

244. Wilhelm Strecker und Heinz Thienemann: Über die Einwirkung von Ozon auf die Alkalimetalle, Ammoniak und Substitutionsprodukte des Ammoniaks.

(Eingegangen am 20. September 1920.)

Die vorliegende Untersuchung wurde zunächst unternommen, um die Zusammensetzung und wenn möglich die Konstitution der Produkte zu bestimmen, die schon von Baeyer und Villiger¹⁾, Bach²⁾ und W. Traube³⁾ bei der Einwirkung von Ozon auf konz. Kali- oder Natronlauge erhalten worden sind. Vor allem erschien es wünschenswert festzustellen, wie sich das Ozon gegen die freien Alkalimetalle selber verhält, um die Annahme von W. Traube, daß die erwähnten Verbindungen als wasserstoff-freie Metall-Sauerstoff-Verbindungen aufzufassen seien, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die Hauptschwierigkeit bestand dabei in der Auffindung eines Lösungsmittels für die freien Alkali-Elemente. Nach vergeblichen Versuchen mit Amalgamen und auch mit Alkoholat wurde schließlich Ammoniak als Lösungsmittel benutzt, das, in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther verflüssigt, die Alkali- und Erdalkalimetalle ziemlich leicht aufzulösen vermag. Daß eine Reaktion zwischen Ozon und Ammoniak selbst störend einwirken könne, schien wenig wahrscheinlich, da Manchot und Kampschulte⁴⁾ bei ihren Versuchen stets nur das Auftreten einer Färbung beobachtet hatten, so daß zu erwarten war, daß die Isolierung der sich fest abscheidenden Alkaliverbindungen, selbst bei gleichzeitiger Bildung eines Ozon-Derivates des Ammoniaks, keine besonderen Schwierigkeiten bieten würde. Der abspaltbare Sauerstoff sollte dann durch Erhitzen der Verbindungen auf 250—300° in Freiheit gesetzt und gasometrisch bestimmt werden, während der Alkaligehalt sich aus einer Titration des Rückstandes ergeben mußte.

Anfänglich schien auch der Verlauf der Versuche den gehegten Erwartungen zu entsprechen, denn beim Einleiten von Ozon in die blaue Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak entstand zuerst eine weiße, gallertartige Masse, die blaue Farbe verschwand, desgleichen die erst entstandene weiße Masse, und man erhielt eine bis zur Undurchsichtigkeit tief orange gefärbte Lösung und einen ebenso gefärbten Niederschlag, der die fragliche Ozonverbindung darstellte. Das Reaktionsprodukt zeigte ganz die von Traube beschriebenen Eigenschaften. Mit Wasser oder verdünnten Säuren wurde stürmisch

¹⁾ B. 35, 3038 [1902].

²⁾ B. 35, 3424 [1902].

³⁾ B. 45, 2201, 3319 [1912].

⁴⁾ B. 40, 4984 [1907].

Sauerstoff entwickelt, und mit Titanschwefelsäure erhielt man die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion, die bei frisch hergestellten Präparaten weniger stark war als bei älteren. Genau auf die gleiche Weise ließen sich auch Ozonverbindungen von Natrium, Rubidium und Caesium herstellen, von denen das Natriumozonid am wenigsten, das Caesiumozonid am besten haltbar war. Ferner gelang es so, ein Bariumozonid und auch ein Calciumozonid zu gewinnen, das bis jetzt noch nicht beobachtet worden war. Es zeigte eine sepia-braune Farbe und zersetzte sich beim Abdunsten des Ammoniaks sofort vollständig.

Auch bei den andern Ozoniden zeigte sich, daß sie, wenn auch langsamer, schon beim Abdunsten des Ammoniaks zerfallen, so daß es unmöglich war, sie in trockenem, ammoniakfreiem Zustand zu isolieren. Es mußte daher zur Bestimmung des abspaltbaren Sauerstoffs die Verflüssigung des Ammoniaks, die Lösung des Metalls, die Behandlung mit Ozon und schließlich das Abdunsten, sowie die Zersetzung durch Erwärmen im Ölbad auf 250—300° im gleichen Gefäß vorgenommen werden. Bei dieser Arbeitsweise erhielt man Werte, die beim Kalium zwischen $\frac{3}{4}$ und $\frac{2}{3}$ Atomen Sauerstoff auf ein Molekül K_2O schwankten, und gleichzeitig stellte sich heraus, daß der Rückstand, der nach der Zerstörung der Ozon-Verbindung zurückblieb, stark nitrathaltig war. Da bei einer Prüfung des Ozons Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen darin nicht nachgewiesen werden konnten, so mußte die entstandene Salpetersäure von einer Oxydation des zur Lösung verwendeten Ammoniaks herrühren, eine Annahme, die sich durch die später noch ausführlich zu erörternden Versuche, bei denen Ozon auf reines flüssiges Ammoniak allein einwirkte, als vollkommen richtig erwies. Bei der Oxydation des Ammoniaks entsteht aber Wasser, das sich mit dem gelösten Alkalimetall zu Hydroxyd umsetzt, so daß auch hier das Ozon nicht direkt auf das Metall selbst einwirkt, was auch aus Versuchen mit trockenem und feuchtem Ozon hervorgeht. Wie erwartet, gab nämlich feuchtes Ozon in einem Viertel der bei trockenem Ozon erforderlichen Zeit die bereits früher erwähnte, bei der Ozonisation zuerst entstehende, weiße Substanz, die ohne Zweifel mit Kaliumhydroxyd identisch ist.

Durch das bei der Ammoniak-Oxydation ebenfalls entstehende Ammoniumnitrat und -nitrit wurde natürlich die Bestimmung des Kaliums durch Titration des Rückstandes nach der Zersetzung ebenso vereitelt wie die gasanalytische Bestimmung des abgespaltenen Sauerstoffs, für die der Zerfall des Ammoniumnitrits in Wasser und Stickstoff eine Fehlerquelle bedeutete. Da nämlich beim Auffangen

und Messen des aus der Ozon-Verbindung entwickelten Sauerstoffs geringe Beimengungen von atmosphärischer Luft nicht zu vermeiden waren, so wurde dieser Sauerstoff mit Pyrogallol in alkalischer Lösung absorbiert und aus dem verbleibenden Rest von Stickstoff die Korrektur für den eingedrungenen Sauerstoff berechnet, die natürlich viel zu hoch ausfallen mußte, wenn auch aus dem zerfallenden Ammonitrit Stickstoff geliefert wurde. Schließlich wirkt das Wasser, das sich, wie erwähnt, bei der Oxydation des Ammoniaks fortdauernd bildet, auch auf das Ozonisationsprodukt zersetzend ein, so daß bei dem Versuch, mit kleinen Mengen Kalium und langer Ozonisationsdauer eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, das orangegefärbte Produkt wieder entfärbt wurde. Es wird also bei dieser Reaktion jeweils ein Maximum erreicht, das von den Mengen des Alkalimetalls und des Ammoniaks stark abhängig ist.

Beim Rubidium und Caesium, deren Ozon-Verbindungen etwas beständiger sind als die des Kaliums, waren die gefundenen Sauerstoffmengen größer als beim Kalium und erreichten beim Caesium fast das Verhältnis von einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül Caesiumhydroxyd. Selbstverständlich stellen auch diese Zahlen nur einen Minimalwert für die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs dar, und die Zusammensetzung der reinen Verbindungen läßt sich auf diesem Wege nicht ermitteln.

Über die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak sind bereits früher von Carius¹⁾ und von Ilosvay²⁾ Versuche angestellt worden. Ersterer arbeitete bei Zimmertemperatur und mit sehr verdünnten wäßrigen Ammoniaklösungen und erhielt Nitrat, Nitrit und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsprodukte. Letzterer konnte unter gleichen Versuchsbedingungen nur Nitrat und Nitrit nachweisen, die sich auch dann bildeten, wenn er Ozon auf feuchtes Ammoniakgas einwirken ließ. Beim Einleiten von Ozon in verflüssigtes Ammoniak haben Manchot und Kampschulte³⁾ nur die Orangefärbung und bei Zimmertemperatur das Auftreten von starken Nebeln beobachtet, glauben aber, daß »von einer momentanen Nitritbildung keine Rede sein könne«. Die beträchtliche Nitratbildung, die wir bei unsern Versuchen mit den in Ammoniak gelösten Alkalimetallen beobachtet hatten, erschien uns daher um so auffallender und veranlaßte uns, den Verlauf der Reaktion zwischen flüssigem Ammoniak und Ozon quantitativ zu verfolgen.

Zu diesem Zweck wurden jeweils etwa 20 ccm verflüssigtes Ammoniak unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure-Mischung mit einer

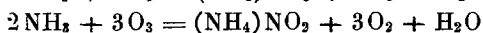
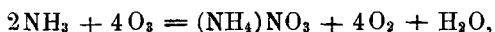
¹⁾ A. 174, 49; B. 7, 1481 [1874].

²⁾ B. 27, 3500 [1894].

³⁾ B. 40, 4985 [1907].

bestimmten Menge Ozon behandelt und das Ammoniak dann zum Abdunsten gebracht. Es blieb dann im Gefäß eine weiße, feste Masse zurück, die durch einen Strom von trockner, kohlenstofffreier Luft getrocknet und dann gewogen wurde. In dem weißen Salz, das sich bei der qualitativen Prüfung als ein Gemisch von Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit erwies, wurden Nitrat und Nitrit nebeneinander bestimmt. Die Menge des durchgeleiteten Ozons ergab sich aus dem Stand des Gaszählers und einer Titration.

Aus den Analysenwerten ging hervor, daß das Salzgemisch ungefähr aus 98 % Ammoniumnitrat und etwa 2 % Ammoniumnitrit bestand. Dabei nahmen bei aufeinanderfolgenden Analysen von Substanzproben aus dem gleichen Versuch die Werte für die Nitritmengen mit steigendem Alter der Substanzprobe ab. Sie betrugen bei Analysen am Tage nach der Ozonisation 3–4 % und fielen dann im Laufe einer Woche auf etwa 1.2 %, da das gebildete Ammoniumnitrit allmählich in Stickstoff und Wasser zerfällt. Da auch die Menge des angewendeten Ozons bekannt war, so ließ sich jetzt leicht erkennen, daß die Reaktion fast genau nach den Gleichungen:



verläuft, wobei das Ozon fast völlig verbraucht wird, denn das Gas, das das Ozonisationsgefäß verläßt, bewirkt, wenn es nach dem Wegwaschen der Ammoniakdämpfe in eine Jodkaliumlösung geleitet wird, erst nach halbstündiger Versuchsdauer eine Jodausscheidung. Daß beim Einleiten des Ozons in das flüssige Ammoniak zuerst eine intensive Orangefärbung auftritt, die schon beim Abdunsten des Ammoniaks wieder verschwindet, scheint darauf hinzudeuten, daß auch hier wie bei den fixen Alkalien zunächst eine wenig beständige Ozon-Verbindung entsteht, die leicht in Ammoniumnitrat und -nitrit übergeht. Mit Lösungen von Ammoniak in Wasser reagiert das Ozon bei weitem nicht so vollständig wie mit dem verflüssigten Gas. So wurden von einer 50-proz. Ammoniaklösung nur etwa 17 % des eingeleiteten Ozons zur Oxydation verbraucht, und bei 25-proz. Ammoniak fiel die verbrauchte Menge auf etwa 15 %.

In völlig trockenem Zustande sollen nach einer bereits früher erwähnten Arbeit von Ilosvay, die auch in der von Fonrobert verfaßten Monographie über das Ozon¹⁾ zitiert wird, die beiden Gase überhaupt nicht aufeinander einwirken. Da aber diese Arbeit über Versuchsanordnung sowie Konzentration von Ammoniak und Ozon keine

¹⁾ Fonrobert, Das Ozon, S. 105.

genaueren Angaben enthält, und da wir beim flüssigen Ammoniak eine so vollkommene Reaktion mit Ozon gesehen hatten, so wurde auch noch untersucht, wie weit durch absoluten Ausschluß von Feuchtigkeit die Oxydation des Ammoniaks verhindert werden könne. Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch, das beim Verlassen des Ozon-Apparats bis zu 0.0005 g Wasser pro Liter Gas enthielt, wurde durch vor und hinter dem Ozonisator angebrachte, mit Phosphorpentoxyd beschickte Trockentürme völlig getrocknet. Das Ammoniak, das mit gebranntem Kalk und Natronkalk vorgetrocknet war, wurde über Natriummetall kondensiert. Beim Entfernen des Kühlgefäßes kam dann das kondensierte Ammoniak zum langsamen Sieden, und es entwickelte sich so ein regelmäßiger Strom von absolut trockenem Ammoniak, der, von unten in das Reaktionsgefäß eingeleitet, mit dem von oben kommenden Ozonstrom direkt zusammenprallte. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion zwischen Ozon und Ammoniak auch ohne Feuchtigkeit stattfindet.

Sie beginnt nur in diesem Falle zunächst langsam und setzt erst dann mit voller Heftigkeit ein, wenn durch die anfängliche schwache Einwirkung kleine Mengen Wasser entstanden sind, die, wie in vielen andern Fällen so auch hier, reaktionsfördernd wirken. Daß Ilosvay überhaupt keine Reaktion beobachten konnte, erklärt sich wohl daraus, daß er wahrscheinlich mit sehr viel ozon-ärmeren Gemischen gearbeitet hat, so daß eine merkbare Reaktion innerhalb seiner Beobachtungszeit nicht erreicht wurde. Gleichzeitig ließen sich bei diesen Versuchen Erscheinungen beobachten, die man auf die Bildung und den Zerfall einer unbeständigen Ammoniak-Ozon-Verbindung zurückführen kann. Wird nämlich das Reaktionsgefäß mit einem Äther-Kohlensäure-Mischung enthaltenden Weinholdschen Gefäß gekühlt, so daß das Ammoniak kondensiert wird und das Ozon auf das bereits verflüssigte Ammoniak aufströmt, so zeigt sich eine schöne, orange Färbung, die sich von der Bildungsstelle aus wellenförmig fortpflanzt, dann rasch verschwindet, um immer neuen, gefärbten Wellen Platz zu machen. Taucht nach Kondensation größerer Mengen von Ammoniak das Ozon-Einleitungsrohr in die Flüssigkeit ein, so nimmt die ganze, durch den Gasstrom bewegte Flüssigkeit die schon von Manchot beobachtete Orangefärbung an, die beim Unterbrechen des Ozon-Sauerstoff-Stromes rasch wieder verschwindet. Die Färbung wird also durch ganz geringe Mengen eines Zwischenproduktes hervorgerufen, das schon bei der Entstehungstemperatur höchst unbeständig ist und wahrscheinlich sofort in Ammoniumnitrat und -nitrit übergeht. Daß es sich dabei nur um ein Zwischenprodukt handeln kann, beweist der Verlauf der Nitrat-Bildung nach der bereits früher gegebenen Gleichung, da bei gleichzeitiger Bildung von Nitrat

und einer Ozonverbindung weit größere als die berechneten und beobachteten Ozonmengen verbraucht werden müßten.

- Mit Hydroxylamin-Hydrat reagiert das Ozon sehr lebhaft unter Bildung von Hydroxylamin-Nitrat. Um zu entscheiden, ob dieses Salz das einzige Reaktionsprodukt sei, oder ob auch hier Ammoniumsalze sich bildeten, mußte festgestellt werden, ob die gebildete Salpetersäure ausschließlich an Hydroxylamin gebunden sei, da in diesem Falle kein anderes Nitrat entstanden sein konnte. Es war daher neben dem unverändert gebliebenen freien Hydroxylamin der in Nitrat übergeführte Anteil der Base und die ganze Menge Nitrat-Ion zu ermitteln. Die Bestimmung des Nitrat-Ions ließ sich durch Fällung mit »Nitron« leicht erreichen, während sich für das freie und das gebundene Hydroxylamin eine Titrationsmethode aus folgender Ueberlegung ergab: Wird freies Hydroxylamin mit Aceton umgesetzt, so entstehen Acetoxim und Wasser. Reagiert dagegen Aceton mit Hydroxylamin-Nitrat, so bildet sich neben dem gleichen Oxim ein Mol freie Salpetersäure. Es ließ sich somit zunächst in einer Substanzprobe die unveränderte Base mit Salzsäure titrieren, worauf in einer zweiten Probe nach Zusatz von überschüssigem Aceton die freigewordene Salpetersäure durch Titration mit Natronlauge bestimmt werden konnte. Dabei ergab sich, daß die so gefundenen Werte mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen für die gesamte Menge Nitrat-Ion gut übereinstimmten, so daß die Bildung anderer Reaktionsprodukte neben Hydroxylamin-Nitrat nicht anzunehmen ist. Im Gegensatz zu der Reaktion zwischen Ozon und Ammoniak, bei der das Ozon quantitativ verbraucht wird, ist zur Oxydation des Hydroxylamins ein Überschuß von Ozon erforderlich, denn die erhaltene Menge Hydroxylamin-Nitrat erforderte fast das Doppelte der theoretisch berechneten Ozonmenge, und das überschüssige unverbrauchte Ozon ließ sich in den Abgasen durch Geruch und Jodkalium-Lösung nachweisen.

Die Einwirkung von Ozon auf Hydrazin-Hydrat ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Fonrobert zitiert zwar eine Arbeit von Browne und Shetterly¹⁾, nach der Hydrazin von Ozon in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt werden soll; aber tatsächlich enthält diese Arbeit keine Versuche mit Ozon, sondern befaßt sich nur mit dem Verhalten der Hydrazin-Salze gegen verschiedene Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Kaliumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd und andere. Unsere Versuche ergaben, daß Stickstoffwasserstoffsäure auch bei tiefen Temperaturen nur spurenweise ent-

¹⁾ Am. Soc. 31, 221 [1909]; C. 1909, I 983.

steht, daß im wesentlichen das Hydrazin-Hydrat zu Stickstoff und Wasser oxydiert wird, und daß schließlich geringe Mengen von Hydrazin-Nitrat und wahrscheinlich auch Ammoniumnitrat gebildet werden, die ihr Entstehen einer Nebenreaktion verdanken, die der Umsetzung zwischen Ammoniak und Ozon analog verläuft. Charakterisiert wurde das entstandene Hydrazin-Nitrat durch Titration des Hydrazins mit Jod nach Stollé und gewichtsanalytische Bestimmung des Nitrat-Ions mit »Nitron«. In derselben Weise wie beim Ammoniak wird auch hier das Ozon bei der Umsetzung restlos verbraucht.

Mit Methylamin ist Ozon zuerst zusammengebracht worden von Manchot¹⁾, der eine energische Einwirkung unter starker Nebelbildung beobachtete, aber den Gang der Reaktion nicht weiter verfolgte. Sie verläuft nach unsern Erfahrungen unter völligem Verbrauch des zugeführten Ozons noch lebhafter als beim Ammoniak und liefert als Reaktionsprodukte Formaldehyd, der durch das mit *p*-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydrat entstehende Hydrazon nachgewiesen wurde, ferner Salpetersäure und salpetrige Säure, die teils an überschüssiges Amin gebunden, teils als Ammoniumsalze vorlagen. Es findet also augenscheinlich ein vollständiger Zerfall des Moleküls statt. Die Aminogruppe wird wie das Ammoniak hauptsächlich zu Ammoniumnitrat oxydiert, während aus dem Methylrest Formaldehyd entsteht, der vielleicht zuerst in Hexamethylen-tetramin übergeht, das beim Ansäuern und Erwärmen gespalten wird.

Dimethylamin ist ebenfalls bereits von Manchot²⁾ mit Ozon behandelt worden, jedoch ohne näheres Eingehen auf die hier recht kompliziert verlaufende Reaktion. Flüssiges, mit Äther-Kohlensäure gekühltes Dimethylamin setzt sich mit dem eingeleiteten Ozon-Sauerstoff-Gemisch unter starker Nebelbildung so vollständig um, daß in den abströmenden Gasen keine Spur von Ozon mehr nachzuweisen ist. Als Reaktionsprodukte wurden qualitativ nachgewiesen Nitrat, Nitrit, Formaldehyd, Ameisensäure und merkwürdigerweise auch Essigsäure, deren Entstehen nur durch das Zusammentreten eines oxydierten und eines unverändert abgespaltenen Methylrestes erklärt werden kann.

Auch auf Trimethylamin hat Manchot in der bereits mehrfach zitierten Arbeit Ozon einwirken lassen und hat bei Temperaturen von -80° sowohl beim flüssigen Amin selbst als auch bei Lösung keine Färbung beobachten können, weshalb er die Reaktion nicht weiter verfolgte. Wurde aber unter Kühlung mit flüssiger Luft Ozon

¹⁾ B. 46, 1089 [1913]. ²⁾ a. a. O.

über dem erstarrten Amin kondensiert, so erfolgte bald nach dem Herausnehmen aus der flüssigen Luft eine Explosion, genau in derselben Weise, wie sie bei dem gleichen Versuch mit Dimethylamin eingetreten war.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen erfolgte bei unseren Versuchen schon dann eine heftige Explosion, wenn der ozonisierte Sauerstoff in das mit Äther-Kohlensäure-Mischung verflüssigte und gekühlte Trimethylamin eingeleitet wurde, so daß es mit einem Lösungsmittel verdünnt werden mußte. Man ozonisierte daher eine 5—10-proz. Lösung des Trimethylamins in Tetrachlorkohlenstoff oder besser noch in Chloroform, wobei sich weiße Krystalle abschieden, die durch Absaugen isoliert werden konnten, während beim Abdunsten des Chloroforms noch eine zweite reichlichere Krystallisation erfolgte. Die so erhaltene Substanz entwickelte beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff, gab aber mit Natronlauge beim Erwärmen kein Trimethylamin, sondern erwies sich als das salzsaure Salz einer anderen Base, gemischt mit der freien Base selbst, die auch durch Umsetzen des Chlorhydrats mit feuchtem Silberoxyd rein erhalten werden konnte. Wie gemeinsam mit Hrn. Baltes unternommene Versuche gezeigt haben, ist diese Base identisch mit dem von Hantzsch und Hilland¹⁾, sowie von Dunstan und Goulding²⁾ auf anderem Wege gewonnene Trimethylamin-oxyd oder Trimethyloxamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{O}$, da die Schmelzpunkte der freien Base, des Chlorhydrats, des Chloroplatinats und des Pikrats mit den von den genannten Forschern gefundenen übereinstimmen. Das Chloroform wirkt bei dieser Reaktion nicht nur als Lösungsmittel, sondern es wird auch wahrscheinlich nach der Gleichung:



oxydiert und liefert so die zur Bildung des Chlorhydrats der Base erforderliche Salzsäure. Gestützt wird diese Annahme durch einen Versuch, bei dem 30 l ozonisierten Sauerstoffs beim Einleiten in reines Chloroform 0.07 g Chlor in den Ionenzustand überführten. Diese Reaktion, die an und für sich sehr langsam verläuft, wird durch die Gegenwart des Amins und später der neugebildeten Base stark beschleunigt, da diese die frei werdende Salzsäure binden, ähnlich wie bei der Hofmannschen Isonitril-Reaktion die Kalilauge durch Neutralisation des abgespaltenen Chlorwasserstoffs die Reaktion zwischen Amin und Chloroform erleichtert.

¹⁾ B. 31, 2058 [1898].

²⁾ C. 1899, I 875; II 101. — Proc. Chem. Soc. 15, 58, 124. — Soc. 75, 792, 1005.

Mit den tertiären Aminen der Äthyl- und *n*-Propylreihe reagiert das Ozon in ähnlicher Weise. Beim Triäthylamin ist die Einwirkung noch so heftig, daß Entflammung eintritt, wenn das Ozon-Sauerstoff-Gemisch in das flüssige Amin eingeleitet wird, weshalb auch hier mit einem Lösungsmittel verdünnt werden muß, während das Tri-*n*-propylamin ohne Verdünnungsmittel ozonisiert werden kann. Der Verlauf dieser Reaktionen, sowie das Verhalten des Ozons gegen andere Amine, besonders in der aromatischen Reihe soll in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Baltes noch genauer untersucht werden.

Versuche ¹⁾.

Ozon und die Alkalimetalle.

Zur Herstellung und Zersetzung der Ozonverbindungen, die sich in dem gleichen Gefäß abspielen mußte, diente ein zylindrisches, an der Seite tubuliertes Gefäß von 15 cm Länge und 3 cm lichter Weite mit rundem Boden, auf das zwei verschiedene Schliff-Verschlußstücke paßten. Das eine hielt ein bis auf den Boden reichendes Einleitungsrohr und ein kurz hinter dem Schliff endendes Ableitungsrohr. Außerhalb des Gefäßes waren die mit Hähnen versehenen Röhren zweimal rechtwinklig gebogen und so erweitert, daß sie in die zur Ozonleitung üblichen Verbindungsstücke mit Quecksilberverschluß paßten (Fig. 1). In den zweiten Aufsatz waren ebenfalls zwei Röhren eingeschmolzen, von denen die eine, das Einleitungsrohr, nur etwa zur Hälfte in das Gefäß hineinragte, während

das dicht unter dem Schliff endende Ableitungsrohr außen in einem stumpfen Winkel nach unten gebogen war. Auch diese Röhren waren mit Hähnen versehen (Fig. 2). Bei der Kondensation des Ammoniaks wurde das erste Schliffstück benutzt, das einerseits mit einer Ammoniak-Bombe verbunden wurde, aus der ein mit Natronkalk und Ätzkalk

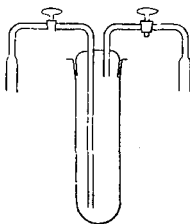


Fig. 1.

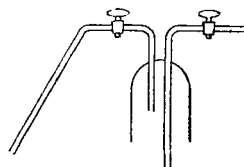


Fig. 2.

getrockneter Ammoniakstrom entnommen werden konnte, während auf der andern Seite ein Natronkalkrohr die Luftfeuchtigkeit abhielt.

War durch Kühlung mit Äther-Kohlensäure eine ausreichende Menge Ammoniak in dem Gefäß kondensiert, so wurde das Alkalimetall durch den seitlichen Tubus eingeführt, durch Schütteln gelöst und das Gefäß sofort an den Ozon-Apparat angeschlossen. Nach Beendigung der Einwirkung wurde ohne Entfernung der Kältemischung das Reaktionsgefäß sogleich an das zweite Schliffstück angesetzt, das bereits mit der Ammoniak-Bombe und einem Azotometer zum Auffangen des entwickelten Gases in Verbindung stand..

¹⁾ Vergl. dazu die Dissertation von H. Thienemann, Marburg 1920.

Durch einen raschen trocknen Ammoniakstrom aus der Bombe wurden nun zunächst Ozon-Sauerstoff und Luft aus dem Reaktionsgefäß verdrängt, wobei sich durch das verkürzte Einleitungsrohr eine Verflüssigung des Gasstromes vermeiden ließ. Dann wurde nach Abstellen des Ammoniakstromes und Entfernen der Kältemischung das flüssige Ammoniak zum Abdunsten gebracht, wobei schon zum Teil die Zersetzung der Ozon-Verbindungen erfolgte, die dann durch Erwärmen im Ölbad auf 250—300° vollendet wurde. Das entwickelte Gas gelangte zuerst in das Azotometer, das mit konz. Ammoniaklösung gefüllt war, um das Zurücksteigen in das Reaktionsgefäß zu vermeiden. Aus dem Azotometer konnte das Gas dann in eine mit verd. Salzsäure gefüllte, mit Niveaugefäß versehene Meßbürette gebracht werden, die sowohl mit einem gleichfalls mit Salzsäure gefüllten Sammelgefäß und mit einer Hempelschen Gaspipette in Verbindung stand.

So war es möglich, das aus den Ozon-Verbindungen entwickelte Gas zu messen, dann den Sauerstoff mit Pyrogallol in alkalischer Lösung zu absorbieren und den verbleibenden Rückstand von Stickstoff zu bestimmen, aus dem dann nicht völlig verdrängter oder eingedrungener Luftsauerstoff berechnet werden konnte. Zur Bestimmung der Alkalimenge versetzte man den nach dem Erwärmen im Reaktionsgefäß verbliebenen Rückstand mit verd. Schwefelsäure und wog das nach dem Abdampfen zurückbleibende Sulfat.

0.4172 g K_2SO_4 , 28.75 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.0411 g, entspr. 0.54 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. KOH. — 0.7804 g K_2SO_4 , 61 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.0872 g, entspr. 0.61 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. KOH. — 1.8498 g K_2SO_4 , 188 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.2532 g, entspr. 0.75 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. KOH. — 0.3998 g Rb_2SO_4 , 22.2 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.0317 g, entspr. 0.66 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. RbOH. — 1.1974 g Rb_2SO_4 , 69.5 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.0993 g, entspr. 0.69 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. RbOH. — 0.6430 g Cs_2SO_4 , 38.0 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) = 0.0543 g, entspr. 0.95 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. CsOH.

Diese Werte stellen nur Minimalwerte für den vom Alkalihydroxyd aufgenommenen Sauerstoff dar, da sie aus den früher erörterten Gründen durch die bei der Oxydation des flüssigen Ammoniaks entstehenden Produkte stark beeinflusst werden.

Ozon und Ammoniak.

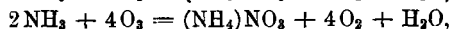
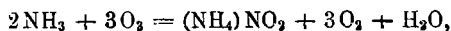
Bei den Versuchen mit Ozon und Ammoniak wurde das in Figur 1 dargestellte Gefäß benutzt, nachdem es mit einer rohen ccm-Einteilung versehen worden war. Der seitliche Tubus fiel weg und zur Erleichterung der Wägungen wurde ein einfacher Glasstopfen in den Hals des Gefäßes passend eingeschliffen. Da die Resultate durch Stickoxyde, die sich im Ozon-Apparat durch die dunkeln Entladungen aus eingedrungener Luft leicht bilden, getrübt werden konnten, so

wurde nach jedem Versuch der Ozon-Apparat sorgfältig verschlossen, um das Eindringen der Luft zu vermeiden; außerdem wurde vor jedem Versuch ein langsamer Sauerstoffstrom $\frac{1}{2}$ Stde. durch den Apparat geleitet. Zu Beginn des Versuches wurde das Reaktionsgefäß mit dem Glasstopfen verschlossen gewogen. Dann wurden etwa 20 ccm Ammoniak darin kondensiert, und nun das Gefäß sofort an den Ozon-Apparat angeschlossen. Hinter dem Ammoniakgefäß war noch ein zweites, ähnliches, ebenfalls gewogenes Gefäß angeordnet, um die bei der Reaktion aus dem ersten Gefäß als weiße Nebel entweichenden Produkte zurückzuhalten. Nach 1—2 $\frac{1}{2}$ -ständiger Versuchsdauer wurden ohne Unterbrechung des Gasstromes die beiden Gefäße abgenommen und die Schliffstücke durch zwei doppelt durchbohrte Korke mit zwei Glasröhren ersetzt, die durch Natronkalkrohre gegen Luftfeuchtigkeit gesichert waren. Während das Ammoniak abdunstete, wurde die Ozon-Konzentration titrimetrisch gemessen. War das Ammoniak größtenteils abgedunstet, so wurde der zurückbleibende dickliche Sirup in einem trocknen, kohlensäure-freien Luftstrom im Wasserbad auf 30—40° erwärmt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit dem Glasstopfen verschlossen gewogen. Für die Nitrat- und Nitrit-Bestimmungen konnten dann aliquote Mengen angewendet werden.

Versuch I: 20 ccm flüssiges Ammoniak mit 42 l Ozon-Sauerstoff-Gemisch, enthaltend 4.3 g Ozon, behandelt, gaben 1.7020 g Rückstand, in dem gleich nach dem Trocknen Nitrit und Nitrat nach Strecker¹⁾ bestimmt wurden. 0.1578 g gaben 2.5 ccm N und 48.8 ccm NO (20°, 746 mm).

Gef. (NH₄)NO₂: 0.0063 g; 4.0 %. (NH₄)NO₃: 0.1540 g; 97.58 %.

Errechnet man aus diesen Werten die Zusammensetzung des gesamten Rückstandes und unter Annahme der Gleichungen:



die zu seiner Bildung erforderliche Ozonmenge, so ergibt sich ein Verbrauch von 4.14 g Ozon oder 96 % der angewendeten Menge.

Versuch II: 20 ccm flüssiges Ammoniak mit 60 l Ozon-Sauerstoff-Gemisch, enthaltend 5.9 g Ozon, behandelt, gaben 2.3346 g Rückstand, von dem eine Probe nach zwei und eine Probe nach drei Tagen analysiert wurde.

1. 0.1678 g gaben 1.2 ccm N und 51.5 ccm NO (19°, 737 mm). —
2. 0.1732 g gaben 1.0 ccm N und 52.5 ccm NO (17°, 737 mm).

Gef. 1. (NH₄)NO₂: 0.0031 g; 1.8 %. (NH₄)NO₃: 0.1634 g; 97.4 %.

» 2. » 0.0026 g; 1.5 » . » 0.1681 g; 97.1 » .

Berechnet man auch hier aus der ersten Analyse den Ozon-Verbrauch, so findet man, daß für die Bildung des ganzen Rückstandes 5.55 g Ozon erforderlich sind oder rund 93 % der angewandten Menge. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dieser Wert etwas zu niedrig sein muß, da sich ein Teil

¹⁾ B. 51, 997 [1918].

des Nitrits beim Aufbewahren zersetzt, wie die Differenz in den Nitrit-Bestimmungen bei frischer und alter Substanz zeigt.

In analoger Weise wurden Versuche mit wäßrigen Ammoniaklösungen durchgeführt:

10 ccm flüssiges Ammoniak gelöst in 10 ccm Wasser wurden mit 20 l Ozon-Sauerstoff-Gemisch, enthaltend 2.0 g Ozon, behandelt und lieferten 0.1433 g feste Substanz von gleicher Zusammensetzung wie der beim reinen flüssigen Ammoniak hinterbliebene Rückstand. Die Bildung dieser Rückstandsmenge erfordert aber nur 0.34 g Ozon oder 17 % der angewandten Menge. Ferner gaben 20 ccm einer 25-proz. Ammoniaklösung, mit 31 l Ozon-Sauerstoff, entsprechend 2.86 g Ozon, 0.1760 g Trockensubstanz, wofür 0.42 g Ozon oder 15 % der erforderlichen Menge erforderlich waren.

Ozon und Ammoniak unter Ausschluß von Feuchtigkeit.

Um eine möglichst vollständige Trocknung des Sauerstoffes zu erreichen, passierte er hinter dem Gaszähler vor dem Eintritt in den Ozonisator zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure, einen Natronkalkturm und einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Trockenturm. Nach dem Verlassen des Ozonisators wurde das Gas, das jetzt noch etwa 0.0005 g Feuchtigkeit auf den Liter enthielt, nochmals über Phosphorpentoxyd geleitet und dann zur Prüfung in ein gewogenes, mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr geschickt. Es konnte jetzt beim Durchleiten von 24 l Sauerstoff nicht die geringste Gewichtszunahme an dem U-Rohr festgestellt werden.

Daß durch das Phosphorpentoxyd die Ozon-Konzentration nicht beeinflußt wird, zeigten zwei Titrationen. Bei der ersten wurde das Gasgemisch aus dem Ozonisator direkt in die Jodkalium-Lösung geleitet, bei der zweiten war an den Ozonisator das Phosphorpentoxyd-Gefäß angesetzt. Die erste Titration ergab 6.91 %, die zweite 7.13 % Ozon.

Das Ammoniak wurde aus 25-proz. käuflicher Ammoniaklösung entwickelt und ging, wie aus Figur 3 ersichtlich, durch eine mit Eiswasser gekühlte, leere Waschflasche F, die mit Natronkalk und gebranntem Kalk gefüllten Trockentürme T₁ und T₂ durch das mit dem Hahn a versehene Rohr von unten her in das Gefäß G, in dem es durch Kohlensäure-Äther-Mischung über Natrium kondensiert wurde. Durch Entfernen der Kältemischung wieder vergast, gelangt es durch das mit dem Hahn c versehene Rohr in das Reaktionsgefäß R, in dem es mit dem Strom ozonisierten Sauerstoffes zusammentrifft, der durch das Rohr mit dem Hahn d eintritt. An das Reaktionsgefäß ist durch das Verbindungsstück V zur Sicherung gegen Luftfeuchtigkeit das mit gebranntem Kalk gefüllte Schutzgefäß S angeschlossen.

Bei Beginn des Versuchs wurden zunächst die einzelnen Teile des Apparats sorgfältig getrocknet und das Gefäß G mit Natriummetall beschickt. Dann leitete man nach Entfernung des Kolbens K einen trocknen Luftstrom bei f ein, der den Apparat bei b durch

das vorgelegte Schutzrohr verließ, während Hahn c geschlossen blieb.

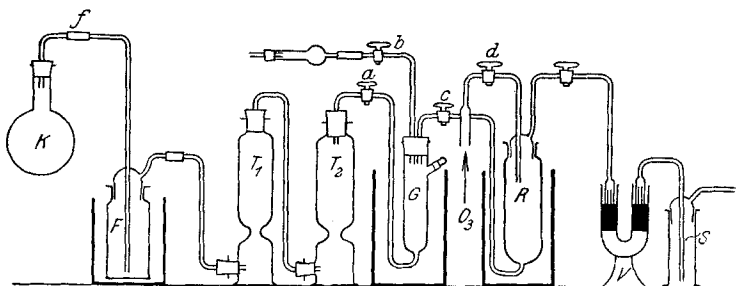


Fig. 3.

Gleichzeitig wurde durch den Ozon-Apparat und das mit ihm verbundene Gefäß R ein trockner Sauerstoff-Strom geschickt. Nach etwa halbstündiger Durchströmung wurde dann nach Wiederanschluß des Kolbens K mit der Entwicklung des Ammoniakgases begonnen und dieses in dem Gefäß G über dem metallischen Natrium kondensiert. Hatte sich eine genügende Menge — etwa 20 ccm — Ammoniak verdichtet, so wurde Hahn a geschlossen und die Verbindung mit dem Ammoniak-Entwickler gelöst. Dann schloß man auch Hahn b, öffnete Hahn c, bewirkte durch Entfernen der Kältemischung ein langsames Sieden des verflüssigten Ammoniaks und regulierte gleichzeitig den Sauerstoffstrom auf eine passende Geschwindigkeit. Darauf wurde der Transformator am Ozon-Apparat eingeschaltet, so daß die Ozonisierung des Sauerstoffs begann. In der ersten Minute ist überhaupt keine Reaktion zu beobachten, nach etwa 80 Sekunden beginnt eine schwache Nebelbildung, und nach etwa drei Minuten ist die Reaktion in vollem Gang. Läßt man das Kondensationsgefäß mit dem metallischen Natrium weg und leitet das Ammoniak aus den Trockentürmen direkt in das Reaktionsgefäß, so beginnt die Reaktion schon nach wenigen Sekunden und erreicht in $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten ihr Maximum.

Ozon und Hydroxylamin.

Die nach Uhlenhuth¹⁾ dargestellte freie Base wurde unverdünnt unter Kühlung mit Eiswasser ozonisiert. Um die teilweise als dicke, weiße Nebel entweichenden Reaktionsprodukte festzuhalten, wurde an das Reaktionsgefäß noch ein zweites, mit Äther-Kohlensäure-Mischung gekühltes angefügt. In diesem Gefäß verdichtete sich der größte Teil der flüchtigen Produkte zu weißen Nadeln, die beim Herausnehmen des Gefäßes aus der Kältemischung zu einem wasser-

¹⁾ A. 311, 117.

hellen Sirup schmolzen, der in Wasser löslich war und mit Ferrosulfat eine kräftige Salpetersäure-Reaktion gab, so daß die Vermutung, daß sich Hydroxylamin-Nitrat gebildet habe, sehr nahe lag.

Zur Analyse wurde der Inhalt beider Gefäße vereinigt und mit Wasser auf 40 ccm aufgefüllt. Nun wurde in einer Probe das noch vorhandene freie Hydroxylamin mit Salzsäure titriert. 6.4981 g Lösung verbrauchten 43.1 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl, entspr. 0.1422 g oder 2.2% $(\text{NH}_2)\text{OH}$.

Der Gehalt an Nitrat-Ionen wurde durch Fällung mit »Nitron« ermittelt:

2.2837 g Lösung gaben 0.6070 g Nitronnitrat, entspr. 4.39% NO_3 .

Zur Bestimmung der an das Hydroxylamin gebundenen Salpetersäure wurden zwei Proben mit je 2 ccm reinen Acetons versetzt, worauf die freigesetzte Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ -NaOH titriert werden konnte.

12.6167 g Lösung verbrauchten 86.8 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, entspr. 4.27% NO_3 . —
11.3962 g Lösung verbrauchten 79.8 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, entspr. 4.35% NO_3 .

Nach diesen Titrationen ist die gesamte Salpetersäure an das Hydroxylamin gebunden, so daß das Hydroxylamin-Nitrat als einziges Reaktionsprodukt anzunehmen ist.

Ozon und Hydrazin-Hydrat.

Da bei dieser Reaktion mit der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure gerechnet werden mußte, so wurde zunächst ein Vorversuch mit 0.15 g angestellt. Nachdem sich hierbei ergeben hatte, daß Stickstoffwasserstoffsäure unter diesen Bedingungen überhaupt nicht oder doch nur in verschwindenden Spuren entsteht, wurde der Versuch mit 15 g Hydrazin-Hydrat wiederholt. Das Ozon wurde direkt in das Hydrazin-Hydrat geleitet, das sich in dem mit Eiswasser gekühlten Reaktionsgefäß befand. Hinter diesem war ein zweites, leeres, mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühltes Gefäß angesetzt zur Kondensation flüchtiger Produkte. Die Reaktion erfolgte unter starker Nebelbildung, und gleichzeitig entwickelten sich fortgesetzt kleine Gasbläschen aus der Flüssigkeit, was auf eine Zersetzung des Hydrazin-Hydrats in Stickstoff und Wasser deutet. Das Ozon wurde vollständig verbraucht, da in den Abgasen nichts mehr davon nachzuweisen war. Nachdem 85 l Gas, enthaltend 9.5 g Ozon, den Zähler passiert hatten, war die Reaktion beendet, und unverbrauchtes Ozon entwich mit den Abgasen. Die Reaktionsprodukte in den beiden Gefäßen wurden vereinigt und in einem trocknen Luftstrom bei 30° zur Trockne gebracht. Die zurückbleibende, weiße, salzartige Masse wog nur 0.3882 g, woraus hervorgeht, daß sich der weitaus größte Teil des Hydrazin-Hydrats zu Wasser und Stickstoff oxydiert hat.

Der Rückstand wurde, um darin die früher qualitativ nachgewiesene Salpetersäure und das Hydrazin quantitativ zu bestimmen, in Wasser

gelöst und die Lösung in drei Teile geteilt. In einem davon wurde die Salpetersäure, in den beiden andern der Hydrazin-Gehalt ermittelt.

7.1436 g Lösung gaben 0.5626 g Nitronnitrat, entspr. 1.3% NO_3H .

Das Hydrazin wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat nach Stollé bestimmt.

4.8500 g Lösung verbrauchten 11.32 ccm, entspr. 0.0091 g oder 0.19%.

6.3882 g Lösung verbrauchten 16.52 ccm, entspr. 0.0132 g oder 0.21%.

Den 18.3818 g Lösung, die die ganze Rückstandsmenge enthalten, entsprechen nach diesen Bestimmungen 0.2431 g Salpetersäure und 0.0368 g Hydrazin. Da zu letzterer Menge nach der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2, \text{HNO}_3$ nur 0.0723 g Salpetersäure gehören, so ist anzunehmen, daß ein Teil der Salpetersäure in Form von Ammoniumnitrat vorliegt, dessen Bildung im Hinblick auf die Reaktion mit Ammoniak nicht überraschen kann.

Ozon und Methylamin.

Das Methylamin wurde in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionierkolben aus dem Hydrochlorid der Base durch Zutropfen von 30-proz. Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das Gas durchströmte zunächst ein an den seitlichen Ansatz des Fraktionierkolbens angeschlossenes U-Rohr, das mit Natronkalk gefüllt war und gelangte dann in ein gewöhnliches, nicht tubuliertes Ozonisierungsgefäß (vergl. Fig. 1), dessen Ableitungsrohr durch ein Trockenrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt war. Hatte sich durch Kühlung mit Äther-Kohlensäure-Brei eine ausreichende Menge Amin verdichtet, so konnte das Gefäß unmittelbar an den Ozon-Apparat angesetzt werden.

Ozonisiert wurde, bis die anfängliche Nebelbildung aufhörte und viel unverbrauchtes Ozon entwich. Das Reaktionsprodukt gab mit Diphenylamin und mit Ferrosulfat eine kräftige Reaktion auf Salpetersäure; es reduzierte Fehlingsche Lösung, färbte fuchsin-schwellige Säure und zeigte beim Ansäuern und Erwärmen den Geruch nach Formaldehyd.

Um diesen sicher nachzuweisen, wurden etwa 6 g flüssiges Methylamin 1 Stde. mit Ozon behandelt, so daß etwa 3 g Ozon zur Anwendung kamen. Das Reaktionsprodukt wurde dann im gleichen Gefäß 3 Stdn. in einem Strom getrockneter Luft auf 40° erwärmt, um das unveränderte Methylamin und das bei der Reaktion gebildete Wasser zu entfernen. Dann wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Die dabei entweichenden Gase fing man in destilliertem Wasser auf. Die so entstandene Lösung roch stark nach Formaldehyd, färbte fuchsin-schwellige Säure und reduzierte Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Zur Identifizierung des Formaldehyds wurde zu einem Teil dieser Lösung eine Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin gegeben. Es fiel sofort ein goldgelber Niederschlag aus, der, aus Benzol umkrystallisiert, den in der Literatur angegebenen Schmp. 180—181° zeigte, sowohl für sich allein, als auch mit einem Vergleichspräparat gemischt.

Die salzsaure Lösung, aus der der Formaldehyd ausgetrieben war, wurde mit Natronlauge neutralisiert und soweit eingedunstet, daß sich die Hauptmenge des entstandenen Kochsalzes abschied. Die abgesaugte Flüssigkeit gab beim völligen Eindampfen einen Salzzrückstand, der mit konz. Schwefelsäure Dämpfe von Stickoxyden entwickelte und alle Reaktionen der Nitrats zeigte.

Ozon und Dimethylamin.

Das Dimethylamin wurde genau wie das Methylamin aus dem Hydrochlorid gewonnen. Zur Kondensation und zur Kühlung bei der Ozonisation wurde eine Eis-Kochsalz-Mischung benutzt.

Der erste Versuch, bei dem 4 g Dimethylamin zur Anwendung kamen, mußte schon nach kurzer Zeit unterbrochen werden, da der größte Teil des Dimethylamins bzw. seiner Umsetzungsprodukte sich mit den Abgasen verflüchtigt hatte. Der kleine, im Reaktionsgefäß verbliebene Rest bestand aus einem dicklichen gelben Sirup, der neutral reagierte. Konz. Schwefelsäure entwickelte daraus intensiv braune Dämpfe von Stickoxyden. Fehlingsche Lösung wurde von seiner wäßrigen Lösung reduziert und fuchsin-schweflige Säure gefärbt. Um bessere Ausbeuten der Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde der Versuch mit 10 g Dimethylamin wiederholt, wobei man vorsichtig mit Äther-Kohlensäure-Brei kühlte und hinter das Reaktionsgefäß ein zweites, ebenso gekühltes setzte. Die Umsetzung war trotz der starken Kühlung recht heftig, und es entwichen dicke, weiße Dämpfe, die sich zum größten Teil in dem zweiten Gefäß wieder kondensierten. Nachdem etwa 60 l ozonisierten Sauerstoffs durchgeleitet waren, schien die Reaktion beendet, und es resultierte in dem ersten Gefäß das schon beschriebene dicke Öl, während in dem zweiten sich eine hellere, dünnflüssigere Masse befand, die noch freie Base enthielt. Nachdem dieser zweite Anteil durch Erwärmen auf 30° unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe von dem unveränderten Dimethylamin befreit war, wurden beide Teile vereinigt und zusammen untersucht. Die Reaktionen auf Nitrat und Nitrit waren unverkennbar, und der Formaldehyd, auf den die Aldehyd-Reaktionen hinwiesen, konnte als *p*-Nitrophenyl-hydrason mit Sicherheit nachgewiesen werden. Außerdem fanden sich in dem Reaktionsprodukt auch noch Ameisensäure und Essigsäure, deren Nachweis auf folgendem Wege gelang: Das Reaktionsprodukt wurde zur Zerstörung des Nitrits mit Chlorammonium gekocht, dann mit Natronlauge versetzt und eingetrocknet. Nun wurde auf 250° erhitzt, wobei die Ameisensäure in Oxalsäure überging, die sich durch Fällung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung nachweisen ließ. Mit Schwefelsäure und Alkohol er-

hitzt, gab der Trockenrückstand den Geruch nach Essigester, wodurch die Anwesenheit von Essigsäure festgestellt war.

Ozon und Trimethylamin.

Das Trimethylamin wurde genau wie die beiden andern Amine aus dem Hydrochlorid in Freiheit gesetzt. Als beim ersten Versuch in gewohnter Weise das Ozon in das mit Äther-Kohlensäure-Brei gekühlte Trimethylamin eingeleitet wurde, erfolgte eine heftige Explosion, weshalb man die Reaktion durch Vorkühlung des Ozons auf -80° zu mäßigen suchte. Da aber bei diesem Verfahren die Explosion nur etwas später, jedoch mit größerer Heftigkeit eintrat, so wurde nun versucht, das Amin in ozongefüllte Gefäße eintropfen zu lassen, wobei sich schon der erste einfallende Tropfen entzündete. Schließlich wurde das flüssige Trimethylamin mit so viel salzsäurefreiem Chloroform versetzt, daß eine etwa 10-proz. Lösung entstand, die ohne Gefahr mit Ozon behandelt werden konnte. Auch hier traten bei der Reaktion dicke, weiße Nebel auf, nach deren Verschwinden die Ozon-Zufuhr unterbrochen wurde. Aus der Chloroform-Lösung schieden sich beim Ozonisieren weiße Krystalle ab, deren Menge sich beim Eindunsten stark vermehrte. Der Krystallrückstand wurde auf Ton abgepreßt und im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Das Produkt ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfließt an der Luft. Mit Natriumhydroxyd gibt es in der Kälte keine Reaktion, beim Erhitzen spaltet es etwas Trimethylamin ab. Salpetersäure und salpetrige Säure enthält es nicht, vielmehr gibt es mit konz. Schwefelsäure eine Entwicklung von Chlorwasserstoff, so daß es als salzsaures Salz aufzufassen ist, dessen Bildung sich dadurch erklärt, daß bei der Reaktion aus dem Chloroform Salzsäure entsteht, wie der folgende Versuch beweist:

30 l Ozon-Sauerstoff-Gemisch wurden durch etwa 20 ccm reines, salzsäurefreies Chloroform geleitet, wobei sich hinter dem Chloroform-Gefäß noch ein solches gefüllt mit destilliertem Wasser befand. Nach beendigter Einwirkung wurde das Chloroform erst mit dem im zweiten Gefäß befindlichen Wasser und dann nochmals mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die beiden Auszüge wurden vereinigt, im Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt und je 40 ccm mit $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat-Lösung titriert. Dabei wurden 3.19 und 3.10 ccm verbraucht, so daß also im ganzen 0.078 g Salzsäure entstanden waren.

Wie weitere Untersuchungen, über die später noch genauer berichtet werden soll, gezeigt haben, entsteht gleichzeitig mit dem Salz auch die ihm zugrunde liegende Base, die aus diesem Salz auch durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten wurde. Sie schmilzt bei 96° , während das Salz einen Schmelzpunkt von 218°

zeigt. Mit Platinchlorwasserstoffsäure gibt sie ein Chloroplatinat mit dem Schmp. 215–216° und mit Pikrinsäure ein Pikrat, das sich bei 197–198° zersetzt. Sie ist nach diesem Verhalten identisch mit dem Trimethylamin-oxyd, das Hantzsch und Hilland¹⁾ aus Hydroxylamin und Jodmethyl, Dunstan und Goulding²⁾ auf die gleiche Weise und außerdem aus Trimethylamin und Wasserstoffsuperoxyd erhielten, bei dem sie die gleichen Eigenschaften beobachteten, und von dem sie die gleichen Derivate mit denselben Konstanten dargestellt haben.

Marburg, Chemisches Institut.

245. Wilhelm Strecker und Karl Conrad: Die Trennung des Quecksilbers von andern Elementen durch Destillation aus salzsaurer Lösung.

(Eingegangen am 20. September 1920.)

Bei Versuchen, Arsen, Antimon und Zinn von den andern Elementen der Schwefelwasserstoff-Gruppe durch eine Destillation aus salzsaurer Lösung zu scheiden, haben Strecker und Riedemann³⁾ beobachtet, daß bei den für die Verflüchtigung des Antimons nach Plato⁴⁾ erforderlichen Temperaturen auch das Quecksilber flüchtig war. Daß auch aus einfachen wäßrigen Lösungen Quecksilberchlorid in geringem Maße flüchtig ist, war schon verschiedentlich beobachtet worden, denn es gilt als analytische Regel, Quecksilbersalz-Lösungen nicht bei Gegenwart von Salzsäure einzudampfen, ebenso wie das Kochen von Sublimat-Lösungen in bewohnten Räumen als unhygienisch betrachtet wird. Es fragte sich nun, ob es möglich sei, die Flüchtigkeit des Quecksilbers aus seinen Salzlösungen durch eine geeignete Wahl der Versuchsbedingungen derart zu steigern, daß dadurch eine Trennung von andern Metallen bewirkt werden könne.

Die ersten Versuche in dieser Richtung sollten darüber Aufschluß geben, ob die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids aus wäßriger Lösung durch einen Salzsäurestrom in ähnlicher Weise beeinflußt würde, wie dies Hufschmidt⁵⁾ bei Arsentrichlorid beobachtet hatte. So wurde bei einer Temperatur von 110° 2 Stdn. Chlorwasserstoff durch eine wäßrige Sublimat-Lösung geleitet, mit dem Erfolg, daß in den Vorlagen nur ganz geringe Mengen von Quecksilber nach-

¹⁾ a. a. Q.

²⁾ a. a. Q.

³⁾ B. 52, 1935 [1919].

⁴⁾ Z. a. Ch. 68, 26; Fr. 50, 641.

⁵⁾ B. 17, 2245 [1834].