

## Mittheilungen.

### 312. Arthur Wesley Browne:

#### Eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingeg. am 29. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Colman.)

Für die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure aus anorganischen Hydrazinderivaten sind bereits mehrere Methoden beschrieben worden. Curtius<sup>1)</sup> erhielt eine verdünnte Lösung dieser Säure, als er die gasförmigen Reductionsproducte der Salpetersäure durch eine Hydrazinhydratlösung hindurchgehen liess. Angeli<sup>2)</sup> stellte Silbertrinitrid dar durch Hinzufügen einer gesättigten Silbernitritlösung zu einer Lösung von Hydrazinsulfat. Dennstedt und Göhlich<sup>3)</sup> machten von der Reaction zwischen Hydrazinsulfat und Kaliumnitrit Gebrauch. Sabanejeff und Dengin<sup>4)</sup> erhitzen Hydrazinsulfat mit Salpetersäure. Tanatar<sup>5)</sup> behandelte Hydrazin mit Trichlorstickstoff bezw. oxydirte später<sup>6)</sup> ein molekulares Gemisch von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in saurer Flüssigkeit mit einem der folgenden Mittel: Chromsäure, Wasserstoffhyperoxyd, Bromwasser, Uebermangansäure, Bleisuperoxyd und Mennige.

#### Ueber die Reaction zwischen Wasserstoffhyperoxyd und Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Hydrazinsulfat in saurer Lösung kann Stickstoffwasserstoffsäure in beträchtlichen Mengen erhalten werden, obwohl dies den Angaben von Tanatar<sup>6)</sup> widerspricht, der nach Bezugnahme auf das Verfahren von Sabanejeff und auf seine ältere Methode zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure wörtlich Folgendes sagt: »Sonst entsteht diese Säure nicht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln weder auf Hydrazin noch auf Hydroxylamin allein.«

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen von mir benutzte Hydrazinsulfat war von Kahlbaum (Berlin) bezogen. Der Schwefelgehalt wurde in 4 verschiedenen Proben des Präparats durch Fällen mit überschüssigem Baryumchlorid und Wägen des erhaltenen Baryumsulfats zu 24.36, 24.62, 24.39 und 24.31 pCt. bestimmt, während sich 24.63 pCt. be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1263 [1893].

<sup>2)</sup> Atti d. Reale Accad. [5] 2, I 569; Chem. Centralblatt 1893, II 559.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 21, 876, Chem. Centralblatt 1897, II 1093.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 21 [1899].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 1399 [1899].    <sup>6)</sup> Diese Berichte 35, 1810 [1902].

rechnen. — Das von mir verwendete Wasserstoffhyperoxyd stammte von den Mallinckrodt Chemical Works in New York. Die Stärke der Lösung wurde zu 6 verschiedenen Zeiten im Verlauf der Versuche durch Titration mit Kaliumpermanganat in saurer Flüssigkeit ermittelt; hierbei wurden in den einzelnen Proben 3.02—3.07 pCt. wasserfreies Hydroperoxyd nachgewiesen.

Für die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure nach meinem Verfahren blieb ich schliesslich bei folgender Versuchsanordnung stehen: Eine abgewogene Probe Hydrazinsulfat wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und in einen Destillirkolben von 300 ccm Inhalt übergeführt. Dann wurde das Wasserstoffhyperoxyd hinzugegeben und die Flüssigkeit solange mässig erhitzt, bis der grössere Theil des Wassers in die Vorlage überdestillirt war. Bei den Versuchen 6 und 7 der folgenden Tabelle wurden zu jedem Ansatz 5 ccm Wasserstoffhyperoxydlösung verwendet und während der Destillation 15 weitere ccm mit Hilfe eines Tropftrichters einfliessen gelassen. Bei jedem der 11 Versuche wurden 5 ccm Hydroperoxydlösung und 5 ccm Wasser (die in der Tabelle nicht berücksichtigt sind) gegen Ende der Reaction hinzugefügt und die Destillation dann weiter fortgesetzt, um die vollständige Abscheidung der Stickstoffwasserstoffsäure zu sichern. Nochmaliges Hinzufügen von Hydroperoxyd und Wasser nach der zweiten Destillation führte nur bei Versuch 4, bei welchem dementsprechend die Ausbeute nicht festgestellt wurde, zu einer erneuten Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

No. des Versuchs	$\text{N}_2\text{H}_4$ . $\text{H}_2\text{SO}_4$ in g	$\text{H}_2\text{O}$ in ccm	$\text{H}_2\text{O}_2$ in ccm	$\text{H}_2\text{SO}_4$ in ccm	$\text{AgN}_3$ erhalten in g	Ausbeute in pCt.
1	0.3497	10	30	5 $\frac{2}{1}$ -n.	0.0518	19.28
2	0.4625	25	50	10 »	0.0404	11.37
3	0.4618	25	50	10 »	0.0426	12.01
4	0.4993	25	10	10 »	—	—
5	0 5 00	25	10	10 »	0.0616	16.04
6	0.5008	25	20	10 »	0.0710	18.45
7	0 5014	25	20	10 »	0 0710	18.43
8	0.5012	25	25	10 conc.	0.0958	24.88
9	0 5004	25	25	10 »	0 1044	27.15
10	0.5000	40	10	10 »	0.1090	28.37
11	0.5008	25	10	25 »	0.1092	28 38

Aus den Versuchen 2 und 3 geht hervor, dass, sobald ein beträchtlicher Ueberschuss von Hydroperoxyd angewendet wurde, die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure sank. Die Versuche 8, 9 und 10 zeigen,

dass bei steigendem Betrage der zugefügten Schwefelsäure die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure grösser wird. Aus einem Vergleich der Versuche 10 und 11 lässt sich jedoch entnehmen, dass durch eine weitere Vergrösserung der Acidität der Lösung eine irgendwie erhebliche Vermehrung der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure nicht mehr erzielt wird.

Für den Nachweis, dass die so gewonnene Säure mit Stickstoffwasserstoffsäure identisch ist, wurde eine relativ grosse Quantität derselben unter Anwendung von zehn Mal so grossen Materialmengen wie in Versuch 10 nach dem neuen Verfahren dargestellt und die Säure durch nochmalige Destillation concentrirt. Selbst die verdünntesten Lösungen besaßen den unerträglichen, Kopfschmerzen verursachenden Geruch, der für die Stickstoffwasserstoffsäure charakteristisch ist. Der aus der zwei Mal destillirten Flüssigkeit durch Silbernitrat fällbare Niederschlag war in verdünnter Salpetersäure völlig löslich<sup>1)</sup>. Als die ausgewaschene und dann in destillirtem Wasser suspendirte Fällung (im Januar) 10 Min. hellem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, färbte sie sich nur sehr wenig dunkel, nahm aber bei verlängerter Belichtung nach und nach eine graue Färbung an. Der getrocknete Niederschlag explodirte mit Heftigkeit, sobald er auf eine heisse Eisenplatte geworfen oder mit einem glühenden Platindraht berührt wurde. Selbst weniger als 1 mg wiegende Partikelchen explodirten unter diesen Bedingungen mit scharfem Knall. Schon sehr kleine, in Wasser suspendirte Mengen des Silbersalzes gaben mit Ferrichlorid die bekannte charakteristische Farbenreaction<sup>2)</sup>, welche auch die freie Säure zeigt. In beiden Fällen wurde die rothe Flüssigkeit durch wenige Tropfen  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure rasch entfärbt. Dagegen wurde die Lösung durch einige Tropfen 2-proc. Sublimatlösung nicht entfärbt.

Der Metallgehalt des Silbersalzes wurde als ergänzende Bestätigung der soeben beschriebenen qualitativen Proben ebenfalls festgestellt. Das erforderliche Analysenmaterial wurde durch Behandeln der Säure mit überschüssiger Silbernitratlösung gewonnen und der Niederschlag ausgewaschen, bis das Filtrat keine Silber-Reaction mehr zeigte. Dann wurde es, in wenig Wasser suspendirt, auf zwei tarirte Platintiegel vertheilt, im Vacuum-Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen. Hierauf wurden in jeden der Tiegel 10 ccm destillirtes Wasser und 10 ccm concentrirte Salzsäure hineingegeben, die Lösungen bei 100° bis zur Trockne eingedampft und das Chlorsilber bei etwas höherer Temperatur bis zu constantem Gewicht getrocknet. Nunmehr wurde das

<sup>1)</sup> Dennis, Journ. Amer. chem. Soc. 18, 947 [1896].

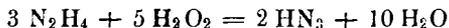
<sup>2)</sup> Dennis, Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 26, 577 [1904].

Gewicht des Rückstandes ermittelt, der beim Eindampfen von je 10 ccm der verwendeten Salzsäure, ferner des für die Analyse benutzten Wassers hinterblieb. Hierbei ergaben sich 0.00025 g, die vom Gewicht des Chlorsilbers in Abzug gebracht wurden. Das so erhaltene wirkliche Gewicht des Chlorsilbers ist den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt.

0.1135 g Silbersalz: 0.10845 g AgCl. — 0.1306 g Silbersalz: 0.1248 g AgCl.

AgN<sub>3</sub>. Ber. Ag 71.9. Gef. Ag 71.9, 71.9.

Die procentuale Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure, die bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Hydrazinsulfat entsteht, ist (vergl. die letzte Spalte der Tabelle auf S. 1826) unter Zugrundelegung der Gleichung:



berechnet worden, denn diese Gleichung scheint den Reactionsverlauf in der einfachsten und wohl auch plausibelsten Weise wiederzugeben. Es ist jedoch möglich, dass sich im Verlauf der Umsetzung zunächst unbeständige Zwischenproducte bilden, die erst bei ihrer später folgenden Zersetzung Stickstoffwasserstoffsäure liefern. Sollte z. B. primär das hypothetische Buzylen, NH<sub>2</sub>.NH.N:NH, dessen Phenyl-Hippuryl-Derivat Curtius<sup>1)</sup> dargestellt hat, durch partielle Oxydation zweier Moleküle Hydrazin entstehen, so ist es wahrscheinlich, dass es sich bei Gegenwart von überschüssigem Hydroperoxyd leicht zersetzen würde, wobei man als Hauptproduct seines Zerfalls Stickstoffwasserstoffsäure zu erwarten hätte.

Das Ergebniss meiner Arbeit lässt sich nach Obigem dahin zusammenfassen, dass Hydrazinsulfat und Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure liefern, wobei unter gewissen Bedingungen (vergl. die Versuche 10 und 11 der Tabelle) eine Ausbeute von mehr als 28 pCt. der Theorie erreicht wird. Während aber alle älteren Methoden zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazinverbindungen auf Reactionen mit Substanzen zurückzuführen sind, welche ebenfalls Stickstoff enthalten, z. B. salpetrige Säure, Kaliumnitrit, Silbernitrit, Trichlorstickstoff, Salpetersäure oder Hydroxylaminchlorhydrat, darf das von mir auf den vorangehenden Seiten beschriebene Verfahren auch deshalb ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen, weil es das erste ist, bei welchem die Ueberführung des Hydrazins in Stickstoffwasserstoffsäure unter Ausschluss stickstoffhaltiger Agentien gelang.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1263 [1893].

Einige weitere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass Stickstoffwasserstoffsäure — allerdings in kleinen Quantitäten — aus Hydrazinsulfat auch mit Hülfe gewisser anderer Oxydationsmittel als Hydroperoxyd erhalten werden kann; mehrere von diesen Agentien sind bereits früher von anderen Autoren und zwar zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins verwerthet worden. In einer späteren Mittheilung werde ich über diese Versuche eingehender Bericht erstatten.

Zum Schluss möchte ich Hrn. Prof. L. M. Dennis meinen Dank für das freundliche Interesse aussprechen, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und ebenso für seine schätzenswerthen Anregungen, durch welche meine Bemühungen wesentlich gefördert worden sind.

Cornell-Universität, März 1905.

### 313. M. Dittrich und A. Reise: Ueber quantitative Bleibestimmungen durch Persulfate in saurer Lösung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. April 1905.)

Fügt man zu einer Lösung von Bleinitrat eine etwa 10-proc. Lösung von reinem Ammoniumpersulfat, so entsteht sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade dunkel färbt. Der anfänglich ausfallende, weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat. Dieses verwandelt sich dann bei längerer Einwirkung des Persulfats entweder theilweise in dunkles Bleisuperoxyd um, oder die letzten noch in Lösung befindlichen Bleimengen fallen gleich als Superoxyd aus und färben den Niederschlag dunkel. Eine vollständige Umwandlung des ganzen Niederschlages in Bleisuperoxyd ist aber nicht zu erreichen. Die Fällung ist nach etwa 5 Stunden beendet; der Niederschlag lässt sich mit verdünnter Ammoniumsulfatlösung auswaschen, ohne dass eine Spur Blei in Lösung geht, und nach dem Veraschen unter Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure quantitativ in Sulfat überführen. Diese Fällung ist weit bequemer als die übliche durch Schwefelsäure und Alkohol; man braucht nicht erst lange (12 Stunden) stehen zu lassen, auch fällt sowohl das langsame Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wie das Verjagen des letzteren weg. Ebenso wenig findet ein Mitreissen von fremden Metallen, wie verschiedene Versuche zeigten, statt.