

### 188. C. A. Lobry de Bruyn: Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins.

(Eingegangen am 5. April.)

Von den von mir im September 1891 dargestellten grösseren Quantitäten freien Hydroxylamins sind verschiedene Proben von 5 g in kleinen, mit Säure gereinigten Flaschen an verschiedenen Stellen aufbewahrt worden. Ich habe die meisten dieser Flaschen in den letzten Monaten untersucht; es zeigte sich, dass der Inhalt der Mehrzahl sich verflüssigt hatte und dass alle einen Geruch nach Ammoniak zeigten. Doch war der Unterschied bei verschiedenen Proben sehr gross. Eine in einem Keller aufbewahrte Probe (I) hatte z. B. im Juli 1893, also nach ungefähr zwei Jahren, noch einen Gefrierpunkt von  $23.5^{\circ}$ , eine andere Probe (II) einen von  $25.2^{\circ}$  (derjenige des reinen Hydroxylamins ist  $33^{\circ}$ ). Ich habe vor einigen Wochen von drei dieser Proben, worunter die obengenannten, ausser dem Gefrierpunkt, den Gehalt an Hydroxylamin und Ammoniak bestimmt.

	Gefrierpunkt	NH <sub>2</sub> OH	NH <sub>3</sub>
I.	$23.8^{\circ}$	93.0 pCt.	höchst gering
II.	$15^{\circ}$	84.3 »	0.53 pCt.
III.	$10^{\circ}$	73.0 »	3.4 »

Probe II und III enthielten salpetrige Säure, No. III am meisten; Probe I aber nicht. Ich habe gesucht, ob sich in Probe III auch untersalpetrige Säure gebildet hatte und dabei das von Wilh. Wislicenus<sup>1)</sup> angegebene Verfahren (selbstverständlich ohne auf  $50^{\circ}$  zu erhitzen, damit sich nicht aus Hydroxylamin und salpetriger Säure die untersalpetrige Säure bilde) benutzt. Eine Bildung von gelbem N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub> ist aber nicht beobachtet, nur eine gelbe Opalescenz, so dass die untersalpetrige Säure jedenfalls höchstens spurweise anwesend war.

Das freie Hydroxylamin ist also bei niedriger Temperatur bis zu  $+15^{\circ}$  ziemlich beständig; bei Temperaturen von  $20-30^{\circ}$  geht die Beständigkeit mehr und mehr zurück. Sowohl in festem als in geschmolzenem oder überschmolzenem Zustande findet eine langsam fortschreitende Selbstersetzung statt unter Entwicklung von Bläschen (Stickstoff und Stickoxydul). Die Zersetzung kann als eine Selbstoxydation und -Reduction aufgefasst werden; indem ein Theil unter Bildung von Ammoniak Sauerstoff abgibt, unterliegt ein anderer Theil einer Oxydation zu untersalpetriger und salpetriger Säure, welche sich mit dem Hydroxylamin und dem Ammoniak weiter umsetzen. Da das salpetrigsaure Hydroxylamin sich schon in Lösung spontan zer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 771.

setzt (auch in methylalkoholischer Lösung über 20°, wie ich wahrgenommen habe), so darf man annehmen, dass das untersalpetrigsaure Hydroxylamin gar nicht existenzfähig ist. Es ist durch diese Auffassung die Selbstzersetzung des endothermen Hydroxylamins bis zu einem gewissen Grade erklärt; auch das Aufbewahren im Dunkeln verhindert diese Zersetzung nicht.

Schon früher wies ich darauf hin, dass die Alkalinität des Glases einen sehr schlechten Einfluss auf die Beständigkeit ausübt. Diese Beständigkeit wird auch durch die Art des Glases beeinflusst. Dasselbe Hydroxylamin, unter gleichen äusseren Umständen aufbewahrt, hat sich in der einen Flasche viel schneller zersetzt, als in der anderen. Probe III hat beim Abdampfen auf Platinblech einen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlassen, indem solches mit I und II nicht der Fall war.

Hrn. Brühl's Abhandlung in diesen Berichten<sup>1)</sup> giebt mir noch zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Die Ursache, dass die Ausbeute bei Brühl's Wiederholung der Darstellung des Hydroxylamins so viel besser ausfiel als bei mir, liegt ausschliesslich in dem Umstande, dass er mit einer sehr geringen Quantität gearbeitet hat. Ich hatte solches auch schon constatirt und übrigens auch in meiner Abhandlung<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass es vortheilhaft ist, auch bei der Darstellung im Grossen, nach Abdestillation des Methylalkohols das Hydroxylamin bei der fortgesetzten Destillation im Vacuum über mehrere Kolben zu vertheilen, eben weil während der Destillation eine fortwährende Zersetzung stattfindet. Uebrigens bezieht sich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2508.

<sup>2)</sup> Recueil 11, 18—50. Im Referat über diese Abhandlung (diese Berichte 25, Ref. 685) wird mir mit Unrecht die Darstellung der Doppelverbindungen von  $2\text{NH}_2\text{OH}$  mit  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  etc. zugeschrieben, und ist dieser Irrthum schon weiter in die Literatur übergegangen (H. Goldschmidt und Syngros, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 145). Diesen Körper hat, wie ich auch angegeben hatte, Crismer (Bull. soc. chim (1890) 3, 114) dargestellt; bekanntlich hat er sie später ebenfalls zur Darstellung des freien Hydroxylamins benutzt, indem er diese mit Aether überschichteten Doppelverbindungen durch trocknes Ammoniak zersetzte. Die Crismer'sche Methode ist zur Darstellung des Hydroxylamins ungeeignet: die Löslichkeit des Hydroxylamins in Aether ist zu gering und Lösungsmittel, welche diese Base lösen und gleichzeitig die gebildeten Ammoniaksalze ungelöst lassen, habe ich nicht finden können.

Im Artikel »Stickstoff« von Ladenburg's Handwörterbuch wird die Entdeckung des freien Hydroxylamins Crismer zugeschrieben; dieser Chemiker hat aber erst mehrere Monate nach mir, nach der soeben genannten Methode, die freie Base dargestellt. Auch ist in den genannten Artikel, wiewohl er mehr als ein Jahr nach meiner letzten Abhandlung erschienen ist, nichts aus dieser übernommen.

von mir angegebene Ausbeute (17 pCt.) nur auf reines, bei 33° schmelzendes Hydroxylamin. Ich habe später aus den gleichzeitig erhaltenen Lösungen durch Ausfrieren noch mindestens die gleiche Quantität erhalten und überdies noch ziemlich concentrirte Lösungen zurückbehalten, welche wieder fractionirt oder zu anderen Zwecken benutzt werden können. Doch bleibt dann die Ausbeute noch erheblich hinter der von Brühl erhaltenen zurück. Uebrigens wird bei der Darstellung im Grossen eine kleinere Ausbeute durch Zeitersparniss aufgehoben.

Weiter ist es mir bei Benutzung von Eiswasser im Kühler (wie Brühl gethan) immer passirt, dass das Hydroxylamin im Kühler fest geworden ist. Solches war auch immer nach einiger Zeit der Fall mit dem Hydroxylamin, das in den mit Eiswasser gekühlten Vorlagen aufgefangen wurde. Die Differenz in dieser Hinsicht zwischen Brühl's und meinen Erfahrungen kann ebenfalls nur davon herrühren, dass dieser Chemiker mit ganz geringen Quantitäten gearbeitet hat. Ich führe Solches hier an, weil bei der Darstellung des Hydroxylamins in grösseren Quantitäten<sup>1)</sup> die Benutzung von Eiswasser im Kühler zu Verstopfung und unliebsamen Unterbrechungen führen kann. Ich hatte früher das Wasser im Kühler sich durch die Destillation selbst etwas erwärmen und nur zeitweise kaltes Wasser zufließen lassen. Solches hat sich, wie Hrn. Brühl, jetzt auch mir überflüssig gezeigt. Denn die früher noch vorkommende Krystallisation des Hydroxylamins im mit Leitungswasser gespeisten Kühler rührte, wie ich nun später wahrgenommen habe, nur her von der Fortpflanzung der Krystallisation vom Recipienten aus bis zum Kühlrohr und kann also leicht verhindert werden, wenn man den Contact zwischen der abtropfenden und der festen Substanz verhindert.

Aus Brühl's Mittheilung erscheint es, als ob jedesmal, als beim Wechsel des Recipienten die Destillation des Hydroxylamins einen Augenblick eingestellt wurde, ich es zu lebhafter, bis zu Explosionen

<sup>1)</sup> Bei der Herstellung in grösserem Maassstabe rät Brühl (S. 2511, Fussnote) zur Wiedergewinnung des Methylalkohols, bei 50 und 60 mm zu destilliren und durch den Kühler eine Kältelösung zu leiten. Es hat sich diese starke Kühlung mir ganz unnöthig gezeigt. Ich habe immer bei 100 mm mit Spiralkühler und Leitungswasser den Methylalkohol (10 L oder mehr) continuirlich abdestillirt in einen ziemlich grossen Recipienten, der durch Hähne vom Kühler und der Pumpe getrennt war und selbstständig mit der äusseren Luft in Communication gesetzt werden konnte. Man schliesst einfach, nachdem der Druck von 100 mm. erreicht ist, den zur Pumpe führenden Hahn und destillirt im ganz geschlossenen Apparat ab. Dann und wann wird die Communication mit der Pumpe zur Controle des inneren Druckes wieder hergestellt und der überdestillirte Methylalkohol abgezapft. Ein Verlust von Methylalkohol ist dann unmöglich.

führender Zersetzung« kommen liess. Solches ist aber nur einmal der Fall gewesen; es musste doch überhaupt die Wahrnehmung gemacht werden. Selbstverständlich habe ich einfach der starken Selbstzeretzung später dadurch vorgebeugt, dass ich den Kolben, während des raschen Wechsels des Recipienten, in kaltes Wasser stellte. Uebrigens fand dieser Wechsel bei Quantitäten von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  kg des rohen alkoholfreien Productes nur zwei- bis dreimal statt.

Wie Brühl angegeben, kann man ganz bequem einige Gramme des Hydroxylamins schnell darstellen, wenn man, auf die Wiedergewinnung des Methylalkohols verzichtend, den Konowaloff-Brühlschen Apparat<sup>1)</sup> zur fractionirten Destillation benutzt. Solches ist z. B. für Vorlesungsversuche von Interesse. Ich möchte eben bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass man ohne Gefahr verschiedene der von mir angegebenen Versuche<sup>2)</sup> ausführen kann, wenn man nur dafür Sorge trägt, der explosiven Eigenschaften des Hydroxylamins wegen, zwischen zwei Fensterscheiben aus dickem Glas zu operiren und zu jedem Versuche nur einige Tropfen des geschmolzenen Körpers zu benutzen.

Amsterdam, 1. April 1894.

Marinelaboratorium.

<sup>1)</sup> Hr. Brühl glaubt, ich hätte den »von Ihm construirten Apparat« nicht »l'appareil de M. Konowaloff, modifié un peu par M. Brühl« nennen dürfen. Nun erstens hat Hr. Brühl selbst angegeben (diese Berichte 21, 3339), dass er ganz nach Konowaloff's Apparat construiert ist. Zweitens hatte ich selbst schon von Hrn. Brühl den Apparat (den ich neben anderen in 1884 im Wurtz'schen Laboratorium in Paris kennen gelernt und später verschiedene Male benutzt und in Gebrauch gesehen habe) von C. Gerhardt, Bonn, ganz aus Glas darstellen lassen. Es lag jedoch, da die Dimension des Konowaloff'schen Apparates durch diejenige der Kautschukstopfen begrenzt war, die Idee ganz nahe, den Apparat nach Art eines hohen Exsiccators ganz aus Glas anzufertigen und statt eines Kautschukstopfens einen Glasdeckel zu benutzen. Hätte Hr. Brühl den Apparat schon viele Jahre gekannt und benutzt, so würde er, wie ich, vor wie nach den Apparat als den Konowaloff'schen betrachtet haben. Seine Bemerkung, dass der ursprüngliche K.'sche Apparat »Jahre lang in den weitesten Kreisen unbekannt geblieben ist«, ist jedenfalls viel zu allgemein. Es scheint übrigens (solches geht auch aus den Rathschlägen Brühl's in seiner Fussnote S. 2510 hervor), dass, jedenfalls in vielen deutschen Laboratorien, die tägliche allgemeine Benutzung des Vacuums sich verhältnissmässig spät eingebürgert hat. Ich fand 1883 in den Pariser Laboratorien schon überall die Anwendung des Vacuums nach allen Richtungen vollständig eingeführt. Es wurden die vorzüglich arbeitenden Alvergnyat'schen Pumpen benutzt; auch fertigte diese Firma damals schon Sätze von sechs oder sieben Thermometern an, ganz analog den Anschütz'schen (Die Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887), nur mit etwas längeren Thermometern.

<sup>2)</sup> Recueil 11, 30 u. f.