten und andere Eigenschaften geben wird, wird im Recueil publicirt werden.

Amsterdam, November 1895. Marinelaboratorium.

598. C. A. Lobry de Bruyn: Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrats.

(Eingegangen am 30. Novemb.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

An anderer Stelle ¹⁾ habe ich unlängst darauf hingewiesen, dass man das Hydrazinhydrat, mit Umgehung eines speciellen silbernen Apparates, bequem darstellen kann, falls man die Destillation und Fractionirung bei vermindertem Druck ausführt. Geht man mit der Temperatur auf 50° herunter, so wird das Glas nicht angegriffen. Man verfährt nun in der Art, dass man grössere Quantitäten einer aus Sulfat und Kali erhaltenen Lösung erst aus einem verzinnt-kupfernen Kessel grösstentheils abdestillirt (das Destillat nöthigenfalls noch fractionirt), dann dem Rest ein ungefähr gleiches Volum Alkohol zufügt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat erst bei gewöhnlichem Druck den Alkohol abdestillirt, dann noch soviel verdünnte Hydratlösung, bis die Temperatur auf 115° gestiegen, um endlich bei einem Druck von 100–150 mm das Hydrat zu fractioniren. Man bekommt auch so eine sehr gute Ausbeute.

Das Hydrat siedet bei 26 mm Druck bei 47°. Es zersetzt sich nicht beim Kochen während 7 Stunden. An der Luft wird es ziemlich leicht unter Stickstoffbildung oxydirt. Mit Sauerstoff zersetzt es sich quantitativ ohne Volumänderung nach der Gleichung: $N_2H_6O + O_2 = N_2 + 3H_2O$. Es löst mehrere Salze leicht auf, wie z. B. Brom-, Jod- und Cyankalium, Ammonsulfat, Baryumnitrat, Magnesiumsulfat, ebenfalls Kali, Natron und gasförmiges Ammoniak, weniger leicht Chlornatrium, Kalium- und Bleinitrat.

¹⁾ Recueil 14, 82. 85.