

269. Otto Dimroth und Wilhelm Wislicenus<sup>1)</sup>:  
Ueber das Methylazid.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 29. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Colman.)

Methylazid lässt sich leicht darstellen, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Stickstoffnatrium bei gelinder Wärme Dimethylsulfat hinzugiebt:



Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt anscheinend bei 20—21° liegt<sup>2)</sup> und die einen etwas ätherischen, zugleich aber an Stickstoffwasserstoffsäure erinnernden, unangenehmen Geruch hat. Die sehr verdünnten Dampfreste, die in einem entleerten Gefässe zurückbleiben, riechen ähnlich wie die dumpfige Luft eines Kellers. Wir glauben auch bemerkt zu haben, dass fortgesetztes Einathmen der Dämpfe Kopfschmerzen verursacht. Lässt man Spuren der Flüssigkeit von einer dünnwandigen Glas-Capillare aufsaugen und bringt sie in eine Flamme, so explodirt die Substanz mit scharfem Knall unter Zerstäubung der benachbarten Parthien des Röhrchens. Häufig werden dabei kleine Tröpfchen unzersetzt in die unversehrten Theile der Capillare geschleudert, die dann beim Durchziehen durch die Flamme nachexplodiren. Die Zersetzungstemperatur liegt übrigens so hoch (über 500°), dass die Gefährlichkeit des Methylazids sehr herabgemindert ist. Es konnte deshalb nicht nur die Dampfdichte mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, sondern es gelang auch wider Erwarten, die vollständige Elementaranalyse mit einigen Vorsichtsmaassregeln durchzuführen. Mit Kohlendioxyd oder mit Luft reichlich verdünnt, lässt sich Methylazid in gewöhnlicher Weise durch glühendes Kupferoxyd verbrennen.

Darstellung des Methylazids. Das Verfahren wird recht bequem dadurch, dass man das rohe, mit Aetznatron gemengte Stickstoffnatrium benutzen kann, wie es bei der Synthese von W. Wislicenus<sup>3)</sup> aus Natriumamid und Stickoxydul erhalten wird.

Dies ist ein ungefährliches Ausgangsmaterial, das man schon sehr hoch erhitzen muss, um eine mässige Verpuffung zu erzielen.

<sup>1)</sup> Indem wir uns zufällig in der Absicht begegneten, den Methyl ester der Stickstoffwasserstoffsäure darzustellen, haben wir uns zur gemeinschaftlichen Ausarbeitung vereinigt.

<sup>2)</sup> Ueber die Beobachtungen bei der Bestimmung des Siedepunkts folgt unten das Nähere.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2084 [1892].

Zur Darstellung grösserer Mengen benutzen wir einen ähnlichen Apparat, wie er in der sehr sorgfältigen Untersuchung von Dennis und Browne<sup>1)</sup> beschrieben und (l. c., S. 85) abgebildet ist. Vortheilhaft ist es, die innere — als eigentliches Reaktionsgefäss dienende — Nickel-schale mit einem durchlochtem Nickeldeckel zu bedecken, um ein Herumspritzen der Masse zu verhindern. Bei Einhaltung der von Dennis und Browne empfohlenen Temperaturen (290–350<sup>o</sup> für die Einwirkung des Ammoniakgases auf Natrium, 190<sup>o</sup> für die Einwirkung des Stickoxyduls auf das Natriumamid) ist die Ausbeute sehr gut.

Das rohe Stickstoffnatrium wird nun in etwa der zehnfachen Menge Wasser gelöst, das in der stark alkalischen Flüssigkeit noch vorhandene Ammoniak durch einen Dampfstrom vollständig abgeblasen und die Lösung mit etwas Lakmus versetzt, weil die Flüssigkeit während der Operation nicht sauer werden darf<sup>2)</sup>. In einem Kolben, der einen Tropftrichter und einen seitlich angesetzten aufsteigenden Kühler trägt, wird die Lösung auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Beim Zutropfen des Dimethylsulfates entwickelt sich unter Aufperlen das sehr flüchtige Methylazid. An den Rückflusskühler, in welchem sich das verdampfte Wasser verdichtet, ist ein U-Rohr angefügt, das mit gekörntem Chlorcalcium und Natronkalk<sup>3)</sup> bechickt ist, und in ein 25–30<sup>o</sup> warmes Bad eintaucht. So gelangen die Methylazid-dämpfe rein und trocken in ein zweites U-Rohr, welches in einer Kältemischung steht, und verdichten sich dort zu einer leichtbeweglichen farblosen Flüssigkeit. Zur Reinigung genügt es, das U-Rohr in ein laues Bad zu bringen und mit einer stark gekühlten Vorlage zu verbinden, worin sich das Destillat wieder condensirt. Die Ausbeute betrug etwas über 80 pCt der Theorie, auf die vorhandene Stickstoffwasserstoffsäure berechnet.

Die Dampfdichte wurde nach Victor Meyer's Verfahren mit Wasser als Heizflüssigkeit bestimmt. In den kleinen mit Glasstöpsel nicht absolut dicht verschliessbaren Glaskügelchen erleidet man leicht Gewichtsverluste durch Verdunsten des sehr flüchtigen Methylazids. Das Kügelchen wurde deshalb so rasch als möglich nach der Wägung in den vorbereiteten Apparat geworfen.

0.0898 g Subst.: 35.5 ccm Luft (11<sup>o</sup>, 739 mm).

CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Mol.-Gewicht Ber. 57. Gef. 61.

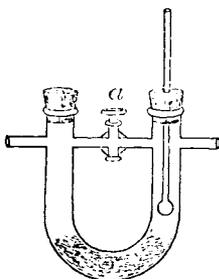
<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem., 40, 68 [1904].

<sup>2)</sup> Sowie die Reaction sauer wird, tritt heftiges Ueberschäumen ein.

<sup>3)</sup> Um Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuhalten, die sich in kleinen Mengen beimengen könnte, wenn die Reaction der Flüssigkeit einmal sauer wird, was man durch Zusatz von Natronlauge corrigiren muss.

Da die Verbrennung einer Substanz, die bei 20° siedet, beim Erhitzen heftig explodirt und deshalb in Glaskügelchen kaum eingeschmolzen werden kann, eine ungewöhnliche Aufgabe ist, so rechtfertigt sich wohl eine Beschreibung unseres Verfahrens, mit dem wir nach vielen Versuchen schliesslich günstige Resultate erzielten.

Die Substanz wurde in kleinen, nicht zu starkwandigen Glaskügelchen abgewogen, die man durch Aufblasen eines etwa 3 mm weiten Glasrohres erhielt und die am abgeschnittenen Rohrtheil mit einem kleinen Korkstopfen dicht geschlossen waren. Das Verbrennungsrohr war wie gewöhnlich mit Kupferoxyd und Kupferspiraler gefüllt. Die abgewogene Substanz wurde aber nicht in das Rohr selbst eingeführt, sondern, wie das bei leicht flüchtigen Stoffen gewöhnlich empfohlen wird, ausserhalb des Rohres verdunstet. Zu diesem Zwecke wurden die mit Kork verschlossenen Glaskügelchen vorsichtig auf grobe Glasscherben gebracht, welche die untere Biegung eines starken U-Rohres anfüllten. Dieses war dem Verbrennungsrohr vorgeschaltet und in eine Kältemischung getaucht. Bei der Stickstoffbestimmung wurde nun zunächst alle Luft durch Kohlendioxyd, bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung die Feuchtigkeit durch trockene Luft verdrängt und dann das Kügelchen durch Aufdrücken eines in durchbohrtem Gummistopfen beweglichen dicken Glasstabes zertrümmert. Um den Methylaziddampf mit Kohlendioxyd bezw. Luft stark zu verdünnen, ehe er an die glühenden Stellen des Rohres gelangte, hatte man die beiden Schenkel des U-Rohres oben durch ein mit Hahn (a) versehenes Rohr verbunden, das bei geöffnetem Hahn einen Nebenzweig für den Gasstrom bildete. (Vergl. die Abbildung dieser sich in ähnlichen Fällen empfehlenden Vorrichtung.)



Die Kältemischung, in die das U-Rohr tauchte, wurde nach dem Zertrümmern des Glaskügelchens sehr allmählich durch kaltes und dann durch wärmeres Wasser ersetzt. Um schliesslich die letzten Reste des Methylaziddampfes aus dem U-Rohr auszutreiben, schloss man den Nebenzweig mittels des Hahnes (a)<sup>1)</sup>. So erfolgte die Verbrennung ohne Ausnahme ruhig und gleichmässig. Doch wollen wir nicht unterlassen, zu erwähnen, dass alle Operationen am Verbrennungssofen aus der Entfernung von einigen Metern unter dem Schutze eines widerstandsfähigen Vorhanges ausgeführt wurden.

0.2765 Sbst.: 0.2160 g CO<sub>2</sub>. 0.1440 g H<sub>2</sub>O. — 0.0595 g Sbst.: 38.4 ccm N (16°, 734 mm<sup>1</sup>).

CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 21.1, H 5.2, N 73.7.

Gef. » 21.3, » 5.8, » 73.7.

Um den Siedepunkt zu bestimmen, brachten wir 10 ccm Methylazid in einen Kolben, der mit einem mit Kältemischung gefüll-

<sup>1)</sup> Eine im Princip ähnliche Nebenstromvorrichtung empfiehlt Dennstedt für flüchtige Substanzen. (Anleitung zur vereinf. Elementaranalyse, Hamburg 1903.)

ten Rückflusskühler verbunden war. Die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit. Sowie diese aus der Kältemischung genommen wurde, begann eine langsame Blasenentwicklung, während das Thermometer sehr allmählich anstieg. Dabei verringerte sich aber trotz Rückflusskühler die Menge der Flüssigkeit zusehends. Zwischen 20 und 21° wurde das Sieden lebhafter, das Thermometer blieb längere Zeit constant. Wir haben deshalb diese Temperatur als Siedepunkt angegeben.

Das spezifische Gewicht des Methylazids wurde zu 0.869  $\left(\begin{smallmatrix} 80 \\ 150 \end{smallmatrix}\right)$  gefunden.

Eine in einem dünnwandigen Glaskölbchen durch einen Quecksilberschluss abgesperrte Menge Methylaziddampf wurde im Metallbade über 500° hinaus erhitzt, ohne dass eine Zersetzung eintrat. Erst als die Glaswände direct mit einer Gasflamme in Berührung kamen, trat heftige Explosion ein. Die Explosionstemperatur liegt also beträchtlich über 500°.

Bei diesen Versuchen hat sich Hr. Dr. Felix Reuthe betheilig, dem auch an dieser Stelle hierfür Anerkennung und Dank ausgesprochen werden sollen.

## 270. P. Jannasch und A. Jahn: Ueber die Reduction der Chlorate, Bromate und Jodate behufs quantitativer Bestimmung ihres Halogengehaltes.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. April 1905.)

Will man chlorsaures Kalium nach der früher üblichen Methode mit Zink und Essigsäure zu Chlorid reduciren, so stellt sich heraus, dass zu einer quantitativen Chlorbestimmung ziemlich langes Erwärmen mit dem Reductionsgemisch erforderlich ist. So gelang es uns bei Anwendung von 0.5 g Kaliumchlorat, Ueberschuss von metall. Zink und 10 ccm Eisessig erst nach 2½-stündigem Kochen, eine vollständige Reduction des Chlorates zu erzielen.

Nachtheilig bleibt vor allem das Vorhandensein sehr grosser Mengen von Zinkchlorid, lästig das schliessliche Abfiltriren des überschüssigen metall. Zinks. Auch ist zur Verjagung des in der Lösung gebliebenen Wasserstoffes ein vorsichtiges Kochen des Filtrates unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure anzurathen, ehe die Lösung mit Silbernitrat gefällt wird, fernerbin die reichliche Menge von Essigsäure in der Flüssigkeit, sowie eine Verunreinigung durch Bleisalz zu beachten.