

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern, den HHrn. S. Hilpert und Wilhelm Schneider bestens zu danken. Ebenso danke ich auch der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich und der Gewerkschaft »Lothringen« in Gerthe bei Bochum für die Überlassung der Ausgangsmaterialien.

Mülheim-Ruhr, im Dezember 1915.

## 26. Fritz Sommer und Heinrich Pincas: Der Reaktionsmechanismus der Azoimid-Synthese aus Hydrazin und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 20. Dezember 1915.)

Als die wichtigste anorganische Reaktion des Hydrazins kann man die von Th. Curtius<sup>1)</sup> entdeckte Umsetzung dieser Base mit salpetriger Säure bezeichnen, da sie die Möglichkeit bietet, in einfacher Weise die Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, des Azoimids, durchzuführen, der einzigen bisher bekannten anorganischen Verbindung mit drei an einander geketteten Stickstoffatomen. Wenn auch die Curtiussche Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und salpetriger Säure<sup>2)</sup> durch die zwei Jahre später von Wislicenus<sup>3)</sup> aufgefundene Bildungsweise des Azoimids aus Stickoxydul und Natriumamid als praktische Darstellungsmethode für größere Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure einige Zeit hindurch in den Hintergrund trat, so beansprucht sie doch heute wieder insofern das größte Interesse, als es gleichzeitig Thiele<sup>4)</sup> und Stollé<sup>5)</sup> gelang, die Reaktion zwischen Hydrazin und salpetriger Säure, in bestimmter Weise modifiziert, zu einer idealen Darstellungsmethode von stickstoffwasserstoffsauerm Salz auszuarbeiten. Berücksichtigt man weiter, daß manche scheinbar selbständigen Synthesen des Azoimids, z. B. die auf der direkten Oxydation des Hydrazins beruhenden, zunächst sehr merkwürdig erscheinenden Synthesen von Browne und Shetterley<sup>6)</sup>, ferner die von Tanatar<sup>7)</sup> nach den Darlegungen von F. Sommer<sup>8)</sup> wahrscheinlich ebenfalls auf die Curtiussche Synthese zurückzuführen sind, so

<sup>1)</sup> B. 23, 3023 [1890]; Curtius u. Rissom, ibid. 26, 1263 [1893]. Curtius und Radenhausen, J. pr. [2] 43, 207—208.

<sup>2)</sup> B. 26, 1263 [1893]. <sup>3)</sup> B. 25, 2084 [1892]. <sup>4)</sup> B. 41, 2681 [1908].

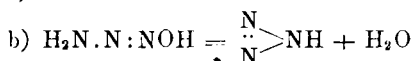
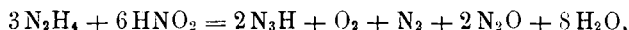
<sup>5)</sup> B. 41, 2811 [1908].

<sup>6)</sup> Am. Soc. 29, 1305—1312; 30, 53—63; 31, 221—237, 783—799.

<sup>7)</sup> B. 35, 1810 [1902].

<sup>8)</sup> Z. a. Ch. 86, 78.

So soll nach Angeli<sup>1)</sup> die Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure nach dem Schema erfolgen:


$$3\text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{N}_3\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{H} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{N} - \text{O} \cdot \\ \diagdown \text{N} - \text{N} - \text{O} \cdot \end{array}$$
$$\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{HNO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{NOH} + 2 \text{H}_2\text{O}.$$
$$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}.$$
$$2\text{N}_2\text{H}_4 + 3\text{HNO}_2 = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}.$$

Turrentine<sup>6)</sup> konnte also ohne Übertreibung in einer kürzlich erschienenen Arbeit bemerken, bei einer Prüfung der diesbezüglichen

<sup>3)</sup> Bl. [3] 31, 905 [1898].

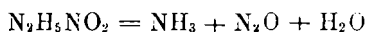
<sup>4)</sup> B. 38, 4102 [1905].

<sup>6)</sup> Am. Soc. 36, 23—35 [1913].

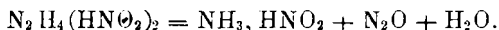
Literatur werde offenbar, daß dieselben reagierenden Stoffe völlig verschiedene und einander widersprechende Resultate ergeben haben.

Die folgenden Ausführungen sollen nun zeigen, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit viel einfacher liegen, als man nach den widerspruchsvollen Literaturangaben annehmen sollte.

Will man klaren Einblick in die Reaktionsverhältnisse gewinnen, so hat man streng zu unterscheiden zwischen der Umsetzung in neutraler und einer solchen in saurer Lösung. Die Reaktion in neutraler Lösung hat der eine von uns<sup>1)</sup> bereits vor einiger Zeit studiert und dabei nachweisen können, daß unter diesen Bedingungen der Umsatz zwischen Hydrazin (1 Mol) und salpetriger Säure (1 Mol) normalerweise zur Salzbildung führt, wobei es ohne Schwierigkeit gelingt, das entstandene Hydrazin-nitrit,  $N_2H_5NO_2$ , in Form von gut ausgebildeten, hygroskopischen, äußerst löslichen Prismen zu isolieren. Bemerkenswert war die große Beständigkeit dieses Hydrazinsalzes gegenüber der des homologen Ammoniumnitrits. Weiter konnte gezeigt werden, daß sich das normale Hydrazinnitrit beim thermischen Zerfall sowohl in Form des festen Salzes als auch in wäßriger Lösung quantitativ gemäß der Gleichung:



zersetzt. Die Tatsache, daß dieser Zerfall ähnlich dem des Ammoniumnitrits durch freie salpetrige Säure katalytisch enorm beschleunigt wird, führte weiterhin zu dem erwarteten Resultat, daß die Darstellung eines Hydrazinbinitrits undurchführbar war, da dieses, wie alle Salze des zweiwertigen Hydrazins, in wäßriger Lösung in normales Salz und freie salpetrige Säure dissoziiert. Die Einreihung der Hydrazinnitrit-Zersetzung in die autokatalytischen Reaktionen konnte daher mit Recht vorgenommen werden. Bei dem Zerfall des Hydrazinbinitrits nimmt, wie der Versuch weiter bestätigte, die hydrolytisch abgespaltene, freie salpetrige Säure zunächst an der Umsetzung nicht teil; sie wirkt rein katalytisch und ist infolgedessen nach Beendigung der Hauptreaktion noch zum größten Teil nachweisbar:



Ihre Wirkung als stark positiver Katalysator nimmt jedoch infolge Neutralisation durch das entstandene Ammoniak ständig ab. Das neugebildete Ammoniumnitrit zerfällt nun seinerseits in bekannter Weise in Stickstoff und Wasser und bildet eine Nebenreaktion, die je nach Zeit, Temperatur, Konzentration und auch katalytischer Beeinflussung mehr oder minder weit vorschreitet. Wie man sieht,

<sup>1)</sup> F. Sommer, Z. a. Ch. 83, 119 [1913].

tritt unter diesen Bedingungen Stickstoffwasserstoffsäure nicht auf; die Umsetzungsprodukte sind Ammoniak, Stickoxydul und Wasser, in sekundärer Reaktion bildet sich auch Stickstoff. Die synthetisch wichtige Bildung von Azoimid findet dagegen erst statt, wenn eine bestimmte Wasserstoff-Ionen-Konzentration erreicht ist.

Diese Resultate, die in der erwähnten Sommerschen Arbeit in eingehender Weise durch analytische Belege bekräftigt worden waren, hatten den Vorgang der Hydrazinnitrit-Zersetzung in einfachen Lösungen des Mono- und des Bisnitrits klargestellt. Die Ergebnisse mußten aber auch für die Umsetzung in stark sauren Lösungen gewisse Bedeutung besitzen. Von Sommer ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der Zerfall in Richtung Ammoniak, Stickoxydul und Wasser wahrscheinlich auf eine Zersetzung des undissoziierten Hydrazinnitrits zurückzuführen sei. Demgemäß mußte diese Reaktion mit steigender Wasserstoff-Ionen-Konzentration, die eine Verringerung an undissoziiertem Salz bedingte, gesetzmäßig abnehmen. Ein näheres Eingehen auf die Hydrazinnitrit-Zersetzung in sauren Lösungen mußte also zunächst auf diesen wichtigen Punkt sein Augenmerk richten.

Zur Durchführung der diesbezüglichen Versuche dienten zwei ca.  $\frac{1}{10}$ -normale, nach dem Verfahren von Sommer dargestellte Hydrazinnitrit-Lösungen, von denen die eine (A) 0.075 g  $N_2H_5NO_2$  pro ccm, die andere (B) 0.060 g  $N_2H_5NO_2$  enthielt. Die Zersetzung des Hydrazinnitrits wurde folgendermaßen ausgeführt:

10 ccm der Original-Hydrazinnitrit-Lösung wurden, aus einer Bürette tropfend, bei 0° unter starkem Rühren mit 100 ccm Säure innig vermischt. Die angewandten Säuren waren Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Ihre Konzentrationen wurden in den Intervallen von ca. 1 n—6 n variiert. Die Verwendung von Schwefelsäure verbot sich von selbst, da beim Eintropfen der Hydrazinnitritlösung in die Schwefelsäure bald ein Niederschlag von schwerlöslichem Hydrazinbisulfat ausfiel, der schwierig und bei höheren Säurekonzentrationen nur unvollständig zur Umsetzung zu bringen war. Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit auf 250 ccm aufgefüllt und in Bezug auf Hydrazin, salpetrige Säure und Ammoniak quantitativ untersucht. Zur Hydrazin-Analyse wurden 25 ccm, zur Ammoniak-Bestimmung, die erst nach Zerstörung des in der Lösung vorhandenen Hydrazins vorgenommen wurde, 100 ccm verwendet. Die gefundene Ammoniakmenge mußte einen genauen Anhalt für den in Richtung Ammoniak, Stickoxydul und Wasser erfolgten Umsatz geben.

Bei den Versuchen mit Salz- und Salpetersäure betrug der Jodtiter (für die Hydrazinbestimmung) 6.38, bei denjenigen mit Essigsäure 6.00. Die zur Ammoniak-Analyse benutzte Schwefelsäure war  $\frac{1}{10}$  normal. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Zerfall einer ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Hydrazinnitrit-Lösung in Säuren  
verschiedener Konzentration bei 0°.

A. Zersetzung von 10 ccm  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Lösung A = 0.75 g  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  in Salzsäure.

Normalität der HCl	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ $\text{N}_2\text{H}_4$ -Rest	$\frac{0}{0}$ gebild. $\text{NH}_3$	$\text{HNO}_2$
6.5	33.5	1.1	44.3	3.6	nicht vorhanden
5.7	33.6	1.1	44.43	3.6	
1.3	33.6	1.3	44.43	4.3	

B. Zersetzung von 10 ccm  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Lösung A = 0.75 g  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$   
in Salpetersäure.

Normalität der $\text{HNO}_3$	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ $\text{N}_2\text{H}_4$ -Rest	$\frac{0}{0}$ gebild. $\text{NH}_3$	$\text{HNO}_2$
5.4	23.4	1.05	31.0	3.5	nicht vorhanden
3.5	24.8	1.1	32.8	3.6	
0.86	25.7	1.41	34.0	4.7	

C. Zersetzung von 10 ccm  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Lösung B = 0.6 g  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  in Essigsäure.

Normalität der $\text{CH}_3\text{COOH}$	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{0}{0}$ $\text{N}_2\text{H}_4$ -Rest	$\frac{0}{0}$ gebild. $\text{NH}_3$	$\text{HNO}_2$
4.4	17.1	8.4	26.1	27.4	nicht vorhanden
3.5	17.3	8.8	26.4	28.7	
0.9	18.6	9.6	28.3	32.8	

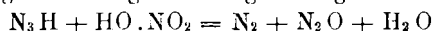
Aus den Resultaten der vorliegenden drei Versuchsserien läßt sich Folgendes erkennen: Im Gegensatz zu dem Zerfall des Hydrazinmono- bzw. -bisnitrits in einfachen, wäßrigen Lösungen, bei dem Hydrazin und salpetrige Säure in äquivalenten Mengen verschwinden, sehen wir bei der Zersetzung in Säuren, daß nach beendeter Reaktion stets noch ein Überschuß von Hydrazin vorhanden ist. Salpetrige Säure, auf die nach der Hydrazin-Titration mit Jodkalium-Stärke-Lösung geprüft wurde, konnte in keinem Falle mehr nachgewiesen werden. Die Mengen des noch vorhandenen Hydrazins wiesen bei den verschiedenen Säurekonzentrationen nur unerhebliche Differenzen auf, bei den drei Säurearten jedoch wichen sie erheblich voneinander ab. Ganz ähnlich verhielt es sich mit den Mengen des ge-

bildeten Ammoniaks. So war z. B. bei 3.5-*n*-Salpetersäure bezw. Essigsäure das Verhältnis des prozentual erhaltenen Ammoniaks ungefähr 1:10. Diese Beobachtung lieferte eine ausgezeichnete Bestätigung für die auf der Analogie zur Ammoniumnitrit-Zersetzung aufgebauten Annahme, daß der Zerfall des Hydrazinnitrits in Ammoniak, Stickoxydul und Wasser auf der Zersetzung des undissoziierten Moleküls beruht. Beim Eintropfen der Hydrazinnitritlösung in Säuren muß nämlich eine Verteilung des Hydrazins zwischen der salpetrigen und der zur Zersetzung verwendeten Säure stattfinden. Entsprechend ihrem völlig verschiedenen Dissoziationsgrade, mußten also Essigsäure einerseits, Salz- und Salpetersäure andererseits jene Verteilung in ganz verschiedenem Maße beeinflussen, und zwar so, daß die ihrer Stärke nach der salpetrigen Säure näher verwandte Essigsäure eine erheblich höhere Konzentration an undissoziiertem Hydrazinnitrit zuließ als die stark dissoziierte Salz- und Salpetersäure, in deren Gegenwart sich nach der Mischung hauptsächlich Hydrazinchlorid bezw. Nitrat neben freier salpetriger Säure in Lösung befanden.

Die oben stehenden Versuche können demnach als Beweis für die Tatsache gelten, daß die Hydrazinnitrit-Zersetzung in Richtung Ammoniak-Stickoxydul-Wasser mit zunehmender H-Ionen-Konzentration abnimmt, und zwar bei starken Säuren derart, daß der Umsatz in dieser Richtung nur noch wenige Prozente beträgt.

Die andererseits experimentell bewiesene Tatsache, daß Hydrazin und salpetrige Säure nicht in äquivalenten Mengen verschwinden, konnte folgende Gründe haben. Zunächst war es möglich, daß der Umsatz in einem Molekularverhältnis von 1 Mol.  $N_2H_4$  zu 2 Mol.  $HNO_2$  vonstatten ging, wodurch ein Rest von Hydrazin übrig bleiben mußte, oder aber es konnte die Annahme gemacht werden, daß ein neues Reaktionsprodukt mit der salpetrigen Säure in Aktion trat. Dieses neue Reaktionsprodukt, das sich bei den oben beschriebenen Versuchen äußerlich schon durch den intensiven Geruch bemerkbar machte, konnte nur die bei dieser Zersetzung normalerweise nach der einfachen Bruttogleichung  $N_2H_4 + HNO_2 = N_2H + H_2O$  auftretende Stickstoffwasserstoffsäure sein.

Die Umsetzung zwischen salpetriger Säure und Azoimid ist neuerdings endgültig klargestellt worden. Nachdem bereits Thiele<sup>1)</sup> in einer kurzen Notiz auf die wahrscheinliche Bedeutung dieser Reaktion bei der Curtius'schen Azoimidsynthese hingewiesen und nach qualitativer Prüfung die richtige Umsatzgleichung:



<sup>1)</sup> B. 41, 2808 [1908].

aufgestellt hatte, haben wir vor kurzem<sup>1)</sup> die Reaktion exakt quantitativ untersucht, im besonderen auf ihre große Geschwindigkeit auch in starken Verdünnungen hingewiesen und ihre Anwendung in der analytischen Praxis empfohlen.

Für die vorliegende Untersuchung stand nun die folgende Frage im Vordergrund des Interesses: Kann die Thielesche Reaktion in Bezug auf Geschwindigkeit in Wettbewerb treten mit einer parallel zu ihr sich vollziehenden Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure und demgemäß bei der Curtiusschen Azoimidsynthese eine Rolle spielen?

Die Beantwortung dieser Frage, welche gewissermaßen eine Aufklärung über die »Verteilung« von salpetriger Säure zwischen Hydrazin und Azoimid verlangt, wurde experimentell folgendermaßen durchgeführt.

Für die Versuche in Salz- und Salpetersäure wurden wäßrige Lösungen von bestimmtem äquivalentem Gehalt an Hydrazin in Form von Hydrazinmonosulfat (Lös. A), an salpetriger Säure in Form von Natriumnitrit (Lös. B) und von Azoimid in Form seines Natriumsalzes (Lös. C) hergestellt. Nachdem die Hydrazin- und die äquivalente Menge von Azoimidlösung in einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt, in dem sich 100 ccm der für die Umsetzung bestimmten Säure befanden, gut miteinander vermischt waren, wurde die Natriumnitritlösung aus einer Bürette tropfenweise ganz allmählich dazugegeben, während der Kolben dauernd stark geschüttelt wurde. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm schritten wir zur Analyse.

100 ccm der zum Umsatz bestimmten Originallösungen entsprachen 1.48 g  $N_2H_4$  (Lös. A), 2.37 g  $HNO_2$  (Lös. B) und 2.14 g  $N_3H$  (Lös. C). Es wurden in Reaktion gebracht von A 20.0 ccm, von B 19.12 ccm, von C 19.34 ccm. Die Analyse des Hydrazins neben der Stickstoffwasserstoffsäure wurde derart ausgeführt, daß in 25 ccm das Hydrazin in üblicher Weise nach Stollé<sup>2)</sup> mit Jod titriert und in einer neuen Probe von 25 ccm der gesamte in den beiden Stickstoffwasserstoffen enthaltene latente Stickstoff als solcher gasvolumetrisch gemessen wurde. Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffe zu Stickstoff wurde durch eine Mischung, bestehend aus festem Cerisalz und Ammoniumvanadat<sup>3)</sup> zuwege gebracht.

Die »Verteilungsversuche« in Essigsäure wurden mit abgewogenen äquivalenten Mengen von chemisch reinem Hydrazinbisulfat, Natriumnitrit und Natriumazid ausgeführt. Es wurden zur Reaktion gebracht 0.4 g Hydrazinbisulfat (A), 0.212 g Natriumnitrit (B) und 0.199 g Natriumazid (C). Im übrigen wurde wie oben verfahren. A und C wurde in einen Viertelliterkolben gebracht, in etwa 30 ccm Wasser aufgelöst und mit 100 ccm Essigsäure bestimmter Konzentration vermengt. Dazu kam tropfenweise die obige in 20 ccm Wasser gelöste Menge Nitrit. Die Hydrazinbestimmung geschah in 50 ccm, die Analyse des Gesamtstickstoffs und des Ammoniaks wurde mit 50 ccm

<sup>1)</sup> B. 48, 1963 [1915].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 174, 332.

<sup>3)</sup> Siehe H. Pincas, Dissertation, Berlin 1915, S. 26. Druck von C. Siebert.

bzw. 100 ccm der Lösung vorgenommen. Der Jodtiter war 6.295. Die Ergebnisse, welche infolge der nicht ganz einfachen analytischen Basis nur auf einige Prozent genau angenommen werden können, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Verteilung von salpetriger Säure zwischen Hydrazin und Azoimid in Säuren verschiedener Konzentration bei 18°.

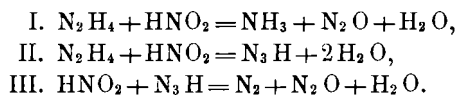
Normalität der ur- sprünglich angewandten Säure	Gemessen ccm Gesamt- stickstoff	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $n/10$ - $H_2SO_4$	% $N_2H_4$ -Rest	% $N_3H$ -Rest	% gebild. $NH_3$
HCl:						
5.7	40.6 (20°, 763 mm)	49.35	0.9	67.9	72.8	2.3
1.3	40.9 (21°, 763 mm)	46.20	1.0	63.4	76.0	2.4
HNO <sub>3</sub> :						
3.5	42.9 (24°, 757 mm)	43.14	1.1	59.4	75.1	3.1
0.86	46.1 (23°, 758 mm)	41.60	1.29	55.9	85.8	3.4
CH <sub>3</sub> ·COOH:						
3.5	18.8 (20°, 752 mm)	38.35	1.31	77.4	35.0	10.6
0.90	20.1 (20°, 751 mm)	42.36	1.40	85.4	32.7	11.3

Die aus diesen Versuchen zu ersiehende »Verteilung« der salpetrigen Säure läßt ohne weiteres den Schluß zu, daß die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Azoimid schneller verläuft als die zwischen salpetriger Säure und Hydrazin, wenn es auch zunächst den Anschein hat, als ob bei stark dissoziierten Säuren (Salz- und Salpetersäure) weniger Azoimid verschwindet als Hydrazin. Bei 5.7 *n*-Salzsäure z. B. ist das Verhältnis der Restbestände 67.9 %  $N_2H_4$  zu 72.8 %  $N_3H$  und nimmt noch mit abnehmender Säurekonzentration zugunsten des Umsatzes von Hydrazin zu. Bei Salpetersäure liegen die Verhältnisse ähnlich; auch hier behält die Hydrazinreaktion bei 3.5 *n*-Säure mit ca. 15 % scheinbar die Oberhand. Dagegen bietet die Umsetzung in essigsaurer Lösung ein andres Bild. Hier zeigt sich von vornherein deutlich ein Überwiegen der Thieleschen Reaktion. Während z. B. bei der 3.5 *n*-Säure 65 % Azoimid verschwinden, beträgt der Umsatz mit Hydrazin nur 22.6 %, d. h. es setzt sich rund dreimal soviel Azoimid wie Hydrazin um. Zu dem eben besprochenen Zahlenmaterial ist jedoch zu bemerken, daß es, um richtig gedeutet zu werden, einer erheblichen Korrektur bedarf. Diese ergibt sich aus der Tatsache, daß ja in sauren Lösungen Hydrazin mit salpetriger Säure schon allein Azoimid bildet. Man muß also, um die experimentell ermittelten Zahlen auf ihren wahren Wert zu redu-



zieren, berücksichtigen, daß neben dem zugesetzten Azoimid ein nicht unbeträchtlicher Teil Stickstoffwasserstoffsäure während der Reaktion entsteht, daß also in Wirklichkeit mehr Azoimid an der Umsetzung teilnimmt als für sie von vornherein bestimmt war. Wie sich zeigen wird, erfolgt die Azoimidbildung in starken Säuren zu nahezu 95 %. Daraus folgt aber, daß sich die Zahlen für die Salz- und Salpetersäureversuche erheblich zugunsten der Reaktion Azoimid-salpetrige Säure verschieben. Nehmen wir als Beispiel wiederum den Verlauf in 5.7*n*-Salzsäure. Umgesetzt haben sich hier scheinbar 27.2 % Azoimid und tatsächlich 32.1 % Hydrazin. Macht man aber hier die richtige Voraussetzung, daß der Hydrazinumsatz zu ca. 95 % in der Richtung Azoimid erfolgt ist, so ergibt sich daraus, daß noch ca. 30 % Azoimid mehr als zu Beginn vorhanden sein müßten, wenn das Azoimid nicht mit salpetriger Säure in Reaktion getreten wäre. Da das letztere jedoch der Fall ist, erhöht sich der Umsatz der Stickstoffwasserstoffsäure um diese 30 %, d. h. das Verhältnis der Umsätze von Hydrazin und Azoimid ist  $32.1 : 27.2 + 30 = 57.2$  %. Diese Korrektur ist in gleicher Weise auf die übrigen Resultate mit Salz- und Salpetersäure anzuwenden; mit gewisser Beschränkung auch auf den Umsatz in essigsaurer Lösung. Hier entsteht das Azoimid aus Hydrazin und salpetriger Säure nicht in gleicher Menge wie in starken Säuren, was schon aus der bedeutend höheren Ausbeute an Ammoniak hervorgeht. Immerhin erfolgt die Azoimidbildung unter diesen Bedingungen noch zu einem erheblichen Prozentsatze, so daß die Zahlen sich auch hier um ein weiteres zugunsten der Thieleschen Reaktion verschieben. Die auffällige Erscheinung, daß gerade in essigsaurer Lösung, also in schwach dissoziierten Säuren, die Thielesche Reaktion von vornherein so weitgehend in den Vordergrund tritt, erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß diese Reaktion unter den gegebenen Voraussetzungen vornehmlich in Konkurrenz steht mit der Ammoniak-Stickoxydul-Wasser-Reaktion, bei der die Geschwindigkeitsverhältnisse für sie günstiger liegen, als wenn sich der Parallelzerfall hauptsächlich in Richtung Azoimid-Wasser bewegt.

Nach dem bisher Mitgeteilten hat man bei der Zersetzung des Hydrazinnitrits in wäßrigen sauren Lösungen zwischen folgenden drei Reaktionen zu unterscheiden:



Von diesen sind die Reaktionen I und II primäre, die Reaktion III ist eine sekundäre Reaktion. Durch exakte Analytik der Reaktions-

produkte konnte nun tatsächlich bewiesen werden, daß mit der Festlegung der obigen drei Gleichungen die fragliche Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure völlig geklärt war.

Bei der praktischen Durchführung dieser Versuche hielten wir uns an die Anordnung von Dennstedt und Göhlich<sup>1)</sup>, die das Hydrazin in Form des Bisulfats, die salpetrige Säure in Form des Natriumsalzes verwandten.

Zu 5 g chemisch reinem Hydrazinbisulfat, die in 150 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 %) gelöst waren, wurden unter Rühren die äquivalente Menge, d. h. 2.7 g in 20 ccm Wasser gelöstes, chemisch reines Natriumnitrit bei Zimmertemperatur zutropfen gelassen (Versuche Nr. 1 und 2, Tabelle III). Hierauf wurde zur Analyse geschritten. Zunächst wurde nach Zugabe einer weiteren Menge Schwefelsäure das gebildete Azoimid in stark verdünnte Kalilauge destilliert. Von dem auf 250 ccm aufgefüllten Destillat wurden 25 ccm mittels Cerisalzes analysiert. Den Rückstand des Destillats verdünnten wir auf 500 ccm und entnahmen ihm 10 ccm für die Hydrazinitration und 100 ccm für die Ammoniakdestillation. Bei Versuch Nr. 3 (Tabelle III) wurde, um das Ergebnis in schwach dissoziierten Säuren prüfen zu können, das Hydrazinbisulfat statt in Wasser und Schwefelsäure in 150 ccm 20-prozentiger Essigsäure aufgelöst. Der Jodtiter war 6.295 für Versuch 1 und 2, 6.8203 für Versuch 3.

Im Anschluß an diese Versuche wurde zwecks Ausführung der Umsetzung in Lösungen höherer H-Ionen-Konzentration das Hydrazinsalz in Phosphorsäure bestimmter Konzentration gelöst. Diese Versuchsserie ist in Tabelle IIIa wiedergegeben. Die Anwendung von Phosphorsäure erfolgte notwendigerweise aus nachstehenden Gründen: Schwefelsäure höherer Konzentration war nicht imstande, die zu den Versuchen nötige Menge Hydrazinbisulfat in Lösung zu halten. Ebenso konnte Salpetersäure nicht in Betracht kommen, da ja schon Sabanejeff<sup>2)</sup> gezeigt hat, daß sich Hydrazin in starker Salpetersäure allein in bisher ungeklärter Weise unter Azoimiddbildung zersetzt. Auch die Verwendung von Salzsäure hätte bei der analytischen Verarbeitung der Resultate wegen der beabsichtigten hohen Chlor-Ionen-Konzentration Schwierigkeiten bereitet. Daher wählten wir Phosphorsäure, die, obwohl sie erheblich weniger dissoziiert ist als z. B. eine äquivalente Salzsäure — in  $\frac{1}{10}n$ -Lösung ist das Verhältnis der H-Ionen-Konzentrationen ungefähr 1 : 4 — doch als eine starke Säure angesprochen werden kann. Bei diesen Versuchen betrug der Jodtiter 6.295. Die Rechnungen beziehen sich auf umgesetztes Nitrit.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 20, 21 [1899].

Tabelle III.

Analytische Versuche nach Dennstedt und Göhlich.

Gemessen ccm Azidstickstoff	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ - $H_2SO_4$	$\frac{o}{o}$ gebild. $N_3H$	$\frac{o}{o}$ $N_2H_4$ -Rest	$\frac{o}{o}$ gebild. $NH_3$
27.1 (18°, 765 mm)	22.9	6.1	19.4	37.1	7.6
28.2 (19°, 765 mm)	23.0	5.4	20.1	36.8	6.8
9.5 (17°, 761 mm)	18.14	23.8	6.7	31.2	30.2

Tabelle IIIa.

Analytische Versuche nach Dennstedt und Göhlich in Phosphorsäure hoher Konzentration.

100 g der Phosphor- säure-Lösung enthielten g $H_3PO_4$	Gemessen ccm Azid- stickstoff	Verbraucht ccm Jod	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ - $H_2SO_4$	$\frac{o}{o}$ gebild. $N_3H$	$\frac{o}{o}$ $N_2H_4$ -Rest	$\frac{o}{o}$ gebild. $NH_3$
16.5	33.4 (20°, 757 mm)	22.9	3.14	23.5	37.0	3.9
30.3	21.9 (19°, 763 mm)	25.5	2.1	15.7	41.2	2.6
40.9	9.25 (17°, 763 mm)	28.2	2.0	6.7	45.6	2.5

Die Bedeutung der in den beiden obigen Tabellen enthaltenen Analysenresultate für die Erkenntnis des Reaktionsverlaufs lernt man am besten durch die Betrachtung eines speziellen Falles kennen, z. B. der Umsetzung in 30.3-proz. Phosphorsäure (Tabelle IIIa, Versuch 2). Der hier gefundene Wert für Ammoniak sagt ohne weiteres, daß die Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure in Richtung Ammoniak-Stickoxydul-Wasser zu 2.6% vor sich gegangen ist, wie auch die ermittelte Prozentzahl für Azoimid den Umsatz in Richtung Stickstoffwasserstoffsäure zu 15.7% anzeigt. Einer Erklärung bedarf nur der Rest des nicht umgesetzten Hydrazins. Hier greift eine auf Grund der geschilderten Verteilungsversuche durchaus wahrscheinliche Hypothese Platz, zu der man durch folgende Überlegung gelangt. Die 41.2% Hydrazin konnten nicht zur Umsetzung kommen, weil die zu Beginn vorhandene äquivalente Menge salpetriger Säure auch in anderer Weise, nämlich von der während der Umsetzung gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure in Anspruch genommen wurde. Die Annahme geht nun dahin, dem gefundenen Rest Hydrazin eine gleiche Menge von intermediär entstandenem und

durch die salpetrige Säure zerstörtem Azoimid an die Seite zu stellen.

Von der gesamten salpetrigen Säure (100%) haben sich dementsprechend umgesetzt:

1. 2.6% in Richtung Ammoniak-Stickoxydul,
2. 15.7% » » wirklich vorhandenen Azoimids,
3. 41.2% » » intermediär vorhanden gewesenen Azoimids, und
4. 41.2% » » der Thieleschen Reaktion mit den unter 3 angegebenen 41.2% intermediär gebildeten Azoimids.

100.7%

Aus diesen Zahlen, deren Summe tatsächlich etwa 100 ergibt, ersieht man, daß sich die Analysenresultate einzig und allein aus den drei Reaktionen:

1.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 = \text{N}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

erklären lassen. Die Summe von 1—3 = 59.5 ergibt den Umsatz des Hydrazins. Aus den Analysenzahlen ist der Wert  $(100 - 41.2) = 58.8\%$  zu erwarten; die Übereinstimmung ist naturgemäß auch hier recht gut. Die gleichen Resultate ergeben auch die anderen Versuche, gleichgültig, ob der Umsatz in schwachen Säuren (siehe Tabelle III, Versuch 3), oder in starken Säuren von niedriger oder hoher Konzentration erfolgt (Tabelle IIIa). So beträgt z. B. auch bei dem Versuch in essigsaurer Lösung (Tabelle III, Versuch 3), wo in charakteristischer Weise wiederum die Ammoniak-Stickoxydul-Wasser-Reaktion weitgehend in den Vordergrund tritt, die Summe der umgesetzten salpetrigen Säure nach der obigen Berechnung 99.3%.

Diese Auffassung der Reaktion ermöglicht auch die zu erwartende Azid-Ausbeute rechnerisch zu ermitteln, wenn der Hydrazinrest und die Menge des gebildeten Ammoniaks bekannt sind. Es ist nämlich, prozentual gesprochen:

$$100 = \text{Ammoniak} + \text{wirklich vorhandenes Azid} + 2 \text{ Hydrazinreste,} \\ \text{mithin:}$$

$$\text{Azid} = 100 - \text{Ammoniak} - 2 \text{ Hydrazinreste.}$$

So ergibt sich nach dieser Berechnung z. B. aus Versuch 2 (Tabelle IIIa):

$$\text{Azid} = 100 - 6.8 - 2 \cdot 36.8 = 19.6,$$

während in guter Übereinstimmung damit 20.1% Azoimid gefunden wurden. Natürlich kann man auch umgekehrt aus dem Ammoniak und dem analytisch bestimmten Azid das nicht umgesetzte Hydrazin berechnen.

Für die praktische Verwendung der Curtiusschen Azoimid-Synthese ist nach diesen Versuchen die Tatsache von Bedeutung, daß, während die Ammoniak-Stickoxydul-Wasser-Reaktion sich bei der Zersetzung in 16.5-prozentiger und 40.9-prozentiger Phosphorsäure nur um wenige Prozente ändert, die Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure beträchtliche Unterschiede aufweisen. In demselben Konzentrationsintervall sinken sie von 23.5% auf 6.7%. Mit starker Säurekonzentration wächst also die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Azoimid um ein beträchtliches, eine Beobachtung, die übrigens auch durch die »Verteilungsversuche« bestätigt wird.

Vor allem jedoch führen die oben besprochenen Überlegungen zu der Erkenntnis, daß der Umsatz zwischen Hydrazin und salpetriger Säure in starker H-Ionen-Konzentration in Bezug auf umgesetztes Hydrazin fast quantitativ in Richtung des Azoimids verläuft, daß aber diese Reaktion die zu erwartenden Ausbeuten nicht geben kann, da der als sekundäre Reaktion sich abspielende Vorgang, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Azoimid, die gute Ausbeute durch Zerstörung des Azoimids stark beeinträchtigt.

Nehmen wir wieder das Beispiel in 30.3-prozentiger Phosphorsäurelösung. Die Gesamtmenge des entstandenen Azoimids, d. h. die Summe des effektiv vorhandenen und des durch die Thielesche Reaktion zerstörten, betrug hier  $15.7 + 41.2 = 56.9\%$ , die umgesetzte Menge Hydrazin 58.8%. Hieraus ergibt sich eine Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure (effektiv vorhanden und intermediär gebildet), auf umgesetztes Hydrazin berechnet, von 96.7%.

Waren diese Überlegungen richtig, so mußte es möglich sein, durch Auswahl günstiger Versuchsbedingungen eine weitgehende Verbesserung der Azoimid-Ausbeute herbeizuführen. Die Richtlinien, welche ein erfolgreiches Arbeiten versprachen, waren die folgenden. Zunächst mußte unter Verwendung stark dissoziierender Säuren gearbeitet werden, da ja die Zersetzung in schwachen Säuren, z. B. in Essigsäure, die Reaktion in der Richtung des Zerfalls Ammoniak-Stickoxydul-Wasser ablenkte. Andererseits durfte, wie die Versuche in Phosphorsäure lehren, die Konzentration der angewandten starken Säure nicht zu groß sein. Die Einsicht, daß die unerwünschte Zersetzung in Richtung Ammoniak-Stickoxydul-Wasser eine Folge des Zerfalls von undissoziiertem Hydrazinnitrit ist, schloß ferner eine allzuhohe Konzentration des Hydrazinsalzes aus. Umgekehrt mußte es aber von Nutzen sein, stets einen Überschuß an Hydrazin in Lösung

zu haben, da eine solche Versuchsbedingung aus Gründen der Massenwirkung die ebenfalls nicht erwünschte Thielesche Reaktion in den Hintergrund drängen mußte.

Dementsprechend arbeiteten wir von vornherein in 16.5-prozentiger Phosphorsäure und wendeten sofort die in Bezug auf salpetrige Säure 10-fach äquivalente Menge Hydrazin an, die wir in Form des leicht löslichen Hydrazin-Hydrochlorids zur Reaktion brachten. Das zur Verwendung kommende Salz enthielt 97.6%  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und als Verunreinigung 1.52%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Nachdem die zur Umsetzung bestimmte Menge in einem dickwandigen Stutzen bei Zimmertemperatur (18°) in der für den betreffenden Versuch vorgesehenen Anzahl ccm Phosphorsäure aufgelöst war, wurde unter kräftigem Rühren ganz allmählich eine Lösung von 1.35 g in Wasser gelöstem, reinem Natriumnitrit tropfenweise zugegeben. Hierauf wurde das gesamte gebildete Azoimid in einen Meßkolben mit verdünnter Lauge destilliert und nach dem Auffüllen zur Marke der zehnte Teil des Destillats nach der Cermethode analysiert.

Die Versuche, welche in Bezug auf die verwendete Menge Hydrazinsalz und die Volumina Phosphorsäure variiert wurden, sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Rechnungen beziehen sich auch hier auf umgesetztes Nitrit.

Tabelle IV.

Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazinmonohydrochlorid und Natriumnitrit in Phosphorsäurelösung.

Versuch Nr.	ccm 16.5-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ - Lösung	g $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$	ccm Azidstickstoff	% geb. $\text{N}_3\text{H}$	1.35 g $\text{NaNO}_2$ gelöst in ccm $\text{H}_2\text{O}$
1	100	13.8	16.6 (19°, 760 mm)	23.6	30
2	200	13.8	23.0 (21°, 765 mm)	33.0	30
3	300	13.8	26.4 (16°, 752 mm)	37.1	30
4	700	13.8	26.5 (20°, 763 mm)	37.7	30
5	950	13.8	26.6 (21°, 762 mm)	37.9	30
6	950	27.6	32.0 (19°, 740 mm)	44.5	30
6a	950	27.6	32.1 (20°, 761 mm)	45.5	30
7	950	41.4	26.7 (17°, 754 mm)	37.95	30
7a	950	41.4	26.7 (18°, 750 mm)	37.6	30
8	400	27.6	41.4 (15°, 742 mm)	58.5	400
8a	(ca. 25-proz.) 400	27.6	42.7 (20°, 750 mm)	59.6	400
8b	(ca. 25-proz.) 400	27.6	41.4 (20°, 750 mm)	58.0	400
	(ca. 25-proz.)				

Zu vorstehender Tabelle sind zunächst folgende Anmerkungen zu machen: Im Gegensatze zu den übrigen Versuchen wurde bei den

Versuchen 6a und 7a das Natriumnitrit vor dem Versuche mit der zehnfachen, bei den Versuchen 8a und 8b mit der äquivalenten bzw. der dreifach äquivalenten Menge Hydrazinchlorid vermischt. In diesen Fällen mußte natürlich die Hauptmenge des angewendeten Hydrazinchlorids entsprechend verringert werden.

Die Versuche selbst lehrten nun Folgendes: Versuch Nr. 1 zeigte, daß trotz eines zehnfach äquivalenten Überschusses an Hydrazin keine wesentliche Verbesserung der Azoimidausbeute erzielt werden konnte. Der Wert 23.6 % stimmte fast mit der bei Anwendung äquivalenter Mengen von Nitrit und Hydrazinsalz erhaltenen Prozentzahl überein (siehe Tabelle IIIa, Versuch 1). Waren die oben ausgesprochenen Überlegungen zutreffend, so war dieses Resultat die Folge einer zu hohen Konzentration der reagierenden Stoffe oder, anders ausgedrückt, die Folge einer ungenügenden Dissoziation des Hydrazinnitrits. In diesem Falle mußte auch die Menge des aus undissoziiertem Hydrazinnitrit gebildeten Ammoniaks erheblich höher sein, als normalerweise zu erwarten war.

Eine genaue Analyse der gebildeten Ammoniakmenge ergab unter Berücksichtigung der bereits im Hydrazinchlorid als Verunreinigung enthaltenen Menge Ammoniumchlorid, daß sich 13.3 % Ammoniak gebildet hatten, während bei dem bereits erwähnten Versuch (Tabelle IIIa, Versuch 1) 3.9 % erhalten worden waren. Aus diesem Grunde wurde in den folgenden Versuchen 2—5 unter Beibehaltung der 13.8 g Hydrazinchlorid das Volumen der Phosphorsäure allmählich auf 950 ccm erhöht, die Säure also in Bezug auf Hydrazinsalz verdünnt. Der Prozentgehalt der Säure an  $H_3PO_4$  verblieb dabei auf 16.5. Bereits bei einer Verdünnung auf 200 ccm (Versuch 2) stieg die Ausbeute an Azoimid auf 33 % und erreichte bei Anwendung von 300 ccm Phosphorsäure (Versuch 3) den Wert 37.1 %, der, wie die weiteren Verdünnungen auf 700 und 950 ccm zeigten, nahezu das Optimum der unter diesen Bedingungen erreichbaren Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure darstellte. Versuchsweise wurde jetzt (Versuch 6) die Menge des Hydrazinchlorids verdoppelt und weiterhin bei einer Verdünnung von 950 ccm Säure gearbeitet. Die kleine Steigerung der Ausbeute von 37.9 auf 44.5 % deutet auf günstigere Reaktionsverhältnisse hin, die bei einer weiteren Erhöhung der Hydrazinmenge auf das 3-fache, nämlich auf 41.4 g  $N_2H_5Cl$ , wieder aufgehoben wurden. Die bei Versuch 7 erhaltene Ausbeute von 37.95 % entspricht, wie normalerweise zu erwarten war, den Resultaten der Versuche 3—5. Auch die kleine Änderung der Versuchsanordnung, wie sie die Versuche 6a und 7a in dem bereits erwähnten Sinne darstellen, konnte eine Erhöhung der Ausbeute nicht herbeiführen.

Der Grund lag offenbar darin, daß die zum Hydrazin tropfende Nitritlösung zu konzentriert war. Bei der Geschwindigkeit, mit der sich die Umsetzung zwischen dem Hydrazin bzw. dem Azoimid und der salpetrigen Säure vollzog, konnte eine wesentliche Verdünnung des Nitrits in der Säurelösung trotz starken Rührens vor Beginn der Reaktion kaum vor sich gehen. An der Eintropfstelle befand sich also das in momentaner Reaktion gebildete Azoimid noch einer relativ erheblichen Menge salpetriger Säure gegenüber, mit der eine schnelle Umsetzung im Sinne der Thieleschen Gleichung erfolgen mußte, bevor das Hydrazin in Wirkung trat. Dementsprechend lösten wir bei dem folgenden Versuche 8 das Nitrit nicht mehr wie bisher in 30 ccm, sondern in 400 ccm Wasser auf. Bei dieser Anordnung gingen wir, um die Zersetzungssäure nicht allzustark zu verdünnen, von 400 ccm einer 25-prozentigen Phosphorsäure aus. Das Resultat dieses Versuches, bei dem auch der jetzt erheblich größere Überschuß an Hydrazin pro Tropfen Nitrit eine wesentliche Rolle spielen mußte, zeigte einen ganz erheblichen Anstieg in der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure. Wir fanden, auf umgesetztes Nitrit berechnet, 58.5% Azoimid, eine Ausbeute, die auch in der kleinen Abänderung der Versuche 8a und 8b ziemlich konstant blieb.

Aus dem Versuch 8a, welcher die günstigste Ausbeute darstellt, kann man nun nach der früher erwähnten Formel das umgesetzte Hydrazin berechnen, wenn man — was unter Berücksichtigung der Säurekonzentration aus früheren Versuchen durchaus berechtigt ist — annimmt, daß sich hier auf 100% umgesetztes Nitrit etwa 5% Ammoniak gebildet haben. Aus der Gleichung:

$$100 = \text{Ammoniak} + \text{Azoimid} + 2 \text{ Hydrazinreste},$$

in welche die prozentualen Werte eingesetzt werden müssen, folgt:

$$\text{Hydrazinrest} = \frac{100 - \text{Ammoniak} - \text{Azoimid}}{2} = 17.7\%.$$

Mithin sind 82.3% einer dem umgesetzten Nitrit äquivalenten Menge Hydrazin in Reaktion getreten. Berechnet man nun das gewonnene Azoimid auf dieses umgesetzte Hydrazin, so ergibt sich eine Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure von 72.5%. Bedenkt man ferner, daß die Maximalausbeute an Azoimid infolge der zu 5% angesetzten Ammoniak-Stickoxydul-Wasser-Reaktion nur 95% betragen kann, so darf man weitergehen und sagen, daß von der zu erwartenden Menge Stickstoffwasserstoffsäure 76.3% gewonnen wurden.

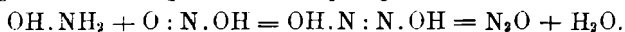
Wir haben nicht versucht, eine weitere Steigerung der Ausbeute zu erzielen, da die Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure in wäßriger Lösung für die praktische Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure vorläufig nicht in Betracht kommt. Den Beweis



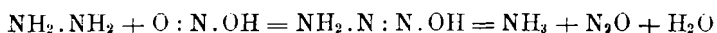
für die von uns behauptete Tatsache, daß nämlich die Hydrazinnitrit-Zersetzung sich in stark H-Ionenhaltiger Lösung nahezu quantitativ in Richtung Azoimid-Wasser bewegt, halten wir jedoch für erbracht, wengleich auch die erzielte Ausbeute infolge der schwierigen Versuchsverhältnisse experimentell nur den Wert 76.3% erreichte.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, in welcher Weise die beiden Vorgänge der Hydrazinnitrit-Zersetzung, die Reaktion in Richtung Ammoniak-Stickoxydul-Wasser und die in Richtung Azoimid-Wasser zu formulieren sind. Wie bereits wiederholt betont wurde, ist der erstere Zerfall aus Analogie mit der kinetisch genau studierten Ammoniumnitrit-Zersetzung mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Zersetzung des undissoziierten Moleküls  $N_2H_5NO_2$  zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der schließlichen Zerfallsprodukte kann man weiter annehmen, daß hierbei intermediär ein hypothetisches Amid der untersalpetrigen Säure, ein Nitroxyl-hydrazin,  $NH_2.N:N.OH$ , entsteht.

Diese Auffassung hat eine starke Stütze in der entsprechenden Reaktion des Hydroxylamins, welche bekanntlich unter gleichen Bedingungen zur Bildung von untersalpetriger Säure führt:

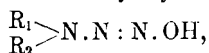


In analoger Reaktion muß der Zerfall des Hydrazinnitrits nach der Gleichung:



vor sich gehen.

Auch bei den organischen Hydrazinen ist eine solche Umsetzung bekannt. E. Fischer<sup>1)</sup> zeigte zuerst, daß die sekundären asymmetrischen Dialkyl- oder Diarylhydrazine mit salpetriger Säure glatt in Amin und Stickoxydul zerfallen. Offenbar erfolgt hier die Umsetzung eindeutig in dieser Weise, weil die sekundäre Amidogruppe infolge der doppelten Substitution vor weiterer Einwirkung geschützt ist. Erklärt wird die Fischersche Reaktion, wie wir nachträglich feststellen konnten, von Wieland<sup>2)</sup> in gleicher Weise wie oben versucht wurde, die einfache Hydrazinreaktion zu deuten, nämlich mit Hilfe des intermediär auftretenden Nitroxyl-hydrazin-Derivats:



welches jedoch nach Wielands Versuchen nicht zu fassen war.

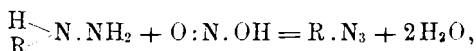
Daß ein Nitroxyl-hydrazin, vorausgesetzt, daß es keine Umlagerungen erleidet, schwerlich, wie es sich Angeli<sup>3)</sup> und neuerdings auch Thiele vorstellt, zum Azoimid führen wird, glauben wir ziemlich

<sup>1)</sup> A. 190, 158.

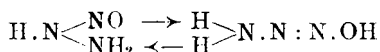
<sup>2)</sup> »Die Hydrazine«, Stuttgart, Enke, 1913, S. 35 ff.

<sup>3)</sup> l. c.

sicher annehmen zu können. Soll nämlich die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Hydrazin in der Richtung Azoimid-Wasser verlaufen, so wird sie vielmehr über ein direkt oder indirekt durch Umlagerung entstandenes Nitrosoderivat vonstatten gehen. Auch für diese Auffassung bietet die organische Chemie ein Analogon. Es ist die von Curtius<sup>1)</sup> entdeckte Reaktion der Monoalkyl-hydrazine in saurer Lösung:



bei der Curtius ein Nitroso-alkyl-hydrazin,  $\text{R.N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  als Zwischenprodukt anspricht. Diese Annahme konnte experimentell bewiesen werden, da es im Gegensatz zu dem einfachen Nitroso-hydrazin gelungen ist, recht beständige organische Nitroso-hydrazin-Derivate darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studieren. Hier kann vor allem auf das Nitroso-phenyl- und das Nitroso-benzyl-hydrazin hingewiesen werden. Dieses zerfließt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure glatt zu Benzylazid, wie Curtius<sup>2)</sup> gezeigt hat. Jenes reagiert ähnlich, gibt aber nach Thiele<sup>3)</sup> in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, erhitzt, Anilin und Stickoxydul, eine mit der obigen Auffassung in scheinbarem Widerspruch stehende Tatsache, die aber ihre einfache Erklärung in der Annahme findet, daß das Nitroso-phenyl-hydrazin leicht in die isomere Form, das Nitroxyl-phenyl-hydrazin übergeht, eine Auffassung, welche wiederum dadurch erhärtet wird, daß sich das Nitroso-phenyl-hydrazin nicht in normaler Weise zu Hydrazonen kondensieren läßt. Man muß also annehmen, daß man es bei dem Nitroso-hydrazin immer mit einem Gleichgewicht:



zu tun hat, welches sich nun unserer Meinung nach unter geeigneten Bedingungen — z. B. bei Gegenwart stark dissoziierender Säuren oder auch starkem Alkali — nach links, also in unserer Auffassung zugunsten der Azoimidebildung verschiebt. Damit steht auch die von Sieglitz<sup>4)</sup> beobachtete Tatsache in Einklang, daß nämlich bei Nitroso-hydrazinen in schwachen Säuren Azid- und Aminbildung nebeneinander hergeht, also derselbe Vorgang sich abspielt, wie wir ihn bei der Hydrazinnitrit-Zersetzung in essigsaurer Lösung in besonders charakteristischer Weise beobachtet und analytisch verfolgt haben.

Mit der Auffassung, daß die Azoimidebildung über ein Nitroso-hydrazin verläuft, geht aber die Annahme von der früher auch stets

<sup>1)</sup> B. 33, 2562 [1900].    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> B. 41, 2806 [1908].

<sup>4)</sup> Unveröffentlichte Versuche, siehe bei Thiele, B. 44, 2525 [1911].

angenommenen ringförmigen Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure Hand in Hand. Wir befinden uns mit dieser Meinung im Gegensatz zu der neuerdings zuerst von Thiele<sup>1)</sup> ausgesprochenen Auffassung, daß nämlich dem Azoimid, aus Analogie mit den aliphatischen Diazoverbindungen und unter Berücksichtigung seiner Reduktionsprodukte, die lineare Formel  $\text{HN}:\text{N}:\text{N}$  zukommt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Dez. 1915.

## 27. Walter Friedmann: Überführung des $\alpha$ -Methylnaphthalins in 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan und Picen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1915.)

Die Konstitution des Picens als Phenanthren der Naphthalinreihe ist einmal durch den Abbau über Picenchinon-Picylenketon-Picensäure zum  $\beta,\beta$ -Dinaphthyl<sup>2)</sup>, dann durch den Aufbau vom  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthostilben<sup>3)</sup> aus festgelegt.

Letzteres entsteht durch Erwärmen von Trichloräthyliden- $\alpha,\alpha$ -dinaphthyl,  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ , mit Alkohol und Zinkstaub unter Salzsäure-Abspaltung und Umlagerung. Diese Bildungsweise kann weder eine ausreichende Erklärung für die Entstehung des Picens im Braunkohlenteer geben, worin es Burg<sup>4)</sup> entdeckte, noch eine solche für das Vorkommen in den von der trocknen Destillation kalifornischer Petroleumrückstände bei starker Rotglut herrührenden Produkten, woraus es Graebe und Walter<sup>5)</sup> isolierten.

Die Braun- und Schwelkohlens enthalten stets Schwefel, und zwar schwankt nach Scheithauer der Schwefelgehalt beträchtlich; er beträgt selten über 1 % der grubenfeuchten Kohle<sup>6)</sup>. Hübner<sup>7)</sup> hat aus einem Pyropissit — der reinsten Schwelkohle — eine Huminsäure mit 8.39 % Schwefel isoliert, während die von Graefe (Braunkohle III, 242) aus Schwelkohle erhaltenen Huminsäuren 1.68 % und 4.9 % Schwefel aufwiesen. Daraus erklären sich die Schwankungen im Schwefelgehalt der Schwelkohlens.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Bamberger und Chattaway, B. 26, 1751 [1893]: A. 284, 52; Liebermann und Witt, B. 20, 2444 [1887].

<sup>3)</sup> Hirn, B. 32, 3341 [1899].      <sup>4)</sup> B. 13, 1834 [1880].

<sup>5)</sup> B. 14, 175 [1881].      <sup>6)</sup> W. Scheithauer, Die Schwelteere, S. 14.

<sup>7)</sup> Hübner, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1906.