

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 48.

29. November 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktäischen 3 **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserallee, Ecke Fleischbrücke. **Straßburg** 1. **E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien** I., Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5/9. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

F. Raschig: Die Eisenchloridreaktion des Phenols und die Chlorkalkreaktion des Anilins 2065.

W. Biltz: Ein Besuch im Laboratorium der Geological Survey in Washington 2071.

G. Lunge und E. Berl: Entgegnung an F. Raschig 2074.

V. Samter: Berichtigung 2075.

Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft aus Anlaß des 40jährigen Stiftungstages 2076.

Referate:

Farbenchemie 2078; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 2085; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 2090.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der sizilianisch-amerikanische Schwefelkrieg 2085; — Vereinigte Staaten von Amerika; — Neu-York; — Mexiko; — Mexikanisches Kupfer; — Jamaika; — China; — Indigoernte Britisch-Indiens 1907/08; — Zuckerindustrie in Queensland; — Zuckerernte in Natal; — Englische Campherindustrie; — Englische Eisen und Stahlkrise; — England 2096; — London; — Norwegen; — Russland; — Spanien; — Zürich; — Wien 2097; — Berlin: Neue Erhöhung der Spritpreise; — Breslau 2098; — Düsseldorf; — Essen: Markt für ausländische Eisenerze; — Karlsruhe; — Handelsnotizen 2099; — Dividendschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Verein deutscher Eisenhüttenleute; — Chemisch-physikalische Gesellschaft zu Wien; — Zehnjähriges Jubiläum des Vereins österreichischer Chemiker 2101; — Russische physikalisch-chemische Gesellschaft; — Tri-State Mining Association; — Personal und Hochschulnachrichten 2102; — Feier von E. von Meyers 60. Geburtstag 2103; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 2104; — Patentlisten 2105.

Verein deutscher Chemiker:

Protokoll der Vorstandssitzung am 9. und 10. November 1907 zu Berlin 2108; — Konstituierende Sitzung der Abteilung für Gärungschemie des Vereins deutscher Chemiker 2110; — Bezirksverein Rheinland: Veranstaltungen von Juli bis Oktober 1907 2111; — Dr. Fritz Hofmann-Elberfeld: Anästhetica und ihre Verwendung 2112.

Die Eisenchloridreaktion des Phenols und die Chlorkalkreaktion des Anilins¹⁾.

Von Dr. F. RASCHIG-Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 21./10. 1907.

Im Jahre 1834 entdeckte Rungé in den Ölen des Steinkohlenteers nicht weniger als sechs neue Substanzen, das Kyanol, Leukol, Pyrrol, die Carbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure. Von diesen erwies sich die Brunolsäure später als ein Gemisch; aber die fünf anderen Substanzen haben sich auch bei späterer genauerer Untersuchung als chemische Individuen oder wenigstens als Klassentypen bewährt, Pyrrol, Carbolsäure und Rosolsäure tragen ja heute noch dieselben Namen, das Leukol ist unser jetziges Chinolin, und vom Kyanol wies A. W. Hoffmann im Jahre 1843 nach, daß es identisch ist mit einer Substanz, die Unverdorben schon 1826 durch Destillation von Indigo gewonnen und wegen ihrer Fähigkeit, gut krystallisierende Salze zu bilden, Krystallin genannt hatte, die später Fritzsche 1840 aus Indigo durch Erhitzen mit Kali darstellte und Anilin taufte, und die 1842 von

Zinin durch Reduktion von Nitrobenzol hergestellt und Benzidam genannt war.

Rungé hat auch verschiedene Reaktionen der von ihm aufgefundenen Körper bekannt gegeben. Zum größten Teile haben sie im Laufe der Zeit ihre chemische Erklärung gefunden; auch die Eisenchloridreaktion des Phenols ist jetzt aufgeklärt; doch ist diese Erkenntnis noch so wenig verbreitet, daß ich einige Worte darüber verlieren will. Was aber der für die Chlorkalkreaktion des Anilins typische blaue Körper ist, weiß man bis heute noch nicht.

Rungé gibt an, daß Carbolwasser durch Eisenchloridlösung blauviolett gefärbt wird. Diese Färbung ist äußerst vergänglicher Natur und nicht sehr empfindlich, da sie schon in Lösungen von 1 : 2000 kaum mehr wahrnehmbar ist. Sie tritt auch nicht ein, wenn irgend erhebliche Mengen von Alkalien, Säuren oder Salzen anwesend sind. Sie ist auch nicht auf das eigentliche Phenol beschränkt, die Kresole, die Phenolsulfosäuren und Phenolcarbonsäuren zeigen sie auch. Hier liegt also eine Klassenreaktion vor, und um so mehr ist zu verwundern, daß man bis vor wenigen Jahren über die Natur der blauen Körper aus Eisenchlorid und Phenolen nichts wußte und nicht einmal Vermutungen darüber äußerte. Stillschweigend scheint man allgemein der Ansicht gewesen zu sein, daß Eisenchlorid die Phenole in der Parastellung oder auch in einer Orthostellung oxydierend angreift, und daß

1) Vorgetragen am 19./10. 1907 im neuen Institut des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. vor dem Frankfurter und Oberrheinischen Bezirksverein.

dann aus den Molekülbruchstücken ein höher molekulares kompliziertes Wesen von Farbstoffnatur, etwa der Rosolsäure ähnlich, sich aufbaue.

Da fiel mir im Jahre 1899 ein Phenolderivat in die Hände, welches sowohl Ortho- wie Parastellungen des Phenols durch andere, von Eisenchlorid nicht angreifbare Gruppen besetzt enthält und doch die Eisenchloridreaktion und sogar besonders schön, intensiv und beständig zeigt: Die Parakresoldisulfosäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{SO}_3\text{H})_2$, eine mit 4 Mol. Wasser sehr schön krystallisierende und leicht rein darstellbare Substanz. Sie enthält zweifellos die beiden Sulfogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl, die Methylgruppe steht, wie schon der Name sagt, in Parastellung; und doch wird sie in wässriger Lösung von Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, und die Färbung bleibt sogar beim Kochen bestehen. Sie ist so intensiv, daß man 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Parakresoldisulfosäure, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, mit einem Liter Wasser verdünnen kann, und sie doch noch sehr kräftig in Erscheinung tritt. Setzt man aber noch einen Liter Wasser zu, so verschwindet sie plötzlich, und es entsteht, offenbar unter Zersetzung der blauen Substanz, eine wasserhelle Lösung. Die Zersetzungsprodukte, von denen aus man ja hoffen darf, auf die Natur der blauen Substanz rückschließen zu können, lassen sich sehr leicht feststellen. Gibt man nämlich zu einem Teil der farblos gewordenen Lösung einen Tropfen Eisenchlorid, so wird sie wieder blau. Also ist noch Parakresoldisulfosäure da. Und gibt man zu einem anderen Teile etwas Parakresoldisulfosäure, so wird er ebenfalls blau, also ist noch Eisenchlorid da. Bei der Bildung der blauen Substanz ist also weder Parakresoldisulfosäure oxydiert, noch Eisenchlorid reduziert worden; sie ist also durch einfaches Zusammentreten der beiden entstanden, wie sie bei sehr starker Verdünnung wieder in sie zerfällt. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß sich ein Eisenoxydsalz der Sulfosäure bildet, welches aber das Eisen nicht an die Sulfogruppe, sondern an die Hydroxylgruppe des Phenols gebunden enthält, und daß diese Art der Bindung Ursache der blauen Färbung ist. In der Tat gelang es durch Lösen von Eisenhydroxyd, aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällt und durch Auswaschen gut vom Chlorammonium und vom Ammoniaküberschuß befreit, in so viel wässriger Parakresoldisulfosäure, daß nur das Phenolhydroxyl durch Eisen ersetzt werden kann, und Eindampfen der entstandenen intensiv blauen Flüssigkeit bis zur Krystallhaut, ein Eisensalz in gelben, sandkorngroßen Krystallen zu erhalten, das der Formel $\text{Fe}[\text{OC}_6\text{H}_2\text{CH}_3\text{.}(\text{SO}_3\text{H})_2]_3$ entspricht. Es löst sich in Wasser wieder mit tiefblauer Farbe auf, und bei sehr starker Verdünnung wird die Lösung farblos, offenbar durch Hydrolyse; denn sowohl auf Zusatz von Eisenchlorid wie auch von Parakresoldisulfosäure tritt die Färbung wieder auf.

Die Blaufärbung verträgt, im Gegensatz zu der des Phenols, ziemlich starken Säurezusatz, ohne zu verschwinden; und damit stimmt überein, daß Phenol- und Kresolsulfosäuren jeder Art auch in ziemlich stark mineralsaurer Lösung durch Eisenchlorid intensiv gebläut werden. Dagegen ist sie sehr empfindlich gegen Alkali und schon, wenn man so wenig Natron zusetzt, daß nur die Sulfogruppen des

Eisensalzes dadurch abgesättigt werden können, tritt sofort Entfärbung ein, und in der wasserhell gewordenen Lösung sieht man einige Flocken von Eisenhydroxyd herumschwimmen. Der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe wird also, wenigstens was die Neigung zur Bildung von Eisensalzen anlangt, durch Sulfogruppen erhöht, so stark sogar, daß das Eisen sich lieber an das Phenolhydroxyl, als an die Sulfogruppen bindet. Aber er wird vernichtet, wenn man die Sulfogruppen durch Alkali absättigt.

Am 16./2. 1900 trug ich diese Beobachtungen und den sich daraus ergebenden Schluß, daß alle einschlägigen Phenoleisenchloridfärbungen, auch die Eisenchloridreaktion des gewöhnlichen Phenols, nur auf einer Eisensalzbildung mit Bindung von Eisen am Phenolhydroxyl beruhen, in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vor. Aber sie begleiteten dort so allgemeinem Kopfschütteln, daß ich es vorzog, den Vortrag nicht zu veröffentlichen. Heute ist es dazu eher an der Zeit; denn inzwischen haben im Jahre 1902 Hantze und Deesch²⁾ in einer größeren Abhandlung, selbstverständlich unabhängig von mir, genau denselben Standpunkt vertreten und durch Herstellung des Eisensalicylates in fester Form seine Richtigkeit bewiesen. Es kann in der Tat kein Zweifel mehr daran sein, daß die Eisenchloridreaktion viel einfacherer Natur ist, als man je geglaubt hat, und auf einer ganz gewöhnlichen Ferrisalzbildung beruht. Nur ist der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe beim Phenol selbst und bei den Kresolen noch recht wenig ausgeprägt; daher ist die Färbung des Eisensalzes auch nicht sehr intensiv und recht vergänglich. Je mehr aber entweder durch Einführung von Sulfogruppen oder aber auch durch Anhäufung von Hydroxylgruppen die Säurenatur wächst, desto stärker und desto beständiger fallen auch die Eisenfärbungen aus. Auch der Farnton verschiebt sich immer mehr in dem Sinne, daß nicht bloß, wie beim Eisensalz des Phenols und der Parakresoldisulfosäure, die roten, gelben und grünen Strahlen des Spektrums absorbiert werden, wodurch das Eisensalz in Lösung blau erscheint, sondern schließlich alle. Das Eisensalz des Pyrogallols z. B. ist tief dunkelblau, und das Eisensalz eines seit uralter Zeit bekannten hochmolekularen Phenols, der Gallusgerbsäure, ist fast schwarz und unter dem Namen „Tinte“ jedermann bekannt. Die schwarze Gallustinte zeigt in höchster Vollendung dieselbe Erscheinung, welche uns als schwache, schmutzigblaue Färbung bei der Eisenchloridreaktion des Phenols entgegentritt. Ich möchte daher vorschlagen, alle in diese Gruppe fallenden, durch Eisenchlorid in Phenollösungen aller Art erzeugten Färbungen mit dem Sammelnamen „Tintenbildungen“ zusammenzufassen.

Viel wichtiger als die Eisenchloridreaktion des Phenols ist die Chlorkalkreaktion des Anilins. Die Blaufärbung, welche in Anilinwasser durch Lösungen von Chlorkalk und anderen Hypochloriten hervorgerufen wird, ist ebenfalls schon von Rungé entdeckt worden und erschien ihm so typisch, daß er seiner neu im Steinkohlenteer aufgefundenen Substanz danach sogar den Namen „Kyanol“ gab.

²⁾ Liebigs Ann. 323, 1 (1902).

In der Tat haben wir hier eine Reaktion, die ausschließlich dem Anilin zukommt; sogar seine nächsten Verwandten, das Ortho- und das Paratoluidin, zeigen sie nicht. So war es denn auch vornehmlich diese Reaktion, mit deren Hilfe A. W. Hoffmann im Jahre 1843 die Identität des Anilins aus Indigo mit dem Kyanol aus Teer und dem Benzidam aus Nitrobenzol nachweisen konnte.

Über die Natur der hier entstehenden blau-violetten Substanz sind wir gänzlich im Unklaren; man weiß nur, daß zu ihrer Entstehung alkalische Reaktion Bedingung ist, und daß sie sicherer und schöner erhalten wird, wenn man mit Hypochloritüberschüssen, als wenn man mit Vorwalten des Anilins arbeitet. Sie ist eben auch außerordentlich unbeständig, und es war kaum zu hoffen, daß man hinter den Chemismus ihrer Bildung kommen würde, solange man nichts darüber wußte, wie Hypochlorite auf andere Amine, auch auf das einfachste Amin, das Ammoniak, einwirken. Ich will daher zunächst das Verhalten des Ammoniaks gegen Hypochlorit besprechen. Auch bei der Klärung dieser Verhältnisse hat die Chlorkalkreaktion des Anilins die besten Dienste geleistet.

Die Anilinreaktion tritt nämlich auch ein, wenn man das Hypochlorit — zweckmäßig nimmt man hier Natriumhypochlorit — mit Natronlauge, selbst mit sehr erheblichen Mengen, gemischt hat. Sie bleibt aber vollständig aus, wenn man etwas Ammoniak zugefügt hat. Dagegen ist die einmal hervorgerufene Blaufärbung durch nachträglichen Zusatz von Ammoniak nicht mehr zu zerstören; es liegt also nahe, anzunehmen, daß Ammoniak das Hypochlorit in einen Körper überführt, der Anilin nicht mehr färbt. Nun ist allerdings seit langem bekannt, daß Ammoniak mit unterchlorig-sauren Salzen unter Stickstoffbildung glatt reagiert:



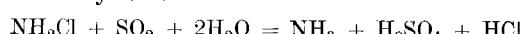
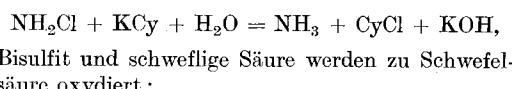
Mischt man, dieser Gleichung entsprechend, Ammoniak und Hypochlorit in konz. Lösung miteinander, so sieht man auch augenblicklich Ströme von Stickstoffgas entweichen. Aber in verdünnten Lösungen bemerkt man diese Gasentwicklung nicht oder erst nach längerer Zeit; das Vermögen, Anilinwasser zu bläuen, ist aber auch in solchen augenblicklich verschwunden; zwischen dem Ammoniak und dem Stickstoff steht also noch ein unbekanntes Zwischenprodukt. Daß wirklich in verdünnten Lösungen eine Umsetzung nach obiger Gleichung unter Stickstoffentwicklung nicht eingetreten ist, zeigt sich am deutlichsten, wenn man zu einer solchen Flüssigkeit, die Anilinlösung nicht mehr bläut, Schwefelsäure und Jodkalium gibt. Da scheidet sich nämlich massenhaft Jod ab; und wenn man diese Verhältnisse analytisch verfolgt, so findet man, daß diese Jodmenge eben so groß ist, als hätte man durch Hypochlorit direkt, also ohne das Zwischengreifen des Ammoniaks, sein Äquivalent an Jod in Freiheit gesetzt.

Dadurch, daß man Hypochloritlösungen von bekanntem Gehalt mit stetig steigenden Mengen verdünnten Ammoniaks, ebenfalls von bekannter Stärke, mischt, kann man feststellen, bei welchem Punkt die Anilinreaktion eben ausbleibt. Es wurde so gefunden, daß ein Gemisch von 1 Mol. NaOCl mit 1 Mol. NH₃ Anilinlösung nicht mehr bläut. Eine

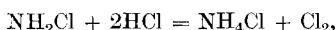
solche Mischung riecht nicht mehr nach Ammoniak und nicht nach Hypochlorit; sie zeigt aber unverkennbar den Geruch des Chlorstickstoffs, und es ist daher anzunehmen, daß Hypochlorit und Ammoniak nach der Gleichung $\text{NaOCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$ zum einfachsten Chlorstickstoff, dem Monochloramin, dem Amid der unterchlorigen Säure, zusammentreten. In der Tat kann man durch Destillation dieses Gemisches von Hypochlorit und Ammoniak (dem man, um etwaige Ammoniaküberschüsse festzuhalten, etwas Chlorzinklösung zufügt) im luftleeren Raume bei etwa 40° eine starke wässrige Lösung dieses Monochloramins erhalten, die furchtbar nach Chlorstickstoff riecht, die Augen und Schleimhäute heftig angreift, und deren Analyse — nach den von jeher für Chlorstickstoff und Jodstickstoff angewandten Methoden — wirklich auf NH₂Cl passende Zahlen gibt. Bei Anwendung besonders starker Hypochlorit-Ammoniak-gemische, hohen Vakuums und niedriger Destillationstemperatur bekommt man manchmal auch das Monochloramin in Form von öligem, schwach gelb gefärbten, im Destillatwasser schwimmenden Tröpfchen. Da aber der Körper außerordentlich zerstreichlich ist, und zwar um so schneller, je konzentrierter seine Lösungen sind, so wu de auf seine Reindarstellung verzichtet, und ich kann über seine physikalischen Eigenschaften nur sagen, daß Monochloramin, NH₂Cl, eine sehr leicht flüchtige und in Wasser leicht lösliche gelbliche Flüssigkeit ist.

Seine chemischen Eigenschaften dagegen konnten schrein gehend untersucht werden, dank dem Umstände, daß es aus berechneten Mengen von Hypochlorit und Ammoniak augenblicklich und in glatter Reaktion, also in theoretischer Ausbeute, entsteht. Es tritt auch dabei keiner der anderen beiden Chlorstickstoffe, NHCl₂ und NCl₃, auf, die nach Gattermann bei Einwirkung von Chlor auf Salmiakklösung, also in schwach saurer Flüssigkeit, neben-einander entstehen; in unserem schwach alkalischen Gemisch geht vielmehr die unterchlorige Säure quantitativ in ihr Amid über, ein Vorgang, der meines Wissens ohne Analogon dasteht, und an den nur die Neigung des Ammoniaks, mit einer anderen schwachen Säure, der Kohlensäure, leicht Carbonsäure zu bilden, etwas erinnert. Man braucht also nur eine beliebige Hypochloritlösung, z. B. Natriumhypochlorit, mit so viel Ammoniakwasser zu mischen, daß auf 1 Mol. NaOCl 1 Mol. NH₃ kommt, und hat in der Flüssigkeit sofort die berechnete Menge NH₂Cl, gemischt mit NaOH. Ein geringer Überschuß von Ammoniak schadet nichts.

An solchen Chloraminlösungen kann man nun bequem die chemischen Eigenschaften studieren. Anilinwasser wird, wie gesagt, nicht gefärbt. Jodkaliumlösung gibt eine tiefbraune Lösung, vermutlich von Monojodamin, NH₂J, welche jedoch bald einen schwarzen Niederschlag des gewöhnlichen Jodstickstoffs, NJ₃·NH₃, absetzt. Cyanalkalium setzt sich mit Chloramin sofort zu Chlorcyan, Ammoniak und Kali um:

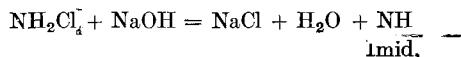


Die Amidosulfosäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, welche ich erwartet hatte, entsteht dabei nicht. Überhaupt ist für Monochloramin typisch, gerade so wie für die anderen Chlorstickstoffe und für den Jodstickstoff, das Bestreben, sich in Ammoniak zurückzuverwandeln und das Widerstreben, Halogen durch andere Atome oder Gruppen, als durch Wasserstoff, ersetzen zu lassen. So geht es auf Zusatz von Mineralsäuren schlank in Ammoniak und Chlor über

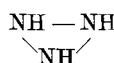


und man sieht jetzt, daß Chloramin auf Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure genau soviel Jod abscheiden muß wie das Hypochlorit, aus dem es entstanden ist.

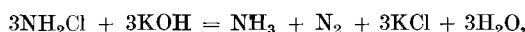
Die Einwirkung von Alkali auf Chloraminlösungen ist besonders eingehend untersucht worden; denn ich hegte die stille Hoffnung, auf diesem Wege zu dem schon lange gesuchten Imid NH zu gelangen



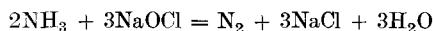
von dem man natürlich zu erwarten hatte, daß es sich sofort nach seiner Entstehung zu einem Diimid NH—NH oder vielleicht wahrscheinlicher zu einem Triimid



polymerisieren würde. Es kann auch sein, daß ein sehr geringer Teil des Chloramins diese Reaktion wirklich durchmacht, da man in den Reaktionsflüssigkeiten stets in Spuren einen Körper findet, den man sich am leichtesten aus einem intermediär entstandenen Triimid durch Oxydation (NH_2Cl hat die Eigenschaft eines schwachen Oxydationsmittels) entstanden denken kann, nämlich Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H . Aber wenn diese Reaktion wirklich eintritt, so ist sie doch nur eine von einem verschwindend kleinen Teil der Chloraminmoleküle eingeschlagene Nebenreaktion; weitaus die Hauptmenge liefert mit Alkali, je konzentrierter desto schneller, fast quantitativ Ammoniak und Stickstoff



und da in den Gemischen von Hypochlorit mit Ammoniak stets Alkali entsteht, so zersetzen sich auch die Chloraminlösungen allmählich vollkommen nach dieser Gleichung in Stickstoff und Ammoniak. Mischt man einigermaßen starke Lösungen von Hypochlorit und Ammoniak miteinander, so entsteht auch das Alkali dabei in ziemlicher Konzentration, und die Weiterzersetzung des Chloramins in Stickstoff und Ammoniak fängt daher sofort nach seiner Bildung an; beim Mischen beobachtet man also starke Gasentwicklung, nach kurzer Zeit findet man so gut wie die berechnete Menge Stickstoff, und es ist daher kein Wunder, daß man bisher die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorit in der summarischen Gleichung:



zusammenfaßte, während wir jetzt im Chloramin eine Zwischenstufe kennen gelernt haben.

Auch Ammoniak verhält sich so wie andere

Alkalien und liefert so gut wie ausschließlich Stickstoff und Chlorammonium:



Wenn man daher zu Hypochlorit ziemliche Überschüsse von Ammoniaklösung gibt, so setzt auch bald Stickstoffentwicklung ein, und nach wenigen Stunden ist kein Chloramin mehr nachzuweisen. Aber bei dieser Einwirkung von Alkali oder Ammoniak auf Chloramin entsteht in sehr geringer Menge, wie zuerst von Thiele³⁾ bei der Behandlung von Natriumhypochlorit mit Ammoniak beobachtet und später von Luther und Schilow⁴⁾ bestätigt wurde, eine Substanz, die aus Silberlösungen metallisches Silber ausfällt. Die Natur dieser Substanz konnten sie, da sie nur in Spuren entstand, nicht feststellen. Es ist mir schließlich der Nachweis gelungen, daß hier Hydrazin vorliegt, daß bei seiner Bildung also doch, der sonstigen chemischen Natur des Chloramins entgegen, ein Ersatz des Chloratoms durch den Amidrest stattgefunden hat:



und von diesem Augenblick an war natürlich das Ziel der Untersuchung, diesen interessanten und bisher noch ziemlich kostspieligen Körper aus Hypochlorit und Ammoniak in besserer Ausbeute und daher einigermaßen billig zu erhalten. Man sieht, daß im Reaktionsgemisch ein Vorgang nach Gleichung 1, die aus 3 Mol. Chloramin Stickstoff und 1 Mol. Ammoniak entstehen läßt, also ein technisch wertloser und, da er wertvolle Reagenzien fräßt, sogar schädlicher Vorgang, konkurriert mit einem solchen nach Gleichung 2, wo auf 1 Mol. Chloramin noch 1 Mol. Ammoniak verbraucht wird, und ein wertvolles Produkt, das Hydrazin, gebildet wird. In der Regel tritt die wertlose Reaktion nach Gleichung 1 ein, aber es war zu hoffen, daß man durch recht große Ammoniaküberschüsse die Reaktion auf den Weg der Gleichung 2 drängen könne. In der Tat stellte sich heraus, als man Hypochlorit zu so viel Ammoniak zusetzte, daß davon fünfmal soviel als nach Gleichung 2 berechnet, anwesend war, daß dann die Hydrazinbildung merklich zunahm. Noch bessere Resultate wurden erhalten, als man eine Mischung von gleichen Volumina $1/1\text{-n. NaOCl}$ mit $10/1\text{-n. NH}_3$ gleich nach dem Zusammengießen zum Kochen erhitzte. Offenbar steigert Erwärmen die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges 2 bedeutend mehr als von 1, und es wurden auf diese Weise 20—25% der theoretischen Ausbeute (auf NaOCl berechnet) an Hydrazin gewonnen. Noch größere Ammoniaküberschüsse, bis zum Dreißigfachen der berechneten Mengen, wiesen auch bei gewöhnlicher Temperatur schon erhebliche Hydrazinbildung auf. Aber die Ausbeuten schwankten sehr, ohne daß man zunächst die Ursachen fand, bis sich schließlich herausstellte, daß Reaktion 1) dem Einfluß katalytischer Substanzen ganz ungemein zugänglich ist und durch Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Metallen, wie Eisen, Kupfer, Blei, besonders aber Kobalt (das ja auch die merkwürdige Eigenschaft besitzt, Chlorkalk schnell in Sauerstoff und Chlorcalcium zu zerlegen) gewaltig beschleunigt wird, so

³⁾ Liebigs Ann. 273, 160 (1893).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. 46, 818 (1903).

daß bei Gegenwart solcher Katalysatoren trotz größerer Ammoniaküberschüsse vom Vorgang 2) kaum etwas zu bemerken ist. Glücklicherweise fanden sich aber auch negative Katalysatoren, welche den Vorgang 1) verzögerten und daher mehr Chloramin für die Reaktion nach 2), für die Hydrazinbildung, übrig ließen. Im Sinne der Ansichten über Katalyse⁵⁾, die ich im Jahre 1906 veröffentlichte, wurden verschiedene Substanzen, von denen man hoffen durfte, daß sie die Form der Moleküle, die hier in Betracht kommen, des Chloramins, des Ammoniaks, namentlich aber des Wassers, ändern würden, was sich in der Viscosität der Flüssigkeiten ausdrückt, also Körper, die erfahrungsgemäß wässrige Flüssigkeiten dünn- oder dickflüssiger machen, dem Reaktionsgemisch aus Hypochlorit und Ammoniak zugesetzt. Und da stellte sich heraus, daß Zusatz von Substanzen, welche die Viscosität erniedrigen, also die Lösungen dünnflüssiger gestalten, so z. B. von Aceton, den Vorgang 1) ganz rapide beschleunigt, so daß für Vorgang 2) gar kein Material übrig bleibt, und nach wenigen Sekunden aller nach Gleichung 1) berechnete Stickstoff frei geworden ist. Körper aber, die wässrige Lösungen dickflüssiger machen, wie Glycerin, alle Zuckerarten, Stärke, Dextrin usw., in ganz geringer Menge — wenige Prozente vom erwarteten Gewichte des Hydrazins — zum Hypochlorit-Ammoniakgemisch gesetzt, verzögern Reaktion 1), so daß für Reaktion 2) mehr übrig bleibt, und 40—50% der berechneten Hydrazinmenge erhalten werden. Und eine andere Klasse von Substanzen, welche die Viscosität wässriger Lösungen noch mehr erhöhen, nämlich Eiweiß, Casein und tierischer Leim, wirkt noch günstiger; mit ihrer Hilfe stiegen die Ausbeuten auf 60—70%, ja unter Anwendung des Fünfzigfachen der berechneten Ammoniakmenge, unter Zusatz von ganz wenig gewöhnlichem Tischlerleim, konnte man mit Hypochlorit 75—80% der berechneten Menge Ammoniak zu Hydrazin oxydieren, und nur etwa ein Viertel bewegte sich in Richtung der wertlosen Reaktion 1).

Das gesteckte Ziel, aus billigen Rohmaterialien, Ammoniak, Chlor und Natron, das Hydrazin in guter Ausbeute herzustellen, ist also nur durch sinngemäße Anwendung meiner, zur Erklärung der katalytischen Erscheinungen geäußerten Ideen erreicht worden. Es ist demnach doch nicht so ganz unnütz⁶⁾, wenn man sich über Katalyse Gedanken macht.

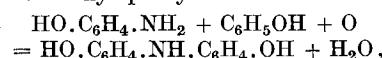
Wie in Ammoniak, so kann man auch in die mannigfachsten organischen Verbindungen mit Hilfe von Chloramin die Amidogruppe einführen; aus Anilin erhält man z. B. Phenylhydrazin usw. Aber die Ausbeuten sind bisher schlecht; und um sie zu verbessern, muß man wahrscheinlich — genau wie ich es oben mit der Amidierung des Ammoniaks getan habe — für jeden einzelnen Fall die besten Bedingungen besonders ausarbeiten. Ein allgemein anwendbares und stets zuverlässig wirkendes Amidierungsmittel — so wie etwa Jodmethyl ein Methylierungsmittel ist — liegt also im Monochloramin nicht vor.

Aus Phenol und Chloramin entsteht, leider ebenfalls in sehr geringer Menge, Paramidophenol.

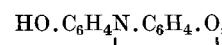
5) Diese Z. 19, 1748. 2083 (1906).

6) Diese Z. 19, 1985. 2049 (1906).

Dieses tritt aber nicht in Erscheinung, sondern schließt sich, wieder unter dem oxydierenden Einfluß des Chloramins, mit einem zweiten Molekül Phenol zu Dioxydiphenylamin zusammen

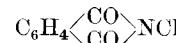


und dieses oxydiert sich ebenfalls sofort weiter zu einer sehr bekannten blauen Substanz, dem Oxyphenylchinonimid



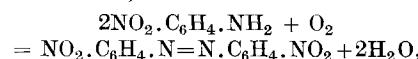
dem einfachsten Vertreter der Klasse der Indophenole. Eine altbekannte, von Berthelot entdeckte, später von Lex und Salkowsky untersuchte Phenolreaktion, die Blaufärbung, welche in phenolhaltigen Flüssigkeiten auf Zusatz von Ammoniak und Chlorkalklösung eintritt, findet damit ihre Aufklärung.

Wenn man sieht, wie einfach und glatt Hypochlorite auf Ammoniak einwirken, wie dabei nur ein einziges Produkt, das Monochloramin, und in berechneter Ausbeute entsteht, so drängt sich der Gedanke auf, daß auch substituierte Ammoniake mit Hypochlorit zuerst ähnlich glatt sich zu substituierten Monochloraminen umsetzen, und daß alle Reaktionsprodukte, die man bisher auf diese Weise erhalten hat und noch erhalten wird, und die in der Regel kein Chlor enthalten, doch ihre Entstehung einem primär gebildeten Chloramin verdanken. Diese Ansicht ist nicht neu; sie wurde schon im Jahre 1892 von Claus und Jäck⁷⁾ ausgesprochen; auch finden sich bekannte Reaktionen, die ihr entsprechen, so die Bildung von Phthalchlorimid



aus Phthalimid und Hypochlorit (Högewerf 1891) und die Entstehung von Monobromamiden aus Säureamiden und Brom in alkalischer Lösung (A. W. Hofmann 1881). Aber erst die Auffindung der Monochloraminbildung aus Hypochloriten und Ammoniak gibt das Recht, den Gedanken zu verallgemeinern und bei jeder Einwirkung von Hypochlorit auf Amine als erstes Reaktionsprodukt ein substituiertes Monochloramin zu vermuten. Wirklich mit Sicherheit nachweisen läßt es sich allerdings nur in seltenen Fällen.

Ein solcher ist z. B. die Einwirkung von Hypochlorit auf Paranitranilin. Man weiß aus einer Untersuchung von Meigen und Normann⁸⁾, daß hierbei, scheinbar durch Oxydation der Amido-wasserstoffatome, sich Paradinitroazobenzol bildet:



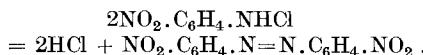
das sich, als in Wasser ganz unlöslich, schnell abscheidet. Wenn man aber $\frac{1}{2}$ g Paranitranilin in einem halben Liter lauwarmen Wassers (von 25 bis 30°) auflöst und 1 ccm normale Natriumhypochloritlösung zusetzt, so scheidet sich in der ersten Minute nichts ab, und die Flüssigkeit färbt Anilinwasser doch nicht mehr violett, trotzdem eine Lö-

7) D. R. P. 78 748 vom 16./8. 1892. Berl. Berichte 28, 255 (1895).

8) Berl. Berichte 33, 2711 (1900).

sung von 1 ccm Hypochlorit in einem halben Liter Wasser o h n e Paranitranilin die Chlorkalkreaktion des Anilins noch sehr schön zeigt. Aber auf Zusatz von Jodkalium und Säure scheidet sich Jod aus. Wir haben also hier mit Nitranilin genau das wiederholt, was oben mit Ammoniak gezeigt wurde; das Hypochlorit ist verschwunden, aber der entstandene Körper macht Jod frei und zwar, wenn man schnell untersucht, fast genau so viel, als dem Hypochlorit entspricht. Hier kann kein Zweifel sein, daß wirklich ein Chloramin, nämlich das Paranitranilimono-chloramin $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCl}$ in wässriger Lösung vorliegt.

Aber nach etwa einer Minute trübt sich die Flüssigkeit und weist nach 5 Minuten einen dicken, gelben Niederschlag auf. Das ist jetzt das von M e i g e n und N o r m a n n aufgefundene Dinitroazobenzol, aus dem Chloramin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden:

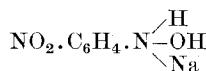


Es läßt sich sehr leicht als solches nachweisen; denn auf Zusatz von alkalischer Zinnchloridlösung entsteht aus ihm sofort die entsprechende Hydrazoverbindung, die mit prächtig grünblauer Farbe in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit löslich ist⁹⁾ und an der Luft, wie auch auf Zusatz von Oxydationsmitteln wieder in den gelben Azokörper übergeht.

In einem anderen Falle, bei der Einwirkung von Hypochlorit auf β -Naphthylamin, wo die ersten Untersucher C l a u s und J a e c k selbst die primäre Entstehung eines Chloramins, also wohl von $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCl}$ annehmen, geht dies aber keine Weiterumsetzung zu einem Azokörper ein, sondern hier treten zwei Moleküle in der Weise zusammen, daß jede NCl-Gruppe des einen Moleküls in die α -Stellung der anderen eingreift und dann noch eine Oxydationswirkung des Hypochlorits dazu kommt, so daß schließlich Naphthazin

9) Die Blaufärbung und Löslichkeit der Reduktionsprodukte gewisser Nitroazokörper in Alkali ist früher schon von J u l i e L e r m o n t o w , von J a n o v s k y und von W i l l g e r o d t beobachtet worden. Aber erst W e r n e r und S t i a s n y , Berl. Berichte **32**, 3256 (1899) klärten die Erscheinung auf, zeigten, daß hier Dinitrohydrazobenzol vorliegt, und daß alle solchen Hydrazobenzole, die 2 Nitrogruppen in Parastellung besitzen, die Eigenschaft haben, in wässriger Alkalilauge mit intensiv blauer Farbe löslich zu sein.

Ich bin allerdings der Ansicht, daß bei dieser blauen Lösung eine Spaltung des Hydrazobenzols zwischen den beiden Stickstoffatomen eintritt, und eine Substanz von der Konstitution



entsteht, eine Verbindung des vierwertigen Stickstoffs. Denn wir kennen jetzt eine ganze Anzahl von Verbindungen des vierwertigen Stickstoffs, die alle intensiv blau gefärbt sind. Ich erinnere an $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, an



an NH_3Na , an $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Na}$ und andere mehr.



entsteht.

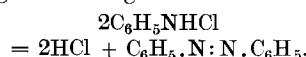
Und in einem dritten Falle, wenn man zu Paramidophenol oder Paraphenyldiamin, mit Phenol gemischt, Hypochlorit fügt, greifen die NCl-Gruppen der primär entstehenden Chloramine $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCl}$ und $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCl}$ in die Parastellung des Phenolmoleküls ein; es entsteht Di-oxy- oder Amidoxydiphenylamin, die sich schnell weiter, wie bekannt, zu Indophenolen oxydieren.

So können aus verschiedenen substituierten Chloraminen, je nach der Natur der organischen Radikale, die verschiedensten chlorfreien Endkörper entstehen; immer aber muß man annehmen, daß das erste Produkt der Einwirkung von Hypochlorit auf organische Amine ein Monochloramin ist.

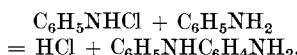
Beim Ortho- und beim Paratoluidin ist dies Chlorderivat sogar als schmutzig olivengrüner Niederschlag zu beobachten, den man erhält, wenn man ihre wässrigen Lösungen mit Hypochlorit versetzt. Denn er macht, frisch dargestellt, Jod aus sauren Jodkaliumlösungen frei; bald allerdings verliert er diese Eigenschaft unter Zersetzung. Auch beim Anilin bemerkt man, wenn man zu recht verdünnten und eiskalten Lösungen Hypochlorit fügt, daß sich zuerst ein ähnlicher mißfarbener Niederschlag, offenbar $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCl}$ bildet, der sich aber nach kurzer Zeit mit der bekannten blauvioletten Farbe auflöst.

Was für eine Substanz ist es nun, die aus Phenylchloramin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCl}$, unter dem Einfluß von Alkali — denn nur in alkalischer Lösung ist die Chlorkalkreaktion des Anilins ausführbar — entsteht? Es hat sehr viele fruchtbare Versuche erfordert, um diese Frage zu beantworten; denn es gelang nicht, den blauen Farbstoff, da er sehr zerstörend ist, und neben ihm noch einige andere vorganische Substanzen von nicht so intensiver Färbung bei der Reaktion entstehen, aus der Flüssigkeit zu isolieren. Schließlich führte die Beobachtung zum Ziel, daß er sich, wie die meisten organischen Farbstoffe, zu einem Leukokörper reduzieren läßt — durch alkalische Zinnchloridlösung —, der nun beständig genug ist, um sich durch einen Wasserdampfstrom von beigemischten anderen Substanzen, auch von überschüssigem Anilin, befreien zu lassen, den man dann durch Eindampfen konzentrieren und schließlich durch Säure aussäubern kann.

In einer größeren Menge Anilinwasser ruft man durch Zusatz von Hypochloritlösung die blauviolette Färbung hervor, trägt aber Sorge, daß zum Schluß noch unverändertes Anilin da ist. Jetzt fügt man allmählich eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge hinzu, bis die Blaufärbung verschwunden ist, und erhält eine trübe, gelbe Flüssigkeit, von der ein Tropfen, auf Fließpapier gebracht, schnell einen blauen Rand bekommt und sich an der Luft allmählich, durch Betupfen mit Hypochlorit sofort, ganz blau färbt. Durch diese Flüssigkeit leitet man Wasserdampf. Es geht zuerst Anilin über, dann aber ein Körper, der im Kühlrohr zu gelben Krystallen erstarrt: Azobenzol. Wie dies entstanden, ist nach dem oben Gesagten ganz klar; es sind einfach zwei Moleküle Phenylchloramin unter Chlorwasserstoffabspaltung zusammengetreten:



Geht kein Azobenzol mehr über, so filtriert man die wässrige helle Destillationsflüssigkeit von einer ziemlichen Menge in ihr schwimmenden dunklen Harzes ab. Dieses Harz liefert beim Auskochen mit Schwefelsäure ein zweites Produkt der Reaktion von Hypochlorit auf Anilin: p-Amidodiphenylamin $C_6H_5NHC_6H_4NH_2$. Auch wie dieser Körper entsteht, ist leicht einzusehen; es hat ein Mol. Phenylchloramin in Parastellung in ein Mol. Anilin eingegriffen:

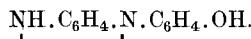


Diese Substanz ist allerdings in der blauen Reaktionslösung nicht als solche vorhanden, sondern in Gestalt ihres gelben Oxydationsproduktes, des Phenylchinondiimids



einer Verbindung, die schon oft bei Oxydationen des Anilins beobachtet worden ist und eine wichtige Stufe auf der Reaktionsleiter bildet, die zum Anilinschwarz führt.

Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure entzinnt und dann sehr stark eingedampft, wobei man Luftzutritt vermeiden muß; denn es oxydiert sich an der Luft immer noch schnell zu einem blauen Farbstoff, enthält also noch den unveränderten Leukokörper. Schließlich fällt man ihn durch Säurezusatz aus und erhält so weiße, bei $157-159^\circ$ schmelzende Krystallnadeln, die sich nach Stickstoffgehalt und Eigenschaften als eine altbekannte Verbindung erwiesen, als Paraamidoxydiphenylamin $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.OH$, der Leukokörper des Indophenols



Die Chlorkalkreaktion des Anilins beruht also auf der Entstehung des blauen Indophenols; neben ihm entstehen gelbes Azobenzol und gelbes Phenylchinondiimid. Sie bewirken, daß die Reaktionsflüssigkeit kein reines Blau, sondern eine violette Mischfarbe zeigt. Wie aber dieses Indophenol aus Anilin entsteht, läßt sich vorläufig nur vermuten. Der naheliegende Gedanke, daß es sich durch Weiteroxydieren des Phenylchinondiimids bildet, das ja zum Übergang in Indophenol nur 1 Atom Sauerstoff aufzunehmen hätte, muß abgewiesen werden. Eine solche Oxydation ist mir nicht gelungen. Es bleibt also nichts übrig als die Annahme, daß das Indophenol direkt aus dem Phenylchloramin entsteht; und ich vermute, daß dieses zuerst unter dem Einfluß des Alkalis in Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH , übergeht, das sich dann im Entstehungszustande zum Paramidophenol, $HO.C_6H_4.NH_2$, umlagert, eine Reaktion, die — allerdings nur in saurer Lösung — bereits sicher gestellt ist. Und das Paramidophenol oxydiert sich dann, wie bekannt, mit Anilin zusammen, zum Indophenol.

Ob allerdings diese Vermutungen zutreffen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Ein Besuch im Laboratorium der Geological Survey in Washington.

Von WILHELM BILTZ.

(Eingeg. den 12.10. 1907.)

In der Unruhe und dem Geschäftstrubel amerikanischer Städte bildet der Platz der Universität, „der campus“, eine Art Oase. In seinem prachtvollen Parke mit wunderschönen alten Bäumen liegt Harvard, abgeschlossen in stillem Frieden, zwischen dem Straßenbahngewirr von Cambridge. Fährt man aus der unteren Stadt Neu-Yorks mit der Untergrundbahn nach der im nordwestlichen Teile gelegenen Columbia-Universität, so glaubt man sich an einen ganz fremden Ort versetzt; so weltenfern scheint, beinahe an einen antiken Tempelkomplex erinnernd, die Universität mit ihren Instituten auf dem grünen Hügel über dem Hudson zu liegen. Wie die Universitätsviertel zu den Geschäftsvierteln, ähnlich, glaube ich, verhält sich Washington, als ganze Stadt, zu den übrigen der Union. Wer aus Neu-York über Philadelphia und Baltimore anlangt, dem tritt die Stadt entgegen mit der Ruhe eines Monuments. Ist es doch wohl auch die einzige Nordamerikas, die ihren Ursprung nicht einem Zusammentreffen von Bedingungen verdankt, die eine Ansiedlung besonders günstig und erfolgversprechend erscheinen ließen; sondern die mit Absichtlichkeit, aus nationalen Erwägungen heraus, hier zwischen Nord- und Südstaaten als ein Denkmal der Freiheit und Zentrum der Verwaltung gegründet ist. Zwischen dem Hügel mit seinem majestätischen, weißschimmernden Kapitol und dem in seiner schlichten Größe vielleicht noch eindrucksvolleren Washingtonobelisken erstrecken sich die breiten Straßen und die Parks mit ihren Ministerien und Instituten. Weiter schließen sich schöne, baumbeschattete Avenuen und Plätze mit den Gesandschaftshotels, Villen und Wohnhäusern an. Im Norden bildet der Rock-Creek-Park mit seinen Vororten, im Süden der breitströmende Potomac die Grenze, über dessen anderem Ufer der prächtige Laubwald des Arlington National Kirchhofs mit seinen historischen Erinnerungen sich hügelan erhebt. Weiterhin grüßen die Hügel von Virginia, die mit ihren verstreuten Cypressen der Landschaft einen südlichen Charakter verleihen, während Potomac aufwärts die dichten Uferwälder in ihrer ursprünglichen Schönheit und die sykomorenbestandenen Inseln zwischen den Stromschnellen noch mehr als Typus einer kälteren Zone anmuten.

Washington besitzt drei Universitäten, die aber in naturwissenschaftlicher Hinsicht kaum in Betracht kommen gegenüber den Regierungsanstalten, die sich teilweise unmittelbar an die Ministerien angliedern. Die große Bedeutung, die Washington für die Chemie besitzt, verleiht ihm das National Bureau of Standards, das Laboratorium des Bureau of Soils und die Laboratorien der Geological Survey. Das Bureau of Standards unter dem Präsidenten S. W. Stratton verfolgt die Zwecke unserer physikalisch-technischen Reichsanstalt, enthält daneben aber auch eine ziemlich umfangreiche Abteilung, die dem, was gegenwärtig bei uns als che-