

664. F. Raschig: Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen.

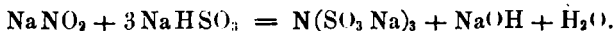
(Eingegangen am 4. November 1907.)

Von verschiedenen Seiten bin ich aufgefordert worden, Vorlesungsversuche, die ich im Laufe der letzten Jahre bei Gelegenheit von Vorträgen im Verein Deutscher Chemiker oder in der Heidelberger Chemischen Gesellschaft anzustellen hatte, gesammelt herauszugeben. Ich komme diesen Wünschen im folgenden nach. Die Erklärung der einzelnen Versuche ist so knapp wie möglich gehalten; Ausführliches darüber kann in den jeweils angegebenen Original-Mitteilungen nachgelesen werden.

1. Nitrilo-sulfosäure, $N(\text{SO}_3\text{H})_3$ ¹⁾.

In ein Becherglas von etwa $\frac{3}{4}$ l Inhalt gießt man 125 ccm $\frac{5}{1}$ -n. Natriumnitritlösung (350 g technisches Nitrit zum Liter gelöst) und gibt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinein. Die Flüssigkeit färbt sich, da dem Nitrit in der Regel eine Spur von Alkali anhängt, schwach rot. Jetzt fügt man auf einmal 300 ccm $\frac{5}{1}$ -n. Natriumbisulfidlösung (die im Handel vorkommende Lösung von 35—36° Bé, 1.32 spez. Gewicht, ist ziemlich $\frac{5}{1}$ -n. und kann direkt für diese Versuche dienen) hinzu. Natürlich verschwindet die Rotfärbung sofort, denn das Gemisch ist sauer. Aber nach wenigen Augenblicken erwärmt es sich sehr stark, schließlich bis zum Kochen, und dabei tritt die Rotfärbung wieder ein.

In der Lösung ist nitrilosulfosaures Natrium $N(\text{SO}_3\text{Na})_3$ entstanden nach der Gleichung:



Allerdings geht diese Reaktion nicht ganz bis zum Ende, weil das Auftreten von freiem Alkali ihrem Fortschreiten entgegenwirkt. Immerhin entsteht genug davon, um sich durch die Rotfärbung des Phenolphthaleins zu verraten.

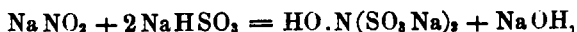
Nitrilosulfosaures Natrium ist ein äußerst leicht lösliches Salz. Dagegen ist das entsprechende Kaliumsalz sehr schwer löslich. Gießt man daher die Reaktionsflüssigkeit, die noch heiß sein darf, zu 1 l kalt gesättigter Chlorkaliumlösung, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallbrei von nitrilosulfosaurem Kalium.

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 17, 1402 [1904]; Ann. d. Chem. 241, 180 [1887].

2. Hydroxylamin-disulfosäure, $\text{HO.N}(\text{SO}_3\text{H})_2$ ¹⁾.

Zu 100 ccm $\frac{3}{10}$ -n. NaNO_2 -Lösung fügt man 200 g Eis, sodann unter Umrühren 100 ccm $\frac{3}{10}$ -n. NaHSO_3 und schließlich 20 ccm Eisessig.

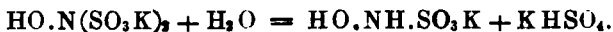
In diesem Falle, wo durch Eiszusatz die Temperatur niedrig gehalten ist, bleibt die Reaktion zwischen Nitrit und Bisulfit bei der Hydroxylamin-disulfosäure stehen:



und sie verläuft sehr schnell und quantitativ, weil das Doppelte der berechneten Menge von Nitrit zur Anwendung kommt, und weil das entstehende Alkali durch Essigsäure abgesättigt wird. In der Tat wird schon nach wenigen Sekunden eine Probe von 1 ccm der Flüssigkeit, mit Wasser und Stärkelösung verdünnt, durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung blau gefärbt, ein Zeichen, daß das Bisulfit vollständig verschwunden ist.

Auch das hydroxylamin-disulfosaure Natrium ist sehr leicht löslich, und das entsprechende Kaliumsalz löst sich ziemlich schwer; aber es kommt auf Chlorkaliumzusatz doch viel zu langsam heraus, um seine Abscheidung als Vorlesungsversuch zeigen zu können. Dagegen gibt eine Probe der Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Kaliumacetatlösung versetzt, schon nach wenigen Augenblicken eine reichliche Krystallisation von $\text{HO.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, die sich leicht absaugen und so von der nitrithaltigen Mutterlauge befreien läßt.

Dieses Kaliumsalz löst sich in kaltem Wasser unzersetzt auf. Die Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, auch nicht auf Salzsäurezusatz. Sofort aber erscheint ein Baryumsulfat-Niederschlag, wenn man erwärmt. Denn beim Erwärmen, zumal wenn Mineralsäure anwesend ist, spaltet sich hydroxylamin-disulfosaures Salz in Monosulfosalz und Bisulfat:



Übergießt man etwa 1 g des Kaliumsalzes mit ein wenig Wasser, fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu und dann etwas Bleisuperoxyd, erwärmt in lauwarmem Wasser auf etwa 40° unter starkem Umschütteln und gießt den Brei sodann durch ein Faltenfilter, so läuft eine schön violett gefärbte Flüssigkeit ab. Dieselbe Violett-färbung tritt auf, wenn man statt Bleisuperoxyd etwa 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung zugibt. Die Flüssigkeit wird zuerst gelb (offenbar von Jod herrührend), die Farbe schlägt aber nach einer Minute ungefähr in Violett um.

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 183 [1887].

Diese Färbung rührt her von nitrosodisulfosaurem Kalium, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, welches durch Oxydation des hydroxylamindisulfosauren Salzes entsteht. Glatt und quantitativ erhält man dieses violett lösliche Salz mit Hilfe von Permanganat.

3. Nitroso-disulfosäure, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ ¹⁾.

Zu der nach der Vorschrift unter 2. hergestellten Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium gibt man 25 ccm Ammoniaklösung (20-prozentig) und dann 400 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 (32 g KMnO_4 zum Liter gelöst). Es entsteht sofort eine dicke Fällung von Mangan-superoxyd; man rührt um und gießt das Ganze auf ein großes Faltenfilter.

Das Filtrat läuft tief violett gefärbt ab, täuschend einer Permanganatlösung ähnlich. Aber die Färbung rührt ausschließlich von $\text{ON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ her, und in der Flüssigkeit ist keine Spur von Permanganat mehr enthalten; denn wenn man zu einem Teile des Filtrats ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure setzt, so entfärbt es sich vollständig.

Um das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, in fester Form zu erhalten, gibt man zu 250 ccm des violetten Filtrats 500 ccm kalt gesättigter Chlorkaliumlösung. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem orangegelben Krystallbrei. Man kann die gelben Krystalle des Kaliumsalzes, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, absaugen und zeigen, daß sie sich wieder mit violetter Farbe in Wasser auflösen, daß diese Lösung Zusatz von Alkali verträgt, aber auf Säurezusatz augenblicklich ihre Farbe verliert unter Zerstörung der Nitrosodisulfosäure; denn wenn man nachher Alkali zusetzt, so erscheint sie nicht wieder.

Nitrosodisulfosäure ist eine Verbindung des vierwertigen Stickstoffs, und offenbar hängt mit dieser anormalen Valenz die schöne Farbe der Verbindung zusammen. Eine andere, ebenfalls intensiv gefärbte Verbindung des vierwertigen Stickstoffs ist die

4. Nitrosi-sulfosäure, $\text{ON} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ ²⁾.

Sie entsteht vor allen Dingen bei der Reduktion der Nitrosulfosäure, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, mit Quecksilber oder Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure.

In etwa 900 ccm konzentrierter Schwefelsäure löst man 70 g Natriumnitrit, gut getrocknet und fein gepulvert unter Umschütteln und

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 18, 1304 [1905]. Ann. d. Chem. 241, 223 [1887].

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 18, 1308 [1905].

füllt dann mit Schwefelsäure zu 1 l auf. Von dieser $\frac{1}{10}$ -n. Nitrosulfosäure füllt man etwa 100 ccm in einen Rundkolben, gibt einige Tropfen Quecksilber zu und schwenkt um. Die Säure färbt sich schön himmelblau, indem sie sich zur in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslichen Nitrosulfosäure, $\text{ON} \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\rangle$ reduziert. Schüttelt man andauernd, so verschwindet die Färbung wieder; die äußerst zersetzliche Nitrosulfosäure hat sich dann in Stickoxyd und Schwefelsäure gespalten.

Auf diesem Verhalten beruht die Bestimmung der Salpetersäure, salpetrigen Säure usw. im Lungeschen Nitrometer, wo man die gedachte Blaufärbung schon häufig wahrgenommen hat.

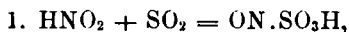
Beständiger und auch stärker gefärbt als die freie Säure ist ihr Kupfersalz. Man schüttelt etwa 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrosulfosäure mit Kupferblechschnitzeln. Die Säure färbt sich intensiv blau, und diese Färbung verschwindet auch bei andauerndem Schütteln nicht wieder.

Da dieses Kupfersalz, $\text{ON} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\rangle \text{Cu}$, so beständig ist, so kann man es darstellen, indem man denselben Weg rückwärts geht, den sonst die Zersetzung der Nitrosulfosäure vorwärts schreitet, nämlich aus Stickoxyd und Schwefelsäure. Man fügt zu 5 ccm kalt gesättigter Kupfersulfatlösung 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure und leitet Stickoxydgas (in einem Kippischen Apparat aus Kupfer und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2 entwickelt) hinein. Wieder entsteht die tiefblaue Lösung von nitrosulfosaurem Kupfer in Schwefelsäure.

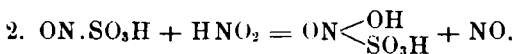
Aber durch Oxydationsmittel wird die Blaufärbung zerstört unter Rückbildung von Nitrosulfosäure, so durch einige Tropfen Salpetersäure. Ebenso durch Verdünnen mit Wasser; denn in schwacher Schwefelsäure sind weder Nitrosulfosäure, noch ihr Kupfersalz beständig, sondern es tritt sofort Zerfall in Stickoxyd und Schwefelsäure ein. Dagegen ist das Ferrosalz der Nitrosulfosäure auch in wäßriger Lösung haltbar; es entsteht daher auch direkt in Form einer tiefbraunen Lösung, wenn man Stickoxyd in Ferrosulfatlösung leitet (altbekannter Versuch).

Nitrosulfosäure entsteht auch, wenn schweflige Säure und salpetrige Säure bei Gegenwart von mäßig starker Schwefelsäure aufeinander einwirken. Man gibt 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrosulfosäure in einen Literkolben, schwenkt kräftig um und schüttet dabei 10 g krystallisiertes Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, in etwa erbsengroßen Krystallen auf einmal hinein. Bei weiterem Schütteln lösen sich die Krystalle auf, und die Säure färbt sich zuerst gelb und dann prachtvoll blau. Sollte die Färbung einmal ausbleiben, so tritt sie unfehlbar ein, wenn man noch 10 ccm Wasser zugibt.

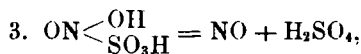
Bei diesem Versuch bringt zuerst das Krystallwasser des Sulfits eine Verdünnung der Schwefelsäure zu Wege, infolgedessen sich die Nitrosulfosäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure spaltet. Letztere tritt dann mit schwefliger Säure zu Nitrososulfosäure zusammen,



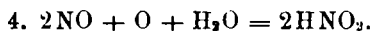
welche aber sehr unbeständig ist und sofort mit einem zweiten Mol. salpetriger Säure Nitrosisulfosäure und Stickoxyd bildet:



Der gleiche Vorgang vollzieht sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken; es kommt nur noch hinzu, daß die Nitrosisulfosäure, weil sehr unbeständig, sich bald in Stickoxyd und Schwefelsäure spaltet:



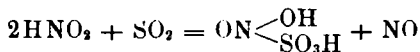
und daß das Stickoxyd sich in der stets Sauerstoff enthaltenden Bleikammer schnell wieder zu salpetriger Säure oxydiert:



Diese 4 Gleichungen erklären den ganzen Bleikammerprozeß; man kann sie alle miteinander in einem Versuch vorführen, wenn man durch Zugabe von viel Wasser dafür sorgt, daß die Nitrosisulfosäure schnell nach ihrer Entstehung in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt, in der

5. Bleikammer im Wasserglase¹⁾.

Zu 1 ccm $\frac{5}{1}$ -n. NaNO_2 gibt man in einem Erlenmeyer-Kolben von 1 l Inhalt 400 ccm Wasser und 100 ccm verdünnte Schwefelsäure, fügt 1 ccm 10-prozentige Jodkaliumlösung und ein wenig Stärkekleister hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich natürlich augenblicklich tiefblau durch aus dem Jodkalium vermittelt der salpetrigen Säure in Freiheit gesetztes Jod, und nun läßt man unter stetem Schütteln aus einer Bürette verdünnte Bisulfidlösung zufließen, die man durch Verdünnen von 5 ccm $\frac{5}{1}$ -n. Bisulfit auf 100 ccm erhalten hat. Sobald man ein wenig mehr als 10 ccm zugefügt hat, also gerade so viel, wie nach der aus 1. und 2. zusammengezogenen summarischen Gleichung:



der Bildung von Nitrosisulfosäure entspricht, verschwindet die Blaufärbung, und die Flüssigkeit wird wasserhell — ein Zeichen, daß sie

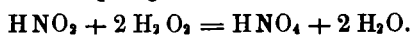
¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 17, 1414 [1904].

freie schweflige Säure enthält. Aber zugleich sieht man in ihr Gasblasen entweichen, und dieses Gas färbt die Luft über der Flüssigkeit gelbbraun, ist also Stickoxyd. Schüttelt man weiter, so lösen sich diese gelbbraunen Dämpfe in der Flüssigkeit auf zu salpetriger Säure, reagieren wieder mit dem noch vorhandenen kleinen Überschuß von schwefliger Säure, und auf einmal kommt ein Punkt, wo letztere vollständig verschwunden ist, wo sich wieder Jod ausscheidet und die Blaufärbung wieder eintritt. Jetzt kann man wieder einige Kubikzentimeter Bisulfitlösung zulaufen lassen, bis Entfärbung eingetreten ist, beim Schütteln kommt die Blaufärbung erneut zurück, man entfärbt wiederum, nach einigen Sekunden ist die Lösung wieder blau usw. Man kann das Spiel wohl eine Stunde lang fortsetzen und auf diese Weise sehr große Mengen von schwefliger Säure durch Nitrosisulfosäure hindurch in Schwefelsäure überführen.

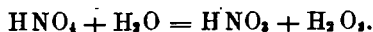
Dieser außerordentlich lehrreiche Versuch rührt von Volhard¹⁾ her, und ich bringe ihn hier nur, weil er lange nicht genug bekannt ist und weil seine Erklärung eigentlich jetzt erst, durch die neueren Untersuchungen über den Bleikammerprozeß, durch die Auffindung der Nitrosisulfosäure und ihrer Bildungs- und Zersetzungseigentümlichkeiten gelungen ist. Denn erst jetzt wissen wir, wie das Stickoxyd aus der salpetrigen Säure durch schweflige Säure entsteht, nämlich indem diese beiden zu der blauen Nitrosisulfosäure zusammentreten und diese dann wieder zu Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt.

6. Übersalpetersäure, HNO_4 ²⁾).

Übersalpetersäure entsteht in sehr verdünnter, wäßriger Lösung durch Oxydation von salpetriger Säure mit Wasserstoffsperoxyd:



Aus Salpetersäure ist sie auf dieselbe Weise nicht zu erhalten; im Gegenteil zerfällt die Übersalpetersäure selbst in kalter, verdünnter, wäßriger Lösung in Zeit von etwa einer Stunde vollständig in Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd:



Sie zeigt die ganz charakteristische Eigenschaft, aus Bromkaliumlösungen Brom in Freiheit zu setzen, was weder Wasserstoffsperoxyd noch salpetrige und Salpetersäure tun.

Zu 10 ccm gewöhnlicher 3-prozentiger Wasserstoffsperoxydlösung gibt man 100 ccm Wasser, ein wenig verdünnte Schwefelsäure und etwas Bromkaliumlösung; die Flüssigkeit bleibt wasserhell.

¹⁾ Ann. d. Chem. 198, 335 [1879].

²⁾ Ztschr. für angew. Chem. 17, 1419 [1904].

Zu 1 ccm $\frac{1}{2}$ -NaNO₂-Lösung gibt man 100 ccm Wasser und ebenfalls verdünnte Schwefelsäure und Bromkaliumlösung. Auch diese Flüssigkeit bleibt farblos.

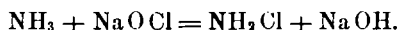
Jetzt gießt man beide Lösungen zusammen. Augenblicklich wird das Gemisch intensiv gelb und zeigt starken Bromgeruch.

Man kann den Versuch auch so anstellen, daß man die sauren Wasserstoffsperoxyd- und Salpetrigsäurelösungen ohne Bromkaliumzusatz zusammengießt und nun in einem Teil des Gemisches die Übersalpetersäure mit Bromkalium nachweist. Setzt man zu dem Rest des Gemisches eine Stunde später wieder Bromkalium, so tritt keine Gelbfärbung mehr ein, ein Zeichen, daß sich die zu Anfang dagewesene Übersalpetersäure während dieser Zeit in Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd gespalten hat.

7. Monochlor-amin, NH₂Cl¹⁾.

Zu den folgenden Versuchen verwendet man eine ungefähr $\frac{1}{2}$ n.-Lösung von Natriumhypochlorit NaOCl, die noch ein wenig freies Alkali enthalten muß, weil sie sonst in kurzer Zeit sich freiwillig in NaClO₃ und NaCl umsetzt. Zu ihrer Herstellung gibt man in einer 10 l-Flasche zu 1800 ccm der gewöhnlichen technischen konzentrierten Natronlauge (35 % NaOH, 40 % Bé, 12.5-normal) 6 kg Eis, tariert die Flasche auf einer Wage und leitet solange einen kräftigen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme 710 g beträgt. Dann wird auf 10 l aufgefüllt. Die Lösung bleibt bis zum Schluß eiskalt und enthält etwa den zehnten Teil des angewandten Natrons unverändert. Filtriert man die in ziemlicher Menge abgeschiedenen Flocken von Eisenoxyd, Thonerde und Kieselsäure (aus dem technischen Natron) ab, so hält sie sich monatelang fast unverändert.

Mit dieser Lösung stellt man folgende Versuche an, um nachzuweisen, daß Ammoniak durch Natriumhypochlorit augenblicklich in Monochloramin übergeführt wird:



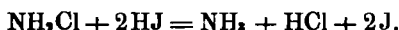
Ein Kelchglas füllt man halb mit einer verdünnteren Hypochloritlösung (etwa 50 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOCl zu 500 ccm mit Wasser verdünnt) und gießt dann Anilinwasser hinzu; sofort erscheint eine intensive Violettfärbung, die bekannte Chlorkalkreaktion des Anilins, welche für alle Hypochlorite typisch ist.

In einem zweiten Kelch wiederholt man den Versuch, gibt aber vor Zusatz des Anilinwassers etwas Natronlauge hinein. Die Vio-

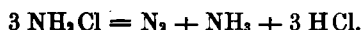
¹⁾ Chemiker-Zeitung 31, 126 [1907].

lettfarbung erscheint auch; wenn auch etwas langsamer als in Kelch 1.

Jetzt setzt man zu dem Rest der verdünnten Hypochloritlösung etwa 10 ccm Ammoniak (20 %), schwenkt um und füllt damit einen dritten Kelch halb an. Gibt man hier Anilinwasser zu, so tritt keine Spur von Färbung ein, das Gemisch bleibt wasserhell. Daß dieses Ausbleiben der Anilinreaktion nicht etwa dadurch zu erklären ist, daß die violette Substanz sich in Ammoniak farblos löst, zeigt man, indem zu Kelch 1 und 2 nachträglich Ammoniak gesetzt wird; die Färbung bleibt hier bestehen. Also muß wohl aus dem Hypochlorit und Ammoniak etwas Neues entstanden sein, das die Chlorkalkreaktion des Anilins nicht mehr gibt. Daß dieses Neue aber genau so, wie Hypochlorit selbst, aus angesäuertes Jodkaliumlösung Jod in Freiheit setzt, zeigt man in einem vierten Kelch:



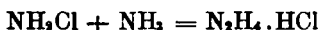
Monochloramin riecht wie Chlorstickstoff und zersetzt sich in verdünnten Lösungen langsam, in konzentrierten schneller, in Stickstoff, Ammoniak und Salzsäure:



Man bringt in ein größeres Becherglas 100 ccm $\frac{1}{1-n}$. NH_3 , fügt 100 ccm Wasser zu und dann 100 ccm $\frac{1}{1-n}$. NaOCl . Das Gemisch riecht nicht mehr nach Ammoniak und nicht nach Hypochlorit, sondern ungemein stechend, gerade wie Chlorstickstoff. Diese Lösung von Monochloramin entläßt ständig Stickstoffgas und ist bei Zimmer-temperatur nach einem Tage so gut wie vollständig zersetzt.

8. Hydrazin N_2H_4 aus Monochloramin und Ammoniak.

Auch bei Gegenwart von Alkali zersetzt sich Chloramin in Stickstoff, Ammoniak und Salzsäure; und Ammoniak wirkt ebenso. Sind jedoch sehr große Ammoniaküberschüsse da, so reagiert ein Teil nach der Gleichung



und bildet Hydrazin, das leicht durch seine reduzierenden Eigenschaften und die Bildung von Benzalazin nachgewiesen werden kann. Temperaturerhöhung ist für die Hydrazinbildung von Vorteil.

In einem weiten Probierglas gibt man zu 10 ccm Ammoniak (20%) 10 ccm $\frac{1}{1-n}$. NaOCl und erwärmt, ohne sich um die sofort einsetzende Gasentwicklung zu kümmern, schnell bis zum Kochen. Ein kleiner Teil der Flüssigkeit wird dann in ein anderes Glas gegossen, Benzaldehydwasser und ein wenig Schwefelsäure zugefügt; nach kurzer Zeit tritt eine milchige Trübung von Benzalazin ein. Zur Hauptmenge gibt man Silbernitrat; es fällt sofort schwarzes, metallisches Silber aus.

Die Hydrazinbildung tritt zurück und die Stickstoffbildung nimmt dagegen zu, wenn gewisse Metalle, wie Kupfer, anwesend sind, oder wenn man die Reaktionslösung durch Zusatz sehr dünnflüssiger, wenn auch sonst chemisch indifferenten Substanzen in der Viscosität erniedrigt. Man setzt zu 30 ccm Ammoniak (20 %) 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOCl und verteilt das Gemisch auf drei Probierrgläser. Zum ersten gibt man nichts; es wird eine regelmäßige, nicht übermäßig starke Stickstoffentwicklung zeigen. Zum zweiten fügt man einen Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung; hier wird die Gasentwicklung viel stärker. Zum dritten gibt man 5 ccm Aceton; die Gasentwicklung wird so stark, daß die Flüssigkeit droht, überzuschäumen.

Dagegen tritt die Hydrazinbildung in den Vordergrund und die Stickstoffentwicklung ist geringer, wenn man Substanzen in das Reaktionsgemisch gibt, welche die Viscosität erhöhen, wie z. B. Leim. In einen Erlenmeyer-Kolben von 1 l Inhalt gießt man 200 ccm Ammoniak (20 %), fügt 1 Tropfen gesättigte Kupfersulfatlösung zu und dann 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOCl. Darauf setzt man sofort eine Flamme darunter, erwärmt bis zum Kochen und kocht dann eine halbe Stunde lang lebhaft weiter, so daß alles überschüssige Ammoniak fortgeht und die Flüssigkeit sich etwa auf das halbe Volumen konzentriert.

In einen andern Kolben gibt man 200 ccm Ammoniak (20 %), fügt 5 ccm 1-prozentiger Leimlösung hinzu, dann 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOCl und verfährt genau wie oben. Schon der Augenschein lehrt, daß sich im ersten Kolben viel mehr Gas entwickelt, wie im zweiten. Nach einer halben Stunde nimmt man beide Kolben fort, kühlt sie unter der Wasserleitung gut ab und gibt in jeden etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure. Kolben 1 setzt keine Spur von Hydrazinsulfat ab; Kolben 2 liefert dagegen einen dicken Niederschlag davon, den man absaugen, auswaschen und trocknen kann. Er wiegt 5—6 g. Die Ausbeute ist also 40—45 % der Theorie. Im Filtrat ist auch noch etwas Hydrazin enthalten, wie sich zeigt, wenn man eine größere Menge gesättigter Kupfersulfatlösung zufügt. Es fällt dann das schwer lösliche Diammonium-Kupfersulfat von Curtius und Schrader¹⁾, $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_4$, als blaßblauer Niederschlag aus.

Ludwigshafen a/Rh., den 1. November 1907.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 323 [1894].