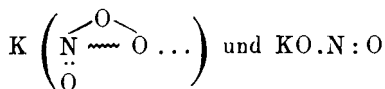


Aus den beiden Formeln



kann man eher erkennen, daß zum Beispiel das Nitrat in einer Sauerstoffatmosphäre im Licht Sauerstoff abspalten kann, während das beim Kaliumnitrit nicht der Fall ist. In Gegenwart von Alkohol wird dagegen das Kaliumnitrit im Licht in großer Menge zum Nitrat oxydiert, weil dem gebildeten Alkoholperoxyd die Fähigkeit einer solchen Oxydation zukommt. Die Synthese einer Stickstoffsauerstoffverbindung aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser bleibt dagegen, wenn kein Sauerstoffaktivator zugegen ist, wieder bei der Nitritstufe stehen.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

117. Oskar Baudisch und F. Jenner:

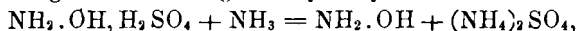
Notiz zu einer neuen Darstellung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylamin-Sulfat.

(Eingegangen am 13. April 1916.)

Bei unseren lichtchemischen Arbeiten mit Formhydroxamsäure und Formaldoxim benötigten wir absolut reines Hydroxylamin. Nach den bisherigen Methoden ist es schwierig, vollkommen reines Hydroxylamin in größeren Mengen darzustellen, da die Destillation des Hydroxylamins bekanntlich leicht außerordentlich starke Explosionen erzeugt. Wir brauchten für unsere Versuche große Mengen alkali- und chlorfreie absolut-alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin, zu deren Darstellung wir das verhältnismäßig billige Hydroxylaminsulfat verwandten.

Die neue Methode beruht in der Umsetzung von Hydroxylaminsulfat mit absolutem Ammoniak. Es war unsere Absicht, das Verfahren zu einer neuen praktischen Darstellung von freiem Hydroxylamin auszuarbeiten; wir wurden jedoch im August 1914 durch Ausbruch des Krieges an einer Weiterarbeit verhindert. Wir wollen deshalb die bisherigen Resultate, die uns bis zu der chemisch reinen absolut-alkoholischen Hydroxylaminlösung führten, veröffentlichen, da auf eine weitere Ausarbeitung der neuen Methode verzichtet werden muß.

Für eine glatte Umsetzung von Hydroxylaminsulfat mit Ammoniak:



ist der vollkommene Ausschluß von Feuchtigkeit eine wichtige Be-

dingung. Besondere Schwierigkeiten verursachten uns die, für die Umsetzung als Gefäße verwandten Glasröhren. Es traten, höchstwahrscheinlich infolge des großen Temperaturunterschiedes, der beim Eintragen des Hydroxylaminsulfates in flüssiges Ammoniak auftritt, Explosionen ein, die auf das Springen des Rohres und das dadurch plötzlich verdampfende Ammoniak zurückzuführen sein dürften. Da selbst Röhren aus Jenaer Glas nicht immer standhielten, waren wir — eben als wir die Arbeiten abbrechen mußten — im Begriff, die nötige Glasröhre durch ein Bergkrystallrohr zu ersetzen. Ein Quarzrohr dürfte absolut sicheres Arbeiten ermöglichen, aber auch das Arbeiten mit Glasröhren ist bei vorsichtigem Eintragen von feinst verpulvertem Hydroxylaminsulfat in flüssiges Ammoniak ohne Gefahr ausführbar, besonders wenn ein Glasrohr sich einmal als haltbar erwiesen hat.

Zur Ausführung der Operation haben wir uns das in größerer Menge nötige flüssige Ammoniak auf folgendem Wege dargestellt.

Drei in der Größe ansteigende hohe Bechergläser (das größte mit ca. $\frac{3}{4}$ l Inhalt) wurden am oberen Rande mit einem Zeitungspapierring umwickelt und die Gläser hierauf in einander gestellt. Das äußerste Becherglas erhielt einen Filzüberzug. In das kleinste Glas wurde ein dicker Brei von Aceton und fester Kohlensäure eingerührt, was eine Temperatur von -60° ¹⁾ ergab. In diese Kältemischung wurde ein unten zugeschmolzenes Glasrohr von ca. 40 cm Länge und 6 cm lichter Weite eingetaucht, in welches man mit Natronkalk scharf getrocknetes Ammoniakgas durch ein weites Glasrohr aus der Bombe einleitete. Schon in ca. 20 Minuten stehen 250 ccm flüssiges Ammoniak zur Verfügung, welches sich in der Kältemischung stundenlang hält.

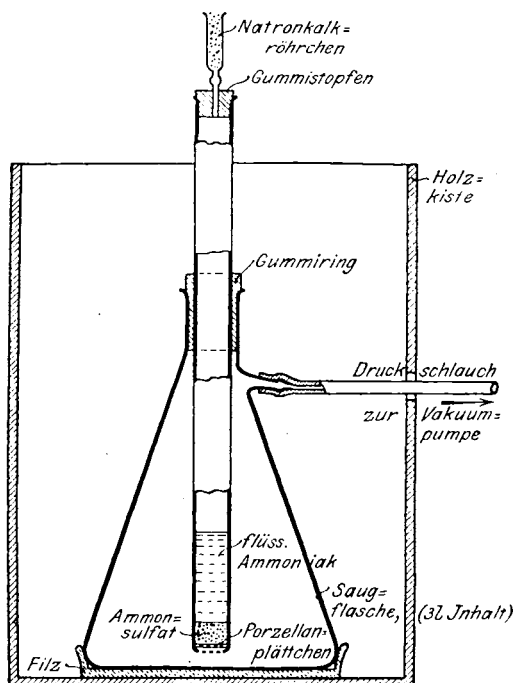
Zur Umsetzung des Hydroxylaminsulfates mit Ammoniak benutzten wir einen einfachen Apparat, der im Folgenden beschrieben wird.

In die 3 l Inhalt fassende Saugflasche wird ein 75 cm langes und 4 cm breites Glasrohr mit einem Gummiring oder einem Schlauchstück eingepaßt, so daß der Boden des Rohres ca. 4—5 cm vom Flaschenboden entfernt ist. Das Rohr ist unten zugeschmolzen, jedoch ist der ebene Boden siebartig durchlöchert und darauf lagert locker ein Porzellanfilterplättchen. Auf dieses wird in einer ca. 2 cm hohen Schicht getrocknetes, fein gepulvertes Ammoniumsulfat gebracht und mit einem unten abgeplatteten Glasstabe festgestampft. Das Rohr wird schließlich mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, die Saugflasche mit einem Schlauch und Quetschbahn abgeschlossen und das Ganze in eine Holzkiste unter den Abzug gestellt. Bei der Ausführung der Umsetzung des Hydroxylamins mit Ammoniak wird zunächst das Glasrohr G — am besten durch Eingießen trocknen, reinen Äthers und Ansaugen mit der Pumpe — stark abgekühlt, damit beim Ein-

¹⁾ Die Temperatur wurde mit einem Toluol-Thermometer gemessen.

gießen des flüssigen Ammoniaks ein Aufwirbeln der Ammoniumsulfatschicht vermieden wird.

Je nach der Menge des herzustellenden Hydroxylamins gießt man nun flüssiges Ammoniak in geringerer oder größerer Menge in



das Rohr G, jedoch muß man darauf achten, daß die Ammoniak-Oberfläche nicht über die Höhe des Ansatzrohres der Saugflasche geht. Man trägt nun feinst gepulvertes Sulfat (Hydroxylaminsulfat-Staub) in ganz kleinen Portionen mit einem Platinspatel in das flüssige Ammoniak unter jeweiligem raschen Lüften des CaCl_2 -Rohres ein.

Da man die Umsetzung des Sulfates durch das Auftreten einer milchigen Trübung beobachten kann, so ergibt sich das Tempo des Ein-

tragens von selbst. Auf jeden Fall hängt die günstige Abwicklung des ganzen Vorganges von diesem vorsichtigen Eintragen des am besten vorher gekühlten Ammoniumsulfates ab und man muß ihm die größte Aufmerksamkeit zuwenden. Natürlich erfolgt bei jedem Eintragen des Pulvers ein Aufwallen des Ammoniaks und eine starke Temperaturerhöhung. Die erwähnten Explosionen traten jedesmal dann auf, wenn das Hydroxylaminsulfat zu rasch eingetragen wurde. Das Rohr riß und durch das verdampfende Ammoniak wurde auch die große Saugflasche zerschmettert. Später konnten diese Unfälle vermieden werden, jedoch dürfte ein Glasrohr nie ganz sichere Gewähr bieten, weshalb Versuche mit Quarzröhren sehr zu empfehlen wären. Man kann in ca. 50 ccm Ammoniak 10 g Hydroxylaminsulfat eintragen, und es sammelt sich das freie Hydroxylamin höchstwahrscheinlich locker an Ammoniak gebunden, auf der Ammoniumsulfatschicht an.

Nach vollendeter Umsetzung muß das Ammoniak entfernt werden, was mit Hilfe einer Saugpumpe geschieht. Der größte Teil des Ammoniaks läßt sich auf diese Weise direkt aus dem Apparat durch Verbinden der großen Saugflasche mit der Wasserstrahlpumpe absaugen.

Die letzten Spuren Ammoniak sind aber sehr schwer zu entfernen, und wir hatten uns mit dieser Frage vorläufig auch nicht weiter beschäftigt, da für unsere Versuche die geringen Mengen Ammoniak nichts zu sagen hatten. Wir gossen dann in das Rohr *G* absoluten Alkohol und lösten das absolut reine Hydroxylamin aus dem Niederschlag heraus. Diese alkoholischen Lösungen, die, wie wir uns später überzeugen konnten, wochenlang haltbar waren, erfüllten ganz ihren Zweck. Wir haben den Versuch oft wiederholt und abgesehen von den Unfällen immer mit gleichem Erfolg.

Wie anfangs erwähnt, sollte die Methode zu einer Darstellung von reinem festen Hydroxylamin ausgearbeitet werden, die Versuche wurden jedoch durch die äußeren Umstände von uns für immer abgebrochen, und wir wollten nur die nach vielen Mißerfolgen gesammelten Erfahrungen anderen auf diesem Gebiete arbeitenden Forschern nicht vorenthalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

118. Emil Votoček und R. Potměšil: Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols¹⁾.

(Eingegangen am 20. April 1916.)

Die aus der Pentosenbestimmung wohlbekannte Fällung von Furol durch Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure veranlaßte uns seinerzeit, zu untersuchen, ob sich die Reaktion auch zum umgekehrten Zwecke, nämlich zur quantitativen Bestimmung von Phloroglucin und anderen Phenolen, besonders Resorcin — welches mit Furol ebenfalls ein schwer lösliches Kondensationsprodukt liefert — verwenden ließe. Wir fanden in der Tat, daß dies der Fall ist, denn bei den beiden genannten Phenolen verläuft die Fällung mittels Furols in Gegenwart von Salzsäure mit genügender Regelmäßigkeit, um als Grundlage einer quantitativen Bestimmung dienen zu können. Über die mit Phloroglucin erhaltenen vorläufigen Versuche haben wir kurz schon am VIII. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in New York

¹⁾ Vorgelegt der »Česká akademie císaře Františka Josefa« zu Prag in den Sitzungen vom 10. Januar und 2. März 1913.