

aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen erhalten werden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter löslich dagegen in heissem Alkohol und siedendem Eisessig, in Chloroform und Benzol. Schmp. 141—145°.

0.1149 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₃. Ber. C 84.2, H 6.1.

Gef. » 84.4, » 6.3.

294. S. Tanatar: Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Sabanejeff hat gezeigt¹⁾, dass bei der Zersetzung des salpetersauren Hydrazins bedeutende Mengen der Säure N₃H entstehen. Ebenso entsteht diese Säure aus Hydrazin und Chlorstickstoff²⁾ nach der Gleichung: N₂H₄ + NCl₃ = 3HCl + HN₃. Soust entsteht diese Säure nicht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, weder auf Hydrazin noch auf Hydroxylamin allein. Wird aber ein Gemisch von gleichen Molekülen der Salze des Hydrazins und Hydroxylamins in wässriger Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, so bildet sich mehr oder weniger Stickstoffwasserstoffsäure, je nach der Natur des gebrauchten Oxydationsmittels. Wahrscheinlich verläuft dabei die Reaction nach der Gleichung: N₂H₄ + NH₃O + 2O = 3H₂O + HN₃. Die Oxydation geht in dieser Richtung aber weit besser in saurer Lösung als in alkalischer. Bromwasser, Uebermangansäure, Bleisuperoxyd, Mennige (dieses Letztere beim Kochen) oxydiren das erwähnte Gemisch unter Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure, aber die Hauptreaction geht unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung kleiner Mengen (5—10 pCt. der theoretischen) jener Säure. Die besten Ausbeuten erzielt man bei Anwendung des Hydroperoxyds und noch besser der Chromsäure als Oxydationsmittel.

2 g Hydrazinsulfat und 1.5 g Hydroxylaminhydrochlorat habe ich in heissem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser gelöst, 100 ccm 3-procentigen Hydroperoxyds zugesetzt und destillirt, bis das Destillat aufhörte, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag zu geben, der in Salpetersäure vollständig löslich ist. Dabei geht keine Salzsäure über. Die Oxydation selbst vollzieht sich hauptsächlich

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 21; Chem. Centralblatt 1899 I, 817.

²⁾ S. Tanatar: Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure. Diese Berichte 32, 1399 [1899].

beim Erwärmen, in der Kälte wirkt Hydroperoxyd sehr langsam ein. Das Destillat reagirt stark sauer und verbraucht zur Neutralisation 7.5 ccm halbnormaler Natronlauge. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure ist also = 0.1612 g, was 24.3 pCt. der theoretischen Ausbeute nach der angeführten Gleichung entspricht. Eine andere Säure enthält das Destillat nicht, weil das Gewicht des mittels Silbernitrat gefällten, gesammelten und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes 0.551 g betrug, was 0.158 g Stickstoffwasserstoffsäure entspricht. Das Silbersalz explodirt beim Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. 0.2265 g des Salzes habe ich in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung Chlorsilber gefällt, dessen Gewicht = 0.215 g war. Es berechnet sich hieraus der Silbergehalt des Salzes zu 71.45 pCt., während AgN_3 theoretisch 72.0 pCt. Silber enthält.

Bei Anwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel ist die Ausbeute noch etwas grösser. Eine Lösung von 2 g Hydrazinsulfat und 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat wurde im Destillirkolben zum Kochen erwärmt und mittels eines mit Hahn versehenen Trichterrohres die stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 2—3 g Kaliumbichromat allmählich zugesetzt. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 9 ccm halbnormaler Natronlauge, was 0.1935 g Säure entspricht und 29.27 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt. Die Analyse des bei diesem Versuche erhaltenen Silbersalzes ergab: 0.371 g Salz lieferten 0.352 g Chlorsilber. Der Silbergehalt des Salzes berechnet sich hieraus zu 71.41 pCt.

In manchen Fällen dürfte die hier beschriebene bequeme Darstellungsmethode der Stickstoffwasserstoffsäure von Vortheil sein.

Odessa, Chem. Laborat. der Neuruss. Universität.

24. April
7. Mai 1902.

295. F. Ullmann: Ueber Triphenylmethan.

(Eingegangen am 1. Mai 1902.)

Vor einiger Zeit theilten A. v. Baeyer und V. Villiger mit¹⁾, dass sich Triphenylmethan in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe unverändert auflöse, und dass aus dieser gelben Lösung der Kohlenwasserstoff wieder unverändert durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann. Die Löslichkeit soll auf die basische Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen sein, dem als halochrome Substanz die Fähigkeit zukommt, gefärbte, salzartige Verbindungen zu bilden.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1194 [1902].