

geglüht. Beim Zerreiben und Schlämmen wurden Kupferfitter deutlich wahrgenommen. Dagegen ergab sich, dass bei Anwendung eines gläsernen Löthrohrs und gläsernen Brenners, dieselben nicht aufgefunden werden konnten.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass bei Untersuchungen auf Spuren von Kupfer in organischen Substanzen kupferne oder Kupfer enthaltende Apparate gänzlich vermieden werden müssen. Da Ulex diess nicht gethan hat, so sind seine Versuche über den Kupfergehalt thierischer Substanzen gänzlich unbrauchbar. Dass nicht überall, wie Ulex meint, in thierischen Substanzen Kupfer vorkommt, weisen obige Versuche nach. Sie können aber natürlicher Weise nicht die Abwesenheit des Kupfers in allen thierischen Theilen darthun. Wo Kupfer in thierischen Theilen vorkommt, wo nicht, bleibt daher noch eine offene Frage.

LXXVI.

Ueber das Hydroxylamin*).

Von

Dr. W. Lossen,

Assistent am Universitätslaboratorium zu Halle.

(Aus den Monatsberichten der Berliner Akademie. Juli 1865.)

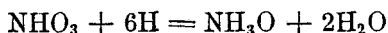
Nach den bisherigen Beobachtungen wirkt der nascentende Wasserstoff auf Salpetersäure entweder in der Weise, dass niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen, indem der Salpetersäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen wird; oder aber in der Weise, dass unter gänzlicher Abscheidung des Sauerstoffs und Aufnahme von Wasserstoff Ammoniak entsteht. Unter geeigneten Umständen lässt sich jedoch ein Körper erhalten, welcher in der Mitte steht zwischen den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und dessen Wasserstoffverbindung, ein Reductionsproduct der Salpetersäure, welches Wasserstoff aufgenommen hat, ohne dass be-

*) O = 16; S = 32; C = 12.

reits aller Sauerstoff abgeschieden ist. Diesen Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel NH_3O repräsentirt wird, nennt Lossen *Hydroxylamin*.

Das Hydroxylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther. Bisher hat Lossen auf 5 Gewichtstheile Salpeteräther 12 Gewichtstheile Zinn und 50 Gewichtstheile wässrige Salzsäure von 1,124 sp. Gew. angewandt. Das Gemisch erhitzt sich nach kurzer Zeit stark, ohne dass erhebliche Quantitäten von Wasserstoff entwickelt werden. Aus der, nach beendigter Einwirkung vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit krystallisiren nach hinreichendem Einengen zuerst reichliche Mengen von Salmiak, sodann das in Wasser sehr leicht lösliche salzsaure Hydroxylamin. Dasselbe wird vom Salmiak vollständig getrennt, indem man aus der Lösung beider Körper in absolutem Alkohol den Salmiak durch Platinchlorid fällt, mit welchem das salzsaure Hydroxylamin sich nicht verbindet.

Sieht man ab von dem Aethyl des Salpetersäureäthers, welches einfach gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, so lässt sich für die Bildung des Hydroxylamins die Gleichung

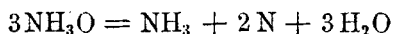


aufstellen.

Das salzsaure Hydroxylamin krystallisirt aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in spiessigen Krystallen oder auch in breiten Blättern; beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man deutlichere, prismatische Krystalle. Die Analyse desselben führte zu der Formel NH_3O , HCl. — Wird eine Lösung desselben mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad abgedampft, so entsteht schwefelsaures Hydroxylamin, leicht krystallisirt zu erhalten durch Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung. Aus den Analysen ergibt sich die Formel $2\text{NH}_3\text{O}$, H_2SO_4 . — Salpetersaures Hydroxylamin, dargestellt durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber, ist in Wasser wie in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und konnte noch nicht krystallisirt erhalten werden. — Das oxalsaure Salz kry-

stallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in schönen Prismen. Die Analyse ergab die Formel $2\text{NH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. —

Es muss noch dahingestellt bleiben, ob das Hydroxylamin sich rein darstellen lässt. Jedenfalls ist dasselbe ein wenig beständiger Körper. Wird die concentrirte Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, so entsteht sofort eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff, während gleichzeitig Ammoniak gebildet wird; bei verdünnteren Lösungen tritt die Zersetzung nur allmählich ein. Im wesentlichen wird sich diese Zersetzung durch die Gleichung



ausdrücken lassen. — Wird aus einer Lösung des schwefelsauren Hydroxylamins die Schwefelsäure genau mit Barytwasser ausgefällt, so erhält man eine Lösung des Hydroxylamins, welche etwas beständiger ist. Sie kann gekocht werden, ohne dass eine lebhafte Zersetzung bemerklich wird: bei der Destillation derselben geht ein Theil des Hydroxylamins unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, daneben wird auch Ammoniak gebildet.

Wie es einerseits leicht gelingt, aus dem Hydroxylamin Ammoniak zu erhalten, so tritt aus demselben nicht minder leicht Stickstoff in Verbindung mit Sauerstoff aus. Wird trocknes salzsaures Hydroxylamin mit ausgeglühtem Kupferoxyd zusammengerieben, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit eine langsame Gasentwicklung statt; in dem Gase lässt sich Stickoxyd leicht nachweisen.

Das Hydroxylamin ist eine sauerstoffhaltige Base, welche sich von den sauerstoffhaltigen Metalloxyden wesentlich unterscheidet durch die Art, wie es sich mit Säuren verbindet. Während bei der Verbindung jener mit Säuren Wasser austritt, verbindet sich das Hydroxylamin, wie das Ammoniak, mit den Säuren ohne Ausscheidung von Wasser. Wir kennen in den sauerstoffhaltigen organischen Basen eine Klasse sauerstoffhaltiger Körper, welche sich ebenso wie das Ammoniak und Hydroxylamin verhalten. Man leitet diese Körper von dem Ammoniak ab, indem man an

nimmt, dass dessen Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Radicale vertreten sei. Die Ausscheidung solcher sauerstoffhaltiger Radikale aus mehreren Alkaloiden, sowie die grosse Zahl künstlich dargestellter organischer Basen rechtfertigt diese Annahme. Das Hydroxylamin schliesst sich an diese Körper an. Dasselbe ist ein Ammoniak, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das kohlenstofffreie Radikal HO vertreten ist. Diesem Radikal hat man längst den Namen Hydroxyl beigelegt, und der Verbindung NH_3O kommt deshalb mit demselben Recht der Name Hydroxylamin zu, wie der Verbindung NCH_3 der Name Methylamin.

LXXVII.

Ueber die Phenylchlorüre.

Von

N. Sokoloff, stud. med.

(Aus d. Bullet. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg.)

Die vorliegende Arbeit ist durch die widersprechenden Angaben hervorgerufen, welche sich bei verschiedenen Autoren über die beiden Phenylchlorüre finden, deren eines durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylalkohol (Laurent u. Gerhardt, Ann. d. Ch. **75**, 79), das andere aber durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol entsteht (H. Müller, Zeitschrift für Chem. und Pharm. **7**, 65).

Laurent und Gerhardt geben nämlich an, dass ihr Phenylchlorür schon durch Wasser und schneller durch Kali allmählich eine Zersetzung erleide, wobei Phenol wieder auftrete und Chlorkalium gebildet werde. Riche dagegen sagt in seinen Beiträgen zur Geschichte des Phenols und Benzols (Zeitsch. f. Chem. u. Pharm. **4**, 639), dass er das Phenylchlorür von Laurent und Gerhardt auf keine Weise durch Kali zersetzen konnte, und Church endlich (Ann. d. Ch. u. Ph. **128**, 216) erklärt die beiden Phenyl-