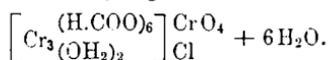


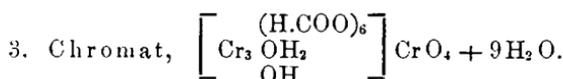
6.0 g Formiat ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 6.0 g Chromsäure ($\frac{6}{100}$ Mol.) werden in 4.0 g verdünnter Salzsäure ($\frac{2}{100}$ Mol.) durch ganz mäßiges Erwärmen gelöst. Beim Erhalten scheidet sich das Salz aus. Es bildet sehr lange, dünne, mitunter 4-seitige, grüne Nadeln.

0.3226 g Sbst.: 14.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (6-wert. Cr). — 0.3773 g Sbst.: 63.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (ges. Cr) und 15.34 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.4650 g Sbst.: 0.0928 g AgCl.



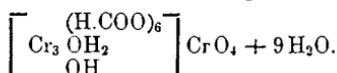
Ber. Cr (ges.) 28.88, Cr (6-wert.) 7.22, Cl 4.91, H.COO 37.40.

Gef. » » 29.0, » » 7.7, » 4.93, » 36.6.



In einer konzentrierten Lösung von Chromsäure (3 Mol.) wird das primäre Formiat (1 Mol.) aufgelöst. Die Abscheidung des Salzes beginnt bald. Es bildet dunkelolivengrüne Prismen mit Domen.

0.6191 g Sbst.: 25.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (6-wert. Cr). — 0.3014 g Sbst.: 49.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (ges. Cr), 12.44 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.4266 g Sbst.: 69.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (ges. Cr).



Ber. Cr (ges.) 28.19, Cr (6-wert.) 7.05, H.COO 36.51.

Gef. » » 28.40, 28.40, » » 7.07, » 37.15.

Tübingen, 1. August 1909.

444. Arthur Stähler: Über die Einwirkung von Calciumoxyd auf Hydrazinhydrat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August 1909.)

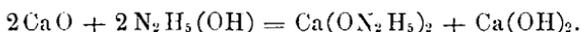
Zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins kennt man bisher vier Wege: 1. Aus Natriummethylat und Hydrazinchlorhydrat durch Eindampfen und Ausfrierenlassen, 2. durch Destillation von Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd¹⁾, 3. durch Erhitzen von Hydrazinborat oder 4. durch Destillation von Hydrazincarbonsäure über Calcium-

¹⁾ Lebry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 433 [1894]; **15**, 174 [1896].

oxyd oder Bariumoxyd¹⁾. Von diesen Verfahren ist 2. das gebräuchlichste. Bei dem Versuch, das Bariumoxyd darin durch Calciumoxyd zu ersetzen, machte ich folgende Beobachtung:

210 g reines Hydrazinhydrat (Schmp. 119°, erhalten durch Destillation des käuflichen Raschigschen Präparates) wurden in eine Kupferblase gebracht, die von außen gekühlt werden konnte. Auf die Flasche wurde mittels Korkes ein gut wirkender Rückflußkühler aufgesetzt. Zugleich wurden 700 g Calciumoxyd aus Marmor (Kahlbaum), das zum Teil in nußgroßen Stücken, zum Teil pulvrig verwendet wurde, zu dem Hydrazinhydrat gefügt. Es trat alsbald eine lebhafte Erwärmung auf 120° ein; nach einiger Zeit und nach anfänglichem, heftigem Aufblähen zerfiel das Calciumoxyd zu einem völlig trocknen Pulver. Nunmehr wurde bei absteigendem Kühler in einem Ölbad erhitzt. Bis 145—150° ging fast keine Flüssigkeit über. Dann begann langsam freies Hydrazin zu destillieren, von welchem zunächst eine Fraktion von 40 g aufgefangen wurde. Mit steigender Temperatur wurde das Destillat zusehends ammoniakreicher; zwei weitere Fraktionen lieferten 54 g und 23 g durch etwas Ammoniak verunreinigtes Hydrazin. Der Siedepunkt aller Fraktionen betrug 113—114°, stimmte also gut mit dem für N₂H₄ ermittelten (113.5°) überein. Ausbeute 117 g, statt theoretisch 134 g.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Calciumoxyd und Hydrazinhydrat konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Entweder handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine feste Lösung von Hydrazin in Calciumoxyd bzw. -hydroxyd oder um eine Verbindung Ca(ON₂H₅)₂, die nach folgender Gleichung entstanden ist:



Bei mäßigen Temperaturen dissoziiert die Verbindung in Ca(OH)₂ und N₂H₄, das übergeht. Bei höheren Temperaturen tritt dann weiterer Zerfall in Stickstoff und Ammoniak ein, wie dies von Scott²⁾ auch für Hydrazinhydrat ermittelt worden ist.

Obiger Weg dürfte sich mitunter zur Darstellung von Hydrazin eignen, wobei zweckmäßig die ersten Fraktionen von den späteren (etwas Ammoniak enthaltenden) getrennt aufgefangen werden.

¹⁾ Stollé, diese Berichte **37**, 4523 [1904].

²⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 84 [1904]; Journ. Chem. Soc. **85**, 913 [1904].