

mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Soda gelöst. Aus der Lösung scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag eines in heissem Wasser leicht löslichen Natriumsalzes ab; auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung desselben fällt eine in Wasser schwer lösliche, braunroth gefärbte Säure in kleinen Kryställchen aus, welche in heissem Wasser etwas löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine im auffallenden Licht braungrün, ein durchfallendes Licht blauröth erscheinende Lösung, welche beim Verdünnen erst grün wird, worauf sich bei weiterem Wasserzusatz ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf ca. 220° spaltet sich der Körper, und es entsteht ein in Alkohol mit rosenrother Farbe löslicher, prachtvoll gelbroth fluorescirender Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sich mit Salzsäure gelb färbt.

Der Körper ist hiernach als 1.2.4.7-Rosindonsulfosäure anzusehen¹⁾.

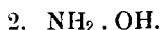
Freiburg i/B., den 21. Januar 1899.

31. S. Tanatar: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Ueber die Constitution des Hydroxylamins sind die Chemiker noch nicht einer Meinung. Folgende Beobachtungen mögen Einiges zur Beurtheilung dieser Frage beitragen.

1. In einigen Fällen wirkt Hydroxylamin, eins der stärksten Reductionsmittel, oxydirend. Die meisten beobachteten Fälle²⁾ sind aber nicht einfach und lassen auch andere Deutung zu. F. Haber hat gefunden³⁾, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat in's Oxydhydrat überführt. Diese oxydirende Wirkung kommt aber nur dem freien Hydroxylamin in alkalischer Lösung zu, während Hydroxylaminsalze in saurer Lösung umgekehrt Eisenoxysalze zu Oxydulsalzen reduciren. Daher nimmt Hr. Haber an, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer ist im Sinne folgender Formeln:

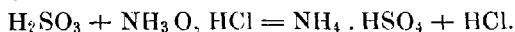


¹⁾ Friedländer, Theerfabrication, III, 346 und 348. Ann. d. Chem. 256, 249.

²⁾ Biltz, diese Berichte 29, 2080; E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 17, 497; Walder, diese Berichte 19; S. Tanatar, Fumarsaures Hydroxylamin, diese Berichte 29.

³⁾ Diese Berichte 29, 2444.

Ich will hier eine ebenso einfache und glatte Reaction beschreiben, wo Hydroxylamin in saurer Lösung (also auch Hydroxylaminsalze) oxydirend wirkt. Sehr leicht wird nämlich schweflige Säure durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydirt, wobei Hydroxylamin selbst vollständig zu Ammoniak reducirt wird. Sättigt man eine kalte 10-procentige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Hydroxylamins mit gasförmigem Schwefeldioxyd, lässt die Lösung verkorkt über Nacht stehen und dampft dann auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab, so bekommt man die Krystalle des sauren Ammoniumsulfats. Die Lösung dieser Krystalle giebt bisweilen gar keine Fällung beim Kochen mit Fehling'scher Lösung; bisweilen bleibt noch ein wenig Hydroxylaminsalz dem Ammoniumsalse beigemischt. Behandelt man die Krystalle mit kochendem Alkohol, so zieht dieser eine jedenfalls kleine Menge des Hydroxylaminsalzes aus und hinterlässt ganz reines, saures Ammoniumsulfat. Hydroxylamin oxydirt also die schweflige Säure zu Schwefelsäure und wird dabei zu Ammoniak reducirt:



Es ist constatirt worden, dass auch bei unzureichender Menge der schwefligen Säure nur Ammoniak und kein Hydrazin gebildet wird. Sonst wäre es möglich, Hydrazinhydrat als Oxyd des Ammoniaks und Hydroxylamin als dessen Superoxyd zu betrachten. Auch bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs geht Hydrazin nicht in Ammoniak über. Da Hydrazinsulfat auch nach zwanzigstündigem Erwärmen mit schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° nicht verändert wird, so kann die Reaction mit schwefliger Säure in besonderen Fällen zur Unterscheidung des Hydroxylamins von Hydrazin dienen.

2. Zerriebenes Phosphorpentachlorid (10 g) wirkt¹⁾ auf trocknes, fein gepulvertes, salzsaures Hydroxylamin (3 g) in der Kälte sehr langsam ein. Doch entwickelt sich fortwährend Chlorwasserstoff und das Gemisch erwärmt sich merklich. Erwärmt man das Gemisch (in einem langhalsigen, mit Kork und Ableitungsrohr versehenen Kolben) auf dem Wasserbade, so geht die Reaction viel energischer; das Gemisch wird halbflüssig und hat die Neigung sich zusammenzuballen. Nach einer halben Stunde nimmt die Entwicklung des Chlorwasserstoffes ab. Die gebildeten Klumpen habe ich mit einem Glasstabe zerrieben und noch eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Ueberschuss des Phosphorpentachlorids mit Wasser zersetzt, die Lösung gekocht, filtrirt und abgedampft. Vor dem Abdampfen zeigte die Probe mit Fehling'scher Lösung, dass das

¹⁾ Nach Angabe Selivanoff's soll Phosphorpentachlorid auf Hydroxylamin nicht einwirken.

Reactionsproduct kein Hydroxylamin mehr enthielt, dagegen viel Ammoniumsalz. Nach dem Abdampfen und Erkalten krystallisierte Salmiak aus; die Mutterlauge enthielt keine Spur Hydroxylamin. Nimmt man aber einen nicht zu grossen Ueberschuss des Phosphor-pentachlorids (z. B. auf 5–10 g salzsaures Hydroxylamin 10 g Phosphor-pentachlorid), so enthält das Reactionsproduct neben Salmiak noch wechselnde Mengen Hydroxylaminsalz, das mit Alkohol ausgezogen wird.

Bei öfterem Zusammenreiben und längerem Stehen bildet sich Salmiak bei dieser Reaction auch in der Kälte. Salzsaures Hydroxylamin zersetzt sich also bei der Einwirkung des Phosphor-pentachlorids wahrscheinlich ebenso wie beim Erhitzen: es bildet sich zuerst $\text{NH}_2\text{Cl} = \text{NH} \cdot \text{HCl}$ und $3 \text{NH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2$.

3. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Hydroxylaminsalze nicht so energisch, wie man es beim Zusammentreffen des (nächst Ozon) stärksten Oxydationsmittels mit einem der stärksten Reductionsmittel erwarten könnte. Auf freies Hydroxylamin ist die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds energischer. In beiden Fällen tritt Gasentwicklung ein. Merkwürdigerweise ist das Gas hauptsächlich Stickstoff und enthält kein Stickoxydul (N_2O). Ich will nur zwei Versuche näher beschreiben.

a) 5 g salzsaures Hydroxylamin löste ich in 50 ccm 2.5-procentigen Wasserstoffsuperoxyds. In der Kälte ist die Gasentwicklung kaum merklich. Ich erwärmte den bis zum Halse mit der Lösung gefüllten Kolben im Wasserbade auf 50° und sammelte das sich entwickelnde Gas. Ueber Nacht hatten sich nur 60 ccm Gas angesammelt. Erwärmen des Wasserbades bis zum Kochen brachte die Quantität des Gases auf 170 ccm. Das Gas wirkt auf den glimmernden Spahn wie Sauerstoff, aber von 70 ccm dieses Gases wurden durch alkalische Pyrogallussäure nur 37 ccm absorbirt und die übrigen 33 ccm erwiesen sich als Stickstoff. Die Lösung dampfte ich bis zur Trockne ab. Es blieben nur 2.75 g salzsaures Hydroxylamin zurück, ohne dass sich Ammoniumsalz gebildet hätte. Die Oxydation geht also bis zum Stickstoff und weiter bis zur Salpetersäure, wie aus Folgendem ersichtlich ist.

b) 3 g salzsaures Hydroxylamin löste ich in 45 ccm Wasserstoffsuperoxyd und setzte die Lösung von 1.75 g Natronhydrat zu. Gleich in der Kälte fängt unter beträchtlicher Selbsterwärmung eine ziemlich starke Gasentwicklung an. In einer Stunde hatten sich 400 ccm Gas angesammelt. Von 84 ccm dieses Gases wurden durch Pyrogallussäure nur 2 ccm absorbirt und das Uebrige erwies sich als Stickstoff. Da die Lösung noch Hydroxylamin enthielt, setzte ich noch 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2 g Natronhydrat zu. Es sammelten sich

noch 50 ccm Gas an, das sich ebenso wie Stickstoff verhielt. Die Lösung enthielt kein Hydroxylamin mehr. Ammoniak war weder während der Gasentwicklung, noch beim Abdampfen der Lösung zu finden, wenigstens nicht in beträchtlicher Menge. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne konnte ich im Salzgemische das Vorhandensein des salpetersauren Salzes ganz gut constatiren.

Ein Versuch zeigte, dass auch in saurer Lösung etwas Salpetersäure entsteht: 2 g schwefelsaures Hydroxylamin wurden in 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd gelöst mit 2 g Schwefelsäure versetzt und abgedampft, bis kein Wasserstoffsuperoxyd mehr vorhanden war. Die Lösung zeigte mit Indigo das Vorhandensein der Salpetersäure an.

Es ist daher möglich, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Hydroxylamin doch zuerst als Zwischenproduct Ammoniak entsteht, das sich aber gleich weiter oxydirt. Denn wäre das erste Product der Oxydation des Hydroxylamins untersalpetrige Säure¹⁾, wie z. B. bei der Oxydation des Hydroxylamins mit Fehling'scher Lösung, so müsste dieselbe entweder Stickoxydul geben oder sich (besonders in alkalischer Lösung) zu Salpetersäure oxydiren, aber zur Stickstoffentwicklung wäre kein Grund vorhanden. Nimmt man aber an, dass Hydroxylamin, wie manche höhere Oxyde, mit Wasserstoffsuperoxyd zuerst seinen Sauerstoff abgibt, so ist das Verhalten des Hydroxylamins dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber leichter erklärlich. Es scheint, dass dieses Verhalten, sowie die oxydirenden Wirkungen des Hydroxylamins, zu Gunsten der von E. Wagner vertretenen Meinung²⁾ sprechen, dass Hydroxylamin manche Aehnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Hydroxylamin spricht nicht dagegen, da es unbekannt ist, wie Wasserstoffsuperoxyd sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber verhält.

Odessa, chem. Laboratorium. ^{9.}/_{21.} Januar 1899.

¹⁾ S. Tanatar, Die Bildungsreactionen der untersalpetrigen Säure, Journ. der russ. physik.-chem. Gesellschaft 25, 342.

²⁾ Journ. der russ. physik.-chem. Gesellschaft 31, Heft 7.