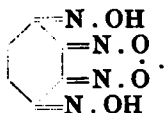


35 — 40° gehalten. Beim Eintragen von Eis scheiden sich gelbe Flocken ab, welche sich beim Abfiltriren zu harzartigen Klumpen vereinigen. Werden diese in heissem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten schöne, dunkelgelbe Nadeln. Der gereinigte Körper schmilzt bei 68° und ist zum Unterschied vom Tetranitrosobenzol in Alkalien leicht löslich. Die alkalische Lösung absorbirt aber aus der Luft Sauerstoff, und es scheidet sich bald ein Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden aus diesem bei 93° schmelzende Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des Tetranitrosobenzols zeigten. Die Analyse der bei 68° schmelzenden Substanz führte zu der Formel $C_6H_4N_4O_4$.

Ber. C 36.7, H 2.04, N 28.6.

Gef. » 36.9, 36.8, » 2.4, 2.8, » 28.7.

Der entstandene Körper ist mithin um zwei Wasserstoffatome ärmer als das Tetroxim, um zwei Wasserstoffatome reicher als das Tetranitrosobenzol. Er ist demnach das Dinitroso-Dioxim von der Formel:



Basel, Januar 1899.

64. J. W. Brühl: Notiz über die Constitution des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im zweiten Hefte der diesjährigen »Berichte«, Seite 241, veröffentlicht Hr. Tanatar einen Aufsatz: Zur Kenntniss des Hydroxylamins. Er beschreibt darin einige von ihm beobachtete Reactionen des Hydroxylamins: 1. die Oxydirbarkeit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure¹⁾, 2. die Bildung von Ammoniak und Stickstoff mittels Phosphorchlorid, und 3. die Entstehung von Stickstoff und etwas Salpetersäure mittels Wasserstoffhyperoxyd. Auf Grund dieses Verhaltens schliesst Hr. Tanatar, dass Hydroxylamin Aehnlichkeit mit Wasserstoffhyperoxyd besitze.

Meines Erachtens sagen die obigen Reactionen betreffs der Constitution des Hydroxylamins garnichts aus, sie sind ebenso mit den Formeln $H_2N.OH$ wie $H_3N:O$ und mit jedem anderen Structurschema vereinbar.

¹⁾ Nach Raschig (diese Berichte 32 (1899), 394) ist diese Beobachtung unrichtig.

Ich beschränke mich zur Illustration nur auf die, übrigens ja schon bekannten, oxydirenden Wirkungen des Hydroxylamins, auf welche auch Hr. Tanatar ein Hauptgewicht legt. Ich möchte nämlich daran erinnern, dass es eine Menge von Verbindungen giebt, welche, wie das Hydroxylamin und das Wasserstoffhyperoxyd, unter gewissen Umständen reducirend und unter anderen oxydirend wirken, ohne dass es gerechtfertigt wäre, in dieser Eigenschaft ein Kriterium der Wesensverwandtschaft mit Wasserstoffhyperoxyd oder Hydroxylamin erkennen zu wollen. Sollte man etwa auch aus den bekannten reducirenden und oxydirenden Eigenschaften der salpetrigen Säure oder der schwefligen Säure schliessen, dass sie in ihrer Constitution mit dem Hydroxylamin oder mit dem Wasserstoffhyperoxyd Aehnlichkeit haben? Derartige Folgerungen würden freilich an manche berühmte Analogieschlüsse erinnern, deren Haltlosigkeit ich in meiner VI. Abhandlung über die Spectrochemie des Stickstoffs gekennzeichnet habe.

Die Structur der einfachen anorganischen Körper lässt sich übrigens, wie die Erfahrung zur Genüge gelehrt hat, durch chemische Reactionen gar nicht eindeutig feststellen. Ja ich vertrete bekanntlich den Standpunkt, dass es für gewisse anorganische Körper, wie den molekularen Stickstoff und das Stickoxyd, eine Formel im Sinne der Structurlehre überhaupt nicht giebt. Zu diesen Körpern dürfte aber gerade das Hydroxylamin nicht gehören. Denn die spectrochemische Untersuchung desselben hat gezeigt, dass seinem Stickstoffatom genau die gleichen Constanten zukommen wie dem Stickstoff des Hydräzins, und dem Sauerstoff des Hydroxylamins die gleichen Constanten wie dem Sauerstoff des Wassers und der Hydroxylgruppen. Andererseits besitzt der Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds total verschiedene Constanten. Hieraus ergibt sich, dass, wenn dem Hydroxylamin überhaupt eine, dann nur die Constitutionsformel $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ zugeschrieben werden kann, und wenn irgend etwas in der Structurchemie als einigermaassen gesichert gelten darf, ist es die grundsätzliche Wesensverschiedenheit des inneren Baues von Hydroxylamin und von Wasserstoffhyperoxyd. Oberflächliche Aehnlichkeiten können daran nichts ändern.

Heidelberg, im Februar 1899.