

vorgeht. Auf eine Bestimmung der Molekulargröße mußten wir wegen der sehr geringen Löslichkeit der Substanz verzichten.

0.1217 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

(C₃₂H₃₄)_x. Ber. C 94.07, H 5.93.

Gef. » 93.99, » 6.30.

79. W. Schlenk und Th. Weichselfelder: Zur Kenntnis des Hydrazins.

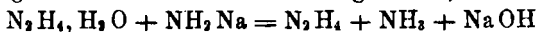
[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

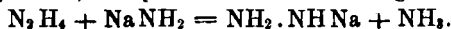
I. Über Natriumhydrazid.

Während das Einwirkungsprodukt des metallischen Natriums auf Ammoniak, das Natriumamid, wegen seiner technischen und wissenschaftlichen Bedeutung ein vorzüglich studierter Körper ist, sind unsere Kenntnisse über die Einwirkung von Natriummetall auf freies Hydrazin sehr unvollständig. Was man über letztere Reaktion weiß, läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Lobry de Bruyn und Dito¹⁾ beobachteten, daß bei Einwirkung von Natrium auf Hydrazin unter Wasserstoffentwicklung ein weißes Pulver entsteht, welches an der Luft heftig explodiert. E. Scandola²⁾ erhielt durch Einwirkung von Natriumpulver auf Hydrazinhydrat eine weiße Masse, welche beim Trocknen an der Luft explodierte, zweifellos ein Gemisch von verschiedenem. Schließlich hat R. Stollé³⁾ die Beobachtung veröffentlicht, daß beim Destillieren von Hydrazinhydrat mit Natriumamid fast wasserfreies Hydrazin übergeht, falls eine geringere Menge Natriumamid zur Anwendung kommt, als der Gleichung:



entspricht; daß hingegen bei Anwendung eines Überschusses an Natriumamid beim Erhitzen des Reaktionsgemenges auf ca. 70° heftige Explosion eintritt. Die Explosivität dieses Reaktionsprodukts führt Stollé zurück auf die in zweiter Reaktionsphase eintretende Bildung von Natriumhydrazid, entsprechend der Gleichung:



Exakte Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium auf reines Hydrazin liegen bis jetzt nicht vor, und es ist noch in keinem Falle das vermutete Natriumhydrazid analytisch untersucht worden. Wir haben deshalb eine eingehendere Untersuchung der zwischen Na-

¹⁾ R. 18, 297 [1899]. ²⁾ C. 1910, II, 544. ³⁾ J. pr. [2] 83, 200 [1911].

trium und Hydrazin eintretenden Reaktion ausgeführt, deren Resultat wir im Folgenden wiedergeben:

Zu unseren Versuchen verwendeten wir zunächst freies Hydrazin, das nach der Vorschrift von Raschig¹⁾ hergestellt war. Unter einer vollkommen sauerstoff- und kohlensäurefreien, absolut trocknen Stickstoff-Atmosphäre wurden dünne Schnitzel von blankem Natrium in Hydrazin eingetragen. Unter Gasentwicklung (Wasserstoff) und ziemlich reichlicher Ammoniakbildung ging eine Einwirkung vor sich, die zur Auflösung des Metalls unter Bildung eines farblosen, krystallinischen Niederschlages führte. Da es wegen der Unlöslichkeit des freien Hydrazins in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln nicht möglich war, das gebildete, zum Teil in Lösung vorhandene Reaktionsprodukt vom überschüssigen Hydrazin in anderer Weise zu trennen, entfernten wir letzteres durch langsames Abdestillieren im Vakuum.

Der hinterbleibende, vollkommen trockne Rückstand war rein weiß, blättrig-krystallinisch und äußerst luftempfindlich. Beim Herausschütten aus dem mit Stickstoff gefüllten Gefäß explodierte er stets mit starker Detonation. Auch beim Übergießen mit Wasser trat unter Feuererscheinung und Zertrümmerung des Gefäßes augenblickliche Explosion ein.

Die Analysen dieses Reaktionsprodukts, bei denen wir nach vor-
ausgehender vorsichtiger Zersetzung (s. unten) das Atomverhältnis des vorhandenen Natriums zum Stickstoff ermittelten, ergaben bei den Präparaten verschiedener Darstellungen recht schwankende Werte, so daß wir bald zur Einsicht kamen, daß das verwendete Hydrazin nicht absolut frei²⁾ war von Hydrazinhydrat, und daß unser Endprodukt dementsprechend ein Gemisch von Natriumhydrazid und Natriumhydroxyd darstellte.

Es handelte sich also für uns zunächst darum, ein wirklich absolut hydratfreies Hydrazin darzustellen. Zu einem solchen gelangten wir dadurch, daß wir auf Hydrazin, welches nach Raschig dargestellt war, zunächst unter Stickstoff Natrium einwirken ließen und so die Spur vorhandenen Wassers vollkommen banden. Das daraus unter Anwendung einer geeigneten Apparatur (s. im experimentellen Teil) im Vakuum abdestillierte überschüssige Hydrazin erwies sich dann als vollkommen hydratfrei.

¹⁾ B. 43, 1927 [1910].

²⁾ Diese Beobachtung entwertet keineswegs das sehr zweckmäßige Entwässerungsverfahren von Raschig, da dieses bequem ein für wohl fast alle Zwecke genügend reines, freies Hydrazin liefert, welches nur gerade in unserem Fall wegen der noch vorhandenen minimalen Spuren von Hydrazinhydrat nicht direkt verwendbar war.

Beim Eintragen von blanken Natriumscheibchen in solches absolute Hydrazin (unter Stickstoff) beobachteten wir nun stets folgende Erscheinungen: Sofort nach dem Einbringen des Metalls überzog es sich mit einer dünnen, tiefblauen Schicht, die vermutlich Natriumhydrazonium (entsprechend dem Natriumammonium) darstellte. Beim Umschütteln verschwand diese blaue Substanz und die Flüssigkeit nahm hellgelbe Farbe an. Die Blaufärbung am Natrium trat dann sofort von neuem auf und langsam verschwand das Metall unter Bildung einer absolut klaren gelblichen Lösung. Wasserstoffentwicklung war dabei nur in sehr geringem Maße zu beobachten, wogegen sich Ammoniak bildete, ein Zeichen, daß der zunächst gebildete Wasserstoff im Entstehungszustand fast völlig zur Reduktion von Hydrazin verbraucht wurde.

Wenn wir nun unter Einhaltung der nötigen Kautelen das überschüssige Hydrazin sorgfältig abdestillierten, so hinterblieb im Kolben ein schön blättrig-krySTALLINISCHER, glänzender Rückstand, der bei der Analyse sich als reines Mononatriumhydrazid, $\text{NH}_2\text{.NHNa}$, erwies (zwei aus verschiedenen Darstellungen herrührende Produkte zeigten bei der Analyse ein atomares Verhältnis von 1.039 Na : 2.0 N, bezw. 1.019 Na : 2.0 N; Näheres über die Ausführung der Analyse s. unten).

Gegenüber Luftsauerstoff ist das reine Natriumhydrazid ganz ungemein empfindlich. Ein einziger Lufthauch genügt, um die Substanz zu einer von Feuererscheinung begleiteten Explosion zu bringen, die unter gewaltiger Detonation (selbst bei geringen Mengen) die Gefäße vollkommen zersplittert. Ganz analog wirkt Zutritt von Feuchtigkeit (Wasser oder Wasserdampf), ferner von Alkohol. Unsere schlimmen Erfahrungen in dieser Beziehung veranlassen uns, die Herren Fachgenossen, welche die Darstellung von Natriumhydrazid ausführen, zu äußerster Vorsicht beim Umgehen mit der Substanz dringend zu mahnen.

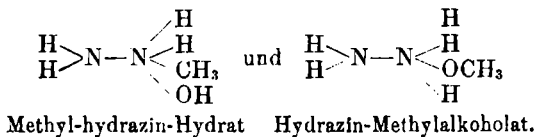
Eine Zersetzung des Natriumhydrazids in Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd läßt sich, ohne daß Explosion eintritt, dadurch herbeiführen, daß man die feste Substanz (unter Stickstoff) mit ziemlich viel trockenem Benzol übergießt und dann ganz allmählich unter Umschütteln in kleinen Portionen Benzol hinzufügt, das mit etwas Alkohol versetzt ist. Das Natriumhydrazid wird dabei zuerst feucht-schmierig und bildet nach genügend großem Alkoholzusatz eine vom Benzol sich abscheidende Lösung von Hydrazin und Natriumalkoholat in Alkohol. Ist die feste Substanz vollständig verschwunden, so kann man ohne Gefahr Wasser zusetzen, so daß Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd entstehen.

II. Ein Fall von Isomerie bei zwei einfachen Hydrazin-Derivaten.

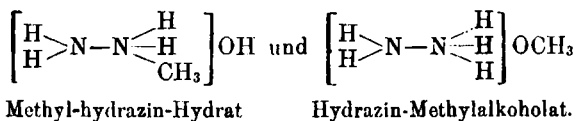
Versuche über die Einwirkung von Alkohol auf wasserfreies Hydrazin ließen uns folgenden Fall von Isomerie beobachten:

Vermischt man Hydrazin mit Methylalkohol, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, vermutlich herrührend von der Bildung eines dem Hydrat entsprechenden Alkoholats. Die Bindung zwischen dem Alkohol und dem Hydrazin ist viel weniger fest als diejenige, welche im Hydrazin-hydrat den Zusammenhalt zwischen Hydrazin und Wasser bewirkt. Denn bei der Destillation des Alkoholats geht die Flüssigkeit nicht einheitlich über, sondern man beobachtet ein konstantes Steigen des Siedepunktes. Daß aber — wenigstens bei tiefer Temperatur — ein richtiges chemisches Individuum vorliegt, zeigt sich, wenn man ein Gemisch molekularer Mengen von Hydrazin und Methylalkohol im geschlossenen Rohr mittels fester Kohlensäure stark abkühlt. Es erstarrt dann die Flüssigkeit vollkommen zu einheitlichen, farblosen Nadeln. Die gebildeten Krystalle schmelzen, wenn man sie in die Zimmertemperatur bringt, augenblicklich wieder.

Das so gebildete Hydrazin-Alkoholat ist isomer mit dem Hydrat des Methyl-hydrazins, wie die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



Die Wernersche Auffassung der Ammoniumverbindungen führt zu folgender Formulierung:

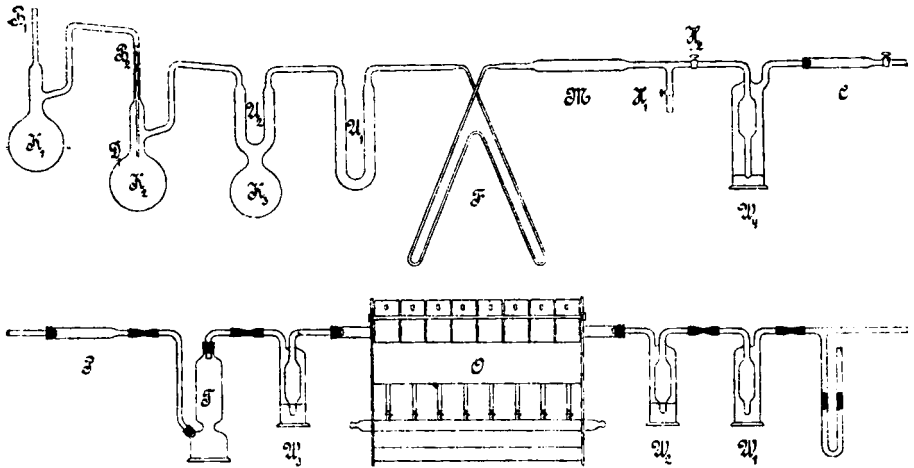


Experimentelles.

Die Darstellung von reinem Natriumhydrazid geschah unter Anwendung der abgebildeten Apparatur, welche wir auf Grund längerer Versuche als zweckmäßig erkannten.

Die erste Operation, welche auszuführen ist, besteht in der Herstellung absolut hydrat-freien Hydrazins. Sie geschieht in folgender Weise:

Zunächst wird aus dem sorgfältig getrockneten Apparat die Luft vollständig durch Stickstoff verdrängt. Der aus einer Bombe entnommene Stickstoff passiert zu seiner Reinigung zunächst eine leere Gaswaschflasche W_1 (Sicherheitsflasche gegen Zurücksteigen der Flüssigkeit aus W_2), dann die Waschflasche W_2 , die mit Kalilauge 1:1 gefüllt ist, sodann eine kurze, zur einen Hälfte mit Kupferoxyd, zur andern mit reduziertem Kupfer beschickte Verbrennungsröhre, die im Ofen O zur beginnenden Rotglut erhitzt ist. Hierauf streicht der Stickstoff durch eine mit Kalilauge 1:1 gefüllte Waschflasche W_3 , durch einen Natronkalkturm T und dann durch ein Phosphorpentoxydrohr P . Durch den Glashahn H_1 , welcher mit dem Phosphorpentoxydrohr P mittels Gummistopfens verbunden ist, tritt er (H_2 ist zunächst geschlossen) durch ein Natronkalkrohr M , dann durch eine Glasfeder F , durch ein leeres U-Rohr U_1 und schließlich durch die aus der Figur ersichtlichen Kolben K_3 , K_2 und K_1 .



Um Luft und Feuchtigkeit absolut auszuschließen, sind alle Teile des Apparates vom Kolben K_1 an bis zum Hahn H_1 sorgfältig verschmolzen. Die vorhandene Glasfeder F dient dazu, dem Apparat einige Elastizität zu geben. Da während der späteren Operationen die vorhandenen Kolben umgeschüttelt werden müssen, ist der Apparat von K_1 bis M nicht starr aufgebaut, sondern an einigen federnden Drahtspiralen aufgehängt.

Ist die Luft sorgfältig durch Stickstoff verdrängt (auch während der ganzen folgenden Operation muß das Durchleiten von Stickstoff fortgesetzt werden), so bringt man in den etwa 200 ccm fassenden Kolben K_1 ca. 30 g Hydrazin (nach Raschig dargestellt), überschichtet es 1 cm hoch mit trockenem Benzol und trägt blanke Natriumstückchen ein. Jedes Stückchen überzieht sich sofort mit einer dunkelblauen Schicht, entwickelt Gasblasen und scheidet beim Umschütteln Häutchen von festem Natriumhydroxyd ab. Während der Einwirkung des Natriums ist ständiges Umschütteln (ohne Kühlung) erforderlich, damit vermieden wird, daß die Temperatur lokal über Handwärme steigt,

weil diesfalls die Reaktion sich plötzlich sehr beschleunigen und zur Explosion führen würde. Mit fortschreitendem Entfernen des vorhandenen Wassers bemerkt man, daß die flüssige Zone sich um das Natrium herum hellgelb färbt. Diese Gelbfärbung (Lösung von Natriumhydrazid in Hydrazin) verschwindet beim Umschütteln immer wieder, so lange noch Spuren von Hydrazinhydrat vorhanden sind. Bleibt schließlich die Gelbfärbung bestehen, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß alles vorhandene Hydrat durch das Natrium zerlegt ist. Das Reaktionsgemenge stellt nun eine von vielen Gasblasen und flockigen Häuten durchsetzte gelbe Flüssigkeit dar, über welcher das Benzol unverändert schwimmt.

Es ist nun nötig, das Benzol und das vorhandene hydratfreie Hydrazin im Vakuum abzudestillieren. Um diese Destillation zu ermöglichen, ist zwischen dem Glashahn H_1 und dem Rohr M ein Hahn H_2 abgezweigt, der über eine Waschflasche W_4 und ein Chlorcalciumrohr C zu einer guten Wasserluftpumpe führt. Die Flasche W_4 ist bis knapp über die Ausströmungsöffnungen des Einleitungsrohres mit trockenem Quecksilber gefüllt. Sie dient dazu, zu verhüten, daß bei kleinen Druckschwankungen des Vakuums die Luft zurückströmt, indem in einem solchen Fall die Quecksilberkuppe plattgedrückt wird und dann die Ausströmungsöffnungen verschließt. (Dem bei der Evakuierung ausströmenden Gas bietet das Quecksilber kein wesentliches Hindernis.)

Der Hals des Kolbens K_1 wird vor der Destillation bei B_1 zur Capillare ausgezogen und dann abgeschmolzen, worauf man Hahn H_1 schließt. Man setzt den Kolben K_1 nun in ein hohes Becherglas, das zunächst mit Wasser von Zimmertemperatur bis oben gefüllt ist und bis zum oberen Knie des Gasableitungsrohres reicht. Der Kolben K_2 taucht bis zur Ansatzstelle D_1 , der Kolben K_3 mit U_2 und das U-Rohr U_1 ganz in Eis-Kochsalz-Mischungen. Es kann nun vorsichtig evakuiert werden, jedoch so, daß im Kolben K_1 nicht zu starkes Schäumen eintritt, was besonders dann erfolgt, wenn die letzten Anteile des Benzols übergehen. Zunächst entweicht natürlich das im Hydrazin noch gelöste Ammoniak, hierauf geht das Benzol über; eine Erwärmung von K_1 ist dabei noch nicht nötig.

Ist das Benzol vollständig nach dem Kolben K_2 überdestilliert, so erwärmt man das Bad, in welchem K_1 sich befindet, langsam auf 40° , wodurch ein allmähliches Übergehen des freien Hydrazins nach Kolben K_2 erreicht wird.

Ist diese Destillation beendet, so entfernt man Bad und Kühlung, schließt den Hahn H_2 und läßt durch H_1 langsam Stickstoff bis zum Druckausgleich zutreten. Darauf wird das die beiden Kolben K_1 und K_2 verbindende Glasrohr bei B_2 abgeschnitten und der Kolben K_1 samt dem in den Kolben K_2 hinunterreichenden inneren Röhrchen entfernt. (Den Kolben K_1 , der neben Natriumhydroxyd bereits etwas Natriumhydrazid enthält, öffnet man wegen der Explosionsgefahr zunächst nicht, sondern stellt ihn an einen geschützten Ort ins Freie. Durch die langsame Diffusion der Luft in das Innere des Kolbens wird eine allmähliche und ungefährliche Zersetzung des explosiven Natriumhydrazids im Laufe mehrerer Tage erreicht.)

Im Kolben K_2 befindet sich nun nach der Destillation unter dem Benzol absolut wasserfreies Hydrazin. Man wiederholt nun,

während wieder Stickstoff durch den Apparat strömt, das Eintragen von Natrium, wobei man etwa 0.5 g blankes Natrium nach und nach (in 4 Stückchen) in Anwendung bringt. Das Metall überzieht sich sofort beim Einwerfen mit der schon oben erwähnten dunkelblauen Schicht, ohne daß (bei fortgesetztem Umschütteln) sich sichtbare Gasblasen ansetzen. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich gelb, und diese Farbe bleibt von Anfang an bestehen; irgend eine feste Abscheidung entsteht nun nicht mehr. Wird während des Lösungsvorganges der Kolben beständig schwach geschüttelt, so tritt keine wesentliche (ev. gefährliche) Erwärmung ein, sondern die Reaktion verläuft ganz ruhig.

Ist das Natrium vollkommen gelöst, so enthält der Kolben unter der Benzolschicht eine klare gelbe Lösung von Natriumhydrazid in Hydrazin. Um das Natriumhydrazid in festem Zustand zu isolieren, wird das Benzol und das überschüssige Hydrazin in der oben beschriebenen Weise abdestilliert. Zum Übertreiben der letzten Reste von Hydrazin kann man das Wasserbad langsam bis auf 70° erhitzen, ohne daß Explosion eintritt. Der Rückstand stellt dann reines Natriumhydrazid dar.

Bei der Ausführung der Analyse erforderten die explosiven Eigenschaften der Substanz besondere Maßregeln. Da an ein direktes Abwägen nicht zu denken war, beschränkten wir uns darauf, das Hydrazid zunächst durch Wasser in Natriumhydroxyd und Hydrazin zu zerlegen und dann in gleichen Teilen der wäßrigen Lösung einerseits das Natrium, andererseits das Hydrazin zu bestimmen.

Die Substanz wurde nach der im allgemeinen Teil angegebenen Methode unter Benzol mit alkoholhaltigem Benzol vorsichtig zersetzt, dann wurde Wasser hinzugefügt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert. Das Benzol wurde sodann abgehoben und die wäßrige alkoholhaltige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen; von der erhaltenen Lösung wurden gleiche Volumina zur Bestimmung des Hydrazins und des Natriums abpipettiert.

Zwei verschiedene Produkte lieferten uns folgende Werte:

1.	20 ccm der Lösung gaben	0.0780 g Na_2SO_4 ,	entspr. 0.02525 g Na.
	20 » » » »	26.54 ccm N (22.8°, 734.6 mm),	entspr. 0.0296 g N.
2.	20 » » » »	0.1448 g Na_2SO_4 ,	entspr. 0.04688 g Na.
	20 » » » »	48.25 ccm N (20°, 757.7 mm),	entspr. 0.05604 g N.

Aus diesen Werten ergibt sich folgendes atomare Verhältnis zwischen dem vorhandenen Natrium und Stickstoff:

1. 2 Atome Stickstoff: 1.039 Atome Natrium.
2. 2 » » : 1.019 » » .

Die Stickstoff-Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß zur Lösung unter Erwärmen im Wasserbad schwefelsaure Chromsäurelösung zuge-
 tropft und der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Zur Kontrolle dieser Methode wurde (mit demselben Resultat) nach K. A. Hofmann und Küspert¹⁾ mit überschüssiger schwefelsaurer Vanadinsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war, und dann die Menge verbrauchter Vanadinsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lösung bestimmt. Der Umstand, daß beide Methoden genau denselben Stickstoffgehalt ergeben, beweist, daß der Stickstoff ausschließlich in Form von Hydrazin vorlag.

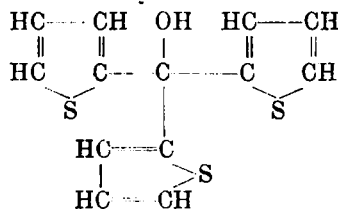
80. W. Schlenk und R. Ochs: Zur Theorie der »Chinocarbonium-Salze«. (Über Triarylmethyle. XIV.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Die Frage nach der Konstitution der gefärbten Triarylcarbinol-Salze, der sog. »Chinocarbonium-Salze«, hat trotz zahlreicher eingehender Bearbeitungen eine endgültige Beantwortung noch immer nicht gefunden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung²⁾ des einen von uns (in Gemeinschaft mit E. Marcus) haben wir unsere Stellung zu dem Problem bereits kurz auseinandergesetzt. Inzwischen haben wir versucht, neues experimentelles Material für die Diskussion zu schaffen.

Es schien uns von besonderem Interesse, ein dreifach aromatisch substituiertes Carbinol darzustellen, dessen aromatische Gruppen eine Bildung chinoider Derivate überhaupt nicht zulassen. Als solche Verbindung kam das Tri- α -thienyl-carbinol:



¹⁾ B. 31, 64 [1898].

²⁾ B. 47, 1676 [1914]. Eine auf diese Abhandlung bezugnehmende Notiz von Kehrman und Wenzel, B. 47, 2274 [1914], läßt mich erkennen, daß meine Ausführungen so gedeutet werden können, als ob die chinoider Formulierung der gefärbten Triarylcarbinolsalze zuerst von Gomberg und nicht von den beiden Genannten aufgestellt worden sei. Ich bedauere das, da mir irgend welche Absicht, die Urheberschaft Kehrman und Wenzels zu verschleiern, vollkommen fernlag.

Schlenk.