

452. Johannes Thiele: Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Die Umwandlung des Hydrazins in Stickstoffwasserstoffsäure durch salpetrige Säure¹⁾, durch Oxydation für sich²⁾ oder bei Gegenwart von Hydroxylamin³⁾, sowie durch Einwirkung von Chlorstickstoff⁴⁾ ergibt immer nur geringe Ausbeuten, offenbar wegen der leichten Oxydierbarkeit der Säure.

Läßt man dagegen Äthylnitrit bei Gegenwart von Alkali auf Hydrazin einwirken, so erhält man recht befriedigende Ausbeuten, besonders wenn man das Nitrit in einigem Überschuß anwendet.

5 g Hydrazinhydrat und 37.5 ccm 4-fachnormales Natriummethylat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) werden mit 12.6 ccm Äthylnitrit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und 50 ccm absolutem Äther erst in Eis, dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das nach 24 Stdn. ausgeschiedene Natriumazid wird erst mit einem Gemisch von Holzgeist und Äther, dann mit Äther gewaschen. Im Filtrat sind noch geringe Mengen Hydrazin nachweisbar. Ausbeute 6—6.5 g (ber. 6.5 g). Das rohe Salz enthält noch etwas Alkali und ganz geringe Mengen reduzierender Substanz; die Titration mit Silbernitrat und Rhodanammonium ergibt ca. 96% N_3Na ⁵⁾.

Angew. Subst.: 0.5103 g. Gef. Na_2SO_4 : 0.5525 g. Gef. Na 35.11 %. Ber. für NaN_3 35.38 %.

Statt fertiges Hydrazinhydrat anzuwenden, kann man auch Hydrazinsulfat mit $3\frac{1}{2}$ Mol. konzentriertem Natriummethylat in der Kugelmühle⁶⁾ 6 Stdn. bei Zimmertemperatur vermahlen und das Filtrat vom Natriumsulfat direkt mit Äther und Äthylnitrit verarbeiten. Die Aufschließung des Sulfats gelingt in der Kugelmühle vollständiger, als durch gleich langes Kochen.

Trotzdem bei der Reaktion mit Hydrazinhydrat 2 Mol. Wasser entstehen, so daß nach kurzer Zeit statt Methylat Ätznatron vorhan-

1) Angeli, diese Berichte **26**, 885 [1893] (Ref.); Curtius, diese Berichte **26**, 1263 [1893]; Dennstedt und Göblich, Chem.-Ztg. **21**, 876.

2) Sabanajeff, Ztschr. für anorgan. Chem. **20**, 28; Browne, diese Berichte **38**, 1825 [1905]; Browne und Shetterly, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1772; **1908**, I, 923.

3) Tanatar, diese Berichte **35**, 1810 [1902].

4) Tanatar, diese Berichte **32**, 1399 [1899].

5) Ann. d. Chem. **288**, 291.

6) Die Titration läßt sich ausführen wie die von Chlor, doch muß die Fällung des Silberazids in essigsaurer Lösung geschehen, da es auch in stark verdünnter Salpetersäure sehr merklich löslich ist. Mit Salpetersäure darf erst nach dem Abfiltrieren des Stickstoffsilbers angesäuert werden.

den ist, findet eine merkliche Verseifung des Äthylnitrits nicht statt; Äthylnitrit — und wohl auch andere Alkylnitrite — ist gegen alkalische Verseifung in der Kälte ganz überraschend beständig. Man kann daher, falls man nicht Natriumazid, sondern freie Stickstoffwasserstoffsäure gewinnen will, auch in wäßriger Lösung arbeiten.

26 g Hydrazinsulfat werden in 140 ccm Natronlauge, enthaltend 28 g Ätznatron (ber. 24 g), gelöst und in einer Druckflasche 6 Stdn. mit 22 ccm Äthylnitrit (ber. 17 ccm) geschüttelt, worauf man das noch reichlich vorhandene Äthylnitrit mit Luft ausbläst. Die Titration ergibt (unter Berücksichtigung des Chlorgehalts der Lauge), daß 80—84% des Hydrazins in Stickstoffwasserstoffsäure verwandelt werden, demgemäß sind noch erhebliche Mengen des ersteren in der Flüssigkeit.

Bei Anwendung berechneter Mengen Alkali und Äthylnitrit werden ca. 70% der Theorie an Stickstoffwasserstoffsäure erhalten. Zur Isolierung der Stickstoffwasserstoffsäure wird die von Äthylnitrit und Alkohol befreite Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destilliert.

Schließlich entsteht Natriumazid sogar, wenn man Hydrazinhydrat mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung erhitzt, allerdings nur langsam und unvollständig. Die Reaktion wird begünstigt durch Gegenwart von etwas Hydrazinsulfat oder von reichlichen Mengen Natriumhydroxyd.

6.5 g Hydrazinsulfat wurden mit 6.5 g Ätznatron, 3.5 g Natriumnitrit und 25 ccm Wasser 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die noch sehr viel Hydrazin enthaltende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad eingetrocknet, bis kein Hydrazin mehr nachweisbar war¹⁾.

Der in Wasser aufgenommene Rückstand kann nicht zur Neutralisierung mit Säure versetzt werden, da etwa lokal frei werdende salpetrige Säure die vorhandene Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht oxydiert. Er wurde daher mit überschüssigem Magnesiumsulfat versetzt. Aus dem nur schwach alkalischen Filtrat fiel durch Silbernitrat eine geringe Menge Stickstoffsilber aus, das identifiziert wurde durch die Rotfärbung mit Eisenchlorid²⁾. Durch Umsetzung mit Chlornatrium wurde daraus Stickstoffnatrium erhalten, welches die Eisenchloridreaktion und nach dem Ansäuern den unverkennbaren Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure gab.

Erhitzt man Hydrazinhydrat mit 1 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter Lösung im Rohr auf 150°, so ist nach ca. 10 Stdn. die Bildung von Stickstoffnatrium (Nachweis wie oben) etwas reichlicher, besonders wenn man etwas Hydrazinsulfat oder 1 Mol. Ätznatron zusetzt. Die Röhren öffnen sich unter geringem Druck; geht man mit der Temperatur wesentlich höher, so explodieren sie regelmäßig. Auf eine Bestimmung der entstandenen Stickstoff-

¹⁾ Wie ein Kontrollversuch ergab, entsteht dabei nicht etwa Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali.

²⁾ Curtius und Rissom, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 261. Dennis und Browne, Ztschr. für anorgan. Chem. 40, 99.

wasserstoffsäure, welche sehr unbequem gewesen wäre, wurde verzichtet, statt dessen wurde das unveränderte Hydrazin durch Oxydation in stark alkalischer Lösung mit ätzalkalischer Bromlösung und Messung des entwickelten Stickstoffs bestimmt, was nach Kontrollversuchen auch bei Gegenwart von Stickstoffnatrium hinreichend genaue Resultate liefert. Nach 10—11-stündigem Erhitzen auf 150° wurden so 93% des Hydrazins als unverändert nachgewiesen; bei Zusatz von 1 Mol. Ätznatron oder $\frac{1}{65}$ Mol. Hydrazinsulfat waren es nur noch 83—84%.

453. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. III¹⁾.

(Eingegangen am 6. Juli 1908.)

In der letzten Mitteilung²⁾ habe ich gezeigt, was für komplizierte Produkte aus Äthylen, Acetylen usw. durch die dunkle elektrische Entladung entstehen. Bei der Weiterverfolgung dieser Versuche habe ich noch Benzol und Ammoniak in den Kreis der Untersuchung gezogen und bin dabei auf ähnliche Erscheinungen wie früher gestoßen. Die Produkte des kondensierten Benzols besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, und weisen eine ähnliche empirische Zusammensetzung auf, wie diejenigen des kondensierten Acetylens, mit dem Unterschiede, daß bei dem ersteren der flüssige, lösliche Anteil, bei dem zweiten der feste, unlösliche Anteil vorwiegend ist.

Hr. Dr. M. J. Losanitsch hat die Molekulargewichte dieser Substanzen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung bestimmt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

I. Versuche mit Benzol.

Benzol allein. In Gegenwart von Luft kondensiert sich Benzol zu einer dicken, dunklen, stickstoffhaltigen Substanz, so daß die Durchführung dieser Versuche nur im Vakuum möglich war, da sonst die für gewöhnlich als indifferent geltenden Gase regelmäßig in Reaktion treten. Zu diesem Zweck wurde das bis 80 cm verlängerte Ableitungsrohr des Elektrisators in Quecksilber eingetaucht; das Zuleitungsrohr hatten wir, nachdem der Elektrisator mit etwas Benzol beschickt war, an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und längere Zeit evakuiert, um die Luft durch die Benzoldämpfe vollständig zu ver-

¹⁾ Auszug aus der Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften.

²⁾ Diese Berichte 40, 4656 [1907].