

## 192. Jul. Donath: Verhalten des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung.

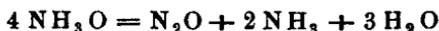
(Mitgetheilt aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten Abhandlung.)

(Eingegangen am 14. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die energischen Reductionswirkungen, welche Hydroxylaminlösungen auf Kupfer-, Silber-, Quecksilber und Goldsalze, besonders in alkalischen Lösungen, ausüben, wurden schon von W. Lossen<sup>1)</sup>, dem Entdecker dieser merkwürdigen Substanz, beobachtet; jedoch wurde der hier stattfindende Process nicht näher studirt. Untersucht wurde von Lossen das Verhalten des salzsauren Hydroxylamins gegen Magnesia<sup>2)</sup>, die nur in der Wärme einwirkt, unter Gas- und Ammoniakentwicklung; ferner gegen Kali- oder Natronlauge, von der das Hydroxylamin unter Stickstoff- und Ammoniakbildung zersetzt wird. Diese Zersetzung erfolgt aber nicht genau nach der Gleichung:



da Lossen im erhaltenen Ammoniak mehr als  $\frac{1}{3}$  des Gesamtstickstoffs fand. Das entwickelte Gas war kein reiner Stickstoff, denn ein merklicher Theil desselben wurde, nachdem es durch Schwefelsäure von Ammoniak befreit worden war, von Wasser absorbirt. Stickoxyd war nicht zugegen, somit folgert er auf eine geringe Beimengung von Stickoxydul, dessen gleichzeitige Bildung durch die Gleichung:



veranschaulicht wird.

Selbstverständlich giebt weder diese, noch obige Gleichung einen Aufschluss über die reducirende Wirkung des Hydroxylamins. Bei alkalischer Kupferlösung entsteht bekanntlich schon in der Kälte ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxydul, während gleichzeitig Gas entwickelt wird. Ich theile nun im Folgenden die Resultate mit, welche ich beim Studium dieses Processes erhalten habe.

Das Material stellte ich nach der mir am einfachsten erscheinenden Methode von Maumené<sup>3)</sup> dar, welcher die Nitrate der Alkalien, insbesondere salpetersaures Ammon, mittelst Zinn und Salzsäure reducirt. Trotz genauem Einhalten von Maumené's Vorschrift war aber die Ausbeute an Hydroxylaminsalz aus salpetersaurem Ammon eine sehr geringfügige. Ein befriedigendes Resultat wurde erzielt, als dem salpetersauren Ammon Natronsalpeter substituirt wurde. Statt des Salmiaks, dessen bedeutende Mengen im ersteren Fall die Reindarstellung so erschwert haben, hatte sich nun zumeist Chlornatrium ab-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 96, 462.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. f. 1869 p. 353.

<sup>3)</sup> Chem. Centr. f. 1870 p. 199.

geschieden, von dem die das salzsaure Hydroxylamin enthaltende Mutterlauge abgossen wurde. Die Reinigung desselben erfolgte nun leicht in der von Lossen angegebenen Weise.

#### Bildung von Ammoniak.

Bei der Zersetzung des salzsauren Hydroxylamins durch Fehling'sche Kupferlösung zeigte sich zunächst, im Gegensatz zu der durch Kalilauge, dass nur Spuren von Ammoniak auftreten.

Es gaben 69.5 Theile = 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  0.41 Theile =  $\frac{1}{4}$  Mol.  $\text{NH}_3$  (Mittel aus zwei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen).

Die Bildung von Ammoniak, dessen Gegenwart übrigens auch qualitativ festgestellt wurde, ist daher von untergeordneter Bedeutung.

#### Analyse des Gases.

Das Gas wurde mittelst folgenden Apparates gewonnen: In das etwa 300 Cc. fassende, mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen versehene Kölbchen wurde ein Ueberschuss der Fehling'schen Kupferlösung gebracht. Der Zweck war, das Hydroxylaminsalz in die Kupferlösung zu bringen, um demselben stets einen Ueberschuss des Oxydationsmittels darzubieten und so eine etwaige Nebenwirkung des Alkalis zu vermeiden. Zu diesem Behuf wurde ein Glasstab in die eine Bohrung des Kautschukstopfens luftdicht eingepasst, der an seinem im Kolbeninnern befindlichen, halsförmig ausgezogenen Ende ein mit Platindraht befestigtes Glasröhrchen trug, worin sich das gewogene Hydroxylaminsalz befand. Durch die andere Bohrung ging die Entbindungsröhre. Nachdem die atmosphärische Luft durch ungefähr einhalbstündiges Kochen aus dem Apparat verdrängt war, wurde der Glasstab mit dem daran hängenden Eimerchen in die Kupferlösung hinabgeschoben, und das sich momentan entwickelnde Gas in dem mit Quecksilber gefüllten und vorher auf die Entbindungsröhre gestülpten, dichten Absorptionsrohr aufgefangen. Selbstverständlich verdichteten sich im Absorptionsrohr auch Wasserdämpfe. Hierbei wurde auch das Gesamtvolum des Gases, sowie das ausgeschiedene Kupferoxydul bestimmt.

Nach erfolgter Bestimmung des Gesamtvolums, welche weiter unten mitgetheilt wird, wurde beim Umfüllen des Gases ins Endiometer das gleichzeitige Uebertreten von Wasser durch eine Vorrichtung <sup>1)</sup> vermieden, welche beim Ueberfüllen von Gasen aus Gefässen Anwendung findet, die wegen ihrer Grösse in der Quecksilberwanne nicht untergetaucht werden können.

Ich theile hier nur die aus den Messungen sich ergebenden Werthe mit, die drückende Quecksilbersäule wurde auf 0° C. reducirt:

<sup>1)</sup> Die nähere Beschreibung in Bunsen's Gasometrischen Methoden, p. 13.

## Versuch I.

	Vol. bei 0° C. und 1 m. Druck
Angew. Gas . . . . .	77.51
Nach Zulass. von H . . . . .	145.88
Nach der Explosion . . . . .	77.43
Nach neuerl. Zulass. von H . . . . .	89.17
Nach dem Durchschlag. d. Funk. . . . .	89.20
Nach Zulass. von O . . . . .	97.63
Nach der Explosion . . . . .	79.97.

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, wurde nach dem ersten Verpuffen des mit Wasserstoff gemengten Gases neuerdings Wasserstoff zugeführt und durch die Unveränderlichkeit des Volums nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens (Vol. 89.17 und 89.20) die vollständige Verbrennung des im Gas enthaltenen Sauerstoffs constatirt. Der überschüssig zugesetzte Wasserstoff wurde mit Sauerstoff zurückgemessen. Wir haben demnach:

Angewandtes Gas . . . . .	77.51 Vol.
I Zugelass. Wasserstoff . . . . .	68.37 -
I Verschwundenes Gasvol. (corr. nach dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser) . . . . .	68.40 -
II Verschw. Gasvol. (corr.) . . . . .	17.65 -
Verschw. Sauerstoff . . . . .	5.88 -
Rückständiger Sauerstoff . . . . .	2.58 -
Rückständiger Stickstoff . . . . .	77.41 -

Sind  $1$ ) in 1 Vol. Gas  $z$  Vol. Sauerstoff und  $n$  Vol. Stickstoff enthalten und bezeichnet  $V$  das Anfangsvolum,  $C$  das bei der Verbrennung verschwundene Gasvolum und  $S$  das gefundene rückständige Stickstoffvolum, dann ist

$$z = \frac{C + S - V}{2V} = 0.44$$

und

$$n = \frac{S}{V} = 0.99.$$

Das Gas enthält also  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff.

## Versuch II.

	Vol. bei 0° C. und 1 m. Druck
Angew. Gas . . . . .	65.98
Nach Zulassung von H . . . . .	141.67
Nach der Explosion . . . . .	84.39
Nach Zulassung von O . . . . .	109.64
Nach der Explosion . . . . .	82.41.

<sup>1)</sup> Bunsen l. c. p. 49.

Wir haben demnach:

Angew. Gas . . . . .	65.98 Vol.
Zugelass. H . . . . .	75.69 -
I Verschwundenes Gasvol. (corr.) . . . . .	57.24 -
II Verschw. Gasvol. (corr.) . . . . .	27.21 -
Verschwund. Sauerstoff . . . . .	9.07 -
Rückständiger Sauerstoff . . . . .	16.18 -
Rückständ. N . . . . .	66.23 -

Daraus:

$$z = 0.44 \text{ und } n = 1.00.$$

Im Mittel enthält also 1 Vol. Gas:

	Gefunden.	Berechnet.
Vol. O	0.44	0.50
Vol. N	0.995	1.00.

Das Gas ist demnach reines Stickoxydul.

#### Gesamtvolum des Gases.

Das im vorigen Versuch aus gewogenem Hydroxylaminsalz entwickelte Gas wurde durch Kochen möglichst vollständig ins Absorptionsrohr übergetrieben und das Gas über 4 Tage mit dem über der Quecksilbersäule angesammelten Wasser in Berührung gelassen. Das Absorptionsrohr wurde dann in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder gebracht, das Quecksilberniveau innen und aussen gleich gemacht und das Volum ohne sonstige Correctionen abgelesen. Nachträglich, beziehungsweise nach der Verwendung des Gases zur Analyse, wurde das absolute Volum der abgelesenen Theilstriche mittelst einer Bürette bestimmt:

Unabsorbirtes Gasvolum . . . . .	35.3 Cc.
Vol. der absorbirenden Wassersäule . . . . .	0.35 Cc.
Höhe dieser Wassersäule in Quecksilber ausgedrückt . . . . .	5.443 Mm.
Barometerstand . . . . .	733.2 Mm.
Lufttemperatur . . . . .	t = 13.7° C.

Das unabsorbirte Gas beträgt demnach 31.67 Cc. (bei 0° C. und 0.76 m.).

Das absorbirte Gas berechnet sich nach der Formel:

$$g = \frac{\alpha h P}{760},$$

wo  $\alpha$  den Absorptionscoefficienten des Gases,  $h$  das Flüssigkeitsvolum und  $g$  des unter dem Druck  $P$  absorbirte Gasvolum bezeichnet.

Nach Bunsen's <sup>1)</sup> Interpolationsformel für Stickoxydul ist  $\alpha = 1.30521 - 0.045362 t + 0.0006843 t^2$ , folglich für  $t = 13.7$  ist  $\alpha = 0.8122$  und  $g = 7.16$  Cc. absorbirtes Gas.

<sup>1)</sup> Bunsen l. c. p. 166.

Das aus 0.25025 Grm.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  entwickelte Gesamtgas beträgt demnach 38.83 Cc. (bei Normalbarometerstand) = 0.04879 Grm. Stickstoff = 19.50 pCt. N (berechnet 20.15 pCt. N).

Es wird also sämmtlicher Stickstoff des Hydroxylamins gasförmig.

#### Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls.

Das im Kölbchen ausgeschiedene Kupferoxydul wurde abfiltrirt <sup>1)</sup>, auf dem Filter in Salpetersäure gelöst und dann als Kupferoxyd gefällt:

1) 0.269 Grm.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  lieferten 0.63884 Grm.  $\text{CuO}$ , oder 69.5 Thle. = 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  165.05 Thle.  $\text{CuO}$ , die 16.6 Thle. disponiblen Sauerstoff repräsentiren.

2) 0.2785 Grm.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  lieferten 0.60734 Grm.  $\text{CuO}$ , oder 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{OCl}$  151.56 Thle.  $\text{CuO}$ , entsprechend 15.3 Thln. disponiblen Sauerstoff.

Es nimmt demnach 1 Mol.  $\text{NH}_3\text{O}$  im Mittel 15.95 Thle. = 1 At. Sauerstoff auf.

Die Oxydation des Hydroxylamins erfolgt also streng nach der Gleichung:



Die vom  $\text{Cu}_2\text{O}$  abfiltrirte Lösung wurde noch mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Im Destillat fand sich keine Spur von salpetriger oder Salpetersäure.

Auch die Prüfung des Gases auf Stickoxyd mittelst conc. Eisenvitriollösung ergab ein negatives Resultat. Ich bemerke dies ausdrücklich, weil Lossen <sup>2)</sup> und Maumené <sup>3)</sup> beim Zerreiben von trockenem salzsauren Hydroxylamin mit Kupferoxyd Stickoxyd auftreten sahen. Nach denselben Autoren <sup>4)</sup> entwickelt auch salpetersaures Hydroxylamin beim Erhitzen viel Stickoxyd.

Derselbe Process wie bei der Kupferlösung wird wahrscheinlich auch bei der Reduction der Quecksilber-, Silber- und Goldsalze, der Chrom-, Uebermangan- und Jodsäure durch Hydroxylamin vor sich gehen.

Seine reducirende Wirkung behält bekanntlich das Hydroxylamin nicht nur im Aethyl- und Methylhydroxylamin, welche Lossen und Zanni <sup>5)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylbenzhydroxam-

<sup>1)</sup> Das feine Kupferoxydul geht leicht durch's Filter, wenn es mit destillirtem Wasser gewaschen wird. Man beugt diesem vor, wenn man mit einer mäßig starken Glaubersalzlösung wäscht. Zuerst angewandtes essigsäures Natron fand ich unbrauchbar, weil es Kupferoxydul merklich löst.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. 96, 462.

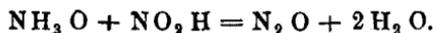
<sup>3)</sup> Chem. Centr. f. 1870 p. 199.

<sup>4)</sup> Lossen Jahresber. f. 1866 p. 157, Maumené l. c.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 182, 220.

saures Aethyl und Methyl erhalten haben, sondern auch in dem von Dresler und Stein <sup>1)</sup> aus salpetersaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium dargestellten Hydroxylharnstoff.

Entwicklung von Stickoxydul beobachtete auch V. Meyer <sup>2)</sup> beim Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit salpetrigsaurem Natron. Unter starker Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen entweicht ein farb-, geruchloses, an der Luft unveränderliches Gas, das einen glimmenden Spahn entzündet und durch seine vollständige Auflösung beim Stehen über Wasser als Stickoxydul erkannt wurde. Er drückt dies durch die Gleichung aus:



Hier betheiligt sich also an der Stickoxydulbildung auch der Stickstoff der salpetrigen Säure.

Wenn aus diesem vollständigen Austritt des Stickstoffs als Stickoxydul — welches Oxydationsprodukt, so viel mir bekannt, bei Aminbasen noch nicht beobachtet worden ist — ein Schluss auf die Constitution des Hydroxylamins gezogen werden darf, dann scheint es mir unwahrscheinlich, dass dasselbe die Hydroxylgruppe enthält. Lossen <sup>3)</sup> zieht in einer Anmerkung diese seine ursprüngliche Annahme mit der Begründung zurück, dass im Hydroxylamin nicht zwei unter einander gleichartige Wasserstoffatome einem dritten, von jenen verschiedenartigen, gegenüberstehen, sondern dass bei Substitutionen alle 3 Wasserstoffatome des Hydroxylamins sich verschieden verhalten.

Fast gleichzeitig folgert Berthelot <sup>4)</sup> aus seinen thermochemischen Untersuchungen, dass das Hydroxylamin keine Hydroxylgruppe enthält; denn während die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, d. h. die Umwandlung eines Wasserstoffatoms in die Hydroxylgruppe von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist, ergibt die aus der Zersetzung des Hydroxylamins durch Kalilauge berechnete Oxydation des  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NH}_3 \text{O}$  Wärmeabsorption. Er glaubt, dass das Hydroxylamin einen besondern Typus bildet und eher den Oxyden der Phosphine an die Seite gesetzt werden könne.

Letztere Annahme scheint mir auch die Synthese des Hydroxylamins von Ludwig und Hein <sup>5)</sup> mittelst Stickoxyd und nascirendem Wasserstoff besser zu erklären, insbesondere aber das von Preibisch <sup>6)</sup> studirte Verhalten des Nitrocarbols gegen rauchende Schwe-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. f. 1869 p. 853.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 175, 141.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 182, 226.

<sup>4)</sup> Diese Ber. IX, 1448.

<sup>5)</sup> Diese Ber. II, 671.

<sup>6)</sup> Journ. f. pr. Chem. 8, 316.

felsäure, wo also ohne Anwendung eines Reduktionsmittels eine glatte Spaltung in Hydroxylaminsulfat und Kohlenoxyd erfolgt:



Ich glaube daher, dass der Sauerstoff im Hydroxylamin mit beiden Affinitäten an das Stickstoffatom gekettet ist.

Sollte die Formel des Hydroxylamins mit Rücksicht darauf, dass es sehr unvollständig zu verflüchtigen ist, eher verdoppelt werden, dann könnte man folgende Structurformel aufstellen: <sup>1)</sup>



Polytechnicum Graz, Laborat. des Prof. Maly.

### 193. W. H. Doer: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Klobukowski<sup>2)</sup> hat die von mir<sup>3)</sup> angewandte Methode zur Darstellung des Azonaphtalins wiederholt und ist im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt. Abweichungen lassen sich nur insofern constatiren, als die Schwefelsäurelösung seines Produktes eine andere Farbe besitzt, und als seine Schmelzpunktsangabe um 5° von der meinigen differirt.

Ich habe nun eine Probe meines damaligen Produktes in concentrirter Schwefelsäure gelöst und finde, dass meine frühere Angabe, die Lösung sei roth, auf einem Irrthum beruht.

Ich finde, in Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Klobukowski, dass Azonaphtalin sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violettblauer Farbe löst, welche beim Verdünnen

<sup>1)</sup> Nach Schluss der Abhandlung habe ich die wichtige Arbeit von W. Lossen (Ueber die Structurformel des Hydroxylamins, Ann. d. Chem. u. Pharm. 186, 1) zu Gesichte bekommen, worin durch die Existenz isomerer Trisubstitutionsprodukte des Hydroxylamins die verschiedene Function aller 8 Wasserstoffatome desselben thatsächlich bewiesen wird. Wenn V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 175, 127 Anm.) sagt: „Die Constitutionsformel des Hydroxylamins:  $\text{NH}_2(\text{OH})$  kann gegenüber der ebenfalls denkbaren Formel:  $\text{O}::\text{NH}_2$  als bewiesen angesehen werden. Denn abgesehen davon, dass letztere Formel die basischen Eigenschaften des Hydroxylamins weniger einfach erklärt, würde sie ausdrücken, dass die 8 Wasserstoffatome des Hydroxylamins gleichwerthig sind. Dies ist indessen nicht der Fall, wie Lossen gezeigt hat, indem er zwei isomere Benzoylanisylderivate darstellte, deren Existenz bei Annahme der Formel:  $\text{O}::\text{NH}_2$  unverständlich wäre“ — so wird dieser Schluss hinftällig mit der Thatsache, dass es ebenso drei isomere Dibenzoylanisylhydroxylamine oder drei isomere Dianisylbenzoylhydroxylamine giebt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 570.

<sup>3)</sup> Ebendas. III, 291.