dann in das Gefäß *B* ein. Hier kann man nun deutlich beobachten, wie die aufsteigende flüchtige Mischung bei geringerer Stromgeschwindigkeit das Gefäß *B* allmählich und gleichmäßig ausfüllt und dann schließlich in die Lauge gelangt und daß, wenn das Gemenge von Bromdampf und Luft das Gefäß *B* füllt, nach Schließen des Hahnes *G* und Öffnen des Hahnes *J* dieses allmählich durch die langsam bei *F* eintretende Luft von der flüchtigen rotbraunen Mischung entleert wird. Steigert man aber die Stromgeschwindigkeit¹⁾, so gelingt es ohne Schwierigkeit, längere Zeit hindurch die Erscheinung hervorzurufen, mitten durch das Gefäß *B* ein scharf abgegrenztes rotbraunes Band, von der Breite des Querschnittes der Röhre *O* emporsteigen zu sehen. Füllt sich endlich das Gefäß *B* mit dem Gemenge von Luft und Bromdampf, dann schließt man den Hahn *G* und öffnet den Hahn *J* in entsprechender Weise; man sieht dann, durch das Eindringen der Luft verursacht, längere Zeit hindurch an Stelle des rotbraunen Bandes einen farblosen Streifen von Luft auftreten, so lange, bis alle Bromdämpfe aus dem Gefäße verdrängt sind.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie, im Januar 1909.

Zur Kenntnis des Hydroxylamins.

Bemerkung zu der Abhandlung von E. Ebler und E. Schott¹⁾;

von

F. Haber.

Die Herren E. Ebler und E. Schott²⁾ haben in einer dem Hydroxylamin gewidmeten Untersuchung die Beobachtungen einer Erörterung unterzogen, die ich im Jahre 1896 mitgeteilt habe.³⁾ Ich bemerkte damals, daß sich Hydroxylamin mit alkalischer Emulsion oder ammoniakalischer Lösung von Eisenoxydulhydrat glatt unter Bildung von Eisenoxydhydrat reduziert. Im einzelnen gab ich an, daß Hydroxylamin, wenn es in der Kälte mit überschüssiger Kalilauge und Eisensulfat in dem geschlossenen Rohr sich selbst überlassen bleibt, vollständig verschwindet, daß bei dieser Umsetzung kein Druck entsteht, und daß 90—100% vom Hydroxylamin in Ammoniak übergehen. Weiter teilte ich mit, daß beim Umsatze in der Hitze häufig annähernd quantitative Ammoniakausbeuten, manchmal aber auffallender Weise auch geringe erhalten würden.

¹⁾ Die Regulierung der Stromgeschwindigkeit führt man am einfachsten in der Weise aus, daß man den Hahn *G*, durch welchen die Bromdämpfe gehen, von vornherein entsprechend einstellt, desgleichen den Hahn *J* für die Luftzuführung.

²⁾ Dies. Journ. [2] 78, 289 (1908).

³⁾ Ber. 29, 2444 (1896).

Die Herren E. Ebler und E. Schott sagen nun, daß sie bei einer Wiederholung meiner Versuche keine quantitative Ausbeuten an Ammoniak erhalten konnten. „Die Reaktion zwischen Alkali, Ferrosalz und Hydroxylaminsalz war stets von einer äußerst stürmischen Gasentwicklung begleitet und ein Geruch von Ammoniak trat erst gegen Ende der Reaktion auf. Die Gasentwicklung ist manchmal so stürmisch, daß der Gefäßinhalt überschäumt. Die Einwirkung von Hydroxylaminsalz auf eine ammoniakalische Lösung von Ferrohydroxyd verläuft ebenfalls unter heftiger Gasentwicklung; das entwickelte Gas besteht etwa zu gleichen Teilen aus Stickstoff und Stickoxydul.

Die quantitative Verfolgung dieses Oxydationsvorganges wird dadurch gestört, daß Ferrihydroxyd katalytisch zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

Wir haben uns bis jetzt qualitativ davon überzeugt, daß die katalytische Zersetzung in neutraler und namentlich stark in alkalischer Lösung statthat. Die Produkte dieser Zersetzung sind Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul.“

Es standen mir zur Aufklärung des Widerspruchs, in dem die Angaben von Ebler und Schott sich mit den meinigen befinden, die Laboratoriumsaufzeichnungen von meinen älteren Versuchen leider nicht mehr zu Gebote. Aber eine Betrachtung der Angaben führte sogleich zu einer Vermutung hinsichtlich der Ursache des Gegensatzes. Wenn Hydroxylamin unter den Versuchsbedingungen der Herren Ebler und Schott sich unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt, so daß gelegentlich der Gefäßinhalt überschäumt, so muß eine ziemlich starke Lösung der Verbindung zur Anwendung gebracht worden sein. Meines Erinnerns nach habe ich seinerzeit mit verdünnter Lösung gearbeitet. In der Tat ergab eine Nachprüfung des Verhaltens von verdünntem Hydroxylamin zu alkalischer Eisenhydroxydulaufschwemmung statt der von den Herren Ebler und Schott beschriebenen Erscheinungen die glatte Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak.

Als Stammlösung wurde eine solche von salzsaurem Hydroxylamin benutzt, die aus dem kristallisierten Kahlbaumschen Chlorhydrat bereitet und nach Raschig mit Ferriammonsulfat und Permanganat auf ihren Gehalt geprüft wurde. Das Permanganat war mit Natriumoxalat eingestellt. Aus seinem Titer berechnete sich, daß 4 ccm der Stammlösung bei quantitativer Reduktion zu Ammoniak 1,122 ccm 1/1-n-Ammoniak liefern mußten (4 ccm der Lösung verbrauchten 23,2; 23,3; 23,3 ccm Permanganat).¹⁾ Es wurden in allen

¹⁾ 0,1472 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ verbrauchten 22,73 ccm Permanganat.
 0,1460 g „ „ 22,60 ccm „
 0,1181 g „ „ 18,30 ccm „

Fällen 4 ccm der Stammlösung zur Verwendung gebracht. In den Versuchen (s. Tabelle) 1—3 wurde dieses Quantum mit 70 ccm Wasser, in den Versuchen 4—12 mit 50 ccm Wasser, im Versuche 13 mit 40 ccm Wasser und 10 ccm einer Lösung aus gleichen Gewichtsmengen Wasser und Ätzkali in einem Tropftrichter vermengt, aus dem es in das Reaktionsgefäß eingelassen wurde.

Vers. Nr.	Angewandte Mengen von			Temperatur	Zeit des Zuflusses Min.	NH ₃ gef. ccm 1/1-norm.	NH ₃ % der Theorie
	Wasser ccm	Alkali	FeSO ₄ (krist.) g				
1	250	NaOH 4 g	3	Siedepunkt	50	1,114	99,3
2	250	4 g	3	"	—	1,071	95,5
3	200	—	—	gew. Temp.	—	1,135	101,2
4	200	2 g	2	52° in einer Kältemischung	40	1,169	104,2
5	200	2,5 g	2	"	auf einmal	1,050	93,7
6	200	1,7 g	2,5	"	"	1,123	100,1
7	200	5 g	2,5	"	"	1,119	99,7
8	100	10 ccm KOH 1:1	2	Siedepunkt	15	1,103	98,3
9	200	2 g NaOH	2	"	15	1,031	91,9
10	200	10 ccm KOH 1:1	2	"	15	1,123	100,1
11	200	"	2	"	20	1,126	100,3
12	200	"	2	"	30	1,131	100,8
13	200	5 g NaOH	5	gew. Temp.	20	1,130	100,7

In dem Reaktionsgefäß befand sich die in den Kolonnen 2, 3 und 4 der Tabelle angegebenen Mengen von Wasser, Ätzkali und kristallisiertem Eisenvitriol. Das Reaktionsgefäß bestand in allen Fällen in einem Glaskolben von 800 ccm oder einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt. Es trug einen dreifach durchbohrten Stopfen, der den Tropftrichter, einen Tropfenfänger mit anschließendem Kühler und ein Einführungsrohr für Wasserstoff aufnahm. In allen Versuchen, mit Ausnahme von 10, 11 und 12, wurde zuerst Wasser und festes Ferrosulfat eingebracht, die Lösung im Wasserstoffstrome luftfrei gekocht, der Kolben rasch geöffnet und das Ätzkali eingeworfen. In den Versuchen 10, 11 und 12 wurde zuerst Wasser und Alkali eingebracht und luftfrei gekocht, und das Eisenvitriol in Form starker Lösung durch den Tropftrichter eingegeben. In der 5. Kolonne ist angegeben, welches die Temperatur im Reaktionsgefäße war, bei der das Einlaufen der Hydroxylaminlösung erfolgte. Die 6. Kolonne enthält die Angabe, innerhalb welcher Zeit das Hydroxylamin einlief. Bei denjenigen Versuchen, bei welchen das Einlaufen in der Siedehitze erfolgte, fand das Abdestillieren des Ammoniaks gleichzeitig mit dem Zutropfen der Hydroxylaminlösung statt.

Bei Versuch 4 wurde unmittelbar nach dem Einfließen zum Sieden getrieben und abdestilliert. Bei Versuch 5 blieb das Reaktionsgemisch 4 Stunden, bei Versuch 6 über Nacht, bei Versuch 7 aber 6 Stunden lang stehen, ehe erhitzt wurde. In den zwei ersten Versuchen waren 5 ccm ca. 1/1-n in den übrigen Versuchen 20 ccm ca. 1/10-n Schwefelsäure vorgelegt. Bei der Benutzung von 1/1-n Titrierflüssigkeit wurde eine 5 ccm-Bürette zum Rücktitrieren gebraucht. In den zwei ersten Versuchen wurde mit annähernd normaler, in den übrigen Versuchen mit annähernd 1/10-n Natronlauge und Methylorange als Indikator in einer Porzellanschale zurücktitriert. Die gefundenen Beträge an Ammoniak stehen in der 7. Kolumne, in der 8. Kolumne ist angegeben, wieviel Prozente die in der 7. Kolumne angeführten Ammoniakbeträge von dem bei quantitativer Umsetzung zu erwartenden Werte von 1,122 ccm 1/1-n Ammoniak ausmachen. Mit Ausnahme von Versuch 5, bei welchem anscheinend die Reaktionszeit nicht ausgereicht hat, und von Versuch 9, dessen Abweichung vermutlich einem zufälligen Versehen zur Last fällt, liegen alle Werte der quantitativen Umsetzung so nahe, als man nach der Genauigkeit des Verfahrens erwarten kann. Man hat zu beachten, daß 1% Abweichung in der Ammoniakausbeute 0,1 ccm 1/10-n oder 0,01 ccm 1/1-n Titerflüssigkeit entspricht.

Ich habe früher darauf hingewiesen, daß der Übergang des Hydroxylamins in Ammoniak, dessen quantitativer Verlauf durch die voranstehenden Versuche dargetan wird, leichter mit dem Formelbilde

in Einklang zu setzen ist, und ich habe deshalb die Anschauung vertreten, daß dem Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht nur die nach anderen Reaktionen wahrscheinliche zweite, sondern auch die erste Formel beizulegen sei, daß es also im Sinne der beiden Formeln als tautomer bezeichnet werden dürfe. Die Herren Ebler und Schott vertreten die Anschauung, daß das Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur nach der Formel 2 reagiert, und ihr Widerspruch gegen meine experimentellen Angaben ist anscheinend daraus entstanden, daß sie mit mir die quantitative Reduktion zu Ammoniak mit der Formel 2 viel schwerer als mit der Formel 1 in Einklang bringen können. Durch die Beseitigung ihres Widerspruches wird also die Reaktionsfähigkeit nach beiden Formeln im Sinne meiner früheren Behauptung glaubhaft gemacht, die bei einem so einfachen anorganischen Stoffe nach unsern sonstigen Kenntnissen als völlig natürlich erscheint.

Meinem Assistenten, Herrn D. ing. P. Krassa, bin ich für die Durchführung der Versuche zu Dank verbunden.