zweiten Bestimmung bei $120,63^{\circ}$ C. Die beiden Bestimmungen zeigen also nur eine Differenz von $0,06^{\circ}$ C.

Die Analyse ergab folgenden Jodgehalt:

1. 0,7365 Grm. gaben 0,9395 AgJd.
2. 0,5125 Grm. gaben 0,6520 AgJd.
3. 0,4435 Grm. gaben 0,5635 AgJd.

Berechnet	Gefunden		
	1.	2.	3.
69,00 pC. Jd	68,93	68,73	68,66.

Schließlich will ich nicht verabsäumen hervorzuheben, daß mich Herr V. v. Zotta bei Durchführung der vorstehenden, oft rein mechanischen und reizlosen Versuche vielfach mit seltener Ausdauer, Geduld und Gewissenhaftigkeit unterstützt hat.

Lemberg, den 10. October 1871.

Ueber die Chlorhydrate des Hydroxylamins; von W. Lossen.

Aufser dem früher *) beschriebenen, dem Salmiak analog zusammengesetzten Chlorhydrat NH_3O , HCl bildet das Hydroxylamin noch zwei Chlorhydrate, ein *Halb-Chlorhydrat*, $2\text{NH}_3\text{O}$, HCl , und ein *Zweidrittel-Chlorhydrat*, $3\text{NH}_3\text{O}$, 2HCl , welche man beide leicht durch Zusatz von freiem Hydroxylamin zu dem gewöhnlichen Chlorhydrat erhalten kann.

Hydroxylamin-Halbchlorhydrat.

Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des gewöhnlichen Chlorhydrats eine alkoholische Lösung von freiem

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 226.

Hydroxylamin, so scheidet sich das Halbchlorhydrat aus, meist in sehr dünnen, die Flüssigkeit vollständig durchwachsenden Blättchen, seltener in Nadeln, zuweilen auch in Gestalt von Tropfen, die allmählig krystallinisch erstarren. Das Salz wird am besten zunächst mit absolutem Alkohol, in welchem es kaum, darauf mit absolutem Aether, in welchem es gar nicht löslich ist, gewaschen; saugt man danach einen trockenen Luftstrom darüber, so ist es in wenigen Minuten völlig rein. Da bei Darstellung des Salzes die Concentration der Lösung nicht ohne Bedeutung ist, so seien beispielsweise folgende speciellere Angaben beigelegt. Eine Lösung von 42 Grm. einfach-salzsaurem Hydroxylamin in 48 Grm. Wasser wurde versetzt mit einer Lösung von etwa 20 Grm. Hydroxylamin in 260 Grm. absolutem Alkohol *). Es fielen circa 28 Grm. Halbchlorhydrat direct aus, also bei weitem nicht die theoretisch zu erwartende Menge. Zusatz von Aether zu der Mutterlauge schied zwar weitere undeutliche Krystallisationen aus, nach ihrem Chlorgehalt (36,69 pC.) waren diese aber ein Gemenge von Halb- und Zweidrittel-Chlorhydrat. Nachdem die Mutterlauge von diesen letzteren bei sehr mäfsig erhöhter Temperatur eingeengt und dann nochmals mit Alkohol versetzt war, schieden sich aus derselben Krystalle von reinem Zweidrittel-Chlorhydrat (sie enthielten 41,18 pC. Chlor) aus. — Das Halb-Chlorhydrat kann in gröfseren Krystallen erhalten werden, wenn man es in möglichst wenig Wasser bei sehr wenig erhöhter Temperatur auflöst; die beim Erkalten oder beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure sich ausscheidenden Krystalle sind lange, anscheinend rhombische Prismen, combinirt mit Makro- und Brachypinakoïd und Makrodoma. Doch geben die Lösungen schon bei gewöhn-

*) Die alkoholische Lösung war bereitet durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminnitrat mit alkoholischer Kalilauge.

licher Temperatur Hydroxylamin aus, so daß nur die ersten Krystallisationen aus reinem Halb-Chlorhydrat bestehen, während nachher Zweidrittel-Chlorhydrat auskrystallisirt.

Analysen :

1. 0,2636 Grm. gaben 0,1682 Wasser.
2. 0,4849 Grm. gaben 0,691 Chlorsilber.
3. 0,8048 Grm. gaben 1,1348 Chlorsilber.
4. 0,874 Grm. gaben 1,2305 Chlorsilber.
5. 0,3022 Grm. gaben 0,4212 Chlorsilber.
6. 0,4061 Grm. gaben 0,5693 Chlorsilber.
7. 0,565 Grm. gaben 0,7825 Chlorsilber.

Berechnet für $2\text{NH}_3\text{O}, \text{HCl}$			Gefunden					
			1. u. 2.	3.	4.	5.	6.	7.
7 H	7	6,83	7,09	—	—	—	—	—
2 N	28	27,32	—	—	—	—	—	—
2 O	32	31,22	—	—	—	—	—	—
1 Cl	35,5	34,63	35,25	34,88	34,83	34,71	34,68	34,26
	<u>102,5</u>	<u>100,00.</u>						

Die Chlorbestimmungen sind mit Material von sechs verschiedenen Krystallisationen gemacht; 2. 3. und 4. beziehen sich auf mit Alkohol aus wässriger Lösung gefälltes, 5. 6. und 7. auf direct aus Wasser krystallisirtes Salz.

Das Hydroxylaminhalbchlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und zerfließt beim Liegen an feuchter Luft. Es schmilzt bei circa 85° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die aber während des Schmelzens stets schaumig getrübt ist, weil gleichzeitig durch Zersetzung des Salzes Gasentwicklung eintritt. Erhält man es nur eben geschmolzen, so ist die Gasentwicklung eine sehr langsame, bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur wird sie sehr stürmisch. Die Zersetzungsproducte sind unzweifelhaft die nämlichen wie diejenigen des Hydroxylamins und des gewöhnlichen Chlorhydrats. Ueber Schwefelsäure werden die Krystalle des Halbchlorhydrats meist trübe, doch scheint dies nur durch ein oberflächliches Abtrocknen des sehr hygrosco-

schen Salzes bedingt zu sein; denn ein wesentlicher Gewichtsverlust findet selbst bei längerem Liegen über Schwefelsäure nicht statt (0,1962 Grm. Salz verloren in einem Monat nur 0,0033 Grm.).

Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat.

Man erhält dieses Salz am einfachsten durch gleichzeitiges Auflösen von NH_3O , HCl und $2\text{NH}_3\text{O}$, HCl in möglichst wenig, sehr mäßig erwärmtem Wasser. Es bildet sich auch beim Verdunsten der Lösungen des Halbchlorhydrats. Es krystallisirt in oft sehr großen und sehr flächenreichen, anscheinend rhombischen Krystallen, an welchen hauptsächlich Pyramide, Prisma und Endfläche ausgebildet erscheinen. In vorzugsweise prismatisch ausgebildeten Krystallen wurde es durch Zusatz von Alkohol zu den in gelinder Wärme eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats erhalten.

1. 0,2066 Grm. gaben 0,1275 Wasser.
2. 0,2851 Grm. gaben 59 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei $14^{\circ},3$ und 758,5 MM. Druck.
3. 0,723 Grm. gaben 1,2034 Chlorsilber.
4. 0,4086 Grm. gaben 0,68 Chlorsilber.
5. 0,7858 Grm. gaben 1,3061 Chlorsilber.

Berechnet für $3\text{NH}_3\text{O}$, 2HCl			Gefunden			
			1. 2. u. 3.	4.	5.	
11 H	11	6,39	6,86	—	—	
3 N	42	24,42	24,26	—	—	
3 O	48	27,91	—	—	—	
2 Cl	71	41,28	41,18	41,17	41,12	
	172	100,00.				

Das Hydroxylamin-Zweidrittelchlorhydrat zerfließt an feuchter Luft, löst sich wenig in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei circa 95° und verhält sich beim Schmelzen und bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur ganz wie das Halbchlorhydrat. Beim Liegen über Schwefelsäure erleidet es keinen nennenswerthen Gewichtsverlust (0,7625 Grm. ver-

loren in einem Monat 0,0026). Eine concentrirte wässrige Lösung von Zweidrittelchlorhydrat, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure dieses Salz auskrystallisiren läßt, scheidet auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol nicht Zweidrittelchlorhydrat, sondern Halbchlorhydrat aus.

0,6312 Grm. des gefällten Salzes gaben 0,8848 Chlorsilber, entsprechend 34,68 pC. Chlor.

Letztere Beobachtung steht mit der oben erwähnten, daß aus bei mäßiger Wärme eingedampften Lösungen des Halbchlorhydrats durch Zusatz von Alkohol Zweidrittelchlorhydrat abgeschieden wird, in scheinbarem Widerspruch; man kann indessen mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß jene eingedampften Lösungen nicht nur Zweidrittelchlorhydrat, sondern neben demselben das gewöhnliche Einfachchlorhydrat enthalten; denn beim Abdampfen ihrer Lösungen bei Wasserbadhitze gehen sowohl $2\text{NH}_3\text{O}$, HCl als $3\text{NH}_3\text{O}$, 2HCl in NH_3O , HCl über.

Die Lösungen des Halb- und Zweidrittelchlorhydrats zeigen im Allgemeinen die Reactionen der Lösungen des freien Hydroxylamins; selbstverständlich sind diese unter Umständen durch die in den Verbindungen enthaltene Salzsäure modificirt. So entsteht in Eisenchloridlösung ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat; Quecksilber-, Chromsäure- und Silberlösungen werden reducirt, letztere unter gleichzeitiger Fällung von Chlorsilber. In den Lösungen von Kupfersulfat entsteht durch Zweidrittelchlorhydrat momentan ein grüner Niederschlag, der beim Umschütteln rasch verschwindet; die entstehende blaue Lösung entfärbt sich bald unter Ausscheidung von Kupferchlorür. Lösungen des Halbchlorhydrats verhalten sich eben so, nur löst sich der zuerst entstehende grüne Niederschlag nicht so leicht wieder auf, oder er verwandelt sich auch allmähig in Kupferchlorür, ohne sich vorher gelöst zu haben. Erwärmt man Lösungen des Halb- oder Zweidrittel-

chlorhydrats mit Platinchlorid, so entfärbt letzteres sich unter Gasentwicklung, und bei hinreichender Concentration krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel $4\text{NH}_3\text{O}, \text{PtCl}_2$ entspricht.

0,2657 Grm. gaben 0,0756 Wasser.

0,3355 Grm. gaben 42,5 CC. Stickstoff feucht gemessen bei $19^{\circ},5$ und 751 MM. Druck.

0,158 Grm. gaben 0,114 Chlorsilber.

0,1847 Grm. gaben 0,0921 Platin.

Berechnet für $4\text{NH}_3\text{O}, \text{PtCl}_2$			Gefunden
12 H	12	3	3,16
4 N	56	14	14,34
4 O	64	16	—
2 Cl	71	17,75	17,85
1 Pt	197	49,25	49,86
<hr/>			
	400	100,00.	

Dieses Salz ist das erste Salz einer vom Hydroxylamin sich ableitenden Platinbase. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich. Durch Silbernitrat läßt sich nicht direct der ganze Chlorgehalt ausfällen. Voraussichtlich wird man das Salz auch direct aus Platinchlorür und Hydroxylamin darstellen können *).

*) Bei der Darstellung des gewöhnlichen Hydroxylaminchlorhydrats hat man nach Abscheidung des Salmiaks durch Platinchlorid Lösungen des Hydroxylaminsalzes einzudampfen, die häufig etwas überschüssiges Platinchlorid enthalten. Aus solchen Lösungen setzt sich neben Platinsalmiak oft ein schwerlösliches, in citrongelben Blättchen krystallisirendes Salz ab, dessen Zusammensetzung der Formel $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_4$ entspricht.

0,2515 Grm. gaben 0,0378 Wasser und 0,1324 Platin.

0,4395 Grm. gaben 31,5 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 24° und 761 MM. Druck.

0,1627 Grm. gaben 0,2452 Chlorsilber.

Man hat mitunter aus der Anzahl von Salzsäuremoleculen, die sich mit einem Molecul eines substituirten Ammoniaks verbinden, Schlüsse gezogen auf die Constitution der letzteren. Bekannt ist, dafs man beispielsweise dem Harnstoff eine Constitutionsformel beilegte, welche, obgleich sie 2 Atome Stickstoff enthält, doch in irgend einer Art gestattet, den Harnstoff als Monamin aufzufassen; Veranlassung zu dieser Annahme bot der Umstand, dafs 1 Mol. Harnstoff sich mit nicht mehr als 1 Mol. Salzsäure verbindet. Ueber die Constitution des Hydroxylamins herrscht kein Zweifel; da nun dieser Körper sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Salzsäure verbindet, so erscheint die Folgerung berechtigt, dafs es überhaupt unstatthaft ist, aus der Anzahl von Salzsäure-Moleculen,

	Berechnet für $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_4$		Gefunden
6 H	6	1,61	1,67
2 N	28	7,51	8,05
4 Cl	142	38,07	37,28
1 Pt	197	52,81	52,64
	373	100,00.	

Weit seltener beobachtet man unter den nämlichen Umständen ein in dunkelgelben mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_2$.

0,3693 Grm. gaben 0,0509 Wasser und 0,2399 Platin.

0,3436 Grm. gaben 30 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei $23^{\circ},2$ und 759 MM. Druck.

	Berechnet für $2\text{NH}_3, \text{PtCl}_2$		Gefunden
6 H	6	1,99	1,53
2 N	28	9,27	9,79
2 Cl	71	23,51	—
1 Pt	197	65,23	64,96
	302	100,00.	

Ob mit diesen Salzen die bereits bekannten von der nämlichen Zusammensetzung (vgl. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 738 und 751) identisch sind, wurde noch nicht untersucht.

welche sich mit einem Molecul eines substituirten Ammoniaks verbinden, einen Schlufs auf die Constitution des letzteren zu ziehen.

Der Salmiak wird bekanntlich bald als Molecularverbindung aufgefaßt, bald als atomistische, unter Annahme der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs. Wenn nun auch die Hypothese von der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs durch die Zusammensetzung der drei Hydroxylaminchlorhydrate keineswegs widerlegt wird, so erklärt sich die Zusammensetzung *dieser* Verbindungen doch offenbar am *einfachsten*, wenn man annimmt, dafs in allen dreien Salzsäure und Hydroxylamin nur in molecularer Verbindung mit einander stehen. Wollte man das Zweidrittelchlorhydrat als atomistische Verbindung auffassen, so müßte man dem Stickstoff eine noch höhere Werthigkeit als Fünfwerthigkeit beilegen, vorausgesetzt, dafs man für Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor die ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Werthigkeiten beibehält.

Heidelberg, den 5. October 1871.

Darstellung von absolutem Alkohol; von *E. Erlenmeyer*.

Die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen zur Darstellung *größerer Mengen* von absolutem Alkohol sind meist sehr zeitraubend, da die in Anwendung kommenden Entwässerungsmittel, wie kohlensaures Kali, entwässerter Kupfervitriol, entwässertes gelbes Blutlaugensalz, Aetzkalk, Aetzbaryt u. s. w. dem Weingeist das Wasser erst bei längerer Einwirkung entziehen. Mit den drei erst genannten Substanzen ist es selbst