

461. F. Haber: Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. October.)

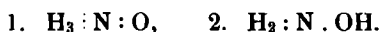
Die soeben erschienene Mittheilung von H. Biltz¹⁾ über Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat veranlasst mich, auf eine Reaction hinzuweisen, welche mich in Gemeinschaft mit G. Reiniger bei Gelegenheit einer noch unvollendeten Studie über elektrolytische Reduction von Nitraten beschäftigte, und die von Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond²⁾ bereits vor Jahren kurz angedeutet wurde. Es ist dies die glatte Oxydation einer alkalischen Emulsion oder ammoniakalischen Lösung von Eisenoxydulhydrat³⁾ durch Hydroxylamin zu Eisenoxydhydrat. Die Reaction vollzieht sich überaus leicht und kann zur Erkennung von Hydroxylamin dienen. Gegenüber der gewöhnlich hierfür verwendeten Reduction von blauem Kupferoxydhydrat zu gelbem Oxydulhydrat hat sie den Vortheil, eine Verwechslung mit Hydrazin auszuschliessen, welches die Kupferreaction gleichfalls giebt. Hydroxylamin geht bei dieser Umsetzung nahezu vollständig in Ammoniak über.

Schliesst man Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssiger Kalilauge und überschüssigem Eisensulfat im Rohr ein und überlässt das Gemenge mehrere Tage sich selbst in der Kälte, so bemerkt man beim Oeffnen des Rohres keinen Druck, Hydroxylamin ist vollständig verschwunden, kein Hydrazin gebildet und 90—100 pCt. vom Hydroxylamin in Ammoniak übergegangen. Den Hydroxylamingehalt des angewandten Ausgangsmaterials misst man mit Jod, den Ammoniakgehalt desselben nach Zerstörung des Hydroxylamins mit saurer Permanganatlösung. Vollzieht sich die Umsetzung in der Hitze, so erhält man häufig annähernd quantitative Ammoniakausbeuten, manchmal aber auffallender Weise auch geringe.

Die Reduction einer sauren Eisenoxydlösung und die Oxydation einer alkalischen Eisenoxydulemulsion durch Hydroxylamin bilden einen hübschen Vorlesungsversuch. Man fällt etwas Eisenvitriol mit überschüssiger Natronlauge, erwärmt, setzt zu der grünlichen Masse Hydroxylaminchlorhydrat und beobachtet den raschen Uebergang in Gelbroth, darauf säuert man an, setzt von Neuem Hydroxylaminchlorhydrat zu und sieht die gelbe Farbe der Eisenoxydlösung in der Wärme rasch in die Oxydulfarbe umschlagen. Die oxydirende Wirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung gegenüber Eisenoxydul wird getheilt von den Nitriten und nach Dunstan und Dymond (l. c.) von den Hyponitriten und vom Stickoxyd. Hydroxylamin reagirt also hier als Stickstoff-Sauerstoffverbindung.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2080.²⁾ Journ. chem. Soc. 1887, 646.³⁾ Aus Eisenvitriol, Chlorammonium und Ammoniak.

Andererseits vermag es bekanntlich Kupferoxydhydrat in alkalischer Emulsion zu reduciren, verhält sich also hier wie Hydrazin, mit dem es auch sonst in seinen reducirenden Eigenschaften viel Verwandtes hat. Diesem Doppelcharakter des Hydroxylamins in alkalischer Lösung kann man kaum anders gerecht werden als durch die Annahme, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer im Sinne folgender Formeln ist



Die oxydirenden Eigenschaften unter nahezu quantitativem Uebergang in Ammoniak sind mit Formel 2 ersichtlich nicht zu vereinigen, erklären sich aber leicht aus Formel 1. Die reducirenden Eigenschaften vereinigen sich leichter mit Configuration 2. Doch verdient Beachtung, dass die Trialkylaminoxide Bewad's¹⁾, welche unzweifelhaft von Formel 1 sich ableiten, da sie bei der Reduction tertiäre Amine liefern, reducirende Eigenschaften haben und dies in stärkerem Maasse als die nach Formel 2 constituirten Hydroxamsäuren. Man könnte deshalb versucht sein, in der alkalischen Hydroxylaminlösung ausschliesslich ein Hydroxylamin der Formel 1 anzunehmen. Doch müsste man alsdann bei der Bildung von Benzhydroxamsäure aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin in sodaalkalischer Lösung Umlagerung in Formel 2) behaupten. Soweit zu gehen liegt kein zureichender Grund vor. Das Nebeneinander beider Formen in alkalischer Lösung, also eine Tautomerie wie sie bei der Blausäure und bei verschiedenen β -Diketonen angenommen und aus der labilen Bindung eines Wasserstoffatoms hergeleitet wird, erscheint hingegen durchaus plausibel. Wie gegenüber der einheitlichen Blausäure die structurverschiedenen Nitrile und Isonitrile, so erscheinen die Bewad'schen Trialkylaminoxide mit den gewöhnlichen Alkylsubstitutionsproducten des Hydroxylamins gegenüber dem Hydroxylamin selbst als die beiden isomeren, stabilen Derivate des tautomeren Mutterkörpers.

Karlsruhe, Chemisch-Technisches Institut der Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte 22c, 250 und 21c, 480.