

184. W. Manchot: Über die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 31. März 1930.)

In seiner Arbeit über die Einwirkung von Ozon auf Tetramethylammoniumhydroxyd erwähnt W. Traube¹⁾ meine vor längerer Zeit gemachte Beobachtung²⁾, daß flüssiges Ammoniak durch Ozon intensiv orangerot gefärbt wird, fügt aber hinzu: „Aus der Beschreibung geht nicht hervor, ob das Ammoniak hier völlig frei von Wasser war.“ Diese Bemerkung ist nicht berechtigt und erklärt sich nur daraus, daß W. Traube meine zweite Publikation³⁾ übersehen hat, ebenso wie er auch in seiner ersten Arbeit über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde⁴⁾ meine Arbeit von 1907 übersehen hat, worauf ich ihn damals brieflich aufmerksam machte. In der zweiten Mitteilung von 1913 habe ich nämlich ausdrücklich gesagt, daß meine Versuche unternommen wurden um „festzustellen, welche Bedeutung die Gegenwart von Wasser auf das Zustandekommen dieser charakteristischen Färbung hat.“

Hierbei wurde festgestellt: Wasser begünstigt die Färbung, insofern letztere bei etwas höherer Temperatur beständiger ist als ohne Wasserzusatz. Zuviel Wasser zerstört dagegen die Färbung ähnlich, wie dies bei den Einwirkungsprodukten des Ozons auf die Alkalihydroxyde von mir angegeben worden ist. Es wurde damals ferner noch festgestellt, daß in wasser-freien Lösungsmitteln sich die Färbung nicht erzielen ließ, und weiter, daß zwar eine absolut vollständige Unterdrückung der Färbung durch Fernhalten von Wasser nicht gelang, daß dies aber durch die Schwierigkeit, Feuchtigkeit bei den Operationen absolut auszuschließen, zu erklären sei.

Das Ergebnis der Versuche wurde im Hinweis auf das zum Verwechseln ähnliche Aussehen der Färbung mit derjenigen des Kaliumhydroxydes durch Ozon dahin zusammengefaßt, daß es sich „um eine eigentliche Reaktion des Ammoniumhydroxydes handelt.“

Diese Schlußfolgerung wird durch die neuerliche Beobachtung von W. Traube, daß Tetramethylammoniumhydroxyd mit Ozon eine ähnliche Färbung gibt, bestätigt. Die von Traube für sein Reaktionsprodukt wahrscheinlich gemachte Formel $[N(CH_3)_4.OH]_2O_2$ dürfte aber nicht dem primären Einwirkungsprodukt des Ozons auf die Ammoniumbase entsprechen. Das primäre, allerdings wohl sehr zersetzliche Produkt dürfte wahrscheinlich ein Additionsprodukt des Ozon-Moleküls an die Ammoniumbase sein.

Neuere, in Gemeinschaft mit Dr. G. Lehmann ausgeführte Versuche haben meine früheren Versuche vollkommen bestätigt. Die Intensität der bei der Einwirkung von Ozon auf flüssiges Ammoniak entstehenden Färbung hängt ab von der zugegebenen Wassermenge. 1 ccm NH_3 , mit Ätzkali getrocknet, gab beim Durchleiten von ca. 6-proz. Ozon bei -74° und -76° nur schwache Gelbfärbung, während auf Zusatz von 0.4 ccm Wasser, entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , intensive Rotfärbung auftrat. Vermehrung des Wassers auf 1 Mol. ließ die Intensität auf schwach orangerot heruntergehen, und ein Zusatz von 1.6 ccm Wasser, entsprechend

¹⁾ B. 60, 442 [1927]; vergl. B. 62, 800 [1929].

²⁾ B. 40, 4984 [1907].

³⁾ B. 46, 1089 [1913].

⁴⁾ B. 45, 2201 [1912].

2 Mol., drückte sie auf schwach gelb herab. Bei dem günstigsten Verhältnis von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O auf 1 Mol. NH_3 war die Rotfärbung bei -78° am intensivsten, bei -65° war sie nur orange und bei -46° verschwunden (im durchströmenden 6-proz. Ozon). Bei Abkühlung mit flüssiger Luft sammelt sich die blaue Lösung über der festen Masse, ohne sie zu färben. Am Austritts-ende des Apparates ließ sich von Anfang an mit Tetramethylbase stets Ozon nachweisen.

In dem von Rupert⁵⁾ angegebenen Erstarrungs-Diagramm des Systems Ammoniak-Wasser treten zwei nahe an einander liegende Maxima, beide bei -79° , entsprechend den Verbindungen $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$, auf. Zwischen ihnen befindet sich ein etwas undeutliches Minimum mit nur 5° Temperatur-Senkung. Es ist aber jedenfalls auffallend, daß die Färbung durch Ozon gerade in dem Temperatur-Gebiet am stärksten auftritt, wo zufolge dem Erstarrungs-Diagramm Bindung von Wasser an Ammoniak sehr stark vorhanden ist. Auf den ersten Blick möchte es hiernach scheinen, als ob es das Semihydrat $2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ sei, welches mit dem Ozon reagiert. Indessen mögen in Anbetracht der Schwierigkeit solcher Messungen in diesem Temperatur-Gebiet wohl Zweifel erlaubt sein, ob aus dem Erstarrungs-Diagramm tatsächlich die Existenz von zwei, bei gleicher Temperatur erstarrenden Hydraten sicher entnommen werden kann, oder ob vielleicht nicht viel mehr daraus geschlossen werden darf, als daß ein Maximumpunkt bei dieser Temperatur vorhanden ist, der auf die Existenz eines Hydrates hinweist. Andererseits könnte ein Ammoniak-Überschuß der Beständigkeit der Verbindung insofern förderlich sein, als in dem Gleichgewicht $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$ das Wasser dann noch vollständiger an Ammoniak gebunden sein muß, als wenn nur ein Mol. NH_3 auf ein Mol. H_2O zur Anwendung kommt, und dann im letzten Fall die bei noch stärkerer Vermehrung des Wassers so deutliche Zerstörung der gefärbten Verbindung schon eingreift. Die gefärbte Verbindung ist übrigens sehr zersetzlich. Wenn der Ozonstrom abgestellt wird, so verblaßt sie auch bei Festhalten der Temperatur von -76° schon im Lauf einer halben Stunde sehr stark.

185. W. Manchot und J. Düsing:

Über Ruthenium(III)-nitroso-pentacyan-kalium, ein Analoges des Nitroprussid-kaliums.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 3. April 1930.)

Das Ruthenium ist in dem Typus mancher Verbindungen dem Eisen ähnlich; es unterscheidet sich aber von diesem durch die Fähigkeit, in einer Anzahl von Wertigkeitsstufen aufzutreten, welche beim Eisen fehlen oder sehr schwer zugänglich zu sein scheinen. Je deutlicher nun die Ähnlichkeit des Rutheniums mit dem Eisen erkennbar wird, um so mehr gewinnt auch die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, daß beim Eisen mehr Wertigkeitsstufen auftreten müssen als in den gebräuchlichsten Eisenverbindungen vorliegen. Die von mir ausgeführten Studien über die Existenz höherer und niederer Wertigkeitsstufen des Eisens¹⁾ erhalten somit indirekte

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 866 [1909].

¹⁾ B. **34**, 2479 [1901]; A. **460**, 179 [1928], **470**, 261 [1929].