

Von der Reaktionsfähigkeit des Rhodans in Nitromethan haben wir verschiedentlich Gebrauch gemacht⁵⁾. Nach Versuchen von H. Lecher⁶⁾ ist Rhodan in Bromform nicht oder doch nur sehr wenig dissoziiert. Wir möchten vermuten, daß in Nitromethan ($E = 39.4$) die Verhältnisse für die Dissoziation günstiger liegen. Die beschriebene Versuchsanordnung der Rhodanometrie von Enolen gleicht der von Dieckmann⁷⁾ angegebenen Abänderung der Brom-Titration der Enole, bei der ein Überschuß von Brom zugegeben und mit Kaliumjodid zurücktitriert wird. Die indirekte Titration nach K. H. Meyer haben wir nachzuahmen versucht, indem wir einen Rhodanüberschuß mit β -Naphthol beseitigten und darauf mit Alkalijodid versetzten. Nach früheren Versuchen⁸⁾ reagiert β -Naphthol sofort unter Bildung von 1-Rhodanaphthol-2, eine Jodausscheidung auf Zusatz von Kaliumjodid war jedoch auch in der Wärme nicht zu beobachten. Es spielen sich also die der indirekten Brom-Titration zugrunde liegenden Reaktionen beim Rhodan nicht ab.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die rhodanometrische Bestimmung von Enolen bei keto-enol-desmotropen Stoffen mit langsamer Umlagerung der Isomeren durchführbar ist. Sie kann weder in bezug auf allgemeinere Anwendbarkeit, noch auf Bequemlichkeit der Brom-Titration von K. H. Meyer an die Seite gestellt werden, ist aber wissenschaftlich nicht ohne Interesse, zumal die damit im Zusammenhang stehenden Untersuchungen über das freie Rhodan — seine quantitative Bestimmung, die Additionsreaktionen, die Reaktionsfähigkeit in Nitromethan — zur Bereicherung unserer Kenntnisse beigetragen haben.

189. K. A. Hofmann und Friedrich Kroll:

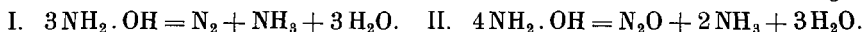
Über den thermischen Zerfall von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Nachdem wir gefunden hatten¹⁾, daß Hydroxylamin- und Hydrazinsalze auf die Salze von Anilin, Naphthylaminen und ähnliche bei 130—210° charakteristisch oxydierend wirken unter Bildung von Indulinen, untersuchten wir die thermische Spaltung der erstgenannten Salze für sich und in Gegenwart von einfacheren Reduktionsmitteln der anorganischen Chemie. Dabei vermieden wir durch langsame Steigerung der Temperatur die bei Hydroxylamin mögliche Verpuffung und schlossen den Zutritt von Luft durch Kohlensäure ab.

Bei salzsaurem Hydroxylamin verläuft der möglichst verlangsamte Zerfall von etwa 150° aufwärts zu ungefähr $\frac{5}{7}$ nach I und zu ungefähr $\frac{2}{7}$ nach II, wobei die Summe von I und II den Zerfall restlos wiedergibt.



Durch säurebindende Zusätze wie Anilin, Ammoniak, Kaliumbicarbonat wird II weiter zurückgedrängt zugunsten von I, aber doch nicht in dem Maße, als man zufolge der Säurebindung erwarten sollte. Dies erklärt sich aus der weitgehenden Dissoziation von $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$ in HCl und $\text{NH}_2.\text{OH}$ oberhalb 100°, die bewirkt, daß auch bei salzsaurem Hydroxylamin doch hauptsächlich nur das freie $\text{NH}_2.\text{OH}$ dem schließlichen Zerfall unterliegt.

⁵⁾ H. P. Kaufmann und M. Thomas, B. 56, 2520 [1923].

⁶⁾ B. 54, 2223 [1921]. ⁷⁾ B. 55, 2470 [1922].

⁸⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923].

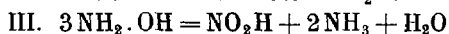
1) siehe die folgende Mitteilung.

Die primäre Spaltung von Hydroxylaminsalzen in Säure und Base entspricht der schwach basischen Natur des Hydroxylamins, und sie ist auch schon von Uhlenhuth²⁾ verwendet worden, um aus tertiärem Hydroxylaminphosphat beim Erwärmen im Vakuum freies Hydroxylamin abzudestillieren. Überschüssige saure Zusätze wie die Hydrate von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid, Phosphorsäure, Schwefelsäure und besonders Kaliumbisulfat schieben den Reaktionsverlauf fast vollständig nach II, d. h. zu fast quantitativer Spaltung des Hydroxylamins in N_2O und $2NH_3$ bzw. 2 Ammoniumsalz.

Bei der vorliegenden Schreibweise wären I und II Reaktionen 3. und 4. Ordnung, was von vornherein sehr unwahrscheinlich ist; dazu ist es ganz unverständlich, wie Sauerstoff und Wasserstoff zwischen mehreren Molekülen Hydroxylamin hinüber wechseln könnten, ohne wenigstens teilweise als O_2 und H_2 zu entweichen, was erfahrungsgemäß nicht eintritt, solange der Zerfall ruhig vor sich geht. Gegen die Annahme von 3- bzw. 4-molekularen Umsetzungen in I bzw. II spricht aber ganz besonders die Unabhängigkeit beider vom Verdünnungsgrad und von der Temperatur. Nicht nur für den trocknen Zerfall des Hydroxylamins oberhalb 150° gelten obige Gleichungen I und II, sondern auch für die Zersetzung wäßriger Hydroxylaminlösungen bei 25° aufwärts. Alkalische Reaktion begünstigt auch hier die Reaktion I, und durch Platinschwarz kann II zur überwiegenden Geltung gebracht werden, wie A. Findlay³⁾ und E. O. Mandalà⁴⁾ gefunden haben. Der letztgenannte Forscher bestimmte diese Reaktion als annähernd monomolekular und nahm an, daß die Katalyse durch Platin aus einer Reihe einfacher Reaktionen bestehen müsse.

Es können demnach die Endprodukte aus I, nämlich $N_2 + NH_3 + 3H_2O$ bzw. die aus II, nämlich $N_2O + 2NH_3 + 3H_2O$, nicht unmittelbar aus 3 bzw. 4 Molekülen $NH_2.OH$ hervorgehen, sondern es muß ein Zwischenprodukt als Vermittler auftreten, das je nach der sauren oder alkalischen Reaktion bzw. nach der Art der Katalyse die Endprodukte liefert. Einen Einblick gewährte uns der Nachweis, daß sowohl bei der sauren wie auch bei der alkalischen Spaltung des Hydroxylamins salpetrige Säure bzw. Nitrit auftritt.

Salpetrige Säure kann aber nur aus 3 Mol. $NH_2.OH$ entstehen gemäß III,



und auch hier muß ein Vermittler vorausgehen, weil gemäß Obigem Sauerstoff und Wasserstoff nicht unmittelbar zwischen 3 Mol. $NH_2.OH$ wechseln können, und weil eine Reaktion 3. Ordnung nicht vorliegt. Es ist nicht schwer, auf das zwischen I, II, III vermittelnde Zwischenprodukt zu schließen, wenn man die sonstigen Eigenschaften des Hydroxylamins kennt. Dieses enthält eine Aminogruppe mit sehr reaktionsfähigem Wasserstoff, wie die Oximbildung $HO.N\left| \begin{array}{c} H_2O \\ | \\ C \end{array} \right. <$ beweist, und eine bewegliche Hydroxylgruppe, wie aus der von F. Raschig gefundenen glatten Reaktion mit schwefliger Säure $H_2N.OH.HSO_3H$ hervorgeht, die zur Amido-sulfonsäure führt⁵⁾. Sind anderweitige Objekte nicht zugegen, so betätigen

²⁾ A. 311, 117.

³⁾ Soc. 119, 170.

⁴⁾ G. 50, II 81.

⁵⁾ Raschig, B. 20, 587 [1887], 32, 394 [1899]. Auch die Bildung der Amidomonosulfopopersäure $H_2N.O.SO_3H$ aus Hydroxylaminsalz und rauchender Schwefelsäure nach Fritz Sommer und H. C. Templin, B. 47, 1221 [1914], läßt die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe im Hydroxylamin erkennen.

sich die Hydroxyl- und die Aminogruppe des Hydroxylamins gegeneinander unter Wasserbildung, die ja für die Umsetzungen zwischen Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen des Stickstoffs stets ausschlaggebend ist.

Die einfachste Art des Wasseraustrittes, nämlich in 1 Mol. $\text{NH}_2\text{.OH}$, könnte zum Imid $\text{HN} <$ führen; da man aber durch F. Raschig weiß, daß das Imid sofort zu Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, scheidet diese Möglichkeit hier aus. Aber zwischen 2 Mol. $\text{NH}_2\text{.OH}$ kann sich zunächst das Oxy-hydrazin, HO.NH.NH_2 , und durch Wiederholung des Kondensationsvorganges nach IV das Diamid der salpetrigen Säure, $\text{HO.N(NH}_2)_2$,



bilden.

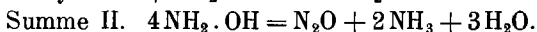
Bei dieser Definierung des Zwischenproduktes ist die nachgewiesene Folge der Hydrolyse: $\text{HO.N(NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO.NO} + 2\text{NH}_3$, oder bei konz. Schwefelsäure die Folge der Spaltung in Ammoniumsalz und Nitrosylschwefelsäure: $\text{HO.N(NH}_2)_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{ON.O.SO}_3\text{H}$. Bei konz. Phosphorsäure kann eine analoge Nitrosylsäure entstehen und bei Chlorwasserstoff an deren Stelle das Nitrosylchlorid.

Aus der salpetrigen Säure bzw. der betreffenden Nitrosylsäure und dem noch unverbrauchten Hydroxylamin entsteht dann weiterhin das Stickoxydul der Gleichung II nach $\text{HO.NO} + \text{H}_2\text{N.OH} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, wie dies ja längst bekannt ist. Ist freies Alkali zugegen, so muß infolge der Salz- bildung der salpetrigen Säure die Stickoxydul-Bildung, wie auch beobachtet wurde, mit zunehmender Alkali-Konzentration bis nahe zum Verschwinden beschränkt werden. Die kleinen dennoch erscheinenden Mengen N_2O können auf die merkliche Hydrolyse des Nitrits und die Wirkung der so verfügbaren salpetrigen Säure zurückgeführt werden.

Saure Reaktion muß die Stickoxydul-Bildung demgemäß befördern und schließlich ganz überwiegend zur Geltung bringen, wie wir dies beobachtet haben. Harnstoff sollte als Verbraucher der salpetrigen Säure die Stickoxydul-Bildung ausschließen, was wir bestätigt fanden.

Somit ist die summarische Gleichung II aufzulösen in folgende Vorgänge:

- II. a) $3\text{NH}_2\text{.OH} \rightarrow \text{HO.N(H)NH}_2 \rightarrow \text{HO.N(NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
 b) $\text{HO.N(NH}_2)_2$, Säure = Nitrosylsäure + 2 Ammoniumsalz,
 c) Nitrosylsäure + $\text{NH}_2\text{.OH-Salz} = \text{N}_2\text{O}$ usw.

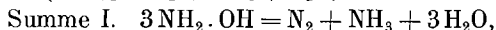
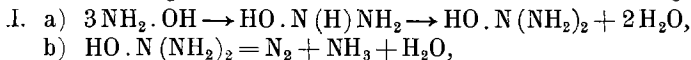


Dabei wird ein so reaktionsfähiger Körper, wie es das Diamid der salpetrigen Säure sein muß, stets nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sein, und es wird alsbald umgesetzt werden, so daß endlich II vollkommen abläuft ohne Hinterlassung des Zwischenproduktes.

Wenn sich somit die saure Spaltung gemäß II in ihren einzelnen Vorgängen aufklären läßt, so erscheint doch die alkalische Spaltung gemäß I nicht ohne weiteres verständlich; denn man kann die Bildung von N_2 neben NH_3 nicht auf die bekannte Reaktion $\text{ON.OH, NH}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zurückführen, weil ja hier die salpetrige Säure vom freien Alkali gebunden wird und damit aus der weiteren Umsetzung mit dem Ammoniak ausscheidet. Die Nitrit-Bildung verläuft hier nur als Nebenreaktion, aber sie läßt darauf schließen, daß auch hier ebenso wie bei II der Zwischenkörper $\text{HO.N(NH}_2)_2$ auftritt, der als Diamid der salpetrigen Säure mit dem Alkali nebenbei Nitrit gibt, überwiegend aber in sich selbst zerfällt nach $\text{HO.N(NH}_2)_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Hat man nicht mit fixem Alkali, sondern mit Ammoniak

alkalisch gemacht, dann wird naturgemäß auch die durch Hydrolyse aus dem Zwischenprodukt nebenher entstandene salpetrige Säure als Ammoniumnitrit zu freiem Stickstoff führen.

Unsere Gleichung I läßt sich demnach auflösen in die Vorgänge:



wozu noch als Nebenreaktion kommt: $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + 2 \text{NH}_3$. Die geringen Mengen Stickoxydul lassen sich ableiten aus der Einwirkung von Hydroxylamin auf das merklich hydrolysierte Nitrit.

Vom energetischen Standpunkt aus ist es verständlich, warum das in I und II gemeinsam vorkommende Zwischenprodukt $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{NH}_2)_2$ bei saurer Reaktion stark überwiegend in Nitrosylsäure und Ammoniumsalz zerfällt gemäß II b, bei alkalischer Reaktion aber hauptsächlich zu Stickstoff und Ammoniak führt gemäß I b. Denn II b liefert doppelt so viel Ammoniak als I b, und zu der freien Energie der NH_3 -Bildung kommt noch der sehr beträchtliche Energiezuwachs aus der Ammoniumsalzbildung. Fehlt die Säure, dann überwiegt die Bildungstendenz des Wassers zugunsten von I b. Die Säure zwingt zur größtmöglichen Ammoniumsalz-Bildung, und dies hat den Austritt von Nitrosylsäure und weiterhin die Entwicklung von N_2O zur Folge.

Daß Hydroxylamin nicht einfach molekular zerfällt, sondern vorher unter Wasseraustritt zwischen OH- und NH_2 -Gruppen eine Reaktion erfährt, folgt auch aus dem Verhalten von Gemischen aus Hydroxylamin- und Hydrazin-Hydrochlorid. Letzteres gibt oberhalb 200° Ammoniumsalz und Stickstoff nach: $3 \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{HCl} = 4 \text{NH}_4 \text{Cl} + \text{N}_2 + 2 \text{HCl}$; ist aber Hydroxylaminsalz zugegen, so erfolgt der Zerfall schon bei ca. 150° , und es tritt bis herauf zum Molekularverhältnis $4 \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ -Salz zu $1 \text{N}_2\text{H}_4$ -Salz nicht das für die saure Zersetzung des Hydroxylamins charakteristische Stickoxydul auf, sondern Stickstoff und Salmiak, bei entsprechendem Molarverhältnis gemäß der Gleichung: $2 \text{NH}_2 \cdot \text{OH} + \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{HCl} = 2 \text{NH}_4 \text{Cl} + \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Weil das an sich bei erheblich niedrigerer Temperatur zerfallende Hydroxylaminsalz sich restlos an der Aufspaltung des viel beständigeren Hydrazinsalzes beteiligt, ist wohl anzunehmen, daß auch hier eine Kondensation der Zerfallsreaktion vorangeht, und es ist wahrscheinlich als Zwischenprodukt das sehr leicht zerfallende Salz von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ tätig.

Wichtig ist der Nachweis, daß beim thermischen Zerfall von salzsaurem Hydrazin nach: $3 \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{HCl} = 4 \text{NH}_4 \text{Cl} + \text{N}_2 + 2 \text{HCl}$ die maximale Salmiak-Bildung erfolgt, während bei der Katalyse von freiem Hydrazin durch Platinmohr: $2 \text{N}_2\text{H}_4 = 2 \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$, unter Wasserstoff-Verlust weniger Ammoniak entsteht, als möglich wäre. Man sieht auch hieraus, wie die Säure infolge Salzbildung den Ammoniak-Austritt begünstigt, wie dies vorhin beim Hydroxylamin nachgewiesen wurde.

Schon Arthur Michael⁶⁾ hat betont, daß Hydroxylamin und seine Derivate keine »Oxydationsmittel« im üblichen Sinne des Wortes sind, und daß der Sauerstoff des Hydroxylamins erst unter dem zur Ammoniak-Abspaltung drängenden Einfluß der Säure oxydierend auftritt. Obschon nach unserer Erfahrung dieser Faktor nicht allein maßgebend ist für die

⁶⁾ Am. Soc. 43, 315.

oxydierende Wirkung von Hydroxylaminsalzen, indem die Empfänglichkeit des zu oxydierenden Objektes mitbestimmend wirkt, so spielt er doch jedenfalls eine sehr beachtenswerte Rolle.

Wir können z. B. zeigen, daß Hydroxylamin in Fällen, wo es bei geringer Säurestärke reduzierend wirkt, durch Verstärkung der Säure umgekehrt zum Oxydationsmittel wird. So liefert nach F. Raschig Hydroxylamin in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid beim Kochen Stickoxydul und Ferrochlorid, d. h. das Hydroxylamin wird oxydiert und das Ferrisalz wird reduziert. Wir fanden, daß in konz.-schwefelsaurer oder phosphorsaurer Lösung aus Hydroxylamin und Ferrosulfat glatt Ammoniumsulfat neben Ferrisalz entsteht, daß mithin hier umgekehrt das Hydroxylamin reduziert und das Ferrosalz oxydiert wird. In wäßrig salzsaurer Lösung verläuft diese Reaktion bei 15° unvollständig.

Nach F. Raschig⁷⁾ wird Hydroxylamin in essigsaurer Lösung von Jod oxydiert, in mineralsaurer Lösung vom Jod aber nicht angegriffen. Wir fanden, daß in stark salzsaurer Lösung das Hydroxylamin aus Jodwasserstoff das Jod frei macht, also umgekehrt wie in schwach saurer Lösung oxydierend wirkt. Auch F. Wolffenstein und R. Groll⁸⁾ beobachteten, daß krystallisiertes Hydroxylaminjodid sich unter Jodabscheidung schnell gelb färbt. Auch Kupfer wird durch wäßrige salzsaure Hydroxylamin-Lösung zu Cuprochlorid oxydiert.

Beschreibung der Versuche.

Um den Zerfall von Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen oberhalb 150 bzw. 200° zu verfolgen, wurden diese in einem kleineren Destillierkolben durch Eintachen in ein Metallbad entsprechend hoch erhitzt, so daß möglichst ruhiger Zerfall eintrat. Die Luft wurde durch Kohlensäure verdrängt, und die Produkte wurden durch verd. Salzsäure aufgenommen bzw. wurden die Gase im Azotometer über Kalilauge aufgefangen, gemessen, dann mit gesättigter Ferrosulfat-Lösung auf NO geprüft, mit Alkohol das N₂O absorbiert und der Stickstoff auf Wasserstoff mit der von K. A. Hofmann⁹⁾ beschriebenen Chlorat-Pipette untersucht. Es zeigte sich indes, daß weder NO noch H₂ in merklichen Mengen jemals auftraten.

Um in den Rückständen bzw. in den Vorlagen Hydroxylamin, Hydrazin und Ammoniak zu bestimmen, werden erstere nach der Methode von K. A. Hofmann und Franz Küspert¹⁰⁾ mit Vanadinsäure-Schwefelsäure zu N₂ oxydiert, der gemessen wurde; im Rückstande konnte das Vanadylsalz mit ⁵/₁₀-KMnO₄ titriert werden. Kontrollversuche ergaben, daß man hierbei stets richtige Werte erhält sowohl für NH₂OH und N₂H₄ einzeln, als auch für Gemische dieser beiden.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Reihenfolge angeordnet, wie sie den Ausführungen des vorstehenden allgemeinen Teils entspricht. Um die Rechnung zu vereinfachen, werden nicht die Gewichte von N₂O, N₂, NH₃ angegeben, sondern die darin enthaltenen Mengen Stickstoff in Milligrammen. Stets sind die arithmetischen Mittel mehrerer Bestimmungen genommen, die meist um einige Prozente schwankten, je nach der Verteilung des Salzes

⁷⁾ Dr. F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 183. Leipzig 1924, Verlag Chemie.

⁸⁾ B. 34, 2417 [1901].

⁹⁾ B. 49, 1650, 1663 [1916].

¹⁰⁾ B. 31, 64 [1898].

und der Schnelligkeit des Erhitzens. Diese Schwankungen sind für unsere Folgerungen ohne Bedeutung.

I. Zerfall von Hydroxylaminsalzen.

Tabelle 1.

	N ₂ O in mg N	N ₂ in mg N	NH ₃ in mg N	Sum- me des N in mg	Sonstige Produkte
1. 0.500 g HCl, NH ₂ OH (= 101.4 mg N)	16	46	39	101	} Ein Teil des NH ₂ OH ging unzers. über
2. » » » » + 5 g (NH ₄) ₂ CO ₃	14	42.5			
3. » » » » + 5 ccm konz. NH ₃ -Lsg.	11	51			
4. » » » » + 5 g KHCO ₃	11.2	49.4	39.2	99.8	
5. » » » » + 5 g NH ₄ Cl	13.5	47.5			
6. » » » » + 5 g MgCl ₂ + 6 H ₂ O	11.5	52			
7. » » » » + 5 g Harnstoff	0.5	66.3			
8. » » » » + 5 g ZnCl ₂ + 3 H ₂ O	20.5	40			
9. » » » » + 5 g AlCl ₃ + 6 H ₂ O	28.1	31			
10. » » » » + 2.5 g KHSO ₄	44.1	7.2	48.9	100.2	
11. » » » » + 5 ccm PO ₄ H ₃ -Sirup	41	11.3	47.9	100.2	} Spuren schwefliger Säure
12. » » » » { + 3 g FeSO ₄		2.4	99.8	102.2	
13. » » » » { + 5 ccm PO ₄ H ₃ -Sirup + 3 g Cu-Pulver		2.3	99.4	101.7	
14. » » » » { + 5 ccm SO ₄ H ₂ , konz. + 3 g FeSO ₄	7.3	3.1	90.4	100.8	SO ₂ = 0.5 ccm ⁿ / ₁₀ -Jod
15. » » » » { + 5 ccm SO ₄ H ₂ , konz.	45.4	15.5	39.8	100.7	» = 21.5 » »
16. » » » » { + 5 ccm SO ₄ H ₂ , konz. + 2.5 g CuSO ₄	46.7	10.4	43.0	100.1	» = 4.9 » »
17. 0.590 g SO ₄ H ₂ (NH ₂ OH) ₂	28.8	38.2	33.6	100.6	» = 29 » »
18. 0.500 g HCl, NH ₂ OH { + 5 ccm PO ₄ H ₃ -Sirup + 2.5 g CuSO ₄	53.2	16.3	29.8	99.3	» = 19.3 » »

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß bei Anwesenheit von Säure das Ammoniak nicht nur in den Vorlagen, sondern auch im Rückstand bestimmt und die Summe aus beiden hier eingesetzt wurde.

Diese Versuche zeigen, daß HCl, NH₂.OH überwiegend nach I zerfällt: 3 NH₂.OH = N₂ + NH₃ + 3 H₂O und zu annähernd $\frac{2}{7}$ nach II: 4 NH₂.OH = N₂O + 2 NH₃ + 3 H₂O; denn I müßte geben 67.6 mg N als N₂ und 33.8 mg N als NH₃ aus 0.500 g HCl, NH₂.OH, II müßte geben 50.7 mg N als N₂O und 50.7 mg N als NH₃ aus 0.500 g HCl, NH₂.OH. Da die Summe des im N₂O, N₂, NH₃ bestimmten N gleich dem Gehalt des verwendeten HCl, NH₂.OH an N gefunden wurde, sind die Einzelbestimmungen richtig.

Neutralisieren der Säure des NH₂.OH, HCl mittels (NH₄)HCO₃, NH₃, KHCO₃ oder Verdünnen mit MgCl₂ + 6 H₂O vermindern die Stickoxydul-Menge ein wenig, begünstigen demnach Reaktion I, die somit wesentlich dem freien NH₂.OH zukommt, das auch aus NH₂.OH, HCl durch vorausgehende Dissoziation entsteht. NH₄Cl-Zusatz erweist sich als indifferent, desgl., was hier nicht angegeben wurde, Beimengen von einigen Prozenten HCl zum CO₂-Strom, weil die HCl-Konzentration des dissoziierenden HCl, NH₂.OH nicht wesentlich geändert wird. Harnstoff hebt die N₂O-Bildung fast ganz auf, weil er die hierfür erforderliche NO₂H aus dem NH₂OH-Zerfall verbraucht, wie im allgemeinen Teil erörtert wurde.

Fixe Säuren, wie Bisulfat, sirupförmige PO₄H₃, konz. SO₄H₂ begünstigen auffallend die Reaktion II, weil sie den Austritt von NO₂H aus dem Zwischenprodukt befördern und so die Reaktion NO₂H + NH₂OH = N₂O + 2 H₂O ermöglichen. Das wasserhaltige AlCl₃ und ZnCl₂ wirken wegen ihrer sauren Reaktion in ähnlicher Weise, aber naturgemäß schwächer. Ferrosulfat und Kupfer werden in konz. SO₄H₂ oder PO₄H₃ oxydiert und reduzieren das NH₂.OH völlig zu NH₃.

Die SO_2 -Entwicklung bei Versuch 15 mit 19 beweist, daß die Schwefelsäure oxydierend wirkt, auch wenn sie nur in kleiner Menge als CuSO_4 zur PO_4H_2 -Lösung beigefügt wird. Die SO_4H_2 oxydiert das $\text{NH}_2\text{-OH}$ -Salz zu N_2O und nebenbei auch zu N_2 , so daß die NH_3 -Ausbeute sinkt. Auf NH_3 selbst kann die SO_4H_2 nicht wirken; denn die Höchsttemperatur der Versuche bis 280° wird ja auch bei der bekannten Kjeldahlschen NH_3 -Bestimmung erreicht ohne NH_3 -Verlust. Im Kaliumbisulfat ist die Schwefelsäure fest gebunden und demgemäß wirkt sie hier nicht oxydierend. Cuprisulfat in konz. SO_4H_2 wird von der schwefligen Säure zu Cuprosulfat reduziert und vermindert dabei die Menge an austretendem SO_2 . In konz. Phosphorsäure dagegen wirkt das $\text{Cu}(2)$ des CuSO_4 nicht auf die schweflige Säure, sondern auf das Hydroxylaminsalz oxydierend und vermehrt die N_2O -Ausbeute.

II. Zerfall von Hydrazin- und Hydroxylaminsalz.

In der folgenden Tabelle 2 sind in der ersten Reihe angegeben die verwendeten Mengen N_2H_4 , H_2O und die hiervon unzerstert übergegangene Menge, so daß die Differenz das zersetzte N_2H_4 , H_2O bedeutet. Die Produkte N_2O , N_2 , NH_3 sind nicht als solche ihren Mengen nach angegeben, sondern die darin enthaltenen Mengen Stickstoff in Milligramm. Die berechneten Werte folgen aus den Gleichungen: $3\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{NH}_2\text{-OH}, \text{HCl} = \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten beweist, daß diese Umsetzungen ohne Verlust an Sauerstoff und Wasserstoff vor sich gehen, was auch die besondere Prüfung hierauf bestätigte.

Tabelle 2.

	N_2O gef. in mg N	N_2 gef. in mg N	NH_3 gef. in mg N	N_2 ber. in mg N	NH_3 ber. in mg N
0.250 g N_2H_4 , H_2O + 5 cem 10-proz. Salzsäure 0.035 g übergegangen					
0.215 g zersetzt		39.5	80.6	40	80
dasselbe, 0.223 g zersetzt		41.5	84.3	41.7	83.4
0.200 g N_2H_4 , H_2O 0.250 g HCl , $\text{NH}_2\text{-OH}$ zersetzt 0.092 g N_2H_4 , H_2O	0.2	49.3	50	50.8	50.6
0.150 g N_2H_4 , H_2O 0.250 g HCl , $\text{NH}_2\text{-OH}$ zersetzt 0.083 g N_2H_4 , H_2O	0.7	47	46	49	47.6
0.100 g N_2H_4 , H_2O 0.250 g HCl , $\text{NH}_2\text{-OH}$ zersetzt 0.066 g N_2H_4 , H_2O	0.7	43.8	40.7	45.8	41
0.050 g N_2H_4 , H_2O 0.250 g HCl , $\text{NH}_2\text{-OH}$ zersetzt 0.041 g N_2H_4 , H_2O	0.6	37.3	35	41.3	31.8

Zu ergänzen ist noch, daß auch bei Gegenwart von genügenden Mengen Salzsäure, um beide Basen zu binden, fast kein N_2O austritt. Weil dieses bei Hydroxylamin allein (siehe Tabelle 1) stets in namhaften Mengen entsteht, hier aber ausbleibt, ist anzunehmen, daß Hydroxylamin und Hydrazin bzw. ihre Salze aufeinander einwirken, was die Annahme eines Kondensationsproduktes als Zwischenkörper vor dem endgültigen Zerfall wahrscheinlich macht. Hierbei wird der Sauerstoff fast restlos zu Wasser gebunden, und die übrig bleibenden H- und N-Atome bilden neben N_2 die größtmögliche Ammoniumsals-Menge zum Unterschied vom katalytischen Zerfall des freien Hydrazins, der stets freien Wasserstoff mitliefert.

Die Säure zwingt sowohl bei Hydroxylamin und Hydrazin, als auch bei Gemengen dieser beiden zur maximalen Ammoniak-Bildung.

III. Nachweis von salpetriger Säure beim Zerfall von Hydroxylamin.

Hydroxylaminsalz gibt mit Lunges Reagens (Sulfanilsäure + α -Naphthylamin in verd. Essigsäure) keine Nitrit-Reaktion. Macht man aber zunächst das Hydroxylaminsalz mit reiner Natronlauge (die auf Nitrit-Freiheit besonders geprüft wurde) stark alkalisch, so gibt schon einige Minuten später Lunges Reagens starke Rotfärbung und dann roten Niederschlag. Noch stärker wird die Nitrit-Reaktion, wenn man die alkalische Hydroxylamin-Lösung einige Minuten lang auf 90° erwärmt hat. Läßt man Hydroxylaminsalz in 10-proz. Ammoniakwasser einige Stunden stehen, so gelingt gleichfalls der Nitrit-Nachweis sehr gut. Nach dem Abdampfen zur Wasserbadtrockne verschwindet das Nitril, und es hinterbleibt ein Gemenge von Salmiak und noch unzersetztem Hydroxylaminsalz. Diese Nitrit-Bildung trägt wohl auch zur Giftwirkung des Hydroxylamins im Blut bei.

So leicht der Nachweis von Nitrit im alkalisch zerfallenden Hydroxylamin gelingt, scheint der für unsere vorausgehenden Betrachtungen viel wichtigere Nachweis von salpetriger Säure bei der sauren Zersetzung von Hydroxylamin unmöglich zu sein, weil man wohl allgemein annimmt, daß NO_2H und NH_2OH in saurer Lösung sich sofort zu N_2O und $2\text{H}_2\text{O}$ umsetzen. Wir fanden aber, daß in konz. Schwefelsäure diese Reaktion immerhin nicht so schnell erfolgt, weil die starke Säure das Hydroxylamin einigermaßen stabilisiert, so daß schnell verlaufende Nitrit-Reaktionen den genannten Zerfall überholen können. Z. B. wird Resorcin in konz. Schwefelsäure und auch in solcher von 10% Wassergehalt durch Hydroxylaminsulfat bei etwa 140° rotviolett, dann violettblau und schließlich tief grün gefärbt. Gießt man das Produkt, sobald die Farbe intensiv violett geworden ist, in überschüssiges Ammoniakwasser, so löst es sich mit prachtvoll roter Farbe und ziegelroter Fluoreszenz auf. Dies ist die bekannte Resorufin-Reaktion auf salpetrige Säure.

Wasserstoffperoxyd-Abspaltung aus dem Hydroxylamin im Sinne der Annahme von Lobry de Bruyn¹¹⁾ konnte niemals beobachtet werden, auch nicht mit Titanschwefelsäure in konz. und wasserhaltiger Schwefelsäure.

IV. Die oxydierende Wirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf angesäuerte Jodkalium-Lösung läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nachweisen, wenn man unter Verdrängung der Luft durch CO_2 die Lösung mehrere Tage lang stehen läßt. Bei 10% HCl-Gehalt zeigt sich sofort gelbliche Färbung, die sich allmählich nach Braungelb vertieft. Mit höherem HCl-Gehalt wächst die Jod-Abscheidung, die auch durch Titration gemessen wurde. Es kann mehr als 1g Jod aus 0.7g HCl, NH_2OH und 3.4g KJ in 20ccm Wasser frei gemacht werden. Ohne HCl-Zusatz unterbleibt die Jod-Ausscheidung auch nach 20 Tagen.

Mit blankem Kupfer-Drahtnetz reagiert eine wäßrige Lösung von HCl, NH_2OH unter Kohlensäure-Verschuß bei gewöhnlicher Temperatur langsam. Es scheidet sich schließlich Kupferchlorür in schönen Krystallen ab, und die Lösung enthält viel Kupferchlorür neben Salmiak. Salzsäure-Zugabe beschleunigt diese oxydierende Wirkung des Hydroxylaminsalzes beträchtlich.

¹¹⁾ R. 11, 18.