Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

85. Zur Kenntnis des Hydroxylamins.

I.

von

E. Ebler und E. Schott.¹⁾

Einleitung.

Die ersten Isomerieerscheinungen bei Stickstoffverbindungen, welche durch stereochemische Verhältnisse erklärt werden mußten, zeigten sich bei den Oximen und Hydroxamsäuren, Verbindungen, deren charakteristischem Bestandteil das Hydroxylamin zugrunde liegt. Über die dieser einfachen anorganischen Substanz zuzuschreibenden Konstitution ist man sich jedoch heute, trotz der Förderung unserer Kenntnisse über die organischen Hydroxylaminverbindungen weniger klar, als zur Zeit der Entdeckung des Hydroxylamins durch W. Lossen²⁾ vor 43 Jahren.

Lossen²⁾ gab der von ihm entdeckten und in Form von Salzen dargestellten Base die heute noch üblichere Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, und betrachtete das Hydroxylamin, wie schon der Name sagt, als ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ersetzt ist, welche Formel namentlich verschiedene Reaktionen des Hydroxylamins mit organischen Verbindungen gut erklärt. Weitgehend ist im chemischen Verhalten die Analogie des Hydroxylamins mit dem Wasserstoffsuperoxyd, welche Ähnlichkeit E. Wagner³⁾

¹⁾ Vgl. E. Schott, Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins und Hydrazins. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1908.

²⁾ Ztschr. f. Chem. [2] 1, 551 (1865). Ann. Chem. 6, Suppl. S. 220. Monatsber. d. Berliner Akademie 1865 (Juli). S. 359.

³⁾ Journ. russ. phys. Ges. 30, 721 (1898). Ref. Chem. Centralbl. 1899, I, 244.

veranlaßte, das Hydroxylamin vom Wasserstoffsuperoxyd durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe abzu-
leiten; er erklärt so die gleichzeitige Oxydationsfähigkeit und
Reduktionsfähigkeit, die das Hydroxylamin besitzt. Nimmt
man für das Wasserstoffsuperoxyd die Bi-Hydroxyl-Formel

an, so ist die Wagnersche Hydroxylaminformel identisch mit
der Lossenschen. Das Hydroxylamin würde danach als
Amido-Hydroxyl die Mittelstellung einnehmen zwischen dem Bi-
Hydroxyl (Wasserstoffsuperoxyd) und dem Di-Amid (Hydrazin).

Trotzdem man von diesen 3 Stoffen das Hydrazin am
wenigsten lange kennt, ist die für es angenommene Formel
sicherer, als die Hydroxylamin- und Wasserstoffsuperoxyd-
formeln, und die einzige für das Hydrazin außerdem in Be-
tracht kommende Formulierung mit fünfwertigem Stickstoff:

ist nach dem chemischen Verhalten des Hydrazins und nach
dem von R. Bach¹⁾ und von J. W. Brühl²⁾ untersuchten
optischen Verhalten des Hydrazins und seiner Derivate un-
wahrscheinlich.

Die tatsächlich sehr weitgehende Ähnlichkeit zwischen
Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd im chemischen Ver-
halten verlor ihren äußeren Ausdruck, als J. W. Brühl³⁾ im
Jahre 1895 auf Grund seiner optischen Messungen dem
Wasserstoffsuperoxyd die Formel

mit zwei vierwertigen Sauerstoffatomen erteilte. Sucht man
die Analogien zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxyl-
amin durch ein anderes Formelbild für das letztere zum Aus-
druck zu bringen, indem man z. B. nach der weiter oben

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 9, 257 (1892).

²⁾ Daselbst 22, 373 (1897). Ber. 30, 162 (1897).

³⁾ Ber. 28, 2847 (1895).

erwähnten Anschauung von Wagner¹⁾ ein OH durch NH₂ ersetzt, so kommt man zu einer Strukturformel

mit fünfwertigem Stickstoff und vierwertigem Sauerstoff für das Hydroxylamin, die schon wegen der hervorragenden basischen Eigenschaften des Hydroxylamins auszuschließen ist, da sie keine Möglichkeit zur Addition von Säuren ersehen läßt, und die Annahme, daß die Salze des Hydroxylamins mit Säuren Molekülverbindungen seien, äußerst unwahrscheinlich ist. Die Ähnlichkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin läßt sich im Formelbilde aber leicht wieder zum Ausdruck bringen, wenn man für das erstere die Formel

mit einem zwei- und einem vierwertigen Sauerstoffatom annimmt, welche ebenfalls den optischen Konstanten Rechnung trägt, zuerst von Kingzett²⁾ aufgestellt, aber von Brühl³⁾ als gänzlich haltlos verworfen und neuerdings von N. Tarugi und E. Bonfitto⁴⁾ wieder bevorzugt wurde.⁵⁾

¹⁾ Siehe S. 289 a. a. O.

²⁾ Chem. News. 46, 41 u. 183 (1882). J. Soc. Chem. Ind. 9, 3 (1890).

³⁾ Ber. 28, 2851. Anm. 1 (1895).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 31, 927 (1907). [Sitzungsbericht der „Società chimica di Roma“ vom 21. Juli 1907.]

⁵⁾ Uns erscheint diese wenig beachtete Kingzett'sche Formel für das Wasserstoffsuperoxyd aus folgender Überlegung annehmbarer als die Brühlsche Wasserstoffsuperoxydformel. Den Peroxydaten, den Salzen des Wasserstoffsuperoxyds, z. B. Baryumsuperoxyd, müßte nach Brühl die Formel

zukommen und bei der Bildung und dem Zerfall des Peroxydates im Sinne der Gleichung:

müßte eine Ringbildung bezw. Ring-Lösung stattfinden, die sehr unwahrscheinlich erscheint. Dagegen erscheint dieser Prozeß bei Anwendung der anderen Wasserstoffsuperoxydformel viel einfacher als Anlagerung bezw. Abspaltung von Sauerstoff, ohne daß man sich dabei eine Weg-

Nimmt man im Hydroxylamin fünfwertigen Stickstoff und zweiwertigen Sauerstoff an, so gelangt man zu einer Konstitutionsformel:

für das Hydroxylamin, welche auf den ersten Blick die Ähnlichkeit mit der zuletzt erwähnten Wasserstoffsperoxydformel ersehen läßt.

Gelegentlich eines Konstitutionsbeweises der Äthylnitrosäure durch deren Synthese aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin nach der Gleichung:

bemerkt Victor Meyer¹⁾, daß die hier für das Hydroxylamin gebrauchte Konstitutionsformel

gegenüber der ebenfalls denkbaren Formel

als bewiesen angesehen werden könne, weil letztere Formel die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins weniger einfach

lösung der Bindung des Sauerstoffs am Baryum vorzustellen braucht:

Auf Grund dieser Anschauung kommt man auch zu einer Formel $\text{O}=\text{O}=\text{O}$ für das Ozon, welche einerseits den optischen Konstanten des Ozons Rechnung trägt und andererseits vor der älteren Ozonformel

und den von Brühl [Ber. 28, 2864 (1895)] aufgestellten Ozonformeln

den Vorzug hat, daß sie die Bildung und den Zerfall des Ozons einfacher illustriert:

¹⁾ Ann. Chem. 175, 127 (1875).

erkläre, und außerdem ausdrücken würde, daß die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins gleichwertig sind. Dies widersprach jedoch den damals bekannten Tatsachen, denn Lossen¹⁾ hatte kurz vorher zwei isomere Benzoyl-Anisyl-Derivate des Hydroxylamins, $\text{NHO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)$, dargestellt, deren Existenz bei Anwendung der Formel $\text{O}=\text{N}\equiv\text{H}_3$ unverständlich wäre. Zu dem letzten Einwand ist zu bemerken, daß man viele Isomerien bei den Hydroxamsäuren jetzt stereochemisch erklärt, und daß Lossen²⁾ zeigen konnte, daß alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins sich bei Substitutionen verschieden verhalten, eine Tatsache, die sich ohne Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen weder mit der NH_2OH -Formel, noch mit der $\text{H}_3\text{N}=\text{O}$ -Formel erklären läßt.

Zu dem Einwand Viktor Meyers³⁾, daß sich die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins mit der $\text{H}_3\equiv\text{N}=\text{O}$ -Formel weniger gut erklären lassen, ist zu bemerken, daß bei der Reaktion mit Säuren nur eine Auflösung der Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung und Anlagerung der Säure an die frei gewordenen Valenzen anzunehmen ist, um zu dem gebräuchlichen Formelbilde der Salze des Hydroxylamins zu gelangen:

Donath⁵⁾ verwirft auf Grund des Verhaltens des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung und gegen Nitrite die Hydroxyl-Formel, und glaubt dem Hydroxylamin wegen seiner schwierigen Verflüchtigung die verdoppelte Formel:

erteilen zu müssen. Diese Formel kommt jetzt gar nicht mehr in Betracht, da Lobry de Bruyn⁶⁾ nach der Gefrierpunkts-

¹⁾ Ber. 6, 1393 (1873).

²⁾ Ann. Chem. 175, 271 (1875) u. 186, 1 (1877).

³⁾ A. a. O. S. 292.

⁴⁾ Siehe S. 296 und ff. dieser Arbeit.

⁵⁾ Ber. 10, 766 (1877) u. Wien. Akad. Ber. 75, (2. Abt.), 566 (1877).

⁶⁾ Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas 11, 26 (1892).

methode von Raoult das Molekulargewicht des Hydroxylamins zu 33 ermittelte.

Aus demselben Grunde und auch schon durch die Elementarzusammensetzung ist eine von M. Divers¹⁾ aufgestellte Hydroxylaminformel:

welche das Anhydrid des Hydroxylamins darstellen würde, nicht mehr zu diskutieren.

S. S. Kotolow²⁾ glaubte aus dem Umstand, daß die zu erwartende Reaktion zwischen Hydroxylamin und Ammoniak unter Bildung von Hydrazin und Wasser unter den verschiedensten Bedingungen nicht erfolgt, schließen zu müssen, daß Hydroxylamin keine Hydroxylgruppe enthält, ein Schluß, der wohl wenig Beweiskraft hat.

Nach S. Tanatar³⁾ soll schweflige Säure durch Hydroxylamin in saurer Lösung glatt zu Schwefelsäure oxydiert werden, wobei im Sinne der Gleichung:

das Hydroxylamin vollständig zu Ammoniak reduziert wird; ferner entsteht nach Tanatar bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylaminchlorid in der Wärme, und auch langsamer in der Kälte Salmiak und Stickstoff, und bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Hydroxylamin Stickstoff und Salpetersäure.

Bei der Reaktion mit Phosphorpentachlorid nimmt Tanatar, ohne irgend ein Zwischenprodukt beobachtet zu haben, die intermediäre Bildung von salzsaurem Diimid an, das sich dann weiter in Ammoniak und Stickstoff spalten soll:

Aus allen drei Reaktionen folgert Tanatar eine Ähnlichkeit zwischen Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd.

Was die erste Reaktion betrifft, so hat F. Raschig⁴⁾ schon 12 Jahre vor Tanatar nachgewiesen⁵⁾, daß die Reaktion

¹⁾ Chem. Soc. 1884, I, 19.

²⁾ J. B. 1891, 425.

³⁾ Ber. 32, 241 (1899).

⁴⁾ Ber. 32, 394 (1899).

⁵⁾ Ann. Chem. 241, 161—252. Ber. 20, 587 (1887).

zwischen Hydroxylamin und schwefliger Säure kein Oxydationsvorgang ist, sondern daß vielmehr in glatter Kondensation Amidosulfonsäure entsteht, aus welcher unter Umständen durch nachträgliche Spaltung und Wasseraufnahme Tanatar Ammoniumbisulfat erhalten haben könnte.

Zu den beiden anderen, von Tanatar zur Aufklärung der Konstitution des Hydroxylamins herangezogenen Reaktionen bemerkt J. W. Brühl¹⁾, daß man gerade aus diesen beiden Reaktionen keinerlei Schlüsse auf die Konstitution des Hydroxylamins und seinen Beziehungen zum Wasserstoffsperoxyd ziehen kann, denn der von Tanatar keineswegs aufgeklärte Reaktionsverlauf ist offenbar ein sehr komplizierter.

J. W. Brühl, der bekanntlich die Ansicht vertritt, daß es für gewisse einfache anorganische Körper, wie den molekularen Stickstoff und das Stickoxydul, eine Formel im Sinne der Strukturlehre überhaupt nicht gibt, rechnet gerade das Hydroxylamin nicht zu dieser Klasse von Körpern, sondern erteilt ihm, auf Grund der spektrometrischen Messungen am freien Hydroxylamin²⁾, die Formel $\text{NH}_2\text{—OH}$, und sieht im Hinblick auf die spektrochemischen Konstanten des Wasserstoffsperoxyds³⁾ eine „grundsätzliche Wesensverschiedenheit des inneren Baues von Hydroxylamin und von Wasserstoffsperoxyd.“

Die spektrochemischen Beweisgründe Brühls sind, — insbesondere im Hinblick auf die günstigen Ergebnisse, welche die spektrochemische Methode bei der Erledigung vieler Konstitutionsfragen bei organischen Verbindungen gezeitigt hat, — gewiß äußerst triftige, jedoch sind sie nur durch Messungen am freien Hydroxylamin gewonnen und gelten daher nur für solches; sie lassen die Frage, ob nicht bei der Salzbildung mit Säuren eine Tautomerisation im Sinne der Formeln:

eintritt, vollkommen aufgelöst.⁴⁾

¹⁾ Ber. 32, 507 (1899).

²⁾ Ber. 26, 2508 (1893).

³⁾ Ber. 28, 2847 (1895).

⁴⁾ Auch für das freie Hydroxylamin ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß es in zwei tautomeren, physikalisch voneinander

An dieser Stelle möchten wir unsere Ansicht über das Hydroxylamin dahin aussprechen, daß das Hydroxylamin tautomer ist im Sinne der beiden obigen Formeln. Es verhält sich in alkalischer Lösung, also in den Fällen, in denen es die Rolle einer Säure spielt, wie Amido-Hydroxyl ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) und in saurer Lösung, also in den bekannten Hydroxylaminsalzen mit Säuren, wie Ammoniak-Oxyd ($\text{H}_3\text{N}=\text{O}$).

Nach dieser Auffassung hat man sich die Bildung der Hydroxylaminsalze nicht, wie auf S. 293 angedeutet wurde, durch Auflösung der Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung vorzustellen, sondern muß eine Addition beider Säure-Ionen an das doppelt an den Stickstoff gebunden bleibende Sauerstoffatom annehmen:

Nach dieser Auffassung sind die Hydroxylaminsalze Oxoniumsalze, Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff. Nach unseren jetzigen Anschauungen über den Wechsel der Valenz, nach der Stellung des Sauerstoffs im periodischen System der Elemente und nach den Untersuchungen von Collie und Tickle¹⁾, Baeyer und Villiger²⁾, P. Walden³⁾, J. Walker⁴⁾, A. Coehn⁵⁾, O. Sackur⁶⁾, Wallach⁷⁾, Kablukoff⁸⁾ u. a. hat die Annahme von vierwertigem Sauerstoff nichts gezwungenes mehr.

Einer Anschauung A. Werners⁹⁾ folgend, lassen sich die Oxoniumsalze auch ohne die Annahme vierwertigen Sauerstoffs deuten, indem man annimmt, daß der Sauerstoff in denjenigen Verbindungen, in welchen er zweiwertig wirkt, noch eine un-

verschiedenen Formen auftreten kann. (Vgl. hierzu E. Schott, a. a. O., S. 64—71.)

¹⁾ Transact. chem. Society 75, 710 (1899).

²⁾ Ber. 34, 2680 (1901); 34, 3612 (1901); 35, 1201 (1902).

³⁾ Ber. 34, 4190 (1901).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 4, 321 (1889).

⁵⁾ Ber. 35, 2673 (1902).

⁶⁾ Ber. 35, 1242 (1902).

⁷⁾ Ann. Chem. 225, 297 (1884) und 246, 280 (1888).

⁸⁾ Z. physik. Chem. 4, 429 (1889).

⁹⁾ Ann. Chem. 322, 296 (1902).

gesättigte Nebenvalenz¹⁾ besitzt, deren Absättigung in mannigfaltiger Weise erfolgen kann. Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Salze des Hydroxylamins übertragen, und hat den weiteren Vorteil, daß sie einige anormale Salze des Hydroxylamins, auf die wir später²⁾ noch eingehend zu sprechen kommen, besser erklärt. Den Salzen des Hydroxylamins käme danach folgende Formel zu:

Die bekannten Umsetzungen des Hydroxylamins mit organischen Substanzen, insbesondere die Bildung von Oximen, Hydroxamsäuren (bzw. Hydroximsäuren) und die Bildung von Nitrolsäuren aus Dibromnitrokörpern und Hydroxylamin³⁾ sprechen unzweifelhaft für die NH_2OH -Formel; diese Tatsachen stehen im besten Einklang mit der soeben erörterten Ansicht, da man bei der praktischen Darstellung dieser Hydroxylaminderivate fast ausnahmslos in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat, also in alkalischer Lösung arbeitet.

Auch die von E. Bamberger und E. Renauld beschriebene⁴⁾ Bildung von Diazomethan aus Dichlormethylamin und methyl-alkoholischem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat spricht aus ebendenselben Grunde für die Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ in alkalischer Lösung, ebenso wie die Bildung von Isodiazobenzol aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin:

und:

¹⁾ Ann. Chem. 322, 261 (1902).

²⁾ Siehe S. 307 u. f. dieser Arbeit.

³⁾ V. Meyer, Ann. Chem. 175, 127 (1875).

⁴⁾ Ber. 28, 1682 (1895).

Die Annahme vierwertigen Sauerstoffs in den Säuresalzen des Hydroxylamins fordert einen grundsätzlichen Wesensunterschied zwischen Ammonium- und Hydroxylaminsalzen, der auf jeden Fall größer sein müßte, als der zu erwartende Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen, wenn man die Hydroxylaminsalze einfach als Hydroxyl-Substitutionsprodukte der Ammoniumsalze auffaßt. In den kristallographischen Werten, die bekanntlich von der chemischen Konstitution leicht und nach neueren Untersuchungen von Groth¹⁾ auch gesetzmäßig beeinflußt werden, ist ein solcher prinzipieller Unterschied schon beobachtet worden, denn das Hydroxylaminchlorhydrat zeigt in seinen monoklinen Kristallen keinerlei Beziehungen zum Ammoniumchlorid, während bei den Halogeniden des alkylsubstituierten Ammoniums von Groth und Wagner²⁾ kristallographische Beziehungen festgestellt werden konnten.

Die Formulierung

für die Hydroxylaminsalze ist der Formulierung

auch deshalb vorzuziehen, weil nach A. Lachmann³⁾ Verbindungen mit zwei negativen Radikalen an fünfwertigem Stickstoff wenig beständig sind.⁴⁾

Eine wesentliche Stütze findet die Oxoniumtheorie der Hydroxylaminsalze in dem analogen Verhalten der unterchlorigen Säure gegen Trialkylamine einerseits und gegen Ammoniak andererseits.

¹⁾ P. Groth, Einleitung in die chem. Kristallographie, Leipzig 1904.

²⁾ P. Groth, Chemische Kristallographie I. Teil, Leipzig 1906, S. 168.

³⁾ Ber. 33, 1035 (1900).

⁴⁾ Auch die Dihalogenadditionsprodukte tertiärer Basen sind Stoffe von nicht annähernd der Beständigkeit des salzsauren Hydroxylamins. (vergl. J. Remsen, Amer. Chem. Soc. 18, 91. Norris, Amer. Chem. Soc. 20, 51. Fries, Ann. Chem. 346, 128. Hantzsch u. W. Graf, Ber. 38, 2157 (1905).

R. Willstädter¹⁾ beobachtete, daß bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine unter Abspaltung eines Moleküls Alkohol Dialkylaminchloride entstehen, die mit den Produkten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf sekundäre Amine identisch sind und die sich leicht durch Reduktion in sekundäre Basen umwandeln lassen. Willstädter erklärt das Zustandekommen dieser Verbindungen unter der Annahme, daß in der ersten Phase der Reaktion unterchlorige Säure an das tertiäre Amin addiert wird:

ebenso wie bei der von J. v. Braun²⁾ beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine; und daß weiterhin diese unbeständige Ammoniumverbindung unter Abspaltung eines Alkohols und Bildung des Dialkylaminchlorids zerfällt:

Diese unbeständigen Zwischenprodukte können nicht identisch sein mit den ihnen isomeren, aber sehr beständigen salzsaurer Salzen der Trialkylaminoxide³⁾, denen man bis dahin dieselbe Struktur zusprach.

Willstädter sagt darüber:

„Weit wahrscheinlicher erscheint es mir indessen auf Grund unserer Versuche, daß den Derivaten der Aminoxyde eine andere Konstitution zukommt, daß nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt bei den Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwertigen Zustand übergeht. Den Hydroxylamindoppelsalzen und Derivaten der Aminoxyde wären nach dieser Auffassung Formeln zuzuschreiben, wie die folgende:

¹⁾ Ber. 33, 1636 (1900).

²⁾ Ber. 33, 1438 (1900).

³⁾ R. Wolfenstein und Mitarbeiter, Alkylpiperidinoxide, Ber. 31, 1553 (1898) u. 32, 2507 (1899). E. Bamberger u. F. Tschirner, Dialkylanilinoxide, Ber. 32, 342 (1899). A. Hantzsch u. W. Hilland, Trimethylhydroxylamin, Ber. 31, 2058 (1898).

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Ammoniak. Man könnte zunächst annehmen, daß hierbei das unterchlorigsaure Ammonium:

bezw. durch Umsetzung dieses, das chlorsaure Ammonium in Lösung entstünde.

Vermischt man jedoch Lösungen von Ammoniak und freier unterchloriger Säure in so starker Verdünnung, daß keine Stickstoffentwicklung eintritt, so erhält man eine Lösung, die weder die Reaktionen der unterchlorigen, noch der Chlorsäure gibt, ein Zeichen, daß eine Vereinigung von Ammoniak und unterchloriger Säure in dem oben angedeuteten Sinne nicht eingetreten ist. Eine zweite Möglichkeit ist nun, daß Ammoniak und unterchlorige Säure ebenso reagieren, wie tertiäre Amine und unterchlorige Säure nach Willstädter¹⁾:

Dies ist aber die bis jetzt übliche Formel des salzsauren Hydroxylamins, einer bekanntermaßen sehr beständigen Substanz, deren wäßrige Lösungen sich nach G. v. Knorre und K. Arndt²⁾ bei gewöhnlichem Luftdruck weitgehend konzentrieren lassen, ohne eine wesentliche Abnahme des Hydroxylamintiters zu zeigen. Wenn also dem salzsauren Hydroxylamin wirklich diese Formel zukäme, so müßte es sich infolge seiner Beständigkeit auch fassen lassen, denn Raschig³⁾ hat neuerdings durch den Nachweis der Bildung von Monochloramin bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf

¹⁾ A. a. O. ²⁾ Ber. 33, 33 (1900).

³⁾ Chemiker-Zeitung 31, 926 (1907).

Ammoniak gezeigt, daß auch hier die Reaktion in dem Willstädtterschen Sinne verläuft und das freie Monochloramin entsteht:

Salzsaures Hydroxylamin entsteht hierbei nicht. J. Thiele¹⁾ hatte schon früher bei der Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniak die Bildung einer geringen Menge einer stark reduzierenden Substanz beobachtet²⁾, konnte dieselbe jedoch weder isolieren, noch identifizieren; nach dem Vorhergehenden war es nicht unwahrscheinlich, daß dieser Stoff salzsaures Hydroxylamin sei. F. Raschig³⁾ hat nun gezeigt, daß aus dem Monochloramin und Ammoniak (also aus unterchloriger Säure und Ammoniak im Überschuß) unter geeigneten Bedingungen salzsaures Hydrazin entsteht:

und es ist danach wohl anzunehmen, daß die von J. Thiele beobachtete reduzierende Substanz nicht Hydroxylamin, sondern Hydrazin war.

Raschig deutet übrigens die Einwirkung von Hypochloritlösungen auf Ammoniak im Sinne einer doppelten Umsetzung:

Es entsteht jedoch hierbei nicht die von dieser Gleichung geforderte Menge Alkali, denn das Natriumhypochlorit ist nicht unbeträchtlich hydrolytisch gespalten und die unterchlorige Säure wenig dissoziiert.⁴⁾ Der Vorgang ist also zum Teil eine Reaktion zwischen unterchloriger Säure und Ammoniak:

¹⁾ Ann. Chem. 273, 160 (1893).

²⁾ R. Luther u. N. Schilow, Z. physik. Chem. 46, 777 (1903).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ A. A. Jakowkin, Z. physik. Chem. 29, 631 (1899).

Die Konzentration der Hydroxylionen vor und nach der Reaktion wird nicht sehr wesentlich von einander verschieden sein; jedoch läßt sich keine zahlenmäßige Angabe hierüber machen, bevor über den Dissoziationsgrad des Monochloramins in wäßriger Lösung genauere Angaben vorliegen. Jedenfalls wird es ebensowenig dissoziiert sein wie die unterchlorige Säure, und es scheint uns die Annahme einer primären Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Ammoniak und nachherige Abspaltung von Wasser unter Bildung von Monochloramin, wie wir den Vorgang oben unter Anwendung des Michaelischen Prinzips ausgeführt haben, weit wahrscheinlicher, als eine doppelte Umsetzung im Sinne der Gleichung:

Die erstere Annahme erklärt auch, weshalb sich nach den Beobachtungen Raschigs bei der Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniak nur das Monochloramin und keiner der beiden anderen Chlorstickstoffe NHCl_2 und NCl_3 bildet. Von diesem Gesichtspunkt aus hat die Bildung des Amids der unterchlorigen Säure aus Ammoniak und Hypochloriten in schwach alkalischer Lösung nichts mehr merkwürdiges an sich; das Monochloramin wird eben von schwachen Alkalien nicht zersetzt, und das hat seinen Grund wohl darin, daß durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das negative Chlor die beiden anderen Wasserstoffatome des Ammoniaks oder eines derselben sauren Charakter annimmt. Erhält doch auch ein Wasserstoffatom im Ammoniak stark saure Eigenschaften, wenn man die beiden anderen Wasserstoffatome durch die Gruppe $-\text{N}=\text{N}-$ ersetzt, und sind ferner eine Anzahl Metallverbindungen von Amiden organischer Säuren bekannt.

A. Hantzsch¹⁾ nimmt für die salzsauren Salze der Trialkylamine nicht die Formel:

sondern kommt, einer Anschauung A. Werners über die Konstitution der Ammoniumsalze folgend, — also unter der An-

¹⁾ Ber. 38, 2162 (1905).

nahme, daß der Stickstoff der Ammoniumsalze überhaupt nicht „fünfwertig“ ist, sondern beim Übergang von Ammoniakderivaten in Ammoniumsalze nur eine „vierte“ Valenz betätigt, während gleichzeitig das Anion der Säure extraradikal in der Bindungssphäre der mit dem Stickstoff zum Ammonium zusammengetretenen Gruppen sich befindet — zu folgendem Formelbilde für die salzsauren Trialkylamine:

Er erklärt damit das durch die gewöhnlichen Ammoniumformeln unerklärliche Verhalten der Dibromide tertiärer Basen gegen Alkalien und die von Willstädt¹⁾ aufgefundene Bildung von Dimethylchloramin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{Cl}$, aus Trimethylamin und unterchloriger Säure, indem er die sehr wahrscheinliche Annahme macht, daß die unterchlorige Säure, ähnlich wie die unterjodige Säure¹⁾ nicht nur in H' und $(\text{OCl})'$, sondern auch in Cl' und $(\text{OH})'$ zu dissoziieren vermag. Bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf das Trimethylamin ergibt sich sodann aus der ersten Dissoziationsmöglichkeit die Bildung des Trimethylammoniumhypochlorits, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]-\text{OCl}$, während aus der zweiten Dissoziationsmöglichkeit der unterchlorigen Säure die Bildung der beiden „Koordinations-Isomeren“

I. Trimethylammoniumoxychlorid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3.(\text{OH})]-\text{Cl}$ und II. Trimethylchlorammoniumhydroxyd, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{Cl})]-\text{OH}$ zu erwarten ist.

I. wäre das Formelbild der beständigen salzsauren Salze der Trialkylaminoxide und

II. das Formelbild eines wenig beständigen und wenig dissoziierten Ammoniumhydrates, das unter Bildung von Methylalkohol Dimethylchloramin liefert und bei der Willstädt¹⁾erschen Reaktion von Hantzsch als Zwischenprodukt angenommen wird:

¹⁾ Förster u. Gyr, Ztschr. f. Elektrochemie 9, 1 (1903). Abegg, Ztschr. f. anorgan. Chemie 39, 330 (1904).

Hantzsch und Graf¹⁾ schließen übrigens aus der sofort nach dem Vermischen wäßriger Lösungen von Trimethylamin und unterchloriger Säure beobachteten stark erhöhten Leitfähigkeit der gemischten Lösungen auf eine tatsächliche, wenigstens partielle Bildung des unterchlorigsauren Salzes des Trimethylamins.

Überträgt man nun diese Betrachtungsweise auf die Raschigsche Synthese des freien Mono-Chloramins²⁾ aus Ammoniak und unterchloriger Säure, so wären rein formal drei Substanzen zu erwarten:

I. unterchlorigsaures Ammonium: $[\text{H}_3\text{NH}]\text{—OCl}$.

II. Oxy-Ammoniumchlorid: $[\text{H}_3\text{N}(\text{OH})]\text{—Cl}$ und

III. Chlor-Ammoniumhydroxyd: $[\text{H}_3\text{N}(\text{Cl})]\text{—OH}$.

Formelbild II. wäre das des beständigen Hydroxylaminchlorids und Formelbild III. das eines unbeständigen, bei der Raschigschen Monochloraminsynthese als Zwischenprodukt anzunehmenden, dem Hydroxylaminchlorid „Koordinationsisomeren“ Ammonium-Hydrats:

Man sieht, die Werner-Hantzsche Anschauungsweise erklärt zwar sowohl die Willstädtersche Synthese des Dimethylchloramins, als auch die Raschigsche Synthese des freien Monochloramins ohne die Annahme von Zwischenprodukten, welche im ersteren Falle mit den salzsauren Salzen der Trialkylaminoxide und im zweiten Falle mit dem salzsauren Hydroxylamin identisch sein müßten, aber über die Konstitution des Oxyammoniumkomplexes, d. h. über die den salzsauren Salzen der Trialkylaminoxide und den diesen analogen Hydroxylaminsalzen zuzuschreibenden molekularen Bau, sagt diese Anschauung nichts aus; denn die Hantzsche Schreibweise der Oxyammoniumkomplexe, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})]\text{Cl}$ bzw. des Hydroxylaminchlorids, $[\text{H}_3\text{N}(\text{OH})]\text{Cl}$, läßt ihrerseits wieder die beiden Konstitutionsmöglichkeiten:

¹⁾ Ber. 38, 2157 (1905).

²⁾ Bei der Synthese des freien Monochloramins bildet sich keine nachweisbare Menge des Hypochlorits, denn Raschig konnte durch das sofortige Ausbleiben der Hypochloritreaktion des Anilins nach Vermischen des Ammoniaks mit Hypochlorit nachweisen, daß die unterchlorige Säure vollkommen verschwindet (Raschig, Ber. 40, 4586 (1907)).

zu, von welchen die unter 2. gegebene Konstitutionsmöglichkeit Oxoniumsalzformeln im Sinne Werners sind, die uns aus den im Folgenden gegebenen Gründen mehr Wahrscheinlichkeit zu haben scheinen, als die Konfigurationsmöglichkeit 1.

Obwohl exakte Leitfähigkeits- und Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen am Hydroxylamin wegen der Zersetzlichkeit seiner wäßrigen Lösungen bis jetzt nicht ausgeführt worden sind¹⁾, muß man doch annehmen, daß das Hydroxylamin in wäßriger Lösung eine sehr schwache Base ist, eine viel schwächere jedenfalls, als das Ammoniak. Es spricht dafür die Tatsache, daß seine Salze stark sauer reagieren, seine Neutralisationswärme²⁾ eine bedeutend geringere, als die des Ammoniaks ist, und außerdem der Wert der molekularen Gefrierpunktsdepressionen wäßriger Hydroxylaminlösungen.³⁾ Es ist ferner die Tatsache bemerkenswert, daß verschiedene Säuren dem Hydroxylamin gegenüber eine abnorm große Aufnahmefähigkeit haben, so daß Hydroxylaminsalze vom Typus $(\text{NH}_3\text{O})_n \cdot \text{H-Säureanion}$ oft beständiger und leichter herzustellen sind, als die normalen Salze $(\text{NH}_3\text{O}) \cdot \text{H-Säureanion}$. Im Sinne der Oxoniumtheorie sind derartige Salze leichter zu deuten, namentlich dann, wenn man die Oxoniumsalze nicht mit vierwertigem Sauerstoff im Sinne der Formel

¹⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von G. M. Johnstone Mac Kay über die Leitfähigkeit wäßriger Hydroxylaminlösungen, welche die hier ausgesprochene Ansicht vollkommen bestätigen. (G. M. Johnstone Mac Kay, Proc. and Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science 11, II, 324—337. Ref.: Chem. Centralblatt 1908, I, 1918).

²⁾ J. Thomsen, dies. Journ. [2] 13, 241.

³⁾ Loomis, Ztschr. f. physik. Chem. 37, 407.

auffaßt, sondern mit A. Werner¹⁾ annimmt, daß sich in den Oxoniumverbindungen der an sich zweiwertige Sauerstoff mit einer Nebenvalenz betätigt:

Werner sagt: „Wenn nämlich die Additionsverbindungen von Säuren an Oxyde mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff zu erklären wären, so müßte mit der Anlagerung von 1 Mol. Oxyd an HX die Sättigung erreicht sein und es könnte dann eine weitere Anlagerung von

nicht mehr erfolgen.“

Ist jedoch die Nebenvalenzformel

zutreffend, so wird nach A. Werner der Wasserstoff von HX, da er auch mehr als eine Valenz betätigen kann, in bestimmten Fällen auch mehr als ein Sauerstoffatom addieren, was nach A. Werner folgendermaßen auszudrücken ist:

Eine Bestätigung dieser Theorie fand Werner in der Tatsache, daß sich Pyron mit Platinchlorid zu einem gut kristallisierenden Pyronchlorplateat vereinigt²⁾, welches aber nicht die Zusammensetzung $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2$, sondern die Zusammensetzung $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_4$ hat; strukturell ist dasselbe nach Werner folgendermaßen zu schreiben:

¹⁾ Ann. Chem. 322, 296 (1902).

²⁾ Ann. Chem. 322, 390 (1902).

Neuerdings konnte A. Werner¹⁾ diese Theorie der anomalen Oxoniumsalze auf rein anorganischem Gebiete ebenfalls bestätigen, indem er die Existenz anomaler Oxoniumsalze in der Nitrotetraminkobaltreihe nachwies und Verbindungen herstellte, denen er beispielsweise folgende Konstitution zuschreibt:

Diese Theorie der Oxoniumverbindungen von A. Werner, auf die Hydroxylaminsalze übertragen, erklärt nun in zwangloser Weise die oben erwähnte abnorm große Aufnahmefähigkeit mancher Säuren für das Hydroxylamin, welches sich in dieser Hinsicht prinzipiell von dem ihm sonst so ähnlichen Ammoniak unterscheidet.

Man sieht, wie man auch hier zu besseren Erklärungen kommt, wenn man für das Hydroxylamin in saurer Lösung (also für die Hydroxylaminsalze) die Formel

bevorzugt.

Man hätte danach beispielsweise die von Lossen²⁾ beschriebenen Salze Dihydroxylaminchlorhydrat, $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{HCl}$ und Trihydroxylaminchlorhydrat, $(\text{NH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{HCl}$ folgendermaßen zu formulieren:

¹⁾ Ber. 40, 4123 (1907).

²⁾ Ann. Chem. 160, 242 (1871).

Derartige Salze sind nicht viele bekannt. Adams¹⁾ erhielt aus Hydroxylaminbromhydrat und freiem Hydroxylamin ein Dihydroxylaminbromhydrat von der Formel $(\text{NH}_3\text{O})_2\cdot\text{HBr}$.

Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Hydroxylamin mit Vorliebe die anomalen Salze $(\text{NH}_3\text{O})_2\cdot\text{HJ}$ und $(\text{NH}_3\text{O})_3\cdot\text{HJ}$.²⁾ Erst neuerdings konnten Wolfenstein und Groll³⁾ das normale Hydroxylaminjodhydrat, $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HJ}$, herstellen, welches nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln isolierbar und gegen Wärme und Feuchtigkeit unbeständig ist.

In dem bis jetzt noch nicht bekannten Hydroxylaminsalz der Titanfluorwasserstoffsäure konnten wir dieselbe Abnormalität des Hydroxylamins beobachten; denn dieser Verbindung kommt die Zusammensetzung $(\text{NH}_3\text{O})_3\cdot\text{H}_2\text{TiF}_6$ zu, während die analoge Siliciumverbindung sich als normal zusammengesetzt erwies.

Die beiden Salze, deren Darstellung und Analyse wir weiter unten⁴⁾ beschreiben, haben folgende Zusammensetzung:

- I. Hydroxylaminhexafluosilicat: $(\text{NH}_3\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- II. Hydroxylaminhexafluotitanat: $(\text{NH}_3\text{O})_3\cdot\text{H}_2\text{TiF}_6$.

Bei der Annahme eines Konstitutionswechsels in alkalischer Lösung ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) und saurer Lösung ($\text{H}_3\text{N}=\text{O}$) kann sich die Ähnlichkeit des Hydroxylamins mit dem Wasserstoffsuperoxyd unter keinen Umständen auf das Verhalten in alkalischer Lösung beziehen, sondern muß sich vor allen Dingen bei den Hydroxylaminsalzen äußern.

In alkalischer Lösung ist das Hydroxylamin kein Oxydationsmittel, wenigstens wirkt es nicht glatt im Sinne der Gleichung $\text{H}_3\text{N}=\text{O} = \text{NH}_3 + \text{O}$ oxydierend. Von den bei Gegenwart von Alkali verlaufenden Oxydationswirkungen des Hydroxylamins, einschließlich der in der Literatur beschriebenen Reaktionen, haben wir weiter unten gezeigt⁵⁾, daß dabei

¹⁾ Amer. chem. Journ. 28, 198 (1902).

²⁾ Dunstan u. Goulding, Journ. chem. Soc. 69, 839 (1896). Ber. 29, 620 (1896) (Ref.). C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 15, 185 (1896). Ber. 29, 771 (1896) (Ref.). Piloty u. Ruff, Ber. 30, 1656 (1897).

³⁾ Ber. 34, 2417 (1901).

⁴⁾ S. S. 338 dieser Arbeit.

⁵⁾ Siehe S. 322 u. ff. dieser Arbeit.

unbeständige Zwischenprodukte entstehen, deren Verhalten gerade für die $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ -Formel spricht.

Die direkt oxydierenden Eigenschaften kommen lediglich den Hydroxylaminsalzen zu. Es sind derartige Wirkungen in der Literatur eine Anzahl beschrieben.

Piccini¹⁾ und Marino²⁾ fanden, daß Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung das Vanadinsesquioxyd in Vanadinsäure überzuführen vermag; dieselben Forscher beobachteten eine Oxydation der Sesquioxyde des Titans und Molybdäns durch Hydroxylamin. — Nietzki und Benckiser³⁾ oxydieren vermittelst Hydroxylaminchlorids Krokonsäure zu Leukonsäure, wobei das Hydroxylaminchlorid glatt in Salmiak übergeht; das überschüssige Hydroxylaminsalz reagiert mit dem Oxydationsprodukt, indem sich das Oxim der Leukonsäure bildet. Ähnlich oxydiert E. v. Meyer⁴⁾ vermittelst Hydroxylaminchlorid Oxanthranol zu Anthrachinon, wobei das Hydroxylaminchlorid ebenfalls in Salmiak übergeht und der Überschuß mit dem Anthrachinon unter Bildung des Anthrachinonoxims reagiert. — H. Biltz⁵⁾ oxydiert Triphenylvinylalkohol in absolut äthyl alkoholischer Lösung vermittelst salzsaurem Hydroxylamin zu Phenylbenzoinäthyläther:

Auch hierbei geht das Hydroxylaminchlorid glatt in Salmiak über.

¹⁾ Orosi (1895), 18, 258; Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 111 (1896). Gazz. chim. Ital. [2] 25, 456 (1895). Ber. 29, 271 (1896), Ref.

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 452 (1899).

³⁾ Ber. 19, 303 (1886).

⁴⁾ Dies Journ. [2] 29, 497 (1884).

⁵⁾ Ber. 29, 2080 (1896).

Auf den quantitativen Übergang des schwefelsauren Hydroxylamins in Ammonsulfat bei der Oxydation des dreiwertigen zu vierwertigem Titan gründete neuerdings A. Staehler¹⁾ eine titrimetrische Bestimmung des Hydroxylamins mittelst dreiwertigen Titans. Die Reaktion verläuft streng im Sinne der Gleichung:

Nimmt man Tautomerie des Hydroxylamins in alkalischer und saurer Lösung im Sinne der oben erwähnten Formeln an, so ist eine notwendige Folgerung aus dieser Annahme, daß die schon mehrfach erwähnte Ähnlichkeit in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds und Hydroxylamins nicht für das Verhalten des Hydroxylamins in alkalischer Lösung gilt. Mehr noch, als in den soeben erwähnten oxydierenden Eigenschaften des Hydroxylamins in saurer Lösung, äußert sich die Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd in den Bildungsweisen der beiden Stoffe.

Von dem Wasserstoffsuperoxyd hat M. Traube²⁾ in einer Reihe von Untersuchungen nachgewiesen, daß dieser Stoff ein Reduktionsprodukt molekularen Sauerstoffs ist und bei niedrigen Temperaturen³⁾ niemals durch Oxydation von Wasser oder Wasserstoff entsteht. Insbesondere konnte Traube nachweisen, daß das Wasserstoffsuperoxyd, welches sich in geringer Menge bei der Wasserelektrolyse bildet, nicht an der Anode, sondern stets an der Kathode entsteht, aber hier auch nur dann, wenn das Wasser sauerstoffhaltig ist, und daß die Wasserstoffsuperoxydbildung aufhört, wenn man die Luft sorgfältig von der Kathode fernhält.

Auch das Hydroxylamin ist bis jetzt stets als Reduktionsprodukt höher oxydierter Stickstoff-Sauerstoffverbindungen

¹⁾ Ber. 37, 4732 (1904).

²⁾ Ber. 15, 222, 659, 2421, 2434 (1882). — 16, 123, 1201 (1883). — 17, 295, 1062 (1884). — 18, 1877, 1890, 1894 (1885). — 19, 1111, 1115 (1886). — 20, 3345, 3352 (1887). — 21, 821 (Ref.) (1888). — 22, 1518, 714 (Ref.) (1889). — 26, 1476, 1481, 1471 (Ref.) (1893).

³⁾ Über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei sehr hohen Temperaturen durch Oxydation von Wasser siehe bei F. Fischer u. O. Ringe, Ber. 41, 945 (1908), (daselbst auch Literatur über diese Bildungsweise) vergl. W. Löb, Ber. 41, 1517 (1908).

und niemals als Oxydationsprodukt von Ammoniak oder Hydrazin erhalten worden, wobei für die oben erwähnte Theorie bemerkenswert ist, daß alle bis jetzt beobachteten Bildungsweisen nicht bei Gegenwart von Alkali statthaben. Deshalb ist besonders bemerkenswert die Bildung von Hydroxylamin durch direkte Reduktion von Stickoxyd, weil gerade hierbei die Analogie in der Bildungsweise von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd besonders schön zum Ausdruck kommt, namentlich wenn man dem Wasserstoffsuperoxyd die Formel

erteilt:

E. Ludwig und K. Hein²⁾ berichten, daß in guter Ausbeute Hydroxylamin entsteht, wenn man Stickoxyd durch eine Reihe von Zylindern leitet, die mit granuliertem Zinn und verdünnter Salzsäure, oder granuliertem Blei und verdünnter Salzsäure beschickt sind.

Ludwig und Hein sind der Ansicht, daß bei der Lossenschen Methode³⁾, die zur Entdeckung des Hydroxylamins führte, und die in der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäureäthylester besteht, der Salpetersäureester nach seiner hydrolytischen Spaltung zunächst zu Stickoxyd reduziert wird, und daß letzteres sodann in der von ihnen festgestellten Weise reagiert.

Ad. Jouve⁴⁾ konnte feststellen, daß auch trockenes Stickoxyd von trockenem Wasserstoff beim Überleiten der beiden Gase über gelinde erhitztes Platinmohr zu Hydroxyl-

¹⁾ Vergl. S. 291.

²⁾ Ber. 2, 671 (1869), (s. auch Bericht über die 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck und Ber. 2, 613 (1869).

³⁾ Zeitschr. f. Chem. (2) 1, 551 (1865). — Ann. Chem. VI. Suppl., 220. — Monatsber. d. Berl. Akad., S. 359, Juli 1865.

⁴⁾ Compt. rend. 128, 435 (1899 I).

amin reduziert wird. Ad. Jouve hält die Bildung des Hydroxylamins nach der Gleichung:

für eine Zwischenstufe bei der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak:

E. Divers und T. Haga¹⁾ haben aber in einer umfangreichen Untersuchung über das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Stickstoffoxyde und gegen Salpetersäure den Nachweis geführt, daß entgegen den bisherigen Annahmen

I. Zinn und Salzsäure weder Stickoxyd, noch Salpetersäure zu Ammoniak reduzieren,

II. Zinnchlorür kein Ammoniak aus beiden bildet, wenigstens nicht unterhalb 100°,

III. Hydroxylamin weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch Zinnchlorür und Salzsäure zu Ammoniak reduziert wird, weder kalt noch warm.

Dagegen beobachteten Divers und Haga die Bildung von Ammoniak, wenn Stickoxyd mit Zinn, oder Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff behandelt wird. Die Angabe früherer Forscher, daß Ammoniak aus Stickoxyd unter den genannten Umständen entsteht, muß auf mangelhaften Abschluß der Luft und unvollkommene Reinigung des angewendeten Stickoxyds zurückgeführt werden.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd wird neben Hydroxylamin etwas Stickstoff abgeschieden. Bei 100° findet keine Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxyd statt. Divers und Haga vermuten bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung einer unbeständigen Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{ON}=\text{SnCl}_2)_2$, welche durch Salzsäure in Zinnchlorid und Hydroxylaminchlorid gespalten wird.

O. v. Dumreicher²⁾ beobachtete, allerdings ohne exakten Abschluß der Luft, daß Stickoxyd, sowie Salpetersäure durch

¹⁾ Journ. of the Chemical Society 47, 623 (1885); vgl. auch: M. E. Fremy, Compt. rend. 70, 61 (1870); 70, 1207 (1870). E. J. Maumené, Compt. rend. 70, 147 (1870).

²⁾ Monatshefte f. Chemie 1, 724 (1892).

Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reduziert werden. Auch eine alkoholische Lösung von Salpetersäureäthylester wird nach von Dumreicher unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reduziert. — A. Lidow¹⁾ erhielt durch Einwirkung einer schwachen Kaliumnitritlösung auf eine möglichst starke Lösung von hydroschwefliger Säure unter Abkühlung saures Hydroxylaminsulfat. — E. Divers und Haga²⁾ beobachteten die Bildung von Hydroxylamin als Hauptprodukt bei der Zersetzung von Silbernitrit und von Mercurinitrit durch Schwefelwasserstoff. Dieselben Forscher beobachteten auch³⁾ die Bildung von Hydroxylamin durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrite, eine Reaktion, die schon vorher von F. Raschig⁴⁾ unter Klarlegung der komplizierten Zwischenprodukte zur technischen Darstellung des Hydroxylamins ausgearbeitet worden war.

W. Zorn⁵⁾ beobachtete neben untersalpetriger Säure stets die Bildung von Hydroxylamin bei der Elektrolyse von Alkalinitritlösungen, wenn er Quecksilberkathoden anwandte. Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Hydroxylamin ist neuerdings von Tafel⁶⁾ genau untersucht und zu einer technisch verwendbaren Darstellungsmethode⁷⁾ ausgearbeitet worden.

Bei der elektrolytischen Darstellung des Hydroxylamins scheint die Salpetersäure direkt zu Hydroxylamin reduziert zu werden. Doch darf man aus diesem Umstand keinerlei Schlüsse

¹⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1884 (I) S. 751. Referat: Ber. 18, 100 (1885).

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 51, 48 (1887). Chem. News. 54, 271 (1886).

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. 51, 659 (1887). Chem. News. 56, 21 (1884). Vgl. auch Chem. News. 74, 269 (1896).

⁴⁾ Ber. 20, 584 u. 1158 (1887) u. Ann. Chem. 241, 161 (1887). Vgl. auch Adams, Americ. Chem. Journ. 28, 198 (1902).

⁵⁾ Ber. 12, 1509 (1879).

⁶⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 31, 289 (1902), vgl. auch H. E. Patten, Chem. Ztg. 32, 44 (1908). — J. Tafel, Ztschr. f. anorg. Chem. 56, 375 (1908) und Chem. Ztg. 32, 135 (1908); ferner O. Flaschner, Monatsh. f. Chem. 28, 209 (1907).

⁷⁾ C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, D. R. P. Kl. 12 k, Nr. 133457 vom 26. Juli 1901; ferner Zusatzpatent Kl. 12 k, Nr. 137697 vom 25. Februar 1902.

auf die Konstitution des Hydroxylamins ziehen, solange man sich nicht über die Konstitution der Salpetersäure selbst vollkommen klar ist.¹⁾

Im Vorhergehenden haben wir alle bis jetzt bekannten Tatsachen zusammengestellt, welche für eine Tautomerie des Hydroxylamins in dem schon mehrfach erwähnten Sinne in alkalischer und saurer Lösung sprechen.

Obgleich bei der weitaus größten Mehrzahl der organischen Substanzen die Ermittlung ihrer Konstitution auf rein chemischem Wege geschah, wird heute vielfach, insbesondere bei Substanzen, deren Formelbild die Möglichkeit einer Tautomerie zuläßt, der physikalische Konstitutionsbeweis neben dem chemischen Beweis für wünschenswert erachtet. Aufschluß in der vorliegenden Frage muß ein Vergleich der spektrochemischen Konstanten der Ammonsalze und der Hydroxylaminsalze geben.

In dieser Beziehung liegen einige sehr bemerkenswerte Beobachtungen von R. Bach²⁾ am Salmiak und am Hydroxylaminchlorid vor, die auch aus rein physikalischen Gründen für die Oxonium-Formel der Salze des Hydroxylamins sprechen.

Bach bestimmte zu einem anderen, als dem hier verfolgten Zwecke, gelegentlich einer Untersuchung über die Thermochemie einiger Stickstoffverbindungen, unter anderem auch die Werte der Molekularrefraktion des Salmiaks und des Hydroxylaminchlorids, und gibt unter anderen folgende Resultate seiner Messungen:

C = Konzentration.

d = Dichte.

n_D = Brechungsexponent für Natriumlicht.

m = Molekulargewicht.

I. NH_4Cl (in Wasser).

C	$d_{20^\circ}^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	$m \cdot \frac{n_D^{20^\circ} - 1}{d_{20^\circ}^{20^\circ}}$
20,5156 %	1,0598	1,37192	22,502

¹⁾ Vgl. J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. 25, 649 (1898).

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 9, 260 (1892).

II. NH_4OCl (in Methylalkohol).

C	$d_{20^0}^{20^0}$	n_D^{20}	$m \cdot \frac{n_D^{20} - 1}{d_{20^0}^{20^0}}$
8,9381 %	0,8417	1,34645	26,844

Die Konstanten des verwendeten Methylalkohols waren nach den Angaben von Bach:

$$d_{20^0}^{20^0} = 0,7936$$

$$n_D^{20} = 1,32945.$$

Bach berechnete seine Messungen auf den von Gladstone und Dale¹⁾ aufgestellten und von Landolt²⁾ bevorzugten Ausdruck

$$m \cdot \frac{n - 1}{d}$$

für die Molekularrefraktion. Wir haben die Resultate der Bachschen Messungen auf die neuerdings bevorzugte und als richtiger erkannte Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d},$$

für die Molekular-Refraktion, von L. Lorenz³⁾ und H. Lorentz⁴⁾ umgerechnet:

I. $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$.

C	Molekulare Zusammensetzung der Lösung	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d_{20^0}^{20^0}}$ der Lösung	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d_{20^0}^{20^0}}$ von 11,504 Mol. H_2O	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d_{20^0}^{20^0}}$ von $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$
20,5156 %	NH_4Cl + 11,504 H_2O	55,868	42,617	13,251

¹⁾ Phil. Trans. 1858, S. 8 und 1863, S. 523.

²⁾ Pogg. Ann. 123, 595 (1864).

³⁾ Wied. Ann. 11, 70 (1880).

⁴⁾ Wied. Ann. 9, 641 (1880).

II. NH_4OCl .

C	Molekulare Zusammen- setzung der Lösung	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$
		der Lösung	von 22,10 Mol. CH_3OH	von NH_4OCl
8,9381 %	NH_4OCl + 22,10 CH_3OH	196,93	181,725	15,205

Die Molekular-Refraktion für Natriumlicht ist danach
beim Chlorammonium: 13,251
und beim Hydroxylaminchlorid: 15,205
also beim letzteren um 1,954 höher.

J. W. Brühl¹⁾ hat nun aber nachgewiesen, daß der Stickstoff im Ammoniak, im Hydroxylamin, den primären Aminen, dem Hydrazin und den Hydrazinen dasselbe optische Verhalten zeigt, und daß insbesondere das Vorhandensein einer an den Stickstoff gebundenen Hydroxylgruppe die optischen Konstanten des Stickstoffatoms im Ammoniak nicht ändert, indem sich die Molekular-Refraktion des freien Hydroxylamins darstellen läßt als die Summe aus der Molekular-Refraktion des Ammoniaks und der Atom-Refraktion des Sauerstoffatoms in einer Hydroxylgruppe.²⁾ Sind nun die Salze des Hydroxylamins auch hydroxyl-substituierte Ammoniumsalze ebenso wie das freie Hydroxylamin ein hydroxyl-substituiertes Ammoniak ist, so muß sich notwendigerweise ihre Molekular-Refraktion darstellen lassen als die Summe aus der Molekular-Refraktion der entsprechenden Ammonsalze und der Atom-Refraktion des Sauerstoffs in der Hydroxylgruppe. Sind dagegen die Hydroxylaminsalze Oxoniumsalze, so muß der Wert ihrer Molekular-Refraktion größer sein als diese Summe, denn sie enthalten dann fünfwertigen Stickstoff und vierwertigen Sauerstoff, bzw. nach der oben erwähnten Anschauung A. Werners³⁾ Sauerstoff, der mit einer Nebenvalenz in Aktion getreten ist.

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 25, 597 (1898).

²⁾ J. W. Brühl, Ber. 26, 2518 (1893).

³⁾ A. a. O. S. 296 u. S. 306 dieser Arbeit.

Vermehrt man den oben angegebenen Wert 13,251 für die Molekular-Refraktion des Chlorammoniums um 1,61, den von Brühl¹⁾ bestimmten Wert der Atom-Refraktion des Sauerstoffs in einer Hydroxylgruppe, so erhält man 14,861 als Wert für die Molekular-Refraktion des Hydroxylaminchlorids, welcher hinter dem aus den Messungen R. Bachs errechneten tatsächlichen Werte 15,205 erheblich zurückbleibt.

Diese Differenz ist viel größer, als die von den verschiedenen Beobachtern bei derartigen Messungen begangenen Versuchsfehler, und etwa von derselben Größenordnung, wie die Abweichungen von den erwarteten optischen Konstanten, die J. W. Brühl²⁾ veranlaßten, im Wasserstoffsuperoxyd, im Ozon und im Kohlenoxyd vierwertigen Sauerstoff anzunehmen.

Obzwar es nicht streng erforderlich ist, daß der Refraktionswert der Gruppe $\equiv\text{N}=\text{O} <$, bzw. $\equiv\text{N}=\text{O} \dots$ ³⁾, gleich der Summe der Atomrefraktionen des fünfwertigen Stickstoffs in Ammoniumsalzen und des vierwertigen Sauerstoffs ist, so scheint es dennoch bemerkenswert, daß man eine dem tatsächlichen Refraktionswert des salzsauren Hydroxylamins sehr nahe kommende Zahl erhält, wenn man die Molekular-Refraktion des Chlorammoniums 13,251, vermehrt um 2,01, die von Brühl⁴⁾ am Wasserstoffsuperoxyd bestimmte Atom-Refraktion des vierwertigen Sauerstoffs; hierbei erhält man als Wert für die Molekular-Refraktion des salzsauren Hydroxylamins 15,261, welche Zahl mit dem gefundenen Wert 15,205 gut übereinstimmt.

Da die physikalische Festlegung der Oxonium-Natur der Hydroxylaminsalze von Wichtigkeit für die Chemie des Sauerstoffs ist, wäre es wünschenswert, die Bachschen Versuche unter möglichster Variierung des Lösungsmittels und der Konzentration, und unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation zu erweitern. Auch wäre es empfehlenswert, nicht nur die Molekular-Refraktion, sondern die viel konstitutivere Eigenschaft der Molekular-Dispersion und diese wieder

¹⁾ Ber. 28, 2865 (1895).

²⁾ Ber. 28, 2847 (1895).

³⁾ A. Werner, diese Arbeit S. 306.

⁴⁾ Ber. 28, 2865 (1895).

318 Ebler u. Schott: Zur Kenntnis des Hydroxylamins. I.
in verschiedenen Spektralgebieten als physikalisches Kriterium
zu wählen.¹⁾

Darstellung
von 100 prozentigem freiem Hydroxylamin.

Die Darstellung des freien Hydroxylamins gelang im Jahre 1891 C. A. Lobry de Bruyn²⁾ durch Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Hydroxylaminchlorid mit Natriummethylat, und nachherige fraktionierte Destillation der vom Kochsalz abfiltrierten methylalkoholischen Lösung des Hydroxylamins im Vakuum. Diese Methode wurde in technischer Hinsicht von J. W. Brühl³⁾ verbessert und ihre Ausbeute erhöht.

Wir benutzten zur Herstellung des freien Hydroxylamins die von R. Uhlenhuth⁴⁾ beschriebene Methode, welche auf der trockenen Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats im Vakuum beruht. Den Angaben Uhlenhuths, die wir vollkommen bestätigt fanden, möchten wir, weil die Destillation nicht ganz ungefährlich ist, folgende praktische Erfahrung hinzufügen. Die Destillation verläuft viel ruhiger, wenn man ganz grobkristallinisches Phosphat benutzt. Da bei der Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats durch Vermischen heißer wäßriger Lösungen von Hydroxylaminchlorid und tertiärem Natriumphosphat leicht Unterkühlung

¹⁾ Diese Versuche sind in Angriff genommen; doch müssen zunächst die noch fehlenden notwendigen Vorversuche über die Dispersion der Ammonsalze gemacht werden, ehe man zu den Hydroxylaminsalzen übergeht. Auch soll das spektrochemische Verhalten der Trialkylaminoxide und ihrer Salze in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, um dadurch Aufschluß über das spektrochemische Verhalten der Atomgruppierung

selbst und bei deren Übergang in das Salz eines Trialkylaminoxides zu erhalten. (Vgl. E. Ebler, *Chemiker-Ztg.* **32**, 178 (1908) und *Ztschr. f. angew. Chem.* **21**, 380 (1908).

²⁾ *Rec. trav. chim.* **10**, 100 (1891) und **11**, 18 (1892). *Ber.* **27**, 967 (1894).

³⁾ *Ber.* **26**, 2508 (1893) und **27**, 1347 (1894).

⁴⁾ *Ann. Chem.* **311**, 117 (1900).

eintritt, wodurch sich die Hauptmasse des Phosphats plötzlich feinkristallinisch ausscheidet, ist es zur Erzielung eines grobkristallinischen Präparates notwendig, die heiße Flüssigkeit sofort nach Vermischen zu impfen. Da bisweilen Explosionen vorkamen, destillierten wir ohne Thermometer und Manometer und unterbrachen die Destillation, wenn sich aus je 20 g angewandtem Phosphat etwa 4—5 g Destillat angesammelt hatten.¹⁾ Das so erhaltene Destillat enthält nach Uhlenhuth ca. 75 % freies Hydroxylamin, welche Angaben wir durch mehrere Probebestimmungen bestätigt fanden. Um aus diesem Produkt 100 prozent. Hydroxylamin in guter Ausbeute herzustellen, ist es nicht zweckmäßig, fraktioniert zu destillieren, denn abgesehen von der Explosionsgefahr hat man durch Verflüchtigung große Verluste, weil sogar das feste Hydroxylamin in der Kälte im Vakuum sehr flüchtig ist; ferner lassen sich die letzten Reste Wasser schwer entfernen, weil sich das freie Hydroxylamin schon oberhalb $+10^{\circ}$ merklich unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak zersetzt; es siedet aber unter einem Druck von 22 mm erst bei 56° — 57° .²⁾

Auf folgende einfache und ungefährliche Weise gelingt es, aus dem unreinen Destillat vollkommen reines 100 prozent. Hydroxylamin in guter Ausbeute herzustellen:

4—5 g des unreinen, etwa 75 prozent. Destillates wurden mit 100—400 ccm absolutem Alkohol verdünnt und die Lösung in einer Kältemischung auf etwa -18° abgekühlt. Verwendete man konzentriertere Lösungen und kühlte rasch ab, so schied sich das Hydroxylamin aus der abgekühlten alkoholischen Lösung plötzlich in Form weißer Blättchen aus. Arbeitet man dagegen bei etwa 5 mal so großer Verdünnung und läßt langsam abkühlen, so scheidet sich das Hydroxylamin erst allmählich aus der etwa -18° kalten alkoholischen Lösung in Form feiner Nadeln aus. Beide Modifikationen erwiesen sich, auf die folgende Methode geprüft, als reines

¹⁾ Mehr als 4—5 g Hydroxylamin aus 20 g Phosphat herauszudestillieren, erwies sich als nicht zweckmäßig, weil sich die Explosionen erfahrungsgemäß gegen Ende der Destillation (wenn die Temperatur steigt) ereignen, und außerdem das zuletzt übergehende Hydroxylamin viel Wasser enthält und nach Ammoniak riecht.

²⁾ Brühl, Ber. 26, 2510 (1893).

100 prozent. Hydroxylamin.¹⁾ Die Kristalle wurden auf einem gehärteten Filter abgesaugt, etwas mit absolutem ca. -18° kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung des anhaftenden Alkohols getrocknet. Es ist zur Erzielung guter Ausbeuten zweckmäßig, die Substanz nicht länger als notwendig im Vakuum zu lassen, da das Hydroxylamin im Vakuum selbst im festen Zustande leicht flüchtig ist.

Zur Analyse des erhaltenen Produktes bedienten wir uns der von F. Raschig²⁾ angegebenen titrimetrischen Methode, welche auf der Titration des durch Hydroxylamin in saurer Lösung aus einem Überschuß von Ferrisalzlösung gebildeten Eisenoxydulsalzes beruht. Ferrisalze reagieren in saurer Lösung mit Hydroxylamin nach der Gleichung:

Wir erhielten, wenn wir die Lösung vor dem Titrieren des Ferrosalzes mit Permanganat unter Luftabschluß (Bunsen-Ventil) auf Zimmertemperatur abkühlen ließen, und die von Raschig vorgeschriebene Menge Schwefelsäure nahmen, stets genaue Resultate und können die Angabe Leubas³⁾, daß die Methode Fehler von 80—160 % gibt, nicht bestätigen.

Es scheint zur Erlangung richtiger Resultate weniger darauf anzukommen, daß man, wie Leuba⁴⁾ meint, nur bis 90° erhitzt, statt wie Raschig angibt, bis zum Sieden, als daß ein großer Überschuß von freier Schwefelsäure vorhanden ist.

Die Analysen des auf obige Weise bereiteten Hydroxylamins ergaben:

I. Das von 0,0747 g Hydroxylamin reduzierte Eisensalz brauchte zur Oxydation 92,5 ccm Kaliumpermanganatlösung. (ca. $\frac{1}{20}$ Normal; Titer: 20,45 ccm = 20,00 ccm $\frac{1}{20}$ Normal =

$$\frac{\text{NH}_3\text{O}}{2 \times 1000} = \frac{33,034}{2000} = 0,016517 \text{ g NH}_3\text{O}.$$

Dies entspricht 0,0747 g Hydroxylamin = 100 % Hydroxylamin.

¹⁾ Wegen physikalischer Verschiedenheit der beiden Modifikationen siehe bei E. Schott, a. a. O.

²⁾ Ann. Chem. 241, 190 (1887).

³⁾ Ann. chim. anal. appl. 9, 246—248 (1904).

⁴⁾ A. a. O.

II. Das von 0,1065 g Hydroxylamin reduzierte Eisensalz brauchte zur Oxydation 131,1 cem Kaliumpermanganatlösung (ca. $\frac{1}{20}$ -normal; Titer derselbe wie bei I.).

Dies entspricht 0,1059 g Hydroxylamin = 99,4 % Hydroxylamin.

Die Verluste an Hydroxylamin beim Reinigen desselben durch Ausfrieren aus absolutem Alkohol sind gering: Aus 4,1 g des 75 prozent. Produktes wurden 2,7 g 100 prozent. Hydroxylamin erhalten, was einer Ausbeute von etwa 88 % entspricht.

Lobry de Bruyn erwähnt in seiner ersten Abhandlung über das freie Hydroxylamin¹⁾, daß gepulvertes Zink mit freiem Hydroxylamin in der Weise reagiert, daß Zinkoxyd und Ammoniak entsteht. Diese Reaktion verläuft nach Lobry de Bruyn auch im Vakuum und in einer trockenen Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre in demselben Sinne.

Dieser Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichung:

spricht sehr zugunsten der Formel:

und macht außerdem die vorübergehende Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes mit vierwertigem Sauerstoff, das leicht in Ammoniak und Zinkoxyd zerfällt, wahrscheinlich:

Die Bildung eines derartigen Zwischenproduktes stünde im besten Einklange mit dem von Lobry de Bruyn angegebenen Reaktionsverlauf, mit der bekannten Additionsfähigkeit des Zinks²⁾ und mit den Ansichten³⁾ Willstätters über Hydroxylamindoppelsalze.

¹⁾ Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

²⁾ Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II, 2, S. 398.

³⁾ Ber. 33, 1638, Ann. 2 (1900).

Es konnte nun aber im Folgenden festgestellt werden, daß bei der von Lobry de Bruyn erwähnten Reaktion zwischen Zink¹⁾ und Hydroxylamin unter geeigneten Versuchsbedingungen zwar ein unbeständiges kristallinisches Zwischenprodukt zu erhalten ist, daß dieses jedoch salzartiger und nicht additioneller Natur ist.

Ebenso wurde durch Einwirkung des noch viel reaktionsfähigeren metallischen Calciums auf Hydroxylamin nicht eine Verbindung von der Formel $\text{H}_3\text{N}=\text{O}=\text{Ca}$, sondern das normale Calciumsalz des Hydroxylamins

erhalten, das sich durch seine ungeheure Explosivität auszeichnet. — Ferner gelang der qualitative Nachweis der Existenz eines äußerst unbeständigen Eisensalzes des Hydroxylamins.

Daß das Hydroxylamin neben den basischen unter Umständen auch saure Eigenschaften zeigen kann, ist schon früher beobachtet worden. Lobry de Bruyn beschreibt²⁾ ein Salz von der Formel $\text{NaO}-\text{NH}_2$ als explosive, schwammige und amorphe Masse, die man durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Hydroxylamin auf metallisches Natrium erhält. K. A. Hofmann³⁾ und V. Kohlschütter⁴⁾ beschreiben Hydroxylamin-Ammoniak-Verbindungen der Uransäure, Wolframsäure, Phosphorsäure und Vanadinsäure, von denen sie annehmen, daß das an sich schwach saure Hydroxylamin durch den Zusammentritt mit den komplexen anorganischen Säuren stärker saure Eigenschaften erhalten hat. Hofmann und Küspert stellten aus Kalk und methylalkoholischem Hydroxylamin eine amorphe Substanz dar, deren Analyse annähernd auf die Formel eines basischen Calciumsalzes des Hydroxylamins,

¹⁾ Siehe S. 327 u. ff.

²⁾ Rec. trav. chim. 11, 31 (1892).

³⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 15, 75 (1897).

⁴⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 16, 463 (1898).

stimmt.¹⁾

Hydroxylamin und Calcium.

Läßt man reines (elektrolytisch dargestelltes) metallisches Calcium in Form feiner Spähne auf freies, durch direkte Destillation des tertiären Hydroxylaminphosphats hergestelltes, etwa 75 prozent. Hydroxylamin einwirken, so beobachtet man die Bildung von Calciumoxyd und Ammoniak, ein Befund, der ebenso wie der von C. A. Lobry de Bruyn²⁾ beschriebene Verlauf der Einwirkung von metallischem Zink auf freies Hydroxylamin eine Stütze für die $\text{H}_3\text{N}=\text{O}$ -Formel auch in nicht saurer Lösung wäre. Bei der Einwirkung von Calcium auf das 75 prozent. Hydroxylamin findet ziemliche Erwärmung statt, die sich auch durch äußere Abkühlung nicht genügend mäßigen läßt, so daß in kurzer Zeit eine heftige Explosion weitere Beobachtungen beendet.

Verwendet man jedoch das in der weiter oben beschriebenen Weise dargestellte reine 100 prozent. Hydroxylamin im unterschmolzenen Zustande, so gewahrt man, daß die erwähnte Temperaturerhöhung lediglich der Reaktion zwischen Calcium und Wasser zuzuschreiben war, und daß sich reines Calcium in reinem wasserfreiem Hydroxylamin unter Gasentwicklung auflöst, ohne daß dabei eine Spur von Ammoniak zu bemerken ist. Ammoniakgeruch tritt erst auf, wenn sich das Reaktionsgemisch zu erwärmen beginnt; bei Anwendung wasserfreien Hydroxylamins genügt aber eine Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Wasser von etwa 5°, um Zersetzung zu vermeiden.

Zur Ausführung des Versuches ließen wir wegen der Explosionsgefahr nie mehr als 1—2 g wasserfreies Hydroxylamin auf einmal mit dem Calcium in Reaktion treten, und stellten mehrere Versuche dieser Art nebeneinander an. Als Reaktionsgefäße verwendeten wir dünnwandige Reagensgläser, die mit Chlorcalciumröhren verschlossen waren und von außen mit Wasser von etwa 5° gekühlt wurden. Stärkere Kühlung, etwa

¹⁾ Siehe diese Arbeit S. 326.

²⁾ Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

mit Eis oder Kältemischung, empfiehlt sich nicht, da hierbei das Hydroxylamin, wenn es wirklich rein ist, leicht fest wird. Auf vollkommene Reinheit des Hydroxylamins ist besonderer Wert zu legen, da das entstehende Produkt schon durch die geringsten Spuren von Wasser zersetzt wird. Das Calcium wird in reinem Zustand in Form feiner blanker Spähne etwa decigrammweise in das Hydroxylamin eingetragen, und mit der Zugabe neuer Mengen gewartet, bis sich die zuletzt hinzugefügten Calciumstückchen aufgelöst haben. Man trägt auf diese Weise eine dem angewandten Hydroxylamin etwa gleiche Gewichtsmenge Calcium ein, hört aber mit der Zugabe des Metalls unter Umständen schon auf, sowie sich ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerklich macht. Gegen Ende der Reaktion löst sich das Calcium nicht mehr auf, sondern es scheidet sich ein weißes Salz ab. In diesem Stadium ist die Reaktion äußerst gefährlich, denn das entstehende Calciumsalz des Hydroxylamins ist ungeheuer explosiv; viel explosiver, als das freie Hydroxylamin selbst. Nach Beendigung der Reaktion wird mit etwa dem zehnfachen Volumen vollkommen wasserfreien, über gebrannten Kalk und metallisches Calcium destillierten Alkohols verdünnt, wodurch die Hauptmenge des Salzes in amorphem Zustand ausfällt. Nun wird mit ebenso wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, bis der Waschalkohol frei von Hydroxylamin ist (Probe mit Jod- oder Fehlingscher Lösung). Das abgesaugte und ausgewaschene Salz muß wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen die Luftfeuchtigkeit noch alkoholfeucht in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht und darin getrocknet werden. So dargestellt, stellt das Salz ein rein weißes, trockenes, amorphes Pulver dar, von dem schon wenige Milligramme, auf dem Spatel erhitzt, bei etwa 180° mit dem Getöse eines Kanonenschusses detonieren. Die Substanz ist das normale Calciumsalz des Hydroxylamins von der Formel:

Das Salz wird von Wasser vollkommen hydrolytisch gespalten im Sinne der Gleichung:

Schon die Luftfeuchtigkeit zersetzt es merklich, und da das Hydroxylamin sehr leicht flüchtig ist, waren Hydroxylaminverluste beim Abwägen unvermeidlich, weshalb die Hydroxylamin-Bestimmungen hinter dem theoretischen Wert etwas zurückbleiben. Dadurch erklärt sich auch die mehrfach beobachtete Tatsache, daß das Salz schon nach einigen Minuten Liegens an der Luft lange nicht mehr so heftig explodiert, wie unmittelbar nach der Entnahme aus dem Exsikkator, in welchem es unverändert haltbar ist.

Kalk-Bestimmungen durch Glühen, oder durch Zersetzung mit Säuren erwiesen sich wegen der dabei auftretenden Explosionen als unausführbar. Zu den Bestimmungen des Calciums bedienten wir uns deshalb mit Vorteil folgender einfacher Methode:

Das in einem vorher gewogenen Porzellantiegel möglichst rasch abgewogene Salz wurde in ein leeres, mit einigen Kubikzentimetern Wasser beschicktes Exsikkatorengefäß gestellt. Nach einiger Zeit (stets sicher im Verlauf von 3–4 Stunden) hatte sich das Salz in dem feuchten Raume vollkommen hydrolytisch zersetzt; die Hauptmenge des Hydroxylamins befand sich in dem Wasser, und der Tiegelinhalt bestand aus reinem Calciumhydroxyd und konnte nun ohne Gefahr einer Explosion und ohne Verlust bis zur Gewichtskonstanz gegläht und als Calciumoxyd gewogen werden.

Die Kalkbestimmungen ergaben:

I. Angewandte Substanz:	0,1295 g	}	Die Theorie: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{O} \\ \text{H}_2\text{N}-\text{O} \end{array} \text{Ca}$
Gewogenes CaO:	0,0682 g		
Dies entspricht:	37,7 % Calcium		
II. Angewandte Substanz:	0,1031 g	}	erfordert 38,52 % Calcium.
Gewogenes CaO:	0,0529 g		
Dies entspricht:	36,7 % Calcium		
III. Angewandte Substanz:	0,1542 g	}	
Gewogenes CaO:	0,0801 g		
Dies entspricht:	37,1 % Calcium		

Die Hydroxylamin-Bestimmungen nach Raschig¹⁾ durch Titration des aus einer Ferriammonsulfatlösung vermittelst des Hydroxylamins gebildeten Ferosalzes mit $\frac{1}{20}$ -normaler Permanganatlösung ergaben:

¹⁾ Ann. Chem. 241, 190 (1887). Vgl. auch diese Arbeit S. 320.

I. Angewandte Substanz:	0,0608 g
Verbr. ccm $\frac{1}{20}$ -KMnO ₄ :	42,5 ccm
Dies entspricht:	57,7 % Hydroxylamin.
II. Angewandte Substanz:	0,0623 g
Verbr. ccm. $\frac{1}{20}$ -KMnO ₄ :	43,0 ccm
Dies entspricht:	57,0 % Hydroxylamin.

Die Theorie erfordert, daß bei der Zersetzung des Salzes nach der Gleichung:

63,4 % Hydroxylamin entstehen.

Beim Abwägen und Zersetzen des Salzes sind Hydroxylaminverluste unvermeidlich. Eine Probe des Salzes, welches einen Gehalt von 57,0 % Hydroxylamin ergeben hatte, wurde etwa 10 Minuten lang an der Zimmerluft liegen gelassen und dann eine Hydroxylaminbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat hatte:

Angewandte Substanz: 0,0601 g, Verbr. ccm $\frac{1}{20}$ -KMnO₄: 38,5 ccm. Dies entspricht: 52,9 % Hydroxylamin. Das Salz hatte also beim 10 Minuten langen Liegen an der Zimmerluft 4,1 % Hydroxylamin verloren. — Auf die Resultate der Kalkbestimmungen hat natürlich die Zersetzung des Salzes durch die Luftfeuchtigkeit keinen so großen Einfluß, weil ja kein Kalk dabei verloren geht.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas erwies sich als unausführbar, weil das Salz sowohl von trockener Kohlensäure unter Freiwerden von Hydroxylamin, als auch von Kupferoxyd schon in der Kälte zersetzt wird.

Da sich das Salz in der angedeuteten Weise mit den geringsten Mengen Wasser spontan umsetzt, vermuten wir, daß das von K. A. Hofmann und V. Kohlschütter¹⁾ beschriebene basische Calciumsalz des Hydroxylamins ein molekulares Gemenge von Calciumhydroxyd und dem soeben beschriebenen neutralen Calciumsalz des Hydroxylamins ist; denn bei der Einwirkung von Calciumoxyd auf Hydroxylamin entsteht gerade so viel Wasser, daß die Hälfte des normalen Salzes in Calciumhydroxyd übergeführt werden kann.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 463 (1898). Vergl. S. 322 dieser Arbeit.

Die Analysen von Hofmann, Kohlschütter und Küsspert stehen mit beiden Ansichten im Einklang.¹⁾

Wir möchten zur Nomenklatur der Hydroxylaminverbindungen vorschlagen, derartige Salze, wie das soeben beschriebene Calciumsalz des Hydroxylamins, in welchem also der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, analog den Chromiten usw. Hydroxylamite zu nennen, zum Unterschied von den noch nicht bekannten Hydroxylamiden, bei welchen analog wie in den Amiden das Metall direkt an den Stickstoff gebunden sein müßte, und zuletzt zum Unterschied von den Hydroxylaminaten, welche analog den Hydraten, Ammoniakaten, Aminaten und Hydrazinaten Molekülverbindungen des Hydroxylamins sein sollen.

Hydroxylamin und Zink.

Auch die schon mehrfach erwähnte²⁾, von C. A. Lobry de Bruyn³⁾ beschriebene Reaktion zwischen metallischem Zink und freiem Hydroxylamin führt unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln zur Isolierung eines kristallisierenden, von Lobry de Bruyn nicht beobachteten Zinksalzes

¹⁾ Mag nun bei der Einwirkung von konz. methylalkoholischer Lösung von Hydroxylamin auf Calciumoxyd nach Hofmann und Kohlschütter ein basisches Calciumsalz von der Formel

oder ein molekulares Gemenge von

entstehen, man kann die Tatsache, daß in dem erhaltenen Produkt eine dem Calciumoxyd äquivalente Menge Hydroxylamin enthalten ist dazu benutzen, um in Gemengen von Calciumoxyd mit leicht hydrolisierbaren Calciumsilikaten den freien Kalk nachzuweisen und zu bestimmen. Die Anwesenheit von Hydroxylamin in dem mit konz. methylalkoholischer Hydroxylaminlösung behandelten und mit Methylalkohol ausgewaschenen Pulver zeigt freien Kalk an, denn ein Versuch mit Calciumsilikat ergab, daß von letzterem keine Spur Hydroxylamin aufgenommen wird. Die Entscheidung dieser Frage ist für die Erkenntnis der Konstitution gewisser künstlichen Silikate (Portland-Cement) von Wichtigkeit und wurde bisher vergebens angestrebt.

²⁾ S. 321 dieser Arbeit.

³⁾ Rec. trav. chim. 11, 34 (1892).

des Hydroxylamins. Auch hier beobachtet man bei unvorsichtiger Einwirkung von gepulvertem Zink auf Hydroxylamin eine heftige, sich oft bis zur Explosion steigende Reaktion, unter Bildung von Zinkoxyd und Ammoniak. Will man die Reaktion so weit mäßigen, daß kein Ammoniak dabei entsteht (was immer ein Zeichen von Zersetzung ist), so muß man mit Eis kühlen und das reine Hydroxylamin, damit es hierbei nicht fest wird, mit etwas Wasser verdünnen. Man verfährt dabei so, daß man das geschmolzene reine Hydroxylamin tropfenweise so lange mit Wasser versetzt, bis die Mischung in Eis nicht mehr fest wird; man braucht auf 3 g Hydroxylamin etwa 10 Tropfen Wasser. Von derartig konzentrierten Hydroxylaminlösungen wird das Zinksalz im Gegensatz zum Calciumsalz, bei dessen Darstellung jede Spur Wasser peinlichst zu vermeiden war, nicht hydrolytisch gespalten; auch die Explosionsgefahr wird hier durch die Zugabe von etwas Wasser nicht erhöht, da beim Eintragen von Zink in Wasser ja keine Temperaturerhöhung eintritt. Die Zugabe von mehr Wasser ist zu vermeiden, denn sie verhindert unter Umständen das Zustandekommen der Reaktion, verschlechtert die Ausbeute und beeinträchtigt die Reinheit des Produktes.

In je 3 g dieses Hydroxylamins, welches sich zweckmäßig in einem dünnwandigen Reagensglas befindet, trägt man in Portionen von etwa je $\frac{1}{10}$ g fein gefeiltes, reines, blankes Zink ein, schüttelt um und erwärmt vorsichtig bis etwa 30°. Sobald sich das Eintreten einer Reaktion durch Aufsteigen von Gasblasen und Abscheiden eines weißen Niederschlags bemerkbar macht, muß man schnell mit Eiswasser abkühlen, da sonst die Reaktionswärme das gebildete Produkt und unter Umständen das überschüssige Hydroxylamin zur Explosion bringt. Hat sich im Verlauf einiger Minuten die Reaktion im Eis gemäßigt, so kann man mit dem Eintragen des Zinks fortfahren.

Nach Zugabe der dem angewandten Hydroxylamin ungefähr gleichen Menge Zink, verdünnt man die Masse mit etwa dem zehnfachen Volumen absolutem Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist und in Form glitzernder Kristalle, die sich leicht absaugen und auswaschen lassen, zu Boden sinkt.

Oft (namentlich bei Anwendung zu verdünnten Hydroxylamins) bildet sich ein amorphes Zersetzungsprodukt (Zinkhydroxyd durch hydrolytische Spaltung), von dem die spezifisch schwereren Kristalle durch öfteres Dekantieren mit absolutem Alkohol leicht zu trennen sind. Ebenso, jedoch etwas schwieriger, läßt sich das kristallinische Salz von dem überschüssigen, schwereren Zink trennen. Das Salz wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der Hydroxylaminreaktion im Waschalkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse des Salzes, welche wegen seiner Zersetzlichkeit sofort nach dem Trocknen vorgenommen werden muß, ergab, daß die Substanz ein normales Zinksalz des Hydroxylamins mit drei Molekülen Hydroxylamin ist:

Im Sinne der oben (S. 327) gemachten Nomenklaturvorschläge wäre also diese Substanz das „Tri-Hydroxylaminat des Zinkhydroxylamits“

Die Bestimmungen des Zinkes wurden in der Weise ausgeführt, daß die im Porzellantiegel abgewogene Substanz zweimal auf dem Wasserbade mit Wasser eingedampft wurde. Hierbei entsteht durch hydrolytische Spaltung Zinkhydroxyd und Hydroxylamin. Das letztere verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, und das Zinkhydroxyd wird zuletzt durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

	I.	II.	III.
Abgewogene Substanz:	0,1525 g	0,1986 g	0,1960 g
Gewogenes ZnO:	0,0540 g	0,0716 g	0,0707 g
Gefunden:	28,5 % Zn	29,0 % Zn	29,0 % Zn
Berechnet:	28,6 % Zn	28,6 % Zn	28,6 % Zn

Bei dem Versuch einer Stickstoffbestimmung nach Dumas zeigte sich, daß sich das Salz beim Mischen mit Kupferoxyd zersetzt, manchmal sogar unter Feuererscheinung. Das Salz mußte daher zur Erzielung einer größeren Verteilung mit ausgeglühtem feinem Quarzsand gemischt werden. Die Verbrennungen wurden in einem 120 cm langen Rohr ausgeführt, um durch Vorlegen größerer Mengen Kupferoxyd und zweier Kupferspiralen eine sichere Überführung des Hydroxylamins in Stickstoff zu erzielen.

330 Ebler u. Schott: Zur Kenntnis des Hydroxylamins. I.

Die Stickstoffanalysen hatten folgendes Resultat:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,0848 g	0,0916
Gemessener Stickstoff:	23,0 ccm (feucht).	25,1 ccm (feucht).
Barometerstand:	750 mm	755 mm
Temperatur:	16°	16°
Das ergibt:	31,1 % N.	31,6 % N.
Berechnet:	30,7 % N.	30,7 % N.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Substanz im Porzellanschiffchen verbrannt, doch mußte man hierbei sehr vorsichtig zu Werke gehen, da bei zu schneller Erhitzung das Salz explodierte und das Rohr heftig zertrümmerte.

Die Wasserstoffbestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,1986 g	0,1960 g
Abgewogenes Wasser:	0,0983 g	0,1014 g
Gefundener Wasserstoff:	5,5 %	5,8 %
Berechnet:	5,7 % H.	5,8 % H.

Zum Nachweis, daß keine Amidogruppen in dem Salz enthalten sind, wurden die obigen Stickstoffbestimmungen durch Hydroxylaminbestimmungen kontrolliert. Dieselben wurden in der auf S. 320 beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Kaliumpermanganatlösung wurde frisch mit $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure eingestellt, resp. auf den Titer geprüft.

Die Hydroxylamintitrationen ergaben: ¹⁾

Analyse I.

Abgewogene Substanz:	0,0424 g
Gebrauchte $\frac{1}{20}$ n-KMnO ₄ -Lösung:	38,00 ccm
Dies entspricht:	72,4 % NH ₂ OH
Berechnet:	72,3 % NH ₂ OH.

Analyse II.

Abgewogene Substanz:	0,0437 g
Gebrauchte KMnO ₄ -Lösung:	38,83 ccm
Dies entspricht:	71,8 % NH ₂ OH
Berechnet:	72,3 % NH ₂ OH.

Auch das amorphe Produkt, das bei der Bildung des kristallisierten Salzes nebenbei entsteht, wurde analysiert, doch zeigte es keine konstante Zusammensetzung und schloß wahrscheinlich noch kristallisiertes Salz in wechselnden Mengen ein. Mit dem kristallisierten Salz wurden folgende Versuche ausgeführt:

In einem durch ein Schliffstück mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage verbundenen Rohr, das sich in einem

¹⁾ Titer der Permanganatlösung: 20,45 ccm der Lösung = 20,00 ccm $\frac{1}{20}$ -Normal.

Luftbade befand, wurde etwa 0,01 g des Salzes vorsichtig und allmählich auf etwa 50° erwärmt. Dabei trat Zersetzung ein, indem sich Hydroxylamin abspaltete. Ein großer Teil des Hydroxylamins ließ sich in dem vorgelegten Wasser nachweisen, welches aber keine Spur von Ammoniak enthielt, während der Rest des Hydroxylamins beim Salz geblieben war.

Das Salz hat keinen bestimmten Schmelz- oder Verpuffungspunkt, denn beim allmählichen Anwärmen im Schmelzpunktsröhrchen entweicht nach und nach alles Hydroxylamin und es hinterbleibt zuletzt Zinkoxyd, ohne daß man irgend eine plötzliche Veränderung der Substanz bemerken kann.

Auf dem Spatel oder im Reagensglase rasch erhitzt, verpufft die Substanz mit dem bläulichen Lichte des Zinkdampfs, und die Lichterscheinung zeigt auch die charakteristischen Linien des Zinkspektrums. Bei der raschen Zersetzung durch Verpuffung entstehen große Mengen Ammoniak.

Nimmt man die Verpuffung in einem Rohr vor, und treibt dann die Verpuffungsgase in vorgelegtes Wasser, so läßt sich in dem Wasser viel Ammoniak, aber keine Spur Hydroxylamin nachweisen. Ammoniak entsteht also bei der Zersetzung des Salzes erst nachträglich aus dem Hydroxylamin durch die hohe Temperatur, und damit ist wohl die Angabe Lobry de Bruyns¹⁾ in Einklang zu bringen, nach welcher Zink von Hydroxylamin zu Zinkoxyd oxydiert wird, wobei das Hydroxylamin in Ammoniak übergeht.

Erhitzt man das Salz vorsichtig auf höhere Temperaturen, so erhält man im vorgelegten Wasser neben Hydroxylamin auch Ammoniak, ohne daß dabei Verpuffung eintritt; der Rückstand besteht aus Zinkoxyd.

Hydroxylamin und Eisensalze.

F. Haber²⁾ berichtet über eine Oxydationswirkung des freien Hydroxylamins, bezw. der Hydroxylaminsalze in alkalischer Lösung, nämlich die Oxydation einer ammoniakalischen Ferrosalzlösung bezw. einer natronalkalischen Emulsion von Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd, wobei das Hydroxylamin nahezu vollständig in Ammoniak übergehen soll. Haber gibt an daß man, zumal beim Arbeiten in der Wärme, oft quantitative

¹⁾ A. a. O. siehe auf S. 321 dieser Arbeit.

²⁾ Ber. 29, 2444 (1896).

Ammoniakausbeuten erhält; er schreibt aber auch, daß man manchmal auffallenderweise nur geringe Ausbeuten an Ammoniak beobachtet. Da Hydroxylaminsalze in saurer Lösung reduzierend auf Ferrisalze einwirken, wobei aller Stickstoff quantitativ in Stickoxydul übergeht¹⁾, macht Haber die Annahme, daß das Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer ist, im Sinne der Formeln:

Haber bringt die von ihm beobachteten oxydierenden Eigenschaften mit nahezu quantitativen Ammoniakausbeuten mit dem Formelbilde 1 in besseren Einklang. Diese Ansicht widerspricht der von uns vertretenen Anschauung, daß das Hydroxylamin nur in seinen Salzen mit Säuren wie

reagiert, und gerade in alkalischer Lösung sich nur wie

verhält.

Wir haben bei einer Wiederholung der Haberschen Versuche keine quantitativen Ausbeuten an Ammoniak erhalten können; 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 Oxydationsvorgangs wird dadurch gestört, daß Ferrihydroxyd katalytisch zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

¹⁾ Meyeringh, Ber. 10, 1940 (1877).

²⁾ Vergl. auch Berthelot, Ber. 9, 1448.

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.

Die Versuche wurden mit frisch gefälltem, vollständig ausgewaschenem Ferrihydroxyd und vollkommen ammoniakfreiem Hydroxylaminsulfat, das nach der Methode von Adams¹⁾ dargestellt und mehrmals umkristallisiert worden war, ausgeführt.

Gibt man zu einer neutralen Lösung von Hydroxylaminsulfat bei Zimmertemperatur frisch gefälltes Ferrihydroxyd, so läßt sich zunächst keine Veränderung beobachten; aber beim gelinden Erwärmen beginnt bei 70°–80° an den Eisenhydroxydpartikelchen eine Gasentwicklung, die beim Erkalten wieder nachläßt. Hält man jedoch die Temperatur auf ca. 80°, so dauert die Gasentwicklung fort; filtriert man nach dem Aufhören der Gasentwicklung ab, so läßt sich im Filtrat mit Fehling'scher Lösung oder vermitteltst Bambergers²⁾ Hydroxamsäure-Reaktion kein Hydroxylamin mehr nachweisen. Dagegen gibt das Filtrat mit Nesslerschem Reagens starke Ammoniakreaktion; das Filtrat erwies sich aber bei näherer Prüfung frei von Salpeter-, salpetriger- und untersalpetriger Säure, und frei von Eisen.

Mit dem Eisenhydroxyd geht bei der Reaktion eine merkwürdige Veränderung vor sich; das anfangs braunrote, flockige Ferrihydroxyd wird während der Reaktion ziegelrot und feinpulverig. Wir vermuteten deshalb eine chemische Veränderung in dem Eisenrückstand auffinden zu können, und dachten zunächst an basisches Sulfat; es ließ sich aber in dem Rückstand keine Spur Schwefelsäure nachweisen.

Auch die Annahme, daß in dem ziegelroten Niederschlag eine Verbindung von Hydroxylamin mit Ferrihydroxyd vorliege, erwies sich als irrig, denn es ließ sich in dem Niederschlag kein Stickstoff nachweisen.

Eine an der Luft getrocknete Probe des Eisenniederschlags wurde mit reiner Zuckerkohle innig zerrieben und mit Kalium zusammengeschmolzen. Nach dem Auflösen des Reaktionsprodukts in Wasser wurde Natronlauge, Ferro- und Ferrisalz zugegeben und gekocht; nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es fiel jedoch keine Spur von Berlinerblau aus, auch nicht nach längerem Stehen.

1,5143 g des lufttrockenen Eisenrückstandes wurden im Kohlen-säurestrom geglüht; um event. entstehende Oxyde des Stickstoffs zu reduzieren, wurde eine ca. 15 cm lange Kupferspirale vorgelegt, und während die Substanz erhitzt wurde, im Glühen erhalten. Der event. entstehende Stickstoff sollte über Kalilauge im Schiff'schen Apparat aufgefangen werden; es wurde 5 Stunden lang geglüht, ohne daß sich über der Kalilauge Gas ansammelte.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 198 (1902).

²⁾ Ber. 32, 1803 (1899).

334 Ebler u. Schott: Zur Kenntniss des Hydroxylamins. I.

Auch mittelst einer regelrechten Verbrennung der mit Kupferoxyd innig gemischten Substanz im Rohr mit vorgelegter Kupferspirale ließ sich in der Substanz kein Stickstoff nachweisen.

Der lufttrockene Eisenniederschlag hat eine ziegelrote Farbe und versprüht beim Glühen; nach dem Glühen ist er braunrot. Glüht man ihn mit einer Stichflamme an einem Punkte an, so breitet sich die Sprüherscheinung von allein durch die ganze Masse fort. Ähnliches haben auch schon Jannasch und Kohen¹⁾ beobachtet.

Die Substanz löst sich, wenn sie nicht geglüht wurde, leicht in verdünnten Mineralsäuren auf; nimmt man die Auflösung im Bunsenschen Ventilkölbchen bei Luftabschluß vor und gibt dann etwas Permanganatlösung hinzu, so bleibt die Permanganatfärbung schon beim ersten Tropfen bestehen. Ein niederes, etwa luftbeständiges Oxyd des Eisens liegt also nicht vor. Andererseits entwickelt die Substanz mit Salzsäure kein Chlor, so daß auch ein event. beständiges höheres Oxyd des Eisens ausgeschlossen ist.

Um die bei der Zersetzung entstehenden Gase zu untersuchen, wurde die Reaktion unter Luftabschluß in einem Hempelschen Gasentbindungsapparat²⁾ vorgenommen.

Aus ca. 1 g Hydroxylaminsulfat, gelöst in 30 ccm Wasser, und einer Aufschlammung von ca. 5 g Ferrihydroxyd in 30 ccm Wasser entstanden im Verlauf von etwa 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur ungefähr 60 ccm eines farblosen Gases, das über Quecksilber aufgefangen wurde. Es war in dieser Zeit noch nicht alles Hydroxylamin zersetzt worden, denn im Filtrat vom Eisenhydroxyd ließ sich noch Hydroxylamin nachweisen.

Das Gas entzündete einen glimmenden Span; es gab mit Ferrosulfatlösung keine Braunfärbung, war also frei von Stickoxyd.

48,3 ccm des Gases wurden bis zur Konstanz des Volumens in einer Absorptionspipette mit absolutem Alkohol geschüttelt, wodurch alles Stickstoffoxydul absorbiert wird.³⁾ Nach der Absorption mit Alkohol betrug das Volumen 22,8 ccm, und von diesem Rest wurden durch Kalilauge noch 0,3 ccm absorbiert, die man als Alkoholdampf betrachten kann. Das zuletzt erhaltene Volumen blieb nach dem Schütteln mit alkalischem Pyrogallol konstant.

¹⁾ W. Kohen, Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin. Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902, S. 9.

²⁾ W. Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl., S. 68.

³⁾ W. Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl., S. 176.

Demnach bestanden die 48,3 ccm Gas aus 22,5 ccm Stickstoff und 25,8 ccm Stickoxydul.

Die soeben beschriebene katalytische Zerlegung des Hydroxylaminsulfats erfolgt nicht nur durch frisch gefälltes Ferrihydroxyd; sie ließ sich auch hervorrufen, wenn man an Stelle des Hydroxylaminsulfats das Chlorid und an Stelle des frisch gefällten Ferrihydroxyds lufttrockenes Eisenhydroxyd oder basisches Ferricarbonat anwandte.

Aus dem Umstande, daß man stets wechselnde Mengen Ferrihydroxyd, und zwar immer unverhältnismäßig große, zur vollständigen Zersetzung einer geringen Menge Hydroxylaminsalz nehmen muß (etwa 10—20 Gewichtsteile Ferrihydroxyd auf einen Gewichtsteil Hydroxylaminsalz) schließen wir, daß nur der Teil des Ferrihydroxyds zersetzend auf Hydroxylaminsalze einwirkt, der sich in kolloidalem Zustande befindet. Damit könnte man auch die von Haber beobachtete Tatsache erklären, daß bei der Oxydation von Ferrihydroxyd durch Hydroxylamin in manchen Fällen nur sehr geringe Mengen Ammoniak entstehen. — Auch auf eine Lösung von freiem Hydroxylamin wirkte Ferrihydroxyd unter Bildung von Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul katalytisch zersetzend ein.

Daß Ferrihydroxyd überhaupt katalytisch zersetzend auf Hydroxylamin und dessen Salze einwirkt, ist nicht weiter merkwürdig; denn einerseits hat Tanatar¹⁾ gezeigt, daß Hydroxylamin- und auch Hydrazinsalze durch Platinmohr katalytisch zersetzt werden, und zwar stellte Tanatar bei dieser Zersetzung des Hydroxylamins Stickstoff, Stickoxydul und Ammoniak fest, also qualitativ dieselben Produkte, wie wir sie bei der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins durch Ferrihydroxyd beobachteten.

Andererseits ist eine Reihe von Fällen bekannt, bei denen die Oxyde des Eisens katalytische Wirkungen ausüben. Wir erinnern an die in der Technik jetzt vielfach angewandte katalytische Beschleunigung der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd vermittelt des Eisenoxyds der Kiesabbrände.²⁾

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 475 und 41, 37 (1902).

²⁾ Vergl. R. Knietsch, Ber. 34, 4069 (1901).

Die katalytisch zersetzende Wirkung des Eisenoxys auf Wasserstoffsuperoxyd wurde eingehend von Tamann¹⁾, Spring²⁾, Brode³⁾ und Bredig und Müller v. Berneck⁴⁾ untersucht. Alle diese Forscher beobachteten bei der Eisenoxyd-katalyse des Wasserstoffsuperoxyds eine ähnliche Farbenveränderung des Ferrihydroxyds, wie wir sie bei der Einwirkung des Ferrihydroxyds auf Hydroxylaminsalze wahrnehmen konnten. — Brode³⁾ vermutet ein intermediär entstehendes äußerst unbeständiges Eisensuperoxyd; er erhielt auch durch Fällung eines Gemisches von Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak Niederschläge, die sich vom gewöhnlichen Ferrihydroxyd durch ihre lebhaft ziegelrote Farbe unterscheiden. Bredig⁴⁾ nimmt entgegen Spring²⁾ an, daß wenigstens bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds von allen Formen des Eisenoxys gerade die kolloidale die unwirksamste ist. — Durch diese katalytische Reaktion wird die quantitative Verfolgung einer Oxydationswirkung im Sinne des Haberschen Reaktionsverlaufes unmöglich gemacht.

Durch die bei dem Studium der Einwirkung von Calcium und Zink auf Hydroxylamin⁵⁾ gemachten Erfahrungen schien es nun naheliegend, daß sich auch bei dieser Reaktion eine wenig beständige Eisen-Hydroxylaminverbindung als Zwischenprodukt bildet.

Es ist gelungen nachzuweisen, daß sich tatsächlich eine gegen Wasser und auch im alkoholfuchten Zustand gegen Temperaturerhöhung empfindliche unbeständige Verbindung von Hydroxylamin und Eisen bildet.

Zur Führung des Nachweises verfahren wir folgendermaßen: Zu einer etwa 5prozent. absolut alkoholischen Lösung von reinem Hydroxylamin wurde bei etwa -18° unter langsamem Rühren eine ebenso kalte Lösung von Eisenchlorid in absolutem Alkohol tropfenweise zugegeben. Es fiel ein braunes Reaktionsprodukt zu Boden, ohne daß dabei die geringste Gasentwicklung oder Ammoniakgeruch auftrat, was der Fall war, wenn nicht genügend stark abgekühlt wurde. Ebenso trat unter Gasentwicklung und unter Freiwerden von Ammoniak spontane

¹⁾ Zeitsch. f. physik. Chem. 4, 422.

²⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 30, 32 (1895).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 303 (1901).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 278 u. f. (1899).

⁵⁾ Siehe diese Arbeit S. 323—327.

Zersetzung ein, wenn der Niederschlag mit Wasser von Zimmertemperatur übergossen, oder auch nur der alkoholfleuchte Niederschlag außerhalb der Kältemischung sich selbst überlassen wurde. Der Niederschlag wurde deshalb möglichst rasch auf einem mit Kältemischung gut gekühlten Trichter mit absolutem, auf etwa -18° abgekühltem Alkohol so lange ausgewaschen, bis sich im ablaufenden Waschalkohol kein Hydroxylamin mehr nachweisen ließ. Da sowohl das freie Hydroxylamin, als auch das Hydroxylaminchlorid in absolutem Alkohol leicht löslich sind, werden diese beiden Substanzen auf die angegebene Weise sicher entfernt.

Trotzdem enthielt der vollkommen ausgewaschene Rückstand beträchtliche Mengen Hydroxylamin, ein sicheres Zeichen, daß sich bei der niederen Temperatur in absolut alkoholischer Lösung aus Hydroxylamin und Ferrihydroxyd im Entstehungszustande eine unter den angegebenen Versuchsbedingungen — aber auch nur unter diesen — beständige Eisen-Hydroxylaminverbindung bildete. Da sich diese Substanz mit Wasser von Zimmertemperatur unter Bildung derselben Produkte zersetzt, die man direkt erhält, wenn man bei Zimmertemperatur wäßriges Hydroxylamin auf Ferrihydroxyd oder Eisensalze einwirken läßt, so steht der Annahme nichts im Wege, daß diese zersetzliche Substanz das unbeständige Zwischenprodukt bei der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins durch Ferrihydroxyd ist.

Die Substanz bildet sich auch aus fertigem Ferrihydroxyd und alkoholischem freiem Hydroxylamin, jedoch in viel geringerer Menge, als bei der Verwendung alkoholischer Ferri-chloridlösungen. In allen Fällen tritt nie vollständige Umsetzung des gesamten vorhandenen Eisens zu der Eisen-Hydroxylaminverbindung ein, sondern man erhält ein Gemisch dieser Verbindung mit unverändertem Ferrihydroxyd, von welchem sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht trennen läßt. Deshalb ergaben auch die verschiedensten Hydroxylaminbestimmungen, die wir mit der über Schwefelsäure im Vakuum kurz getrockneten Substanz ausführten, einen schwankenden Hydroxylamingehalt von 10—20% Hydroxylamin.

Wenn man bedenkt, daß die Substanz bei der Darstellung bis zum völligen Verschwinden der Hydroxylaminreaktion¹⁾

¹⁾ Wir benutzten unter anderem die von E. Bamberger [Ber. 32, 1803 (1899)] beschriebene, sehr empfindliche Hydroxylaminreaktion, welche auf der Bildung benzhydroxamsauren Eisens beruht.

ausgewaschen wurde, ist dieser Hydroxylamingehalt so beträchtlich, daß er sicher das Vorhandensein einer Eisen-Hydroxylaminverbindung beweist. Auch im trockenen Zustande ist die Substanz sehr zersetzlich. Beim gelinden Erwärmen verpufft sie — je nach der Menge Eisenoxyd, die beigemischt ist — mehr oder weniger heftig, unter Bildung von braunen Stickstoffoxyden und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung findet beim ruhigen Liegenlassen im geschlossenen Gefäß allmählich statt. Die Untersuchungen über diese Substanz, in der wir ein unbeständiges Eisenhydroxylamit vermuten, werden fortgesetzt.

Hexafluosilicat und Hexafluotitanat des Hydroxylamins.

1. Hydroxylaminhexafluosilicat, $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Etwa 16 prozent. wäßrige Lösungen reiner Kieselfluorwasserstoffsäure wurden mit etwa 25 prozent. wäßrigen Lösungen reinen freien Hydroxylamins¹⁾ in solchem Mengenverhältnis vermischt, daß auf 1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure 2 Mol. Hydroxylamin kamen. Die klare Mischung beider Lösungen läßt man in einer Platinschale²⁾ im Vakuum freiwillig verdunsten. Im Verlaufe von 8—14 Tagen scheiden sich Kristalle des Salzes ab, die man durch Abspülen mit Wasser von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure im Vakuum trocknet.

Die Hydroxylaminbestimmungen wurden nach Meyeringh³⁾ durch Titration mit Jodlösung bei Gegenwart von Magnesia ausgeführt und hatten folgendes Ergebnis:

I. Angewandte Substanz:	0,1393 g
gebr. $\frac{1}{10}$ Jodlösung:	21,85 ccm,
dies entspricht einem	
Hydroxylamingehalt von:	25,9 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert:	26,77 % Hydroxylamin.
II. Angewandte Substanz:	0,1094 g
verbr. $\frac{1}{10}$ Jodlösung:	17,30 ccm,

¹⁾ Darstellung dieses siehe S. 318 dieser Arbeit.

²⁾ Konzentrierte Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure greifen Glas und Porzellan an, wodurch das Produkt durch Alkalisalze verunreinigt wird.

³⁾ Ber. 10, 1940 (1877).

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,1 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

Das Salz ist in absolutem Äthylalkohol fast unlöslich, in Methylalkohol schwer löslich und in Wasser leicht löslich. Aus siedendem Methylalkohol läßt es sich umkristallisieren und fällt aus der kaltgewordenen methylalkoholischen Lösung allerdings sehr langsam in Form feiner Schüppchen aus. Dieses Präparat ist sehr rein. Die Hydroxylaminbestimmungen ergaben:

III. Angewandte Substanz: 0,1300 g
verbr. $\frac{1}{10}$ Jodlösung: 20,67 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,3 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

IV. Angewandte Substanz: 0,1423 g
verbr. $\frac{1}{10}$ Jodlösung: 22,35 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 25,9 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

V. Angewandte Substanz: 0,1556 g
verbr. $\frac{1}{10}$ Jodlösung: 25,19 ccm,

dies entspricht einem

Hydroxylamingehalt von: 26,7 % Hydroxylamin
die Theorie erfordert: 26,77 % Hydroxylamin.

Zur Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure benutzten wir die Unlöslichkeit des Kaliumsalzes der Kieselfluorwasserstoffsäure in 50 prozent. Alkohol. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer abgewogenen Menge des Salzes in konzentriert wäßriger Lösung dasselbe Volumen Alkohol gegeben wurde, wodurch keine Fällung eintrat. Aus dieser Lösung wurde durch einen Überschuß einer Lösung von reinem Chlorkalium in 50 prozent. Alkohol in der Kälte das Kaliumsilicofluorid gefällt. Der Niederschlag, welcher infolge der gleichen Lichtbrechung mit der Lösung zunächst kaum sichtbar ist, setzt sich nach etwa 3 Stunden gut ab und wurde nach dieser Zeit auf einem bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter abfiltriert, mit 50 prozent. Alkohol ausgewaschen, dann bei 108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit Filter gewogen und als K_2SiF_6 in Rechnung gebracht.

Die Analysen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,2083 g.
Gewogenes K_2SiF_6 : 0,1862 g.
Dies entspricht: 58,6 % H_2SiF_6 .
Die Theorie erfordert: 58,6 % H_2SiF_6 .

II. Angewandte Substanz:	0,3168 g.
Gewogenes K_2SiF_6 :	0,2828 g.
Dies entspricht:	58,5 % H_2SiF_6 .
Die Theorie erfordert:	58,6 % H_2SiF_6 .

II. Hydroxylaminhexafluotitanat, (NH_3O)₃ · H_2TiF_6 .

Gelegentlich der Herstellung dieses Salzes machten wir die wegen der Beziehungen des Hydroxylamins zum Wasserstoffsperoxyd¹⁾ bemerkenswerte Beobachtung, daß konzentrierte Lösungen von freiem Hydroxylamin mit Lösungen vierwertigen Titans dieselbe charakteristische gelbe Farbenreaktion geben wie konzentrierte Lösungen von Wasserstoffsperoxyd, welche Reaktion bekanntlich auf einer Oxydation des Titans zu einem höheren Titanoxyd von noch nicht genau ermittelter Zusammensetzung (vermutlich TiO_3) beruht²⁾ und auch zur kolorimetrischen Bestimmung³⁾ des Titans benutzt wird. Die Frage, ob hierbei das Hydroxylamin direkt oxydierend wirkt oder sich als Zwischenprodukt Wasserstoffsperoxyd bildet, im Sinne der Gleichung:

lassen wir offen.

Um Titanfluorwasserstoffsäure herzustellen, wurde reines Titandioxyd in dem der Gleichung:

entsprechenden Verhältnis⁴⁾ in reiner wäßriger Flußsäure aufgelöst, wobei starke Erwärmung statt hatte.

¹⁾ Siehe diese Arbeit S. 291.

²⁾ Schönn, Ztschr. analyt. Chem. 9, 41 u. 330 (1870). Piccini, Ber. 15, 2221 (1882) u. 16, 1216 (1883). Weller, Ber. 15, 2^{er} 99 (1882). A. Classen, Ber. 21, 370 (1888). — Neuere Literatur hierüber: Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem., 7. Aufl., III. 1, S. 43—45.

³⁾ Weller, Zeitschr. analyt. Chem. 23, 410 (1884). Hillebrand, Journ. of the Americ. chem. Soc. 17, 718 (1895). Jackson, Crookes, Select. Methods, 2. Aufl. 1886. Dumington, ebenda, 3. Aufl. 1894.

⁴⁾ Es löst sich viel mehr TiO_2 in HF auf, als diesem Verhältnis entspricht.

Zur Herstellung des Hydroxylaminsalzes wurde zu einer so bereiteten Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure tropfenweise unter guter Kühlung und stetem Umrühren in einem Platingeß so lange eine etwa 20 prozent. Lösung von reinem Hydroxylamin gegeben, bis die oben erwähnte Gelbfärbung eintrat; die eben eingetretene Gelbfärbung wurde durch einen Tropfen Titanfluorwasserstoffsäure wieder weggenommen. Bei diesen Operationen muß die Flüssigkeit vollkommen klar bleiben. Die Flüssigkeit wurde nun im Vakuum über Schwefelsäure freiwillig verdunstet, wobei nach einigen Tagen ein dicker Sirup hinterblieb, der leicht von selbst oder beim Berühren mit einem Glasstab zu einer dichten Kristallmasse erstarrte. Durch Wiederauflösen in Wasser und Eindunsten erhält man immer wieder Sirupe bzw. dichte Kristallmassen, so daß eine Reinigung des Salzes auf diesem Wege nicht zum Ziele führt. Es wurde deshalb die zerstoßene Kristallmasse in einem Platingeß mit so viel Methylalkohol gekocht, bis Auflösung eintrat; aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich kleine weiße Kristalle aus, die über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert wurden.

Die Hydroxylamin-Bestimmungen wurden nach der Raschigschen Methode¹⁾ ausgeführt, mußten aber sofort nach der Darstellung des Salzes vorgenommen werden, da sich die Substanz beim Aufbewahren zersetzt, was auch äußerlich an dem Undurchsichtigerwerden der Kristalle wahrnehmbar ist.

Die Hydroxylamintitrationen ergaben:

I. Angewandte Substanz:	0,1225 g.
Verbrauchtes $\frac{1}{20}$ Permanganat: ²⁾	57,7 ccm.
Dies entspricht einem Gehalt von:	37,8 % Hydroxylamin.
Die Theorie erfordert:	37,6 % Hydroxylamin.
II. Angewandte Substanz:	0,0707 g.
Verbrauchtes $\frac{1}{20}$ Permanganat: ²⁾	33,9 ccm.
Dies entspricht einem Gehalt von:	38,4 % Hydroxylamin.
Die Theorie erfordert:	37,6 % Hydroxylamin.

Zur Bestimmung der Titanfluorwasserstoffsäure wurde eine abgewogene Menge des Salzes durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure und nachheriges Glühen in Titandioxyd übergeführt und als solches gewogen. Diese Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

¹⁾ Siehe S. 320 dieser Arbeit.

²⁾ Titer der Permanganatlösung: 20,6 ccm der Lösung = 20,0 ccm $\frac{1}{20}$ Permanganat.

342 Ebler u. Schott: Zur Kenntniss des Hydroxylamins. I.

I. Angewandte Substanz:	0,3152 g.
Gewogenes Titandioxyd:	0,0948 g.
Dies entspricht einem Gehalt von:	61,7 % H_2TiF_6 .
Die Theorie erfordert:	62,4 % H_2TiF_6 .
II. Angewandte Substanz:	0,3008 g.
Gewogenes Titandioxyd:	0,0920 g.
Dies entspricht einem Gehalt von:	62,7 % H_2TiF_6 .
Die Theorie erfordert:	62,4 % H_2TiF_6 .

Die Titanbestimmungen durch einfaches Glühen der Substanz auszuführen, ist nicht angängig, weil man dabei durch Verflüchtigung von Titanfluorid, TiF_4 , große Verluste zu gewärtigen hat. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt dagegen zunächst eine Zersetzung des Salzes in dem Sinne ein, daß Titansulfat, Hydroxylaminsulfat und Flußsäure entstehen, welche letztere sich sofort verflüchtigt; beim stärkeren Erwärmen entweicht dann auch das Hydroxylamin in Form seiner Zersetzungsprodukte und zuletzt spaltet sich das Titansulfat in Titandioxyd und Schwefeltrioxyd. Verluste an Titan sind hierbei nicht zu befürchten.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.