

115. Hans Lecher und Josef Hofmann¹⁾: Hydroxylamin I. Eine einfache Darstellungsweise des freien Hydroxylamins.

[Mitteilung aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie
u. Elektrochemie in Berlin-Dahlem u. aus d. Chem. Laborator. d. Bayer.
Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 31. Januar 1922.)

I. Die früheren Methoden.

Das freie Hydroxylamin wurde von Lobry de Bruyn²⁾ und kurze Zeit später von Crismer³⁾ isoliert. Die Darstellungsmethoden Crismers aus der Chlorzink-Verbindung waren zur Bereitung brauchbarer Mengen untauglich⁴⁾. Dagegen konnte Lobry de Bruyn in seinen klassischen Arbeiten eine Methode⁵⁾ angeben, die bis heute wohl die beste Darstellungsweise für freies Hydroxylamin geblieben war: Hydroxylamin-Chlorhydrat wird mit Natriummethylat in Methylalkohol umgesetzt, das abgeschiedene Chlornatrium abfiltriert und die methylalkoholische Hydroxylamin-Lösung unter vermindertem Druck fraktioniert; es geht schließlich Hydroxylamin über, das in der Vorlage erstarrt. Mit diesem Verfahren konnte höchstens die Methode von Uhlenhuth⁶⁾ konkurrieren, bei welcher tertiäres Hydroxylamin-Phosphat im Vakuum erhitzt wird; es destilliert dann ca. 75-proz. Hydroxylamin. Diese ausschließlich angewendeten Darstellungsweisen von Lobry de Bruyn und Uhlenhuth haben den Nachteil, daß Hydroxylamin destilliert werden muß. Diese Destillationen sind nicht ganz ungefährlich, da kleine Unachtsamkeiten schwere Explosionen⁷⁾ veranlassen können. Das Hydroxylamin siedet unter ständiger Zersetzung bei 58° (Druck 22 mm); bei etwa 90° schon⁸⁾ geht die Selbstzersetzung in furchtbare Explosion über.

1) Mein Assistent Wilhelm Kindler hatte sich mit großem Eifer und Geschick an der vorliegenden Untersuchung beteiligt. Leider überfiel ihn nach einer ganz kurzen Zeit gemeinsamer Arbeit eine tückische Krankheit, welcher er am 25. März 1920 erlegen ist. Unsere Wissenschaft verlor in ihm einen strebsamen Jünger. Lecher.

2) R. 10, 100 [1891].

3) Bl. [3] 3, 114 [1890]; 6, 793 [1891].

4) Lobry de Bruyn, R. 11, 22 [1892]; B. 27, 968 Anm. [1894].

5) R. 10, 100 [1891]; R. 11, 18 [1892]; B. 27, 967 [1894]; vergl. a. Brühl, B. 26, 2508 [1893], 27, 1347 [1894].

6) A. 311, 117 [1900]; vergl. a. Ehler u. Schott, J. pr. [2] 78, 318 [1908].

7) vergl. z. B. Lobry de Bruyn, R. 11, 21 [1892]; Wolfenstein und Groll, B. 34, 2419 [1901].

8) Lobry de Bruyn, R. 11, 28 [1892].

Ein neueres Verfahren von O. Baudisch und F. Jenner¹⁾, welches auf der Umsetzung von Hydroxylamin-Sulfat mit flüssigem Ammoniak beruht, ist schon wegen der Verwendung des letzteren unpraktisch.

II. Prinzip unserer Methode.

Im Folgenden bringen wir eine Methode, welche sich an das Verfahren von Lobry de Bruyn anschließt, aber eine Destillation vermeidet. Bei dem Vorschlage unserer kleinen, aber wesentlichen Modifikation sind wir uns bewußt, daß wir auch diese Verbesserung Beobachtungen Lobry de Bruyns verdanken. Schon dieser Forscher hat nämlich festgestellt²⁾, daß sich Hydroxylamin aus sehr konzentrierter methylalkoholischer oder aus äthylalkoholischer Lösung ausfrieren läßt. Später haben Ebler und Schott³⁾ nach Uhlenhuth dargestelltes Hydroxylamin durch Lösen in Äthylalkohol und Ausfrieren gereinigt. Es ist aber anscheinend noch nicht versucht worden, Hydroxylamin-Chlorhydrat mit Natriumalkoholat in Alkohol umzusetzen, das Natriumchlorid abzufiltrieren und aus dem Filtrate direkt Hydroxylamin auszufrieren. Wir werden zeigen, daß dieses einfache Verfahren unter bestimmten Bedingungen ausführbar ist, so daß nunmehr krystallisiertes Hydroxylamin ohne Destillation in völlig gefahrloser Weise dargestellt werden kann. Diese interessante Verbindung, welche bisher nur relativ wenige Chemiker in der Hand hatten, kann künftighin ohne Schwierigkeit in der anorganischen Experimentalvorlesung demonstriert werden⁴⁾.

Lobry de Bruyn mischte methylalkoholische Lösungen von Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriummetholat⁵⁾. Zu unserem Verfahren ist Methylalkohol wenig geeignet, weil die Löslichkeit des Hydroxylamins⁶⁾ darin zu groß ist. Günstig sind dagegen dessen Löslichkeitsverhältnisse in Äthylalkohol.

¹⁾ B. 49, 1182 [1916]. Die Untersuchung konnte bedauerlicherweise nicht beendet werden; krystallisiertes Hydroxylamin wurde nicht dargestellt.

²⁾ R. 11, 29 [1892].

³⁾ J. pr. [2] 78, 319 [1908].

⁴⁾ Über Vorlesungsexperimente vergl. Lobry de Bruyn, Chem. N. 70, 111 [1894].

⁵⁾ Er löste das Hydroxylamin-Chlorhydrat in Methylalkohol, weil die Löslichkeit in diesem fast viermal so groß ist als in Äthylalkohol (R. 10, 102 Anm.). Von dem gleichen Autor (R. 10, 103 Anm.) stammt auch die bekannte Beobachtung, daß Natrium in Methylalkohol leichter löslich ist und beständigere Lösungen liefert als in Äthylalkohol; deshalb verwendete er bei seiner Hydroxylamin-Darstellung methylalkoholisches Natriummetholat.

⁶⁾ R. 11, 29 [1892].

Lobry de Bruyn hielt es für wichtig, daß zur Umsetzung alles Hydroxylamin-Salz im Alkohol gelöst war¹⁾. Sonst schloß das bei der Reaktion ausfallende Natriumchlorid noch unverbrauchtes Hydroxylamin-Chlorhydrat ein. Soweit wir die Literatur übersehen können, ist auch späterhin Wert darauf gelegt worden, nur Lösungen von Hydroxylamin-Salz umzusetzen. Dabei war wohl die Überlegung ausschlaggebend, daß andernfalls vorübergehend überschüssiges Alkoholat auftritt, Hydroxylamin aber gegen Alkali recht empfindlich ist.

Es ist nun durchaus nicht nötig, alles Hydroxylamin-Chlorhydrat vor der Umsetzung zu lösen und so das Reaktionsprodukt stark zu verdünnen. Man kann auch eine Aufschlammung des Hydroxylamin-Salzes in Alkohol kräftig rühren (oder schütteln) und die Alkoholat-Lösung zutropfen lassen. Nach Lobry de Bruyn²⁾ lösen 100 Tle. absol. Äthylalkohol bei 19.75° 4.43 Tle. salzsaures Hydroxylamin. Diese Löslichkeit reicht aus, daß bei Zimmertemperatur stets genug gelöst ist, um das eintropfende Alkoholat sofort umzusetzen. Wir haben auch nicht beobachtet, daß das ausfallende Kochsalz bei gutem Rühren Hydroxylamin-Salz einschließt und der Reaktion entzieht.

III. Apparatur.

Bei der Umsetzung ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht alkalisch wird. Deshalb ist flotte Mischung durch ein tadellos arbeitendes Rührwerk unerlässlich. Da dieses kräftige Verrühren längere Zeit dauert, muß die Luftfeuchtigkeit ferngehalten werden. Wir beschreiben kurz die von uns benutzte Rührvorrichtung, weil sie sich auch für andere Versuche unter Luftabschluß eignen dürfte und aus Geräten aufgebaut wird, die in jedem Laboratorium vorhanden sind:

Das zu rührende Reaktionsgemisch befindet sich in einem Filtrierstutzen. Dieser wird in den großen Glasbehälter einer Brühlchen-Destillationsvorlage³⁾ gestellt und darin durch Korkte festgeklemmt. Der untere Tubus der Vorlage (welcher sonst zum Evakuieren dient) ist bei unserem Versuche durch einen Stopfen mit Chlorcalcium-Rohr verschlossen; er könnte gegebenenfalls zum Einleiten eines indifferenten Gasstromes benutzt werden. Der obere seitliche Tubus der Vorlage (in welchen sonst das Kühlrohr eingesteckt ist) trägt einen Gummistopfen mit 2 Tropfrichtern, welche über dem Filtrierstutzen münden. Der Tubus des Deckels (welcher sonst den Handgriff zum Drehen beherbergt) ist mit einem

¹⁾ R. 10, 105 [1891]; R. 11, 18 [1892].

²⁾ R. 10, 102 Anm. [1891].

³⁾ B. 26, 2510 [1893].

Quecksilberschluß üblicher Anordnung¹ verbunden. Der gut zentrierte lange Rührer besitzt 3 übereinander befindliche Propellerpaare.

Unsere Apparatur besitzt gegenüber ähnlichen den Vorzug, daß man für das Einführen des Rührers nicht auf eine enge Öffnung angewiesen ist und daher Rührer mit langen, stabilen Flügeln verwenden kann. Ferner können in die gleiche Apparatur Reaktionsgefäße verschiedener Größe und Form eingebracht werden.

IV. Ausführung der Methode.

Die Ausgangsmaterialien müssen natürlich absolut trocken sein. Wir trocknen den Äthylalkohol in üblicher Weise mit gebranntem Kalk. Das Hydroxylamin-Chlorhydrat wird nach Rupp und Mäder²) bromometrisch titriert, wenn unrein, aus der dreifachen Gewichtsmenge Methylalkohol umkrySTALLISIERT; Trocknung im Vakuum bei 100⁰ oder im Hochvakuum über Phosphorsäure-anhydrid.

34,7 g staubfein gepulvertes Hydroxylamin-Chlorhydrat werden in den Filtrierstutzen eingewogen und in 50 ccm wasserfreiem Äthylalkohol suspendiert³). Darin pflegen wir 0.01 bis 0.02 g festes Phenol-phthalein zu lösen. Diese Indicatormenge ist annähernd so bemessen, daß ein überschüssiger Tropfen unserer Äthylatlösung, verführt in der gesamten verwendeten Alkoholmenge, noch Rötung bewirken müßte⁴).

Zur Herstellung der Äthylatlösung werden 11.5 g Natrium in 200 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst⁵). Es ist nötig,

¹) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

²) Ar. 251, 298 [1913]. Wir benutzten stets diese Methode, welche unter den vorgeschriebenen Bedingungen sehr gute Resultate liefert. (Das Hydroxylamin wird in schwefelsaurer Lösung durch Bromid-Bromatlösung bekannten Titors zu Salpetersäure oxydiert: $\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + 6\text{HBr}$; das unverbrauchte Brom wird mit Jodkalium und Thio-sulfat zurücktitriert). Anm. bei der Korrektur: Über eine Modifikation der Methode vergl. Kurtenacker u. Wagner, Z. a. Ch. 120, 261 [1922].

³) Nach Bedarf kann auch ein Vielfaches des gegebenen Ansatzes genommen werden. Dagegen lassen sich kleinere Ansätze schlecht rühren.

⁴) 20 ccm einer $\frac{1}{100}$ -n. Lösung von Natriumäthylat in wasserfreiem Alkohol wurden schon durch 1 Tropfen einer 1-proz. Lösung von Phenol-phthalein in wasserfreiem Alkohol gerötet. 20 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -n. Lösung gaben mit etwa 0.1 ccm der 1-proz. Phenol-phthalein-Lösung Rosafärbung. $\frac{1}{10000}$ -n. Lösung wurde nicht mehr gerötet.

⁵) Die Löslichkeit von Natriumäthylat in Äthylalkohol ist zwar geringer als die von Natriummethylat in Methylalkohol; dieser Nachteil fällt aber gegenüber der kleinen Löslichkeit von Hydroxylamin in kaltem Äthylalkohol nicht ins Gewicht.

während der Auflösung zu kühlen und die fertige Lösung im Eisschrank aufzubewahren. Man stellt sie am besten erst am Tage vor dem Versuche her. Sie muß vollkommen farblos sein. Die Äthylatlösung kommt in den einen Tropftrichter.

Endlich kommt in den anderen Tropftrichter ein wenig einer gesättigten Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat in wasserfreiem Alkohol.

Man setzt das Rührwerk in Gang und beginnt nach ca. 10 Min. mit dem Zutropfen der Äthylatlösung. Die Rötung, welche an der Einfallstelle entsteht, muß momentan verschwinden. Wenn sich die ganze Flüssigkeit rosa färbt, fließt die Äthylatlösung zu rasch zu. Die Geschwindigkeit des Zutropfens kann allmählich gesteigert werden; denn in dem Maße, wie Alkohol in Form der Äthylatlösung zufließt, steigt auch die jeweils gelöste Menge des Hydroxylamin-Salzes, solange es noch Bodenkörper ist. Gegen Schluß läßt man wieder ganz langsam zutropfen. Ist dann eine Rosafärbung entstanden, so tropft man aus dem anderen Tropftrichter Hydroxylaminsalz-Lösung bis zur Entfärbung zu. Die ganze Umsetzung dauert ca. $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.

Das Kochsalz wird abgesaugt und mit etwas wasserfreiem Alkohol ausgewaschen. Der Saugkolben, welcher das Filtrat enthält, wird seitlich durch ein Chlorcalciumrohr, oben durch einen Gummistopfen mit Stabthermometer verschlossen und in Eis-Kochsalz gestellt. Man läßt den Kolben ganz ruhig in der Kältemischung stehen, um möglichst große Krystalle zu erhalten, die später der Luftfeuchtigkeit eine möglichst kleine Angriffsfläche bieten. Das Hydroxylamin krystallisiert dann in dünnen Nadeln von der Länge 1—3 cm aus. Wenn der Kolbeninhalt— 18° kalt ist, wird filtriert.

Bei flinkem Arbeiten ist hierzu keine besondere Apparatur nötig. Wir saugen auf Wittscher Filterplatte rasch ab und waschen mit absol. Äther gründlich nach, wobei ein Durchsaugen von Luft natürlich vermieden wird. Die Krystallisation wird in eine Porzellanschale gestoßen, darin in einen leeren Exsiccator gebracht, der sofort evakuiert wird. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. füllen wir langsam mit ganz trockenem Stickstoff.

V. Ausbeute.

Wir haben festgestellt, wieviel Hydroxylamin bei unserer Methode durch Zersetzung und im Kochsalz-Niederschlag verloren wird. Wir gingen von 34.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat aus. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Kochsalz scharf abgesaugt: »alkoholisches Filtrat I«; dann mit 40 ccm wasserfreiem Alkohol nachgewaschen: »alkoholisches Filtrat II« und »Koch-

salz-Rückstand«. Der Hydroxylamin-Gehalt dieser 3 Teile wurde bromometrisch ermittelt¹⁾. Die Reaktion gegen Phenol-phthalein war durchweg fast ganz neutral; daher war kein (sauer reagierendes) Hydroxylamin-Chlorhydrat mehr vorhanden.

Das Hydroxylamin verteilte sich in folgender Weise:

Alkoholisches Filtrat I	15.0 g	91.0%	der Theorie
Alkoholisches Filtrat II (Waschalkohol)	0.8 g	4.7%	»
Kochsalz-Rückstand	0.9 g	5.4%	»
	16.7 g	101.1%	
	(ber. 16.5 g).		

Eine Zersetzung von Hydroxylamin während der Reaktion fand nicht statt. Verloren gingen nur die 5.4% im Kochsalz-Rückstand.

Das Ausfrieren der alkoholischen Filtrate liefert bei obigem Ansatz 6—7 g krystallisiertes Hydroxylamin oder rund 40% der Theorie. Der Rest kann unschwer als Chlorhydrat aus der alkoholischen Mutterlauge wieder gewonnen werden. Das Verfahren von Lobry de Bruyn liefert eine Ausbeute²⁾ an krystallisiertem Hydroxylamin von etwa gleicher Größenordnung; der Rest geht zum Teil durch Zersetzung bei der Destillation verloren. Die Ausbeuten³⁾ des Uhlenhuthschen Verfahrens sind wesentlich schlechter.

Wir pflegten das Hydroxylamin aus der alkoholischen Lösung sofort nach der Umsetzung auszufrieren, indes zersetzen sich bei eintägigem Aufbewahren der Lösung im Eisschrank nur etwa 3%.

VI. Eigenschaften unseres Präparates.

Der Hydroxylamin-Gehalt unseres Präparates wurde nach der bromometrischen Methode von Rupp und Mäder (a. a. O.) bestimmt. Wir bringen die Titrations zweier Präparate von verschiedenen Darstellungen.

1. 0.2612 g Hydroxylamin wurde in ca. 18 ccm $\frac{1}{1}$ -N. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 250 ccm verdünnt; 10 ccm wurden titriert. Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -N. Bromid-Bromat-Lösung 18.35 ccm, 18.34 ccm (berechnet: 18.98 ccm). Dies entspricht einem Gehalt unseres Präparates an $H_2N.OH$ von 96.65%.

2. 0.2039 g Hydroxylamin wurde in ca. 17 ccm $\frac{1}{1}$ -N. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 250 ccm verdünnt; 10 ccm wurden titriert. Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -N. Bromid-Bromat-Lösung 14.41 ccm, 14.38 ccm

¹⁾ Einer Anregung der Redaktion folgend, verzichten wir auf Wiedergabe dieser Analysen in extenso.

²⁾ vergl. Lobry de Bruyn, B. 27, 968 [1894]; Brühl, B. 26, 2511 [1893], Uhlenhuth, A. 311, 119 [1900].

³⁾ Ebler u. Schott, J. pr. [2] 78, 319 [1908].

(berechnet: 74.82 ccm). Dies entspricht einem Gehalt unseres Präparates an $\text{H}_2\text{N.OH}$ von 97.18 %.

Verdunstet man einige Gramm unseres Präparates auf einem großen Uhrglas, so bleibt ein unbedeutender Rückstand, der mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber gibt. Die Substanz enthält daher geringe Mengen Salz. In 2.4791 g wurde das Natrium als Sulfat bestimmt; erhalten 0.0039 g Na_2SO_4 , entspr. einem NaCl-Gehalt unseres Hydroxylamins von 0.13 %. Die fehlenden 3 % sind daher überwiegend Wasser, welches das Hydroxylamin auch bei raschem Umfüllen aus der Luft anzieht.

Aus dem gleichen Grunde ist auch der Schmelzpunkt im Capillarrohr nicht scharf. Wir fanden ihn 32—35°. Lobry de Bruyn¹⁾ bestimmte ihn für ein Präparat, das bis zur Schmelzpunktskonstanz durch Ausfrieren aus der Schmelze gereinigt war, mit eingetauchtem Thermometer zu 33.05°. Brühl²⁾ fand im Capillarrohr 33—34°.

Unsere Substanz unterscheidet sich von den reinsten Proben Lobry de Bruyns³⁾ durch ihre geringere Haltbarkeit. Nach einigen Tagen (auch im Keller) sintert die Substanz zusammen und gibt schließlich eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Das obige Präparat 2 z. B. wurde in einer Pulverflasche, welche durch paraffinierten Kork verschlossen war, im Keller aufbewahrt. Nach 24 Stdn. war es äußerlich noch unverändert, roch aber bereits nach Ammoniak. Nach im ganzen 3 Tagen war es teilweise, nach 4 Tagen ganz zerflossen; es enthielt dann nur mehr 42.55 % $\text{H}_2\text{N.OH}$.

Sehr wahrscheinlich spielen dabei 2 Faktoren eine Rolle: 1. enthält unser Präparat geringe Mengen von Salz, welche die Selbstzersetzung des Hydroxylamins katalysieren⁴⁾; 2. bietet ein Haufwerk von Krystallen der Luftfeuchtigkeit beim Umfüllen eine größere Oberfläche dar als eine kompakte, aus dem Schmelzfluß erstarrte Masse, wie sie das nach Lobry de Bruyn destillierte Produkt bildet.

Aus dem Gesagten ergibt sich für die Brauchbarkeit unseres Hydroxylamins Folgendes: Das Präparat ist für präparative Zwecke genügend rein. Daß es für jeden Versuch frisch dargestellt werden muß, bedeutet kaum einen Nachteil, da auch reinstes Hydroxylamin nur unter besonderen Kautelen haltbar ist. Dagegen ist der Reinheitsgrad vermutlich unzureichend für exakte physiko-chemische Messungen; hiefür wird sich Reinigung durch Destillation oder Hochvakuum-Sublimation kaum umgehen lassen.

Wir bestimmten noch das spezifische Gewicht nach der Schwebemethode in Benzol-Brombenzol und fanden $d_{10}^0 = 1.335$;

1) R. 11, 23 [1892]. 2) B. 26, 2511 [1893].

3) aber nur von diesen! B. 27, 967 [1894].

4) R. 11, 38 [1892].

$d_{14}^0 = 1.334$; die Zersetzung an der Oberfläche der Krystalle führt zur Bildung von Gasbläschen, welche sehr stören. Lobry de Bruyn¹⁾ fand nach der gleichen Methode in Benzin-Chloroform 1.35.

Besonderes Interesse bot die krystallographische Untersuchung. Einmal weil das Hydroxylamin überhaupt noch nicht untersucht wurde; und dann, weil E. Schott²⁾ die Möglichkeit erörtert hat, daß ein von ihm aus Alkohol ausgefrorenes Produkt die desmotrope Form $H_3N:O$ darstellte. Wir haben deshalb Wert auf die Feststellung gelegt, daß aus Alkohol zwischen -18^0 und -8^0 und aus dem Schmelzfluß, also bei $+33^0$, identische Körper auskrystallisieren. Hr. Privatdozent Dr. H. Steinmetz hatte die große Liebenswürdigkeit, unsere Präparate zu untersuchen und macht darüber folgende Angaben:

»Hydroxylamin.

Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor:

1. Ein durch Ausfrieren erhaltenes in Form langer, dünner Nadeln.
2. Ein durch Erstarren der geschmolzenen Substanz zwischen Objektträger und Deckglas erhaltenes.

Die Nadeln von »1.« sind bis 2 cm lang, aber sehr dünn und zu Büscheln vereinigt, so daß es bei der großen Hygroskopizität nicht möglich war, sie zu trennen und goniometrisch zu messen. Häufig war ein Flächenpaar der prismatischen Zone etwas breiter als die übrigen ausgebildet, so daß man durch diese Flächen ein Interferenzbild erhalten konnte. Die spitze Bisectrix steht normal zu jenem Flächenpaar und, da die Auslöschungsrichtung in allen Ebenen der Prismenzone parallel ist, so ist das Krystallsystem des Hydroxylamins rhombisch. Optischer Charakter negativ. Scheinbarer Winkel der optischen Achsen nahe an 90^0 , Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Prismenzone.

Das Erstarrungspräparat zeigte ein radialstrahliges Gefüge; die einzelnen Krystallindividuen zeigten alle parallele Auslöschung. An einigen war auch die Achsenebene senkrecht zur Längsausdehnung der Prismen vorhanden; Achsenwinkel nahe an 90^0 , optischer Charakter negativ.

Demnach ist an einer Identität der beiden Krystallarten nicht zu zweifeln.«

1) R. 11, 23 [1892].

2) Inaugural-Dissertat., Heidelberg 1908, S. 69—71.