



Bijdrage tot de kennis van het hydroxylamin en zijne verbindingen

<https://hdl.handle.net/1874/235627>

B I J D R A G E

TOT DE

KENNIS VAN HET HYDROXYLAMIN EN
ZIJNE VERBINDINGEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

mm 12474





B I J D R A G E**TOT DE****KENNIS VAN HET HYDROXYLAMIN EN
ZIJNE VERBINDINGEN.**

LEIDEN: BOEKDRUKKERIJ VAN L. VAN NIFTERIK HZ.

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1403 8842

B I J D R A G E

TOT DE

KENNIS VAN HET HYDROXYLAMIN EN ZIJNE VERBINDINGEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. JOHANNES HENRICUS SCHOLTEN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

Op Zaterdag, den 18^{den} November 1876, des namiddags te 3 uren,

DOOR

WILLEM MEIJERINGH,

GEBOREN TE DEDEMSVAART.



LEIDEN,

S. C. VAN DOESBURGH.

1876.



Kan mijne Ouders.



I N H O U D.

	Bladz.
INLEIDING.....	1
—————	
EERSTE HOOFDSTUK.	
BEREIDING VAN HET ZOUTZUUR-HYDROXYLAMIN	3
—————	
TWEEDE HOOFDSTUK.	
VERSCHILLENDE VORMINGSWIJZEN VAN HET HYDROXYLAMIN.....	6
—————	
DERDE HOOFDSTUK.	
HYDROXYLAMIN EN HARE EIGENSCHAPPEN.....	14
—————	
VIERDE HOOFDSTUK.	
VERBINDINGEN VAN HYDROXYLAMIN MET ZUREN.....	19
—————	
VIJFDE HOOFDSTUK.	
SUBSTITUTIEPRODUCTEN VAN HET HYDROXYLAMIN.....	25
1 ^o . Substitutie der waterstof door negatieve, vervolgens ook door positieve radikalen.	25
2 ^o . Substitutie van H atomen door enkel positieve radikalen.	36

INHOUD.

Bladz.

ZESDE HOOFDSTUK.

CONSTITUTIE VAN HET HYDROXYLAMIN.....	39
---------------------------------------	----

ZEVENDE HOOFDSTUK.

BEREIDING EN QUANTITATIEVE BEPALINGEN VAN HET HYDROXYLAMIN.....	54
<i>a.</i> Werking van kaliumpermanganaat op hydroxylamin.....	56
<i>b.</i> Werking van jodium op hydroxylamin.....	59
<i>c.</i> Werking van ferrisulfaat op hydroxylamin.....	71
<i>d.</i> Oxydatie van hydroxylaminzouten door kaliumbichromaat.....	76
<i>e.</i> Oxydatie van hydroxylaminzouten door eene alkalische koperoplossing	80

ACHTSTE HOOFDSTUK.

HYDROXYLAMIN DUBBELZOUTEN.....	85
STELLINGEN.....	93

I N L E I D I N G.

De reductie-producten die men van het salpeterzuur vroeger had opgemerkt, zijn N^2O^4 , N^2O^3 , N^2O^2 , N^2O , N^2 en NH^3 ; in den lateren tijd zijn er evenwel nog andere waargenomen, wier samenstelling is NOH en NH^2OH . Het was deze laatste verbinding die in het bijzonder mijne aandacht trok; de groote analogie toch, die er bestaat tusschen het hydroxylamin en de ammoniak, deed mij vermoeden, dat er ook van het eerste aan de ammoniak-dubbelzouten analoge verbindingen kunnen gevormd worden; bij de analyse dezer verbindingen zou zich natuurlijk de behoefte doen gevoelen om het hydroxylamin quantitatief te bepalen; het zijn deze beide punten, die ik mij ter beantwoording in dit proetschrift ten doel heb gesteld.

In den betrekkelijk korten tijd sedert de ontdekking

van het hydroxylamin heeft de litteratuur reeds vele belangrijke onderzoekingen aan te wijzen, op deze basis betrekking hebbende. Een beknopt overzicht van de verschillende wijzen van bereiding, de verbindingen, de ontleding en de substitutieprodukten van het hydroxylamin moge daarom voorafgaan.

EERSTE HOOFDSTUK.

Bereiding van zoutzuur-hydroxylamin.

Door inwerking van waterstof in statu nascendi op salpeterzuur of salpeterzure zouten ontstaan lagere zuurstofverbindingen van de stikstof als ook ammoniak. Onder bepaalde omstandigheden ontstaat bovendien hetgeen door LOSSEN in het jaar 1865 ontdekt is, het hydroxylamin.

Hij verkreeg deze basis bij inwerking van tin en zoutzuur op aethylnitrat, waardoor deze aether wordt omgezet in alcohol en verschillende stikstof bevattende verbindingen waaronder ook het hydroxylamin. Hij vond dat de verhouding waarin de hoeveelheden aethylnitrat, tin, zoutzuur en water, die te zamen gebracht worden, tot elkander staan, invloed heeft op de hoeveelheid zoutzuur-hydroxylamin welke gevormd wordt; die waarbij de grootste hoeveelheid van genoemd zout ontstaat is de volgende:

120 gram Aethylnitrat.

400 gram Tin.

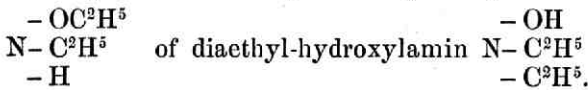
1000 C.C. Zoutzuur (van 1.19 S.G.)

3000 C.C. Water.

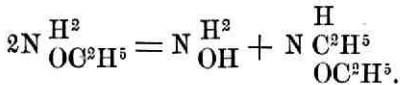
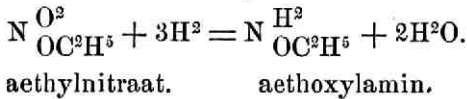
Zijn voorschrift is als volgt: De vloeistof wordt eenigen tijd aan zich zelve overgelaten, tot dat men geen bolletjes

van aethylnitrat meer in de vloeistof waarnemen kan en de reuk van den aether verdwenen is. Het vocht wordt daarop verdund met ongeveer zijn gelijk volumen gedestilleerd water en het tin door zwavelwaterstof verwijderd; na verwijdering van al het tin wordt de vloeistof ingedampt, de kristallen die zich dan afzetten bestaan uit chloorammonium en zoutzuur-hydroxylamin, welke met absolute alcohol worden behandeld, waardoor het zoutzuur hydroxylamin in oplossing komt en het salmiak voor het grootste gedeelte onopgelost blijft. De kleine hoeveelheid van laatstgenoemd zout, die opgelost is, wordt met eene alcoholische oplossing van platinichloruur behandeld, waardoor al het chloorammonium wordt neergeslagen; het zoutzuur-hydroxylamin blijft in oplossing, omdat dit met platinichloruur geen onoplosbare verbinding vormt. De moederloog die bij deze bereiding terug blijft bevat nog eene andere basis, waarvan de zouten evenwel lang niet zoo gemakkelijk kristalliseren. Om deze basis te verkrijgen wordt de moederloog sterk met water verdund en behandeld met natriumcarbonaat om zware metaalzouten, afkomstig van het tin en zoutzuur neer te slaan; het filtraat wordt met HCl zwak zuur gemaakt en weder ingedampt; de geheel op het waterbad ingedampte vloeistof wordt nu met absolute alcohol uitgetrokken, weder verdampt en nogmaals met absolute alcohol uitgetrokken. Er bleef nu eene dikke vloeistof achter, die echter niet tot kristallisatie te brengen was. De vloeistof werd daarna in water opgelost en met eene aan het HCl aequivalente hoeveelheid zuringznur op het waterbad ingedampt, bij bekoeling zetten zich dan kristalletjes af. Bij omkristallisatie bleek dat deze uit verschillende zouten moesten bestaan, die gescheiden werden door het uitzoeken der verschillende

kristallen; een van deze bleek de samenstelling $\text{NC}^4\text{H}^{11}\text{O}$, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ te bezitten, die van het zure oxalaat der basis. Volgens LOSSEN zoude deze basis een diaethyl-hydroxylamin zijn; deze kan zijn aethoxyl-aethylamin



Hij acht het eerste het waarschijnlijkst, en meent door de volgende formules de bij de reductie van het aethylnittraat plaats gehad hebbende werkingen te kunnen verklaren:



Volgens deze beschouwing zouden dus twee moleculen $\text{NO}^2-\text{O}-\text{C}^2\text{H}^5$ één molecuul hydroxylamin opleveren, hetgeen met zijn proeven vrij goed overeenkomt, daar hij uit 120 gram aether circa 46 gr. zoutzuur-hydroxylamin verkregen heeft. Indien één molecuul salpeterzure aether 1 molecuul zoutzuur-hydroxylamin opleverde, zouden 92 gram gevormd moeten zijn; de vroegere meening, dat de aether eerst onder opname van de elementen van het water in alcohol en salpeterzuur wordt omgezet, en deze door het hydrogenium dan tot hydroxylamin gereduceerd worden, moet dus minder waarschijnlijk geacht worden.

De boven beschreven bereiding wordt gewoonlijk gebruikt indien men zich eenigzins belangrijke hoeveelheden van het hydroxylamin verschaffen wil.

Behalve deze kent men evenwel nog verschillende vormingswijzen voor deze basis.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Verschillende vormingswijzen van het hydroxylamin.

1^o. *Door Synthese.*

Uit stikstofoxid en hydrogenium in statu nascendi. E. LUDWIG en TH. HEIN ¹⁾ hebben deze vorming het eerst waargenomen. Als de beste methode geven zij op om zuiver stikstofoxid te leiden in tin en zoutzuur dat verhit wordt, of ook bij gewone temperatuur na toevoeging van een paar druppels platinichloruur; de hoeveelheid zoutzuur-hydroxylamin die gevormd wordt, is voor beide gevallen dezelfde. In plaats van tin en zoutzuur kan men ook gebruik maken van gegraneerd lood, indien men aan het zoutzuur eenige druppels PtCl_4 toevoegt. Proeven die zij met zink en zoutzuur namen bewezen, dat deze bron voor hydrogeniumontwikkeling voor dit doel niet kon gebruikt worden. De meest voordeelige inrichting is deze, dat men het stikstofoxid leidt door vijf à zes kolven, die met elkander verbonden zijn en het kokende mengsel van tin en zoutzuur bevatten. Door zwavelwaterstof wordt het opgeloste tin verwijderd

¹⁾ Deutsche Chem. Gesellschaft 1869 S. 671.

en verder op dezelfde wijze behandeld als bij de bereiding uit $C^2H^5ONO^2$ is opgegeven.

2^o. *Uit salpeterigzuur door tin en zoutzuur. Uit salpeterzuur door natrium-amalgama.*

Eene tweede ontstaanswijze van het hydroxylamin heeft EDM. FRÉMY ¹⁾ bekend gemaakt. Volgens dezen schrijver ontstaat het wanneer tin met geconcentreerd zoutzuur zacht verwarmd wordt, door, zoodra de waterstof flink ontwikkelt, bij de vloeistof salpeterigzuur te voegen; na reductie laat hij het tinoxidul afscheiden door ammoniak en het filtraat verdampen tot droog toe. Het terugblijvende moet dan meerdere malen met absolute alcohol worden uitgetrokken, waardoor het zoutzuur-hydroxylamin in oplossing komt en hieruit door kristallisatie kan verkregen worden. Bij inwerking van natrium-amalgama op salpeterzure zouten toonde hij aan dat er eerst reductie tot een salpeterigzuur zout plaats had, en dat daarna eenig hydroxylamin onder gelijktijdige ontwikkeling van stikstof en stikstofoxidul ontstaat.

3^o. *Uit ammoniumnitraat door tin en zoutzuur.*

In de derde plaats ontstaat het volgens E. J. MAUMENÉ ²⁾ op de volgende wijze. Hij laat 200 gram ammoniumnitraat, 2170 gram zoutzuur van 1.12 soortelijk gew. en 552 gram tin op elkander inwerken. Het tin voegt hij in drie à vier gedeelten toe; daarbij mag de temperatuur niet veel stijgen, omdat men dan gevaar loopt het geheele produkt te verliezen. Zoodra de vloeistof zich begint te verwarmen, koelt men met water af totdat het eerste vierde gedeelte van het tin is opgelost, daarna eerst voegt men

¹⁾ Comptes Rendus 70. 1207.

²⁾ Comptes Rendus 70. 147.

het overige tin toe; daarbij wordt veel minder warmte vrij. De afscheiding van het zoutzuur-hydroxylamin heeft op dezelfde wijze plaats als uit het vocht, waarin de reductieprodukten van het aethylnitraat zich bevinden. Ook beweert hij dat men de lichamen H^2N en HN bij verschillende reacties verkrijgen kan zonder echter eene enkele daarvan nauwkeurig te beschrijven; H^2N zoude eene basis zijn die zich met zuren tot zouten vereenigt en die dikwijls met ammoniakzouten verwisseld is. Hij voegde bij tot 0° afgekoeld broomwater onder sterke beweging even sterk afgekoelde verdunde ammoniak, hij kon hierbij volstrekt geene gasontwikkeling waarnemen, en volgens zijne theorie zouden hierbij HBr en NH^2 ontstaan. Deze bewering mist evenwel naar mijn inzien allen grond, men mag toch niet tot het bestaan van dergelijke verbindingen besluiten alleen omdat er geen gasontwikkeling bij is waargenomen; het is ook mogelijk dat het vrijkomende gas bij die lage temperatuur in de vloeistof opgelost blijft.

4^o. *Uit salpeterzuur, tin en zoutzuur.*

Eene verdere bereidingswijze hebben wij nog door van het salpeterzuur zelf en niet van het aethylnitraat uit te gaan. Door overigens de omstandigheden dezelfde te laten als bij de bereiding uit den aether, wordt het hydroxylamin gevormd; tracht men evenwel door indamping het zout hieruit af te scheiden, zoo is al het hydroxylamin verdwenen. Volgens LOSSEN is dit daaraan toe te schrijven dat niet al het salpeterzuur gereduceerd wordt en er dus bij indamping koningswater gevormd wordt, hetwelk het gevormde hydroxylamin ontleedt. Hij heeft toen getracht het zout hieruit te bereiden, nadat hij door natriumcarbonaat

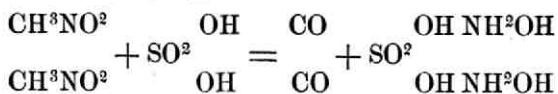
het zuur had geneutraliseerd. Wel bereikte hij hierdoor dat het gevormde hydroxylaminzout niet ontleed wordt, maar het in de eerste plaats zeer moeielijk kristalliserende zout was bovendien hoogst moeielijk van het te gelijker tijd gevormde ammoniumnitraat te scheiden. Echter is deze methode bruikbaar om gesubstitueerde hydroxylaminen te bereiden (door benzoyl, enz.); als het beste voorschrift geeft hij op:

354 gram tin.
 113 „ HNO³ van 1.4 S. G.
 800 C.C. HCl. van 1.14 S. G.
 800 C.C. water.

Onder herhaald omschudden laat men dit mengsel gedurende acht dagen staan en verzadigt dan het zuur met soda, dit vocht is dadelijk geschikt om bijv. met benzoylchloruur een gesubstitueerd hydroxylamin op te leveren.

5^o. *Uit nitromethaan en zwavelzuur.*

Eene belangrijke vormingswijze van zwavelzuur-hydroxylamin heeft PREIBISCH beschreven ¹⁾; hij verkrijgt dit zout namelijk bij verhitting van nitromethaan met rookend zwavelzuur. Het mengsel wordt zoo lang verhit, tot dat er een sterke gasontwikkeling plaats heeft. Men moet vooral niet te groote hoeveelheden te gelijktijd op elkander laten inwerken, omdat dan de temperatuursverhooging te groot wordt; de ontwijkende gassen zijn koolmonoxid en als bijproduct zwaveldioxid.



Koolmonoxid word dus gevormd terwijl het dan terug-

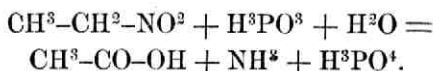
¹⁾ Compt. rend. 70. 147.

blijvende stikstofoxid zich met de waterstof tot hydroxylamin verbindt. De identiteit van het op deze wijze verkregen zwavelzuurhydroxylamin, met het uit aethylnitraat bereide heeft hij voldoende aangetoond.

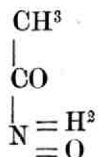
A. GEUTHER stelt zich deze ontleding anders voor ¹⁾ en wel op de volgende wijze. Het nitromethaan, zegt hij,

heeft niet de constitutie $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{NO}^2 \end{array}$ maar $\begin{array}{c} \text{C} - \text{H} \\ || \\ \text{O} \\ | \\ \text{N} = \text{H}^2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$, hij besluit dit

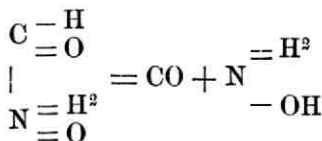
uit analogie met het nitroaethaan, dat bij behandeling met eene waterige phosphorigzuur-oplossing overgaat in azijnzuur en ammoniak en dus de acetyl-groep moet bevatten



Eene hydroxylgroep heeft hij in het nitroaethaan niet kunnen aantoonen, want PCl^5 werkt er niet op in; dus blijft er, zegt hij, voor de constitutie niets anders over dan

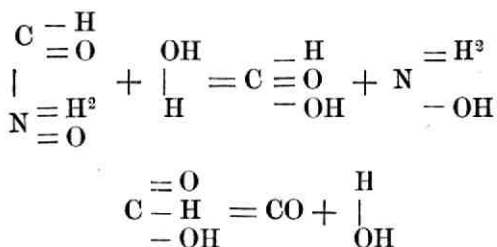


en beschouwt dit als acetamidoxid en het nitromethaan als formamidoxid. De ontleding door geconcentreerd H^2SO^4 in CO en NH^2OH laat zich dan ook gemakkelijk verklaren



¹⁾ Ber. der Deutschen Chem. Gesellschaft VII S. 1620.

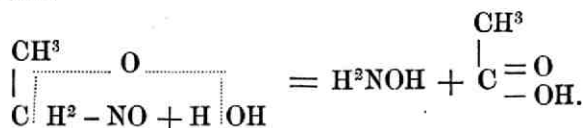
Hij stelt zich voor dat het formamidoxid eerst de elementen van het water opneemt en overgaat in mierenzuur en hydroxylamin, waarvan het eerste door de inwerking van het sterke zwavelzuur CO en H²O vormt.



6°. *Uit de nitroverbinding der aethanen en water door zoutzuur.*

Ook nog uit andere koolstofhoudende verbindingen kan het hydroxylamin gevormd worden. Zoo leveren b. v. de nitroverbindingen (alleen de primaire) van vetkoolwaterstoffen, zooals aethaan, propaan enz. ¹⁾, wanneer men deze in toegesmolten glazen buizen met het dubbele volumen zoutzuur van 1.14 S.G. gedurende langen tijd op 100° verhit, zoutzuur-hydroxylamin, en tevens het vetzuur corresponderende met het aantal atomen koolstof dat in de koolwaterstof voorkomt.

Nemen wij het nitroaethaan tot voorbeeld, zoo kan men zich voorstellen dat de ontleding op de volgende wijze plaats heeft:

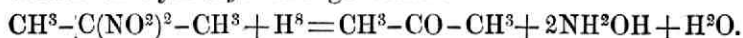


Is deze voorstelling juist, dan volgt hier uit dat secun-

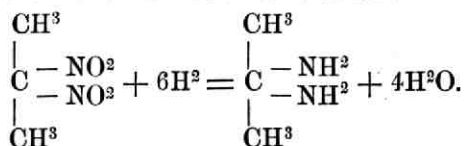
¹⁾ Annalen der Chemie 180. S. 164.

daire nitroverbindingen dezer koolwaterstoffen geen hydroxylamin als ontledingsprodukt kunnen geven, en werkelijk is hier de ontleding ook eene geheel andere; het secundaire nitropropan b. v. leverde onder dezelfde omstandigheden eene zwarte teerachtige massa. De temperatuur evenwel, waarbij eerst inwerking plaats heeft, moet minstens 150° zijn. Behalve eene kleine hoeveelheid van een acetonachtig lichaam, bevatte de buis veel salmiak.

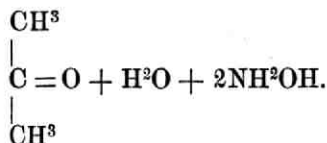
Eene algemeene vormingswijze van hydroxylamin bestaat in de reductie van dinitroverbindingen wanneer de beide nitrogroepen ten minste aan een en hetzelfde koolstofatoom voorkomen, zoo wordt b. v. uit dinitropropan ¹⁾ aceton en hydroxylamin gevormd:



Het is merkwaardig dat hier de twee NO² groepen door een zuurstofatoom worden vervangen en dat er geen diaminen ontstaan. Men zou verwachten:



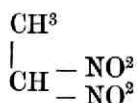
terwijl er ontstaat:



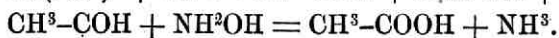
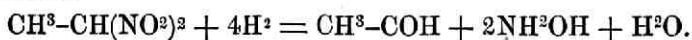
Bij reductie van dinitroaethaan CH³—CH(NO²)² liet zich dus verwachten, dat er aldehyd en hydroxylamin zoude gevormd worden. De reactie heeft volgens E. TER MEER evenwel eenigszins anders plaats; er wordt namelijk

¹⁾ Ber. der Chem. Gesellschaft. 1875. S. 1084.

in groote hoeveelheid hydroxylamin, azijnzuur en ammoniak gevormd, terwijl te gelijker tijd in geringe hoeveelheid aldehyd gevormd wordt. Het is nu evenwel niet denkbaar dat door enkele reductie uit eene verbinding



onmiddelijk azijnzuur zoude gevormd worden. TER MEER vermoedde dus dat de reductie eerst zooals hij verwacht had zoude plaats hebben, nl. onder vorming van aldehyd en hydroxylamin, en dat het laatste door het hydroxylamin onder vorming van ammoniak tot azijnzuur zoude geoxideerd worden. Hij leidde hiervoor in eene kokende zure oplossing van zoutzuur-hydroxylamin, waaraan een weinig versch gereduceerd platinzwam was toegevoegd, een stroom koolzuur, die met aldehyddampen was verzadigd. Hij vond werkelijk na eenigen tijd dat er salmiak gevormd was. Zonder platina heeft de reactie niet plaats. De toevoeging van het platina vervangt hier als het ware den status nascens.



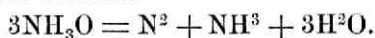
DERDE HOOFDSTUK.

Hydroxylamin en hare eigenschappen.

De basis zelf heeft men tot nu toe nog niet vrij kunnen afscheiden. Het bestaan van NH^3O zonder water heeft BERTHELOT evenwel aangetoond ¹⁾. Door namelijk droog NH^3 op zoutzuurhydroxylamin te laten inwerken vond hij, dat 1 aeq. snel geabsorbeerd werd, zonder dat meer dan een spoor NH^3O zich ontleedt. Bij verwijdering van het overtollige ammoniakgas vond hij daarin eene kleine hoeveelheid NH^3O , die dus als damp wordt medegevoerd, want toen hij dat gas met H^2O bevochtigde, loste het op. Hij bragt hierin vervolgens een stuk kali (aan de oppervlakte bevochtigd om aanhangend gas te verwijderen), waardoor zich eenige stikstof vormde, die van de ontleding der medegevoerde NH^3O damp moet afkomstig zijn. BERTHELOT meent dat het vrij geworden watervrije NH^3O vloeibaar is. Het is niet bestendig maar ontleedt zich allengs, hoofdzakelijk in N^2O , NH^3 en H^2O , voor een gering gedeelte in N en NH^3 . Men kent hiervan oplossingen, en deze worden gemakkelijk verkregen: eene waterige door b.v. het zwa-

¹⁾ Comptes Rendus. 1876. T. 83. p. 473.

velzuurhydroxylamin met de berekende hoeveelheid $\text{Ba}(\text{OH})^2$ te ontleden; eene alcoholische oplossing door het sulfaat of het nitraat in weinig water opgelost met alcoholische kali te ontleden. Ook koolzure alcaliën maken uit hydroxylaminzouten de basis vrij onder koolzuur-ontwikkeling. Wordt de oplossing van een hydroxylaminzout met een overmaat van kali- of natronloog behandeld, dan ontleedt zich het hydroxylamin onder gasontwikkeling, terwijl te gelijker tijd ammoniak gevormd wordt. Volgens LOSSEN wordt deze ontleding ten naaste bij weergegeven door de volgende formule



Eene nauwkeurige ammoniakbepaling toonde intusschen dat deze vergelijking niet de juiste uitdrukking kan zijn voor de ontleding, steeds vond hij dat iets meer dan het derde gedeelte van de stikstof als ammoniak ontwikkeld werd.

Bij destillatie van een hydroxylaminzout met kaliloog gaat er geen ontleed hydroxylamin over; het gas dat hierbij ontwikkeld wordt bestaat uit stikstof en stikstofoxydul. Het grootste gedeelte zou volgens bovenstaande vergelijking ontleed worden en een kleiner gedeelte aldus:



Het hydroxylamin heeft eene groote neiging om in eene hoogere oxidatietrap van de stikstof over te gaan; opmerkelijk is het evenwel, dat deze oxidatie in de meeste gevallen zich bepaalt tot de vorming van stikstofoxydul en water, zoo als ook verschillende van mijne proeven geleerd hebben.

Door deze reduceerende werking kan men zeer geringe hoeveelheden herkennen. Zoo bijv. met eene alcalische koerlossing ontstaat onmiddelijk onder gasontwikkeling een

neerslag van Cu^2O , en deze reactie is zoo gevoelig, dat 1 à 2 C.C. van eene oplossing van 1 deel $\text{NH}_3\text{O. HCl}$. in 10000 deelen water nog duidelijk deze reductie vertoonen; uit mijne onderzoekingen blijkt dat deze ontleding zoodanig kan ingericht worden dat men op deze wijze het hydroxylamin quantitatief kan bepalen. Deze reduceerende werking vertoont zich eveneens met eene oplossing van kaliumpermanganaat en van zilvernitraat, bij beide wederom onder gasontwikkeling. Welke gassen bij deze reducties ontstaan, heb ik nader onderzocht en zal daarop later terugkomen. Ook eene oplossing van sublimaat wordt door hydroxylamin gereduceerd, eerst ontstaat een geel neerslag dat onmiddelijk in wit Hg^2Cl^2 veranderd wordt, door een overmaat van hydroxylamin wordt metallisch kwikzilver afgescheiden, ook weder onder gasontwikkeling. Ook eene oplossing van neutraal kaliumchroomaat wordt bij verwarming gereduceerd. Eene waterige oplossing van CuSO^4 geeft met hydroxylamin een grasgroen neerslag dat in overmaat van het hydroxylamin oplosbaar is; voegt men nu hierbij een druppel kaliloog of barietwater, zoo ontstaat dadelijk een oranjegeel neerslag, waarschijnlijk koperoxydul-hydraat.

VICTOR MEYER EN J. LOCHER ¹⁾ hebben de inwerking van waterstofgas op hydroxylamin nagegaan. Zij vonden dat eene zoutzure oplossing van hydroxylamin door waterstof bij gewone temperatuur niet ontleed werd, ook niet nadat men fijn verdeeld platina had toegevoegd. Vermengt men evenwel de zoutzure hydroxylaminoplossing met een weinig platinchloruur en leidt men hierdoor hydrogenium, zoo wordt het platina natuurlijk metallisch afgeschei-

¹⁾ Berichte der d. Ch. Ges. 1875. S. 219.

den en het hydroxylamin wordt in salmiak veranderd, bij gewone temperatuur heeft deze inwerking slechts langzaam en onvolkomen plaats, bij 100° komt de ontleding na eenigen tijd volkomen tot stand. Deze ontleding zoude misschien voor eene quantitatieve bepaling van het hydroxylamin kunnen dienen.

Phosphorigzuur reduceert evenzoo het hydroxylamin tot ammoniak, ook aldehyd en platinazwam hebben dezelfde uitwerking.

Zoo als wij gezien hebben, reduceert het hydroxylamin verschillende metaaloxiden, in alkalische oplossing voornamelijk. *LOSSEN* heeft eene reductie in zure oplossing beschreven ¹⁾: uit eene oplossing van kopersulfaat bij koking met een zoutzuur-hydroxylaminoplossing wordt koperchloruur afgescheiden.

Ook ik heb eene soortgelijke reductie gevonden, namelijk bij vermenging van een ferrisulfaatoplossing met zoutzuur-hydroxylamin. Onder ontwikkeling van stikstofoxidul wordt de ferri- tot eene ferroverbinding gereduceerd; deze reductie heeft reeds bij gewone temperatuur plaats, echter onvolkomen; bij verhitting op een waterbad wordt al het hydroxylamin in zeer korten tijd geheel ontleed. Als oxydatieprodukt van het hydroxylamin vond *LOSSEN* stikstof en stikstofoxydul; waarmede het geoxideerd werd, geeft hij niet op. Volgens mijne onderzoekingen behooren de gelijktijdige vorming van stikstof en stikstofoxidul als oxydatieprodukten van het hydroxylamin tot de uitzonderingen. Ik vond zulks alleen bij oxydatie met kaliumpermanganaat. Ook bij oxydatie van geconcentreerde oplossingen heb ik stikstofoxidul met weinig stikstof ver-

¹⁾ Berichte der d. Ch. Ges. 1875. S. 357.

mengd gevonden. Bij de meeste oxidaties daarentegen ontstaat enkel stikstofoxidul (jodium, ferrizouten, alcalische koperoplossing etc.), zooals blijkt uit de later mede te deelen titratie-analijzen

2 at. I	oxyderen	1 mol. hydroxylamin.
1 Mol. $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$	„	1 „ „
2 „ CuO	„	1 „ „

Het hydroxylamin beschouwd als basis, komt in hoofdzaak met het ammoniak overeen. In enkele gevallen wijkt het eenigzins af zooals uit het volgende blijkt: in oplossingen van zinksulfaat, nikkelsulfaat, loodacetaat, ferrichloruur, aluin en chromaluin worden de zwakkere basen neergeslagen, die allen zonder uitzondering in overmaat van hydroxylamin onoplosbaar zijn; de in kobaltoplossingen ontstane neerslag lost gedeeltelijk in overmaat op; oplossingen van Ba, Sr, Ca en Mg zouten worden door hydroxylamin niet gepraecipiteerd.

VIERDE HOOFDSTUK.

Verbindingen van het hydroxylamin met zuren.

Deze basis vormt op de zelfde wijze als ammoniak met zuren zouten, dus zonder uittreding van de elementen van het water, de meeste zouten zijn gemakkelijk kristalliseerbaar.

Zoutzuur-hydroxylamin. Hoe dit zout verkregen wordt heb ik reeds vroeger opgegeven. Behalve het normale $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ zijn later nog twee andere verbindingen van het hydroxylamin met zoutzuur bereid geworden, namelijk een half-chloorhydraat ¹⁾ en een $\frac{2}{3}$ chloorhydraat. Het eerste $2\text{NH}^3\text{O} \cdot \text{HCl}$ verkrijgt men door eene geconcentreerde waterige oplossing van het gewone chloorhydraat te vermengen met eene alcoholische oplossing van vrij hydroxylamin; het half-chloorhydraat scheidt zich dan in zeer dunne blaadjes af. De beste wijze om dit zout te bereiden is de volgende: 42 gram $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ in 48 gr. water opgelost, worden vermengd met eene oplossing van 20 gram NH_3O in 260 gram absolute alcohol; hieruit worden dadelijk 28 gr. half-chloorhydraat afgezet; dampt men de moederloog bij eene zeer weinig verhoogde tem-

¹⁾ Ann. der Chemie Bd. 160. S. 242.

ratuur in en voegt men dan nog alcohol toe, zoo scheiden zich kristallen van het $\frac{2}{3}$ hydraat af. Dit laatste wordt evenwel het gemakkelijkst verkregen door gelijktijdig NH_3O , HCl en $2\text{NH}_3\text{O}$. HCl in eene geringe hoeveelheid weinig verwarmd water op te lossen. Beide zouten zijn in alcohol weinig, in aether volstrekt niet oplosbaar, aan de lucht vervloeien zij. Het half-chloorhydraat smelt bij 85° , het twee derde chloorhydraat bij circa 95° . Bij indamping van hunne oplossing op het waterbad gaan beide in het gewone chloorhydraat over. Verwarmt men oplossingen van het half- of van het twee derde-chloorhydraat met platinichloruur, zoo ontleurt zich dit onder gasontwikkeling, en bij voldoende concentratie kristalliseren hieruit kleurloze naalden, wier samenstelling is $4\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{PtCl}_2$.

Deze platinbasis wordt bij verhitting plotseling ontleed, door zilvernitraat kon niet het geheele chloorgehalte worden afgescheiden.

Zwavelzuur hydroxylamin. Dit zout wordt gemakkelijk uit het zoutzure zout verkregen door indamping met de aequivalente hoeveelheid zwavelzuur op het waterbad. Door alcohol wordt het uit de geconcentreerde waterige oplossing in naalden neergeslagen. Het smelt en ontleedt zich bij circa 170° .

Salpeterzuur hydroxylamin. Dit zout wordt door dubbele ontleding uit het sulfaat verkregen. Bij indamping van de oplossing boven zwavelzuur verkrijgt men eene olieachtige vloeistof, die ook na maanden niet vast wordt. Bij afkoeling tot -10° ontstaat eene witte kristal massa, die reeds bij de gewone temperatuur weder vloeibaar wordt. Op een waterbad ontleedt het zich reeds, bij nog hoogere temperatuur onder sterke ontwikkeling van roode dampen.

Phosphorzuur hydroxylamin. Dit zout is in koud water

moeielijk oplosbaar en wordt daarom gemakkelijk verkregen door vermenging van eene oplossing van neutraal natriumphosfaat en van zoutzuur- of zwavelzuur-hydroxylamin. Het is zamengesteld $3\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}^3\text{PO}^4$.

Azijnzuur hydroxylamin. Dit zout wordt eveneens door dubbele ontleding uit het sulfaat verkregen. Bij indamping boven zwavelzuur ontstaat eene stroopachtige massa, die, nadat zij met absolute alcohol is vermengd, kristallijn wordt.

Ook zijn nog bereid:

Zuringzuur hydroxylamin $(\text{NH}_3\text{O})^2 \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$.

Wijnsteenzuur „ $(\text{NH}_3\text{O})^2 \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$.

Picrinzuur „ $\text{NH}_3\text{O} \text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^3\text{O}$.

Hydroxylamin en cyanwaterstof. Eene bijzondere vermelding verdient nog de inwerking van cyaanwaterstofzuur op hydroxylamin. Hierbij ontstaat namelijk niet, zoo als men verwachten zoude, cyaanwaterstofzuur-hydroxylamin, maar eene met dit zout isomere basis, die LOSSEN en SCHIFFER-DECKER ¹⁾ isuretine hebben genoemd. Deze basis is tevens isomeer met ureum en met cyaanzure ammoniak. Door eene alcoholische oplossing van hydroxylamin met de berekende hoeveelheid sterk cyaanwaterstofzuur gedurende 48 uren te laten staan en dan bij 40° in te dampen, ontstaan groote kristallen van isuretine, die door omkristallisatie uit alcohol gezuiverd worden. Men moet zorgen dat de temperatuur bij de reactie niet te veel stijgt, daar er dan onmiddellijk ontleding plaats heeft. Bij langdurig verwarmen op een waterbad ontleedt het isuretine zich onder sterke gasontwikkeling. Met een zilveroplossing ontstaat geen neerslag, maar bij verwarming wordt er gereduceerd zilver

¹⁾ Annalen der Chemie. Bd. 166. S. 295.

afgescheiden. De zouten van het isuretine worden gemakkelijk door vereeniging van de basis met het zuur verkregen, wanneer men slechts, zelfs de minste, verwarming vermijdt.

Bij 140° ontleedt zich het isuretine en wel onder sterke gasontwikkeling waarbij veel ammoniumcarbonaat sublimeert, terwijl er eene geelachtige massa terugblijft, die, na uitkoking met water bij bekoeling een stof terug laat, welke de zamenstelling en eigenschappen van het ammeliid bleek te bezitten. Het bij koking met water niet opgeloste gaf na lang koken met verdund salpeterzuur cyanurzuur. Bij 100° langeren tijd verwarmd, smelt het langzamerhand en ontleedt zich onder sterke gasontwikkeling.

De isuretinezouten ontleeden zich gemakkelijk bij verwarming hunner oplossingen. Het destillaat van isuretine en verdund zwavelzuur gaf de reactie op mierenzuur, terwijl het terugblijvende ammoniak en hydroxylamine bevatte,



Wanneer men eene waterige oplossing van isuretine schudt met benzoylchloruur, zoo slaat er een moeielijk oplosbaar ligchaam neer dat dibenzhydroxamzuur $\text{NH}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2\text{O}$ bleek te zijn.

De ontleding, die het isuretine in waterige oplossing ondergaat, is verschillend al naar mate men eene geconcentreerde of eene meer verdunde oplossing verwarmt.

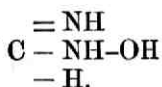
1°. Bij verhitting van eene oplossing van één deel isuretine in één deel water op een waterbad ontwikkelen zich ammoniak, koolzuur en stikstof; na bekoeling van de vloeistof scheiden zich kristallen af, die uit biureet bleken te bestaan. Wanneer men de moederloog van het biureet boven zwavelzuur verdampft, scheiden zich bovendien nog kristallen van ureum af; nadat al het biureet en ureum

zich had afgescheiden bleef er nog eene stroopachtige massa terug, die niet tot kristallisatie te brengen was; na toevoeging evenwel van eene oplossing van zuringzuur in absolute alcohol ontstond onmiddellijk een kristallijn neerslag, hetwelk uit een mengsel van ammoniumhydroxalaat en van zuringzuur guanidin bleek te bestaan.

2^o. Verwarmt men nu eene oplossing van één deel isuretine in vijftien deelen water en dampst men daarna de vloeistof bij 30 à 40° in, zoo bestaat het terugblijvende voornamelijk uit mierenzure ammoniak; in geringe hoeveelheid was bovendien nog biureet en ureum gevormd.

Bij de verschillende ontledingen van het isuretine worden dus verkregen: mierenzure ammoniak, hydroxylamin, stikstof, koolzuur, ureum, biureet, guanidin en ammeliid. Het bestaan van alle deze verbindingen berust volgens LOSSEN en SCHIFFERDECKER voornamelijk op twee ontledingen: eerstens in de splitsing van het isuretine onder opname van de elementen van het water in mierenzure ammoniak en hydroxylamin-resp. de ontledingsprodukten van het laatste stikstof, ammoniak en water; de tweede ontleding is die waarbij ureum wordt gevormd; voor een gedeelte kunnen hiervan de ontledingsprodukten koolzuur en ammoniak, als ook andere amiden van het koolzuur gevormd worden.

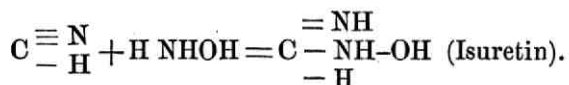
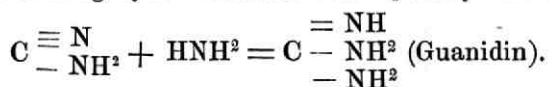
Eene constitutieformule, die volgens zijne vorming- en ontledingswijze het meest aannemelijk schijnt, is de volgende:



Zeer zelden ontstaat door additie van blauwzuur en een stikstofhoudende basis een nieuwe basis.

Eene vormingswijze, die het meest overeenkomst heeft met die van het isuretine is de door ERLEMEIJER gemaakte

synthese van het guanidin ¹⁾; zooals bij deze cyaanamid zich met ammoniak vereenigt, zoo verbindt zich bij de isuretinvorming cyaanwaterstof met hydroxylamin.



Volgens deze beschouwing is dus het isuretin methenylhydroxyldiamin.

¹⁾ Annalen der Chemie. Bd. 146. pag. 258.

VIJFDE HOOFDSTUK.

Substitutieprodukten van het hydroxylamin.

In het hydroxylamin kunnen de hydrogenium-atomen zoowel door negatieve als ook door positieve radicalen gesubstitueerd worden.

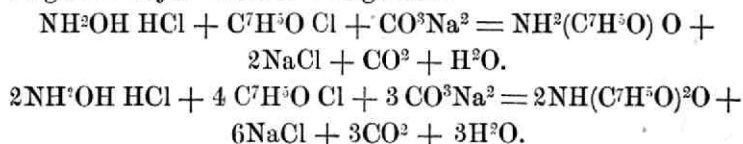
1^o. SUBSTITUTIE DER WATERSTOF DOOR NEGATIEVE, VERVOLGENS OOK DOOR POSITIEVE RADIKALEN.

In de eerste plaats hebben wij die verbindingen te behandelen welke ontstaan wanneer een of meerdere hydrog.-atomen door een of meer benzoylgroepen vervangen zijn.

Worden er één of twee H. door benzoyl vervangen zoo ontstaat mono- of di-benzhydroxylamin. Daar deze verbindingen evenwel zooals LOSSEN gevonden heeft ¹⁾ een zuur karakter vertoonen noemt hij deze mono- en di-benzhydroxamzuur. Beide lichamen ontstaan volgens LOSSEN op de volgende wijze: men voegt bij eene waterige oplossing van vrij hydroxylamin C^6H^5-COCl , beide werken onmiddelijk op elkander in, het water ja zelfs natriumcarbonaat

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 161 S. 347.

dat in de vloeistof is opgelost, heeft geen nadeelige werking. Zoo lang er nog vrij hydroxylamin aanwezig is, wordt het benzoylchloruur noch door het water, noch door het natriumcarbonaat ontleed. Beide zuren ontstaan onder deze omstandigheden te gelijker tijd. De inwerking kan op de volgende wijze worden voorgesteld:



Door de gewichtshoeveelheden te nemen zooals deze formules verlangen, verkrijgt men nooit het produkt dat men uitsluitend zoude verwachten, maar altijd mengsels van beide.

Het benzoylchloruur wordt langzamerhand toegevoegd onder gedurig schudden en afkoelen van de vloeistof, tot dat de reuk van het benzoylchloruur niet meer verdwijnt. Het voorschrift luidt als volgt:

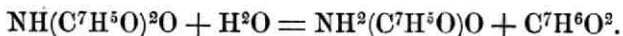
- 3 deelen benzoylchloruur.
- 1 deel zoutzuurhydroxylamin.
- 8—10 deelen water.

Soda zoo veel als noodig is om al het chloor te binden.

Het dibenzhydroxamzuur, dat nagenoeg onoplosbaar in water is, vindt men na afloop van de reactie met een klein gedeelte van het gevormde benzhydroxamzuur op den bodem liggen; uit de bovenstaande vloeistof verkrijgt men het laatste door deze met $\text{Ba}(\text{OH})^2$ te vermengen en daarna het barietzout in water gesuspendeerd met de berekende hoeveelheid zwavelzuur te ontleden. Het onopgelost geblevene lost men op in kokende sterke alcohol, bij bekoeling scheidt zich dan het dibenzhydroxamzuur af. Voor de bereiding van het dibenzhydroxamzuur is het niet noodig van een zuiver hydroxylaminzout uit te gaan.

LOSSEN bereidde het b. v. door een mengsel van zoutzuur en salpeterzuur, na reductie met tin, met soda te praecipiteren, en dan de van het tinoxidul bevrijde vloeistof met soda en daarna met $C^7H^5O Cl$ te behandelen. Benzhydroxamzuur ontstaat bij deze bereidingswijze in zeer geringe hoeveelheid.

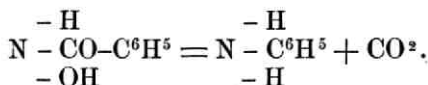
Het benzhydroxamzuur splitst zich bij verhitting met verdund zout- of zwavelzuur in benzoëzuur en zwavelzuurhydroxylamin. Het is een éénbasisch zuur, met de alcaliën vormt het echter bij voorkeur zure zouten. De zink- en calciumzouten zijn neutraal; dit is geheel analoog met het later te bespreken oxalohydroxamzuur, waarvan ook kalium- en natriumzouten en neutrale zink- en calciumzouten bestaan. Oplossingen van het zure natriumzout geven onder anderen met sublimaat een geelachtig, met zilvernitraat een wit neerslag; beide zijn onoplosbaar in een overmaat van het reagens, het zilverneerslag wordt na eenige oogenblikken zwart. Het vrije zuur als ook de alkalizouten geven met ferrichloruur een donkerrood neerslag, dat zich in een overmaat van ferrichloruur met eene donker kersroode kleur oplost; verdund zout- of zwavelzuur verhinderen het optreden van dit kleurverschijnsel niet; met HCl aangezuurde oplossingen van het benzhydroxamzuur geven met ferrichloruur geen neerslag maar wel de karakteristieke kleur. Ook het dibenzhydroxamzuur wordt in alcoholische oplossing gemakkelijk door zoutzuur in benzoëzuur en hydroxylamin zout gesplitst. In alcalische vloeistoffen is de ontleding eene geheel andere, b. v. door $Ba(OH)^2$ ontstaat benzoëzure bariet en benzhydroxamzure bariet.



Deze methode kan dus voor de bereiding van benzhy-

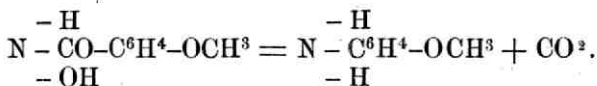
droxamzuur gebruikt worden. Omgekeerd kan men ook weder gemakkelijk dibenzhydroxamzuur uit benzhydroxamzuur bereiden door namelijk het laatste in waterige oplossing te schudden met benzoylechloruur. Ook het dibenzhydroxamzuur is een éénbasisch zuur. Eene versch bereide oplossing van dibenzhydroxamzure kali geeft met ferrichloruur en roodachtig geel neerslag; de zouten van de alcalische aarden zijn ter onderscheiding van die van het benzhydroxamzuur oplosbaar. Het vrije zuur wordt door ferrichloruur niet gekleurd.

Bij destillatie van het benzhydroxamzuur ¹⁾ heeft er als het ware eene inwendige oxidatie plaats; er ontstaat n.l. kooldioxid en anilin



Lossen heeft echter gevonden, dat de ontleding niet geheel op deze wijze plaats heeft; er ontstaat veel minder anilin dan men volgens deze formule verwachten zoude. Kleine hoeveelheden benzoezuur en ammoniak heeft hij tevens aangetoond; eene juiste uitdrukking heeft hij nog niet voor deze ontleding kunnen vinden.

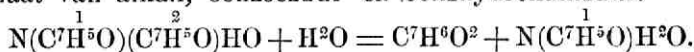
Bij destillatie van anishydroxamzuur heeft hij eene geheel analoge ontleding waargenomen. Behalve amidoanisol en kooldioxid ontstaan aniszuur en ammoniak in geringe hoeveelheid.



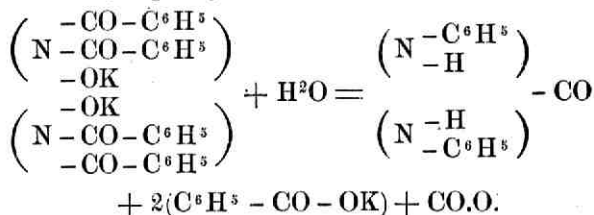
Bij destillatie der bariumzouten dezer beide zuren vond hij dat er veel meer anilin en amidoanisol gevormd werden.

¹⁾ Annalen der Chem. Bd. 175. S. 257.

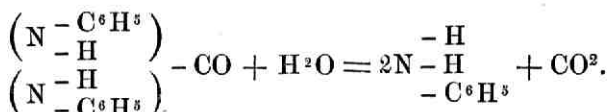
Dibenzhydroxamzuur vormt bij behandeling met een overmaat van alkali, benzoëzuur en benzhydroxamzuur.



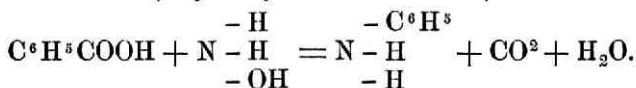
Dibenzhydroxamzure kali vormt bij behandeling met kokend water, diphenylureum, koolzuur en benzoëzure kali.



Het diphenylureum gaat onder verdere opneming van de elementen van het water over in anilin en koolzuur.



Ten slotte komt dus de geheele ontleding hierop neder:
benzoëzuur + hydroxylamin = anilin + koolzuur.



Cinnamylhydroxamzuren ¹⁾, die op geheel analoge wijze door ROSCOCKI zijn bereid als de benzhydroxamzuren, bezitten ook in hoofdzaak hetzelfde karakter als deze. De inwerking van kali, van zoutzuur en de ontleding bij destillatie der cinnamylhydroxamzuren is niet zoo eenvoudig dan die der benzhydroxamzuren.

Ook kunnen volgens LOSSEN alle hydrog. atomen in het hydroxylamin gesubstitueerd worden door benzoyl, wanneer men namelijk C^6H^5COCl in een koolwaterstof

¹⁾ Annalen der Chemie. Bd. 178. S. 213.

oplost die bij 110° kookt en hierop droog zoutzuur-hydroxylamin laat inwerken; het tribenzhydroxylamin ontstaat ook door dibenzhydroxamzuren kali met C^7H^5OCl op een waterbad te verwarmen. Bij deze laatste bereidingswijze ontstaan twee verschillende tribenzhydroxylaminen; zij vertoonen namelijk verschil in smeltpunt en oplosbaarheid in aether als ook in kristalvorm. Beide ondergaan volgens STEINER ¹⁾ bij behandeling met alcoholische kali, met geconcentreerd zoutzuur en bij destillatie dezelfde ontleding.

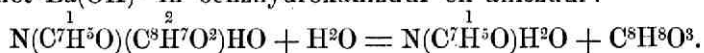
Even gemakkelijk als men H atomen door benzoyl kan vervangen, geldt dit zelfde voor het anisyl. LOSSEN bereidde verschillende verbindingen, waarin zoowel anisyl als benzoyl voorkwamen. Om deze verbindingen te onderscheiden bestempelt hij de H atomen met cijfers en wel met 1, 2 en 3. Het H atoom 1 noemt hij dat, hetwelk in benzhydroxamzuur door benzoyl is vervangen, het waterstofatoom 2 dat in benzhydroxamzuur niet maar dat in dibenzhydroxamzuur door benzoyl verplaatst is, het H at. 3 is dan natuurlijk dat, hetwelk in dibenzhydroxamzuur niet door benzoyl is vervangen. Om de schrijfwijze gemakkelijk te maken, plaatst hij boven de ingebrachte groepen de cijfers 1, 2 of 3 en noemt die groep het eerst die de plaats 1 inneemt. Ik zal deze cijfers uitsluitend gebruiken om de rangorde aan te geven waarin de groepen in het hydroxylamin zijn gebracht; de groep die dus in de eerste plaats een H at. in het hydroxylamin verplaatst, wordt het waterstofatoom 1 genoemd, en zoo vervolgens.

Hij bereidde nu benzanishydroxamzuur ontstaan uit
benzhydroxamzuur door anisylchloruur, en anisbenzhydrox-

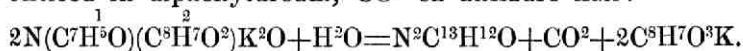
¹⁾ Annalen der Chemie. Bd 178. S. 225.

amzuur bereid uit anishydroxamzuur door benzoylchloruur. Het eerste smelt bij 133—134°, het laatste bij 147—148°. Hij onderzocht nu verder hoe deze beide zuren zich ten opzichte van verschillende reagentia gedroegen.

1°. Benzanishydroxamzuur ontleedt zich bij behandeling met $\text{Ba}(\text{OH})^2$ in benzhydroxamzuur en aniszuur:



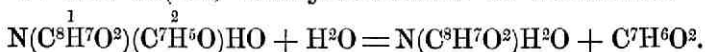
2°. Benzanishydroxamzure kali wordt door kokend water ontleed in diphenylureum, CO^2 en aniszure kali:



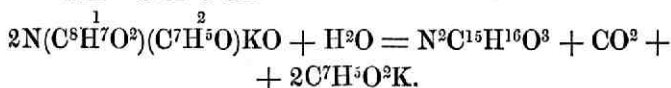
3°. Benzanishydroxamzuur levert bij destillatie anisanilid en aniszuur.

Het anisbenzhydroxamzuur geeft bij behandeling met dezelfde middelen de volgende ontledingsprodukten:

1°. Met $\text{Ba}(\text{OH})^2$ anishydroxamzuur en benzoëzuur:



2°. Met kokend water een ureum

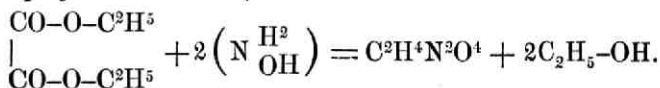


3°. Bij destillatie het met anisanilid isomere benzoyl-
 $\text{— C}^6\text{H}^4\text{O—CH}^3$
 amidoanisol $\text{N—C}^7\text{H}^5\text{O}$ en benzoëzuur.
 — H

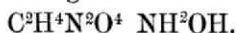
Al de tot nu toe besproken substituties van hydrogenium-atomen door zuurrestes hadden plaats in één en hetzelfde molecuul. Wij kennen ook een geval, waar in twee moleculen hydroxylamin twee hydrogeniumatomen door een

bivalente zuurrest zijn vervangen, namelijk door het zuur-radicaal van het oxalzuur.

Wanneer men hydroxylamin laat inwerken op oxaal-aether ¹⁾, dan ontstaan er twee verschillende lichamen, die de zelfde samenstelling bezitten, namelijk $C^2H^4N^2O^4$ of een polymeer hiervan;



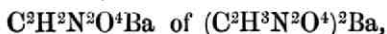
Beide bezitten een zuur karakter; één van deze beide zuren, dat LOSSEN oxalohydroxamzuur noemt, is nog alleen nader onderzocht. Men verkrijgt dit zuur gemakkelijk gekristalliseerd door bij eene warme alcoholische hydroxylaminoplossing zuringzure aethylaether te voegen, eenige minuten te koken en daarna te laten bekoelen. Men verkrijgt dan gewoonlijk ligte dunne blaadjes, die uit het hydroxylaminzout van het oxalohydroxamzuur bestaan; het heeft de samenstelling:



Het zuur zelf wordt hieruit door behandeling met verdund zoutzuur vrij gemaakt; in koud water is het moeilijk oplosbaar. Het kan daarom door omkristallisatie uit kokend water gezuiverd worden. Hij heeft voor dit zuur de formule gevonden:

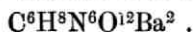


De zouten van het oxalohydroxamzuur exploderen bij verhitting tot $\pm 170^\circ$ of door overgieting met sterk zwavelzuur. Het bariumpzout, dat o. a. verkregen kan worden door eene oplossing van het hydroxylaminzout met chloorbarium neer te slaan, heeft niet de samenstelling:

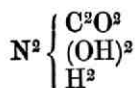


¹⁾ Zeitschrift für Chemie. Neue Tolage. III, S. 129.

maar komt het best overeen met de formule:



Het waterstof- en stikstofgehalte stemde met deze formule evenzoo; de koolstof kon LOSSEN niet door een gewone elementairanalyse bepalen, omdat het zout hevig explodeert; bovendien hield hij telkens onontlede koolzure bariet terug. Hij heeft daarom het zout met HNO^3 overgoten, waardoor CO^2 en misschien ook CO vrij werd, terwijl er zuringzuur in de vloeistof terug blijft; door bepaling nu van de koolstof, zoo wel in de gasvormige produkten als in het terugblijvende, verkreeg hij eene hoeveelheid die zeer goed met deze formule overeensteinde. Met een overmaat van bijtende kali is het niet mogelijk een neutraal zout van het oxalohydroxamzuur te verkrijgen; het is daarom dat LOSSEN het waarschijnlijk vindt (ook omdat bij behandeling met salpeterzuur slechts een bepaald gedeelte van de koolstof als zuringzuur uittreedt), om aan het oxalohydroxamzuur de volgende constitutie toe te schrijven:



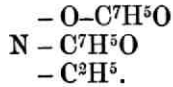
Deze verbinding kan dus beschouwd worden als een verb. van 2 mol. hydroxylamin door de tweewaardige groep C^2O^2 onder uittreding van 2 at. hydrogenium.

Het tweede zuur van dezelfde empirische samenstelling, dat te gelijker tijd ontstaat, is veel meer oplosbaar in water; het is echter nog niet nader onderzocht.

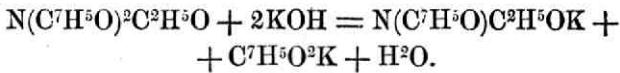
Door inwerking van aethyljoduur op dibenzhydroxamzuur zilver heeft EISELER ¹⁾ twee aethers verkregen, en wel

¹⁾ Annalen der Chemie. Bd. 175. S. 326.

beide dibenzhydroxamzuren aethylaether, de eene evenwel gekristalliseerd en de andere als olieachtige druppels. Volgens LOSSEN (waarover later) zoude de dibenzhydroxamzuren aethylaether de volgende samenstelling hebben:

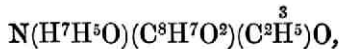


Men zou verwachten dat bij behandeling met HCl het lichaam onder opname van de elementen van het water gesplitst zoude worden in benzoezuur en aethylhydroxylamin, de werking bleek echter op die wijze niet plaats te hebben. Er werd benzoezuren aethylaether en hydroxylamin gevormd; door KOH heeft dezelfde ontleding plaats, in de koude ontstaat hierbij als tusschenprodukt nog aethylbenzhydroxamzuur

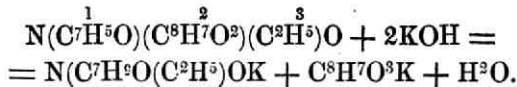


Bij inwerking van aethyljoduur op zilverzouten ontstaat niet altijd de aether die men verwacht. EISELER vermoedt dan ook hier verplaatsing van atomen in het molecuul.

Om de plaatsing van die aethylgroep in het molecuul te bepalen, is hij uitgegaan van benzanishydroxamzuren aethylaether



welke hij op analoge wijze bereidde als de dibenzhydroxamzuren aether. Wanneer men benzanishydroxamzuren aether met KOH ontleedt, splitst deze zich in aethylbenzhydroxamzuur- en aniszuurzout.

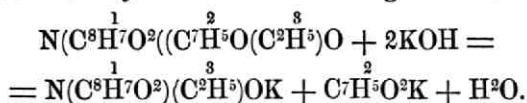


Met geconcentreerd zoutzuur splitst zich de benzanis-

hydroxamzure aethylaether in benzoeaether, aniszuur en hydroxylaminzout. Hij vergeleek nu de ontledingsprodukten van deze aether met die van anisbenzhydroxamzure aethylaether



evenzoo uit anisbenzhydroxamzuur zilver en aethyljoduur bereid, waarbij weder een olieachtig isomeer ontstond nevens de kristallyne. Door behandeling met KOH ontstaan

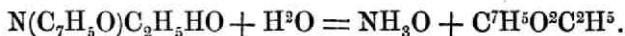


Hieruit blijkt dus dat bij ontleding van een dibenzhydroxamzure aether met twee verschillende zuurradicalen door KOH, dat zuurradicaal uit het molecuul uittreedt, dat in de tweede plaats in het hydroxylamin gebracht is.

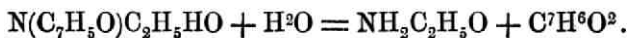
Dr. MARTIN E. WALDSTEIN heeft onderzocht of het lichaam dat EISELER aethylbenzhydroxamzuur noemt en dat hij verkreeg door inwerking van bijtende kali op dibenzhydroxamzure aether, hetzelfde is als dat, hetwelk hij verkreeg bij behandeling van benzhydroxamzuur zout met aethyljoduur. Als de beste bereiding voor deze aether geeft hij op, dat men bij 1 molecuul benzhydroxamzuur, alcoholische kali (2 mol.) en daarna 1 mol. aethyljoduur moet voegen. Onder gedurig omschudden laat hij deze vloeistof gedurende 24 uren aan zich zelve over; het filtraat dat eerst tot droog toe op het waterbad ingedampt en daarna met veel water wordt overgoten, leidt hij een krachtigen stroom CO² gedurende ongeveer een uur, hierdoor wordt de kaliumverbinding van de aether ontleed. Men schudt nu met aether uit en onttrekt aan deze aetherische oplossing door gegloeide potasch het water en laat dan de aether verdampen. De gevormde kristallen worden door herhaalde kristalli-

satie uit alcohol gezuiverd. Deze zoowel als de door EISELER bereide aether vertoonden beide eene zwak zure reactie. De door EISELER bereide wordt evenwel reeds door zoutzuur in zeer verdunde oplossing in benzoëzure aethylaether en zoutzuur-hydroxylamin ontleed, terwijl de door WALDSTEIN bereide geconcentreerd zoutzuur en verhoogde temperatuur voor de ontleding noodig heeft.

Het aethylbenzhydroxamzuur (EISELER) wordt op de volgende wijze ontleed:



De door WALDSTEIN bereide wordt door sterk HCl bij 100° in een toegesmolten buis op de volgende wijze ontleed:

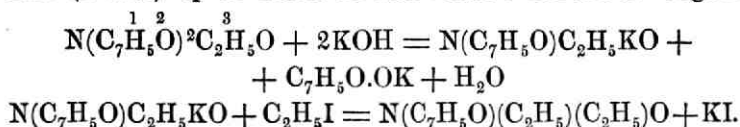


2°. SUBSTITUTIE VAN H. ATOMEN DOOR ENKEL
POSITIEVE RADIKALEN.

Wij zien dus dat WALDSTEIN het aethylhydroxylamin reeds verkregen heeft terwijl EISELER te vergeefs beproefde om hetzelfde door splitsing uit het aethylbenzhydroxamzuur te verkrijgen. w. LOSSEN en JOS. ZANNI ¹⁾ hebben dit doel trachten te bereiken door ontleding van de aethylbenzhydroxamzure aethylaether; dus uit een hydroxylamin waarin het radikaal aethyl twee malen aanwezig is. EISELER heeft het aethylbenzhydroxamzuur slechts als een olieachtige vloeistof verkregen. Dit moet volgens LOSSEN en ZANNI aan verontreiniging worden toegeschreven, want door gebruik te maken van zuivere dibenzhydroxamzure

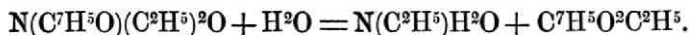
¹⁾ Annalen der Chemie. Bd. 182. S. 220.

aether verkregen zij het in goed gevormde kristallen; het zuur scheidt zich wel dikwijls olieachtig af, maar door toevoeging van een kristal wordt het vloeibare zuur vast. Zij bereidden de aethylbenzhydroxamzuren aethylaether door 1 mol. aethylbenzhydroxamzuur in zeer sterke alcoholische kali (1 mol) op te lossen en dan 1 mol C^2H^5I toe te voegen:



De reactie heeft reeds bij gewone temperatuur plaats; na toevoeging van water wordt dan door schudding met aether de aethylbenzhydroxamzuren aether opgelost; deze oplossing wordt met gegloeide potasch gedroogd, afgefiltreerd en dan verdampt.

Door inwerking van zoutzuur splitst zich de aethylbenzhydroxamzuren aethylaether onder opname van de elementen van het water in aethylhydroxylamin en benzoëzuren aethylaether



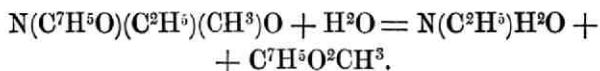
Het zoutzuur-aethylhydroxylamin vervloeit gemakkelijk; uit de oplossing in alcohol wordt het door aether neergeslagen. Zilver-, kwik- en koperzouten worden in alcalische oplossingen gemakkelijk gereduceerd. De alcoholische oplossing wordt door $PtCl^4$ niet neergeslagen, na toevoeging van aether scheidt zich een platini-dubbelzout af als een geel poeder, dat de samenstelling heeft:



Aethylbenzhydroxamzuren methylaether wordt uit aethylhydroxamzuren kali door methylioduur verkregen. Bij behandeling van deze aether met zoutzuur ontstaat methyl-

hydroxylamin en benzoezure aethylaether. Het vormt een platini-dubbelzout, analoog zamengesteld aan de aethylhydroxylamin platiniverbinding.

Op overeenkomstige wijze werd de methylbenzhydroxamzure aethylaether door verdund zoutzuur in aethylhydroxylamin en benzoezure methylaether gesplitst.



De aethylbenzhydroxamzure methylaether en de methylbenzhydroxamzure aethylaether zijn dus isomeer, want zij leveren bij behandeling met zoutzuur verschillende ontledingsprodukten.

ZESDE HOOFDSTUK.

Constitutie van het hydroxylamin.

De constitutie van het hydroxylamin werd het eerst door LOSSEN aangenomen als te zijn:
$$\begin{array}{c} - H \\ N - H \\ - OH \end{array}$$
 om daarmede

te verklaren dat de stof een overeenkomst heeft met NH^3 ; een H zou door OH vervangen zijn en zich overigens even als NH^3 met de zuren in haar geheel verbinden. Bij de gesubstitueerde verbindingen wordt het dan de vraag, welke H atomen door de radicalen of restes benzoyl, anisyl, aethyl, enz. vervangen zijn. Om dit te bepalen zijn door LOSSEN, EISELER, WALDSTEIN en anderen vele proefnemingen gedaan, zoo als uit het volgende korte overzicht blijkt.

LOSSSEN gaat van de mijns inziens onjuiste hypothese uit, dat er zich in het hydroxylamin twee geheel gelijkwaardige H atomen zouden bevinden en van de zeker ook niet juiste hypothese dat elk verschil in eigenschappen van twee substitutieprodukten, die dezelfde groepen bevatten maar langs verschillenden weg verkregen zijn, kan

verklaard worden door voor de gesubstitueerde H atomen bijzondere plaatsen in de structuurformules aan te nemen.

Zoo als ik boven vermeld heb, vond hij een verschil van eigenschappen in het hydroxamzuur waarin anisyl en benzoyl gesubstitueerd waren, naarmate eerst het benzoyl en dan het anisyl was ingebracht, of omgekeerd. Wederom noteerende met 1, 2, 3 naar de orde van opvolging der substitueering, was dus het benzanishydroxamzuur $N(C^1H^5O)(C^2H^7O^2)HO$ verschillend van anisbenzhydroxamzuur $N(C^1H^5O^2)(C^2H^7O)HO$.

Zij verschillen in smeltpunt en gedragen zich anders bij verschillende ontledingen:

1^o. Met een overmaat van alcali treedt dat zuurradicaal uit het hydroxylamin dat het waterstofatoom 2 vervangt, het zuurradicaal dat het waterstofatoom 1 verplaatst blijft in het gevormd wordende monohydroxamzuur.

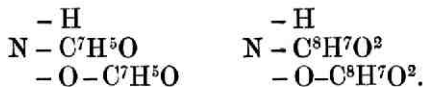
2^o. Bij ontleding van de neutrale dihydroxamzuren alcaliën door kokend water treedt het zuurradicaal, dat het waterstofatoom 2 verplaatst, in verbinding met OM uit, het zuurradicaal dat het H at. 1 verplaatst wordt in CO en in het alcoholradicaal dat het nevens CO bevat ontleed, het CO komt voor de helft als CO² vrij, het andere gedeelte wordt teruggevonden in het gevormde ureum, waarin ook bovengenoemd alcoholradicaal wordt opgenomen.

3^o. Bij destillatie der dihydroxamzuren ontleedt zich een gedeelte in koolzuur en in een alkalamid, dat het zuurradicaal, hetwelk het H at. 2 vervangt, en het alcoholradicaal hetwelk het H at. 1 verplaatst, bevat. Bovendien ontstaat een vrij zuur, dat alleen het zuurradicaal, hetwelk dat het H at. 2 vervangt, bevat.

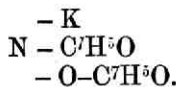
Hieruit blijkt dus dat het benzanishydroxamzuur en het

anisbenzhydroxamznur onder dezelfde bewerkingen verschillende ontledingsprodukten geven.

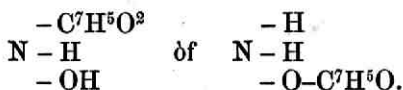
Omdat LOSSEN nu aannam dat twee hydrogenium atomen geheel gelijkwaardig zijn in het hydroxylamin, leidde hij daaruit af, dat eerst één dier beide atomen werd gesubstitueerd, en dan het H atoom, dat door middel van zuurstof aan de stikstof gebonden is, zoodat de structuurformule zou zijn voor de door hetzelfde radicaal twee malen gesubstitueerde zuren:



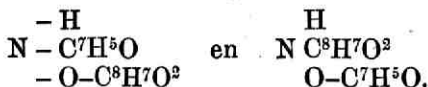
In de dihydroxamzuren zou dus het metaal dadelijk aan de stikstof verbonden zijn:



Omtrent de structuurformule der monohydroxamzuren verspreiden deze ontledingen volstrekt geen licht; deze kan zijn:



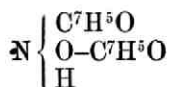
De beide isomere zuren benzanishydroxamzuur en anisbenzhydroxamzuur zouden de volgende structuurformule verkrijgen:



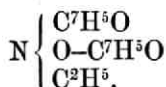
Zooals wij in het vorige hoofdstuk gezien hebben heeft LOSSEN twee isomere tribenzhydroxylaminen gemaakt, wier bestaan dus volgens zijne theorie geene chemische isomeriën zouden zijn. Nu gaat het toch niet aan om daarom alleen deze isomeriën tot de physische te brengen.

De beschouwingen van EISELER zijn geheel van denzelfden aard. Hij bereidde, zoo als vroeger is beschreven, dibenzhydroxamzure aethylaether door inwerking van dibenzhydroxamzuur zilver op aethylioduur. Hij verkreeg daarbij een gekristalliseerde en een olieachtige aether van dezelfde samenstelling, die dezelfde ontledingsprodukten opleverden.

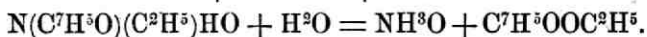
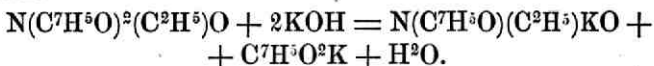
Aan het dibenzhydroxamzuur komt volgens de theorie van LOSSEN de volgende structuur toe:



de gevormde aether moet dan deze structuur hebben:



Omdat nu dibenzhydroxamzuur bij ontleding door zoutzuur gemakkelijk in benzoëzuur en hydroxylamin gesplitst wordt, verwachtte hij bij dezelfde ontleding van de dibenzhydroxamzure aethylaether, benzoëzuur en aethylhydroxylamin. Hij vond evenwel dat de ontleding niet zoo plaats had, maar dat er benzoëzure aethylaether, benzoëzuur en hydroxylamin gevormd werd. Ook bij de ontleding met KOH bevond hij dat geen aethylhydroxylamin gevormd werd; er ontstond aethylbenzhydroxamzure kali en benzoëzure kali. Het aethylbenzhydroxamzuur geeft bij ontleding met zoutzuur wederom hydroxylamin en benzoëzure aethylaether.



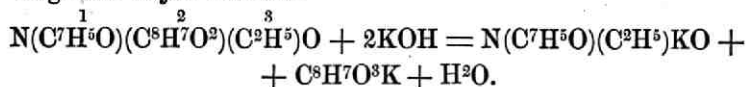
Daardoor begon hij te twifelen of de aethylgroep wel werkelijk in de dibenzhydroxamzure aethylaether onmid-

delijk aan de stikstof gebonden is, hetgeen men volgens LOSSÉN'S theorie toch moet aannemen zooals boven reeds is uiteengezet.

Hij vroeg zich daarom af of wellicht door de inwerking van aethylioduur op dibenzhydroxamzuur zilver eene verplaatsing der atomen in het molecuul heeft plaats gehad, zoo als dit meer bij dergelijke inwerking plaats heeft, in dit vermoeden werd hij versterkt toen hij bij de bereiding te gelijker tijd eene andere modificatie van dezelfde aether zag ontstaan; doch zoo als ik reeds heb opgegeven vertoonde deze laatste dezelfde chemische eigenschappen als de gekristalliseerde, zoodat hieruit omtrent eene verplaatsing der atomen in het molecuul niets met zekerheid kan worden afgeleid.

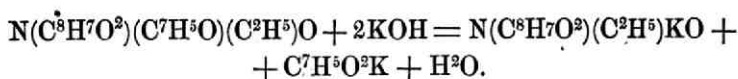
Om nu uit te maken hoe de aethylgroep in de dibenzhydroxamzure aethylaether aan de stikstof gebonden is, vergelijkt hij de ontledingsprodukten van benzanishydroxamzure aethylaether $(N(C^7H^5O)(C^8H^7O^2)(C^2H^5)O)$ en van anisbenzhydroxamz. aethylaether $N(C^8H^7O^2)(C^7H^5O)(C^2H^5)O$. Beide aethers werden op analoge wijze bereid uit het zilverzout van het zuur met aethyljoduur.

Zooals ik reeds vroeger uitvoeriger heb opgegeven, wordt benzanishydroxamzure aethylaether door KOH op de volgende wijze ontleed:



de vorming van aethylbenzhydroxamzuur bewees hij door de ontleding met HCl, er ontstaat dan hydroxylamin en benzoëzure aethylaether.

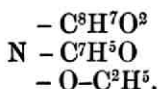
De anisbenzhydroxamzure aethylaether daarentegen wordt op de volgende wijze ontleed:



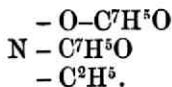
De gevormde aethylanishydroxamzure kali wordt door zoutzuur volgens EISELER ontleed in aniszure aethylaether en hydroxylamin.

Hieruit blijkt dat bij ontleding van een dihydroxamzure aether met twee verschillende zuurradicalen door KOH dat zuurradicaal uit de verbinding uittreedt dat het laatst in het hydroxylamin is ingebracht; dus volgens LOSSEN het H atoom 2. Uit benzanishydroxamzure aether treedt anisyl, uit anisbenzhydroxamzure aether benzoyl uit.

Hij trekt nu de volgende conclusie: het aethyl is in de genoemde aethers aan de stikstof gebonden, er heeft dus bij de vorming dezer aethers geene atoomverplaatsing in het molecuul plaats gehad. Gesteld, zegt hij, dat dit het geval geweest was, zoo zouden benzanishydroxamzure aethylaether en anisbenzhydroxamzure aethylaether identisch moeten zijn, want beide zouden dan de volgende structuur moeten hebben:



De ontledingen leerden dat dit niet het geval is; de constitutie van de dibenzhydroxamzure aethylaether moet dus zijn:



Ik merk hier wederom op dat de geheele redenering een verschil van de beide dadelijk aan de stikstof gebonden hydrogenium atomen buiten sluit.

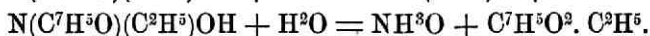
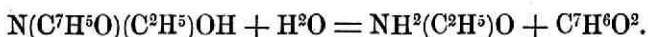
Mij dunkt, dat wederom hieruit blijkt, dat de ontledingen

van de dibenzhydroxamzure aethylaether niet voldoende verklaard kunnen worden met de door LOSSEN gegeven structuur van het hydroxylamin.

Door het aannemen van drie in chemisch karakter verschillende H atomen in het hydroxylamin zou de geheele ontleding beter worden opgehelderd, want er is dan geen bezwaar om aan te nemen dat het aethyl door middel van zuurstof in de dibenzhydroxamzure aethylaether aan de stikstof gebonden is.

De door WALDSTEIN bereide benzhydroxamzure aethylaether bleek isomeer te zijn (zie het voorgaande hoofdstuk) met het aethylbenzhydroxamzuur dat EISELER bereidde.

De ontleding van beide aethers met zoutzuur toch was geheel verschillend, het aethylbenzhydroxamzuur ontleedt gemakkelijk door zoutzuur in hydroxylamin en benzoëzure aethylaether; de benzhydroxamzure aethylaether heeft voor de ontleding sterk zoutzuur en eene hoogere temperatuur noodig; bovendien ontstaan andere ontledingsprodukten, namelijk aethylhydroxylamin en benzoëzuur:

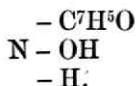


In EISELER's aethylbenzhydroxamzuur is het C^2H^5 , zooals hij meent bewezen te hebben, dadelijk aan de stikstof verbonden; het benzoyl in aethylbenzhydroxamzuur is op dezelfde wijze gebonden als in benzhydroxamzure aethylaether; beide verplaatsen het H atoom 1. Was nu benz-

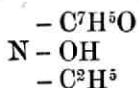
hydroxamzuur $\text{N} \begin{array}{l} - \text{O}-\text{C}^7\text{H}^5\text{O} \\ - \text{H} \\ - \text{H} \end{array}$, dan zouden geen twee isomere

aethylderivaten hiervan kunnen worden afgeleid, omdat de beide H atomen volgens LOSSEN's theorie gelijkwaardig

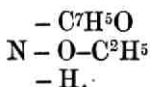
zijn, er blijft dan niets anders over dan voor het benzhydroxamzuur de volgende constitutie aan te nemen:



Nu kunnen beide isomeriën verklaard worden. Het aethylbenzhydroxamzuur, zegt WALDSTEIN, moet dus de constitutie

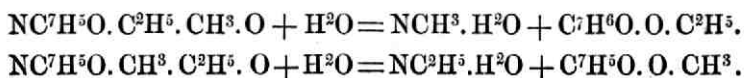


hebben en de benzhydroxamzure aethylaether:



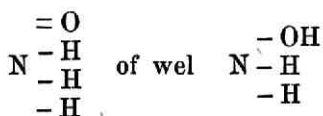
Wederom blijkt hieruit, dat de reacties welke beide aethers vertoonen, niet in overeenstemming zijn met de aangenomen structuurformules. Bij de ontleding met zoutzuur b.v. zien wij juist het tegenovergestelde gebeuren van hetgeen men volgens de structuurformule verwachten zoude. Afsplitsing van de aethylgroep wordt verkregen waar deze niet verwacht wordt en omgekeerd.

LOSSEN en ZANNI bereidden, zoo als ik vroeger heb opgegeven, aethylbenzhydroxamzure methylaether en methylbenzhydroxamzure aethylaether. Zij vonden door vergelijking van de ontledingsprodukten dezer aethers door dezelfde chemische agentia, dat beide metameer waren. De eerste ontleedt volgens hun door zoutzuur in methylhydroxylamin en benzoëzure aethylaether; de laatste in aethylhydroxylamin en benzoëzure aethylaether volgens de volgende formules:



Zij besluiten hieruit, dat dan ook in de aethylbenzhydrox-
amzure aethylaether de beide aethylgroepen op verschil-
lende wijze gebonden zijn. Hij geeft echter bij deze onder-
zoekingen, die 't laatst openbaar zijn gemaakt, geene verdere
hypothese, waardoor dit verschil wordt teweeg gebracht.
Evenmin geeft hij voor het aethylhydroxylamin eene
structuurformule. LOSSEN komt hier dan ook van zijne
hypothese terug en neemt nu drie ongelijkwaardige water-
stofatomen in het hydroxylamin aan, waarover hij eene
latere onderzoeking aankondigt.

Uit alles blijkt genoegzaam, dat de H atomen zeker elk
hunne bijzondere waarde hebben, of liever dat als een
aatom gesubstitueerd is, het karakter van het hydroxylamin
reeds gewijzigd is, door eene tweede en derde substitutie
telkens meer, en dat de zoogenaamde structuurformule
niet alle isomeriën en verschillen verklaren kan, en even-
min de samenstelling van het hydroxylamin uitdrukken.
Ik geloof dat het dan ook eene onvruchtbare discussie is
of de structuurformule



meer waarde heeft. De eerste zou men willen aannemen
b.v. om de synthese uit NO en H³ (in statu nascendi).
Maar zij kan dan toch niet uitdrukken, op welke wijze
de N aan het O en de H atomen gebonden is. De tweede
zou men willen aannemen onder anderen omdat het hy-
droxylamin zich met zuren verbindt tot zouten, die zoo-
veel overeenkomst met de ammoniakzouten hebben.

Het is dus zeker beter om al de analogien en verschillen met andere stikstofverbindingen op te zoeken, en er zich vooreerst van te onthouden om deze in eene structuurformule te willen uitdrukken.

Gaat men de stikstof-zuurstofverbindingen na en de ammoniak, dan ontstaat door inwerking van waterstof uit NO^2OH achtereenvolgens: NO.OH , N.OH (Divers) ¹⁾, NH^2OH , NH^3 .

Aan het hydroxylamin zou dus eene plaats toekomen tusschen NOH en NH^3 . Bovendien als men het salpeterzuur als een nitroverbinding beschouwt, die even als de andere nitroverbindingen tot amidoverbinding kan gereduceerd worden, zoo wordt door de reductie ten slotte de groep NO^2 in NH^2 veranderd.

Het hydroxylamin heeft nu eene groote analogie met NH^3 , want tegenover zuren gedraagt het zich als een basis. Het vormt op dezelfde wijze zouten en ook, zooals uit mijne onderzoekingen blijkt, op dezelfde wijze dubbelzouten. Maar de groep OH , of althans het O atoom doet zijn invloed gevoelen, want er wordt minder warmte vrij:

$$\begin{array}{r} (\text{H}_3\text{N aq., HCl aq.}) \dots = 124 \text{ hectocaloriën} \\ (\text{H}_3\text{NO aq., HCl aq.}) \dots = 92 \quad \dots \end{array}$$

Dus een verschil van 32 hectocaloriën.

Daarmede is geheel in overeenstemming dat H^3N het hydroxylamin uit zijne zouten drijft, zooals BERTHELOT heeft aangetoond ²⁾, en de daarbij ontwikkelde warmte moet gelijk zijn aan dit verschil:

$$(\text{NH}^3\text{O HCl aq., NH}^3 \text{ aq.}) = 32 \text{ h. c.}$$

¹⁾ Jahresber. 1871. S. 235.

Journ. of the Chem. Society. Vol. IX. 1871. p. 484.

²⁾ Comptes rendus. T. 83. p. 473. 1876.

Analogie en verschil tusschen H^3N en H^3NO moeten ook bij de substitutie door positieve of negatieve radicalen voor den dag komen.

Als in ammoniak een H atoom door een alcohol-radicaal wordt gesubstitueerd, blijft het basische karakter behouden of wordt sterker. Het tetramethylammoniumhydroxid geeft dezelfde warmteontwikkeling met zuren als de alcaliën, evenzoo platodiaminhydroxid $\text{Pt}(\text{NH}^2)^2(\text{OH})^4$. ¹⁾ Worden daarentegen amidën uit NH^3 gevormd, dan verzwakt het zuurstofhoudende radicaal het basisch karakter. Zij gedragen zich te gelijker tijd als zwakke basen en als zuren.

Zij verbinden zich met zuren ²⁾; de zouten die hierbij gevormd worden zijn evenwel zeer onbestendig. Met sommige metaaloxiden, zooals Ag^2O en HgO , ontstaan bijv. verbindingen zooals:



Deze laatste geeft bij koking met kali een analogo zamengesteld zout, dat reeds door CO^2 ontleed wordt. De primaire amidën komen dus in dit opzicht overeen met zwakke zuren, eenigszins herinnerende aan de phenolen.

De diamiden staan dichter bij de zuren; zoo gedraagt zich b.v. het diacetamid volkomen als een zuur, dat goed gekarakteriseerde zouten vormt, waarin de waterstof van de NH groep door metalen is verplaatst. Het benzoyltoluolsulfamid $\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^7\text{H}^5\text{O}$ gedraagt zich volkomen als een éénbasisch zuur. Het drijft o. a. het koolzuur uit de carbonaten der alcaliën en alcalische aarden uit en vormt zeer bestendige zouten. De triamiden hebben het karakter van een anhydried.

¹⁾ J. f. pr. Ch. Band XIII. S. 241. 1876.

²⁾ Handwörterbuch von H. v. Fehling. Band I. S. 378.

Wordt dus in de ammoniak door vervanging van 1 H at. door een zuurradicaal het basische karakter verzwakt, dan is het evenzoo te verwachten dat het hydroxylamin, hetwelk reeds eene groep OH of althans O bevat, nog sterker dan de ammoniak den invloed van de substitutie door een zuurstofhoudend radicaal ten opzichte van het verkrijgen van een zuur karakter ondervindt.

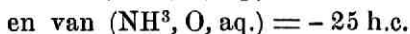
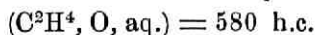
Het hydroxylamin heeft op zich zelf geen zuur karakter meer, terwijl de verbinding NOH dit nog wel heeft, omdat daarvan zouten bestaan (zilverzout). Maar vervangt men een of twee atomen waterstof in het hydroxylamin door zuurstofhoudende radicalen, dan verkrijgt men weder zuren. Benzhydroxamzuur, anishydroxamzuur, oxalohydroxamzuur zijn bepaalde zuren, die allerlei zouten vormen, en het ligt voor de hand om zich voor te stellen dat nu de groep OH weer optreedt, welks waterstofatoom door metalen wordt vervangen of wel door alcoholradicalen, in welk laatste geval een aether ontstaat.

Wordt daarentegen een H atoom door aethyl vervangen, dan blijft het basisch karakter bestaan zoo als in aethylhydroxylamin. Of deze basis sterker is dan het hydroxylamin is nog niet onderzocht. Ook is het ten hoogste waarschijnlijk dat de invoering van het aethylradicaal in het benzhydroxamzuur of anishydroxamzuur deze tot een aether kan maken, of tot een benzaethylhydroxamzuur naarmate het eerste of tweede H atoom gesubstitueerd wordt. Het aethylhydroxamzuur is een zwakker zuur dan het benzhydroxamzuur.

Heeft het hydroxylamin ook eenigszins het karakter van een aldehyd? Voorzeker ja, in zooverre het zoo gemakkelijk O opneemt, even als het onderphosphorigzuur, het hydrozwaveligzuur (van SCHÜTZENBERGER) en de organische

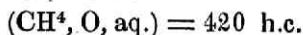
aldehyden. Zij heeft dit zelfs veel sterker dan de zuurstofvrije ammoniak onder gewone omstandigheden. Ook in de reductie door H is overeenkomst en verschil, 2 H at. schuiven zich er tusschen, maar zij blijven bij het aldehyd, zoodat zich een alcohol vormt. Bij het hydroxylamin ontstaat eene splitsing tot H_3N en H_2O . Men zou echter te ver gaan als men de wijze waarop een zuurstof en een waterstofatoom aan de stikstof gebonden zijn, gelijk wilde stellen aan die bij een organisch aldehyd. BERTHELOT merkt terecht naar mijn inzien op, dat uit koolwaterstoffen op eene geheel andere wijze aldehyd ontstaat als uit ammoniak.

Zijne thermische formule der aldehydvorming is



Het zuurstofatoom is dus geheel anders gebonden in het hydroxylamin dan in de organische aldehyden aan de koolstof. Bij de aldehyden is het opgenomen onder vrijwording van warmte, bij het hydroxylamin onder verbruik van warmte; bij het onderphosphorigzuur, hydrozwaveligzuur is nog een tweede zuurstofatoom dat een verschil geeft en een ander karakter aan de groep OH mededeelt.

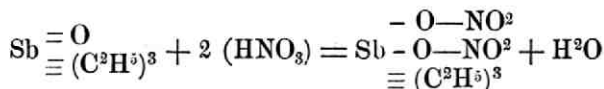
Nog veel minder overeenkomst is er zeker tusschen een alcohol en het hydroxylamin, voor zoover dit de OH groep betreft. Ook hieromtrent merkt BERTHELOT aan, dat de thermische formule geheel verschilt



Terwijl dan ook in de basische hydroxiden het H atoom door zuurradicalen wordt vervangen en een zout of een aether wordt gevormd, vereenigt zich het hydroxylamin op geheel andere wijze met de zuren.

Ook met triaethylphosphinoxid (men kan er bijvoegen triaethylstibinoxid) heeft BERTHELOT het hydroxylamin vergeleken, de analogie tusschen deze verbindingen is evenwel eene beperkte.

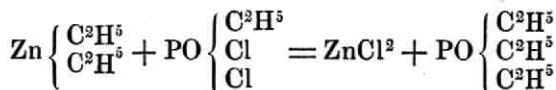
Het triaethylphosphinoxid verbindt zich namelijk in het geheel niet met zuren zooals dit bij hydroxylamin het geval is, het triaethylstibinoxid doet dit wel, maar op eene geheel andere wijze; met salpeterzuur vormt het bijv. een goed gekristalliseerd neutraal zout onder uittreding van de elementen van het water



eene zoutvorming die dus geheel anders is dan zooals wij die bij het hydroxylamin opmerken.

Het triaethylstibin en triaethylphosphin nemen zeer gemakkelijk zuurstof onder warmteontwikkeling op, terwijl de verhouding van hydroxylamin tot ammonia thermisch juist omgekeerd is.

Het triaethylphosphinoxid ontstaat volgens WICHELHAUS ook uit



Met zoutzuur geeft het (volgens HOFFMAN) een produkt $\{(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{P}\}^2\text{OCl}^2$, dus waarin O door Cl^2 is vervangen. CRAFTS en SILVA ¹⁾ beschouwen het als een losse verbinding die de samenstelling nadert $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{POHCl}$.

Het triaethylstibin neemt zelfs de zuurstof op uit HgO .

Het komt mij daarom voor dat wij bij deze lichamen met verzadigde phosphor- en stibiumverbindingen te doen

¹⁾ Bulletin de la Société chimique XVI p. 43.

hebben, terwijl het hydroxylamin meer het karakter van eene niet verzadigde verbinding vertoont.

Het hydroxylamin vertoont zich dus in zijn chemisch karakter het meest als een amid, waarin het zuurstofatoom op eene eigenaardige wijze gebonden is, wellicht het meest overeenkomende met die in N^2O en NO , welke uit de grondstoffen onder verbruik van warmte gevormd worden (-183 en -880 h.c. THOMSEN).

In zooverre is hier de groep OH geheel onderscheiden van die in de hydroxiden der alcaliën, der alcoholen en komt evenmin overeen met de groep OH in de aldehyden. Hoogst merkwaardig is het evenwel dat deze stof zulke sterke reducerende eigenschappen heeft, veel meer dan de ammonia, waar nog wel drie atomen H aanwezig zijn, hetgeen des te meer bewijst, dat de groep OH geheel anders aanwezig is.

Worden de 2 H atomen door zuurstofhoudende radicalen vervangen, dan keert de groep OH waarschijnlijk meer tot zijn oorspronkelijken toestand zooals in het salpeterig-zuur en salpeterzuur terug.

Mij dunkt, het blijkt ten duidelijkste dat eene gewone structuurformule bij het hydroxylamin weinig waarde heeft, omdat men er niet in kan uitdrukken, op welke wijze (dat wil zeggen analoog aan deze of gene andere verbinding) de stikstof met de 3 waterstofatomen en het zuurstofatoom gebonden is, en evenmin het thermisch verschijnsel bij zijn ontstaan uit de grondstoffen er in kan teruggeven.

Het benzhydroxamzuur en het dibenzhydroxamzuur zijn bestand tegen kali, hetgeen hydroxylamin geenszins is, en ik vermoed dat het geene reducerende eigenschappen meer heeft. Ik behoud mij voor dit nader te onderzoeken.

ZEVENDE HOOFDSTUK.

Bereiding en quantitative bepalingen van het hydroxylamin.

Het hydroxylaminzout, dat ik voor mijne proeven gebruikt heb, is bereid volgens het voorschrift van LOSSEN, door namelijk in groote flesschen (van \pm zeven liter inhoud) aethylnitraat met tin en zoutzuur te reduceren. Bij de bereiding van het aethylnitraat heb ik de ook reeds door anderen vermelde ondervinding opgedaan, dat men vooral niet te groote hoeveelheden te gelijk moet verwerken (b.v. niet meer dan 150 gram van het voorgeschreven mengsel) daar men anders ligt gevaar loopt, dat de geheele massa zich plotseling ontleedt. Zoodra twee derde is afgedestilleerd laat men van hetzelfde mengsel, dat zich in een scheidrecther bevindt, evenveel toevloeien als er afgedestilleerd wordt. Ik deed des morgens in de retort 20 gram ureumnitraat; den volgenden morgen kon ik, na nog ongeveer vijf gram ureumnitraat te hebben toegevoegd, zonder gevaar op nieuw zacht gaan verwarmen; wanneer ik ten minste zorg droeg geen mengsel, dat de vorige dag gemaakt was, te gebruiken. Anders vindt men alles

reeds ontleed vier en twintig uren daarna, of wel geschiedt dit bij de geringste temperatuursverhooging. Het is daarom noodig het mengsel van alcohol en salpeterzuur telkens versch te bereiden; indien men nu den derden dag weder op dezelfde wijze te werk gaat, ziet men niettegenstaande zich in de retort nog eene ruime hoeveelheid ureumnitraat bevindt, plotseling de geheele massa onder ontwikkeling van roode dampen zich ontleden. Men moet dus na den tweeden dag het ureumnitraat, dat zich bij bekoeling in de retort heeft afgezet, omkristalliseren en deze van een geheel nieuw mengsel voorzien.

Het aethylnitraat werd, na eenige malen met water te zijn afgewasschen, dadelijk voor de reductie gebezigd. Ik gebruikte op 180 gr. daarvan 1500 C.C. zuiver zoutzuur van 1.19 S.G. en 4500 C.C. gedestilleerd water met 600 gr. Banca-tin, overeenkomstig de verhouding welke LOSSEN als de meest voordeelige voor de bereiding van hydroxylaminzouten heeft gevonden. Dit mengsel liet ik gedurende eenige dagen aan zich zelve over; de vloeistof, die zich door de plaats hebbende reactie van zelve zwak verwarmt, moest herhaalde malen worden omgeschud; na ongeveer drie dagen waren gewoonlijk reeds alle bolletjes van het aethylnitraat verdwenen, terwijl ook de eigenaardige lucht van de aether niet meer te bemerken was. Het vocht werd daarna van het onopgeloste tin afgeschonken; na met ongeveer een gelijk volumen gedestilleerd water verdund te hebben, werd het opgeloste tin door H^2S verwijderd ¹⁾. Alle van tin bevrijde filtraten werden op het waterbad ingedamp't. De zoutmassa die het eerst uitkristalliseerde en

¹⁾ Met twee groote constante H^2S toestellen had ik voor één flesch ongeveer zes dagen noodig om al het tin uit de vloeistof neer te slaan.

grootendeels uit zoutzuur-hydroxylamin bestond, werd, na tusschen filtreerpapier gedroogd te zijn, met absolute alcohol afgespoeld en daarna met kokende absolute alcohol behandeld, om het tegelijkertijd gevormde chloorammonium grootendeels onopgelost te houden. Bij het nog warme filtraat werd zoo lang platinichloruur gevoegd tot dat er geen neerslag meer ontstond. Het zoutzuur-hydroxylamin vormt met het platinichloruur geene onoplosbare verbinding. Ik heb mij op deze wijze ongeveer 400 gram zuiver zoutzuur-hydroxylamin bereid uit 1200 gram aethylnitrat. Het zwavelzuur-hydroxylamin bereidde ik op de door lossen voorgeschreven wijze door het zoutzuur-hydroxylamin met de berekende hoeveelheid zuiver zwavelzuur op het waterbad in te dampen en daarna uit alcohol te laten kristalliseren.

De quantitative bepalingwijzen van het hydroxylamin bepaalden zich tot nu toe tot stikstofbepalingen. Maar deze leveren, vergeleken met die van het analoge ammoniakzout, dikwijls zulk een gering verschil op, dat dit zelfs in sommige gevallen binnen de waarnemingsfouten valt. Nemen wij tot voorbeeld deze twee verbindingen: $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3(\text{NH}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4$ 24 aq. en $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ 24 aq., dan vinden wij voor het stikstofgehalte van het eerste 2.982%, voor dat van het laatste 3.087%, welke dus maar een verschil van $\frac{1}{10}$ procent stikstof opleveren. Daarom heb ik getracht eene geschikte methode te vinden om het hydroxylamin nauwkeuriger quantitatief te kunnen bepalen dan tot nu het geval was.

a. WERKING VAN KALIUMPERMANGANAAT OP HYDROXYLAMIN.

Eene snelle en gemakkelijke methode meende ik te zullen vinden door de inwerking van eene oplossing van

kaliumpermanganaat. Ik gebruikte hiervoor een hydroxylaminoplossing die ± 3 gr. per liter bevatte; de kaliumpermanganaatoplossing correspondeerde met 0.786 milligr. zuurstof per C.C. Voor 25 C.C. zoutzuur-hydroxylaminoplossing, die ik voor de proef gebruikte, had ik telkens verschillende hoeveelheden kaliumpermanganaatoplossing noodig. Voortdurend had er bij de oxidatie gasontwikkeling plaats; ik meende daarom eerst den aard dezer gassen te moeten kennen. Een glimmende zwavelstok in het gas gebragt gedroeg zich geheel als of het mengsel gewone dampkringslucht was (vóór dat de kaliumpermanganaatoplossing werd toegevoegd, was alle lucht uit den toestel verdreven); van vorming van roode dampen aan de lucht was niets te bespeuren; stikstofoxid kon dus niet aanwezig zijn. Het lag dus voor de hand dat ik met een mengsel van stikstof en stikstofoxidul te maken had. Ik bragt daarvoor het boven kwik opgevangen mengsel over in water en liet dit nu gedurende eenige dagen aan zich zelve over; het volumen verminderde steeds en na eenige dagen hield ik een gas over dat gemakkelijk als stikstof herkend werd. De verhouding der hoeveelheden dezer beide gassen was in de twee proeven die ik genomen heb geheel verschillend.

Deze proef nam ik op de volgende wijze: een kolfje van ongeveer 150 C.C. inhoud werd voor het drie vierde gedeelte gevuld met een 5% zoutzuur-hydroxylaminoplossing; het was gesloten met een dubbel doorboorde caoutchouckurk, door wier openingen gestoken waren omgebogen glazen buizen; de eene dezer buizen, die een paar centimeters onder de kurk uitstak, was hier tot eene nauwe punt uitgetrokken, de andere reikte tot aan den onderrand van de kurk; beide buizen waren door enge

caoutchouc slangetjes met andere glazen buizen verbonden en op deze plaatsen door klemkranen gesloten. Eene dezer buizen kwam uit in een kwikbakje, waarboven zich een gegradueerde buis bevond, de andere werd in eene kaliumpermanganaatoplossing gedompeld; ik kookte nu tot dat al de lucht uit het kolfje was verdreven en sloot dan beide klemkranen. Na den inhoud van het kolfje eenigszins te hebben laten bekoelen, opende ik de klemkraan van de buis, welke in de kaliumpermanganaatoplossing was gedompeld. Zoodra hiervan eene voldoende hoeveelheid in het kolfje was gebracht, werd de klemkraan gesloten en het kolfje op nieuw verwarmd; het zich nu ontwikkelende gas werd in de gegradueerde buis opgevangen en daarna in een bak met water overgebracht.

1^{ste} Proef. Vol. bij 0° en 760 m.m. = 32 C.C.

Na driemaal vier en twintig uren boven water gestaan te hebben bleef het volumen constant en bedroeg 9.5 C.C. bij 0° en 760 m.m.

2^{de} Proef. Vol. bij 0° en 760 m.m. drukking = 33.3 C.C.

Na driemaal vier en twintig uren was het volumen constant en bedroeg 3 C.C.

Er bestaat dus geen bepaalde verhouding tusschen de ontwikkelde gassen.

De hoeveelheid kaliumpermanganaatoplossing, die ik bij het titreren voor dezelfde hoeveelheid zoutzuur-hydroxylaminoplossing noodig had, was telkens verschillend, niet-tegenstaande ik geheel onder dezelfde omstandigheden werkte, namelijk bij dezelfde temperatuur, met even veel zuur, en even snel de kaliumpermanganaatoplossing liet toevloeien. Verhoogt men de temperatuur tot 100° C. zoo ontstaat ook salpeterzuur in belangrijke hoeveelheid, die ik echter niet waarnam, wanneer ik bij de gewone tempe-

ratuur titreerde. Ik heb daarna beproefd of het zwavelzure zout met kaliumpermanganaat constante hoeveelheden noodig had, maar ook dit leverde geheel uiteenlopende resultaten, zoodat het overmangaanzuur ongeschikt is om het hydroxylamin quantitatief te bepalen.

b. WERKING VAN JODIUM OP HYDROXYLAMIN.

Ik beproefde nu door een oplossing van jodium en kaliumjoduur mijn doel te bereiken. Bij de hydroxylaminoplossing liet ik een paar cubiekcentimeters van een joodoplossing droppelen welke de stijfzel, die ik had toegevoegd reeds blauw kleurde; geruimen tijd duurde het vóór dat deze ontkleurd werd. Bij eene tweede proef vond ik eene geheel andere hoeveelheid; ik heb daarna in drie proeven in een overmaat van de joodoplossing (van bekende sterkte) eene gelijke hoeveelheid van de hydroxylamin-oplossing gevoegd, en na eenigen tijd met natriumhyposulfitoplossing de overmaat van jodium teruggetitreerd; ook hier vond ik wederom uiteenlopende hoeveelheden. Na het titreren kon ik in het vocht nog onontleed hydroxylamin-zout aantoonen, ik meende daarom de slechts gedeeltelijke oxidatie te moeten toeschrijven aan het gevormde joodwaterstofzuur, dat waarschijnlijk de verdere oxidatie tegengaat. Ik deed daarom nu bij de hydroxylaminoplossing een stof, die het gevormde joodwaterstofzuur onschadelijk maakt. Eerst gebruikte ik hiervoor kaliumbicarbonaat; de oxidatie ging nu veel gemakkelijker, maar toch verkreeg ik telkens weder kleine afwijkingen in het aantal gebruikte C.C. joodoplossing; ook de eindreactie was niet zeer scherp waar te nemen, misschien door de aanwezigheid van het vele koolzuur. Ik nam daarom nu in de plaats van ka-

liumbicarbonaat het gewone natriumphosphaat Na^2HPO^4 $12\text{H}^2\text{O}$, en deed de volgende proeven.

Sterkte der oplossingen:

3.3682 gram $\text{NH}^3\text{O HCl}$ in 250 C.C.

9.8107 „ jodium, 16 gr. kaliumjoduur in 1 liter.

1 C.C. hyposulfietoplossing = 0.6335 C.C. jod.oplossing.

Bij de volgende proeven nu nam ik telkens 10 C.C. van de zoutzuur-hydroxylaminoplossing met verschillende hoeveelheden joodoplossing, waarvan ik de overmaat met natriumhyposulfietoplossing terugtitreerde.

- I. 10 C.C. zoutzuur-hydroxylaminoplossing.
 51 „ joodoplossing.
 1.7 „ natriumhyposulfietopl. teruggeti-
 treerd = 1.07 „ joodoplossing.
 10 C.C. $\text{NH}^3\text{O HCl}$ oplossing corresponderen dus met
 51 — 1.07 = 49.93 C.C. joodoplossing.
- II. 10 C.C. $\text{NH}^3\text{O HCl}$ oplossing.
 55 „ joodoplossing.
 8.95 „ natriumhyposulfietopl. teruggeti-
 treerd = 5.66 „ joodoplossing.
 Dezelfde hoeveelheid $\text{NH}^3\text{O HCl}$ oplossing komt hier
 dus overeen met 55 — 5.66 C.C. = 49.34 C.C. Id.opl.
- III. 10 C.C. $\text{NH}^3\text{O HCl}$ oplossing.
 57 „ joodoplossing.
 13 „ natriumhyposulfietopl. teruggeti-
 treerd = 8.2 „ joodoplossing.

Voor wederom dezelfde hoeveelheid hydroxylaminoplossing vinden wij dus hier 57 — 8.2 = 48.8 C.C. Id.oplossing.

Gemiddeld had ik dus voor 10 C.C. van de gebruikte oplossing 49.356 C.C. joodoplossing noodig.

De jodiumoplossing bevatte 9.8107 gram jodium per liter dus $\frac{9810.7}{127} = 77.25$ a tomen (in milligrammen).

Afgewogen werden 3.3682 gram zoutzuur-hydroxylamin en opgelost in 250 C.C.

dus per liter 13.4728 gram of $\frac{13472.8}{69.37} = 194.2$ mol. (in milligr.)

Uit de drie bepalingen volgt gemiddeld:

10 C.C. hydroxylaminopl. = 49.356 C.C. joodoplossing
 dus 1 „ joodoplossing = 0.2026 „ hydroxyl.opl.
 of 0.07725 atoom jood noodig voor $0.2026 \times 0.1942 =$
 $= 0.03934$ mol. $H^+NO Cl$, waaruit blijkt dat 2 At. jodium
 1 mol. hydroxylamin oxideren, want $\frac{0.07725}{0.03934} = 1.96$.

Op de gebruikte hoeveelheid van 10 C.C. hydroxylamin zouden volgens die verhouding noodig geweest zijn

$$\frac{10 \times 2 \times 0.1942}{77.25} = 50.28 \text{ C.C. der joodoplossing,}$$

welke hoeveelheid weinig verschilt van de gevondene in de 3 proefnemingen: 49.93 C.C., 49.34 C.C. 48.8 C.C.

Welke hoeveelheid in de eerste en derde proef van het berekende aantal C.C. verschilt: 0.34 en 1.48 C.C., corresponderende met

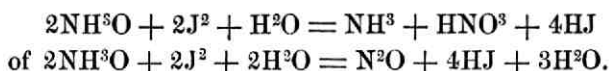
$$\frac{0.34 \times 0.07725 \times 69.37 \text{ mgr.}}{2} = 0.910 \text{ mgr. zoutz.hydroxyl.}$$

$$\frac{1.48 \times 0.07725 \times 69.37 \text{ mgr.}}{2} = 3.965 \text{ „ „ „}$$

Op de aanwezige hoeveelheid van 134.7 mgr. maakt dit in de eerste proef $\frac{100 \times 0.91}{134.7} = 0.6\%$ verschil.

In de derde proef $\frac{100 \times 3.965}{134.7} = 2.9\%$ verschil.

De oxidatie van het hydroxylamin door jodium zou dus kunnen plaats hebben volgens eene van onderstaande formules:



Ik deed nu nog eene vierde proef waarbij de dubbele hoeveelheid hydroxylaminoplossing gebruikt werd, bij deze werden evenals bij de vorigen eenige kristallen natriumphosphaat gevoegd.

IV. 20 C.C. NH^3O HCl oplossing.

113.8 „ joodoplossing.

11.3 „ $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ oplossing teruggetitreerd =

= 7.15 „ joodoplossing.

De dubbele hoeveelheid hydroxylamin correspondeert dus met $113,8 - 7,15 = 106,65$ C.C. joodoplossing.

Dus 20 C.C. hydroxylaminopl. = $106,65$ C.C. joodopl.

1 „ joodopl. = $0,18753$ C.C. hydroxylaminopl.

of $0,07725$ at. Id. noodig voor $0,18753 \times 0,1942 = 0,03641$ mol. NH^3O HCl, waaruit blijkt dat 1 mol. hydroxylamin $2,12$ atomen jodium voor de oxidatie noodig heeft want

$$\frac{0,07725}{0,03641} = 2,12.$$

Neemt men aan dat 2 At. jodium voor de oxidatie van 1 mol. hydroxylamin noodig zijn, zoo zouden volgens deze verhouding vereischt worden:

$$\frac{20 \times 2 \times 0,1942}{0,07725} = 100,55 \text{ C.C. joodoplossing.}$$

Welke hoeveelheid dus van het gevonden aantal ($106,65$) $6,1$ C.C. verschilt, corresponderende met

$$\frac{6,1 \times 0,07725 \times 69,37}{2} = 16,34 \text{ mgr. zoutz.-hydroxylamin.}$$

Dit geeft een procentisch verschil op de aanwezige hoeveelheid van 269.4 mgr. van $\frac{100 \times 16.34}{269.4} = 6\%$.

Dit verschil dat ik bij een tweede proef nagenoeg terug vond deed mij omzien naar een stof, die de oplossing geheel neutraal maakt om daardoor misschien meer overeenstemmende resultaten te verkrijgen. Ik vond deze spoedig in de gebrande magnesia en hiermede nu verkreeg ik constante getallen.

Sterkte der oplossingen:

9.8107 gram jodium in een liter.

0.6662 „ $\text{NH}^3\text{O.HCl}$ in 500 C.C.

Hydroxylaminopl. jodiumoplossing.

10 C.C. 5.05 C.C.

10 „ 5.0 „

20 „ 10.05 „

Gemiddeld waren voor 10 C.C. hydroxylaminoplossing dus noodig 5 C.C. joodoplossing.

De hydroxylaminoplossing bevat 1.3324 gram per liter
of $\frac{1332.4}{69.37} = 19.207$ mol. (in mgr.).

10 C.C. hydroxylaminoplossing = 5 C.C. joodoplossing
of 1 C.C. joodoplossing = 2 C.C. hydroxylamin,
of 0.07725 at. Id. noodig voor $2 \times 0.019207 = 0.038414$ mol. $\text{NH}^3\text{O.HCl}$; waaruit blijkt dat 1 mol. zoutzuur-hydroxylamin 2.01 atomen jodium voor de oxidatie noodig heeft,
want $\frac{0.07725}{0.038414} = 2.01$.

Neemt men aan dat 2 at. jodium voor de oxidatie noodig zijn, zoo zouden volgens deze verhouding vereischt worden:

$$\frac{10 \times 0.019207 \times 2}{0.07725} = 4.973 \text{ C.C.}$$

Deze hoeveelheid verschilt dus van de gevondene 0.027 C.C.,
corresponderende met

$$\frac{0.027 \times 0.07725 \times 69.37}{2} = 0.072 \text{ mgr. NH}^3\text{O HCl.}$$

Procentisch berekend geeft dit dus een verschil van:

$$\frac{100 \times 0.072}{13.324} = 0.5\%.$$

Bij eene tweede reeks proeven nam ik de volgende
sterkten der oplossingen:

8.208 gram jodium per liter.

3.3682 „ NH³O HCl in 250 C.C.

10 C.C. hydroxylaminopl. hadden noodig 58.9 C.C. jod. opl.

20 „ „ „ „ 117.45 „ „

De gemiddelde hoeveelheid jodiumoplossing, die dus voor
10 C.C. hydroxylamin noodig is, bedraagt 58.78 CC.

De jodiumoplossing bevat 8.208 gram per liter, dus:

$$\frac{8208}{127} = 64.63 \text{ atomen (in mgr.).}$$

De hydroxylaminoplossing bevat 3.3682 gr. in 250 C.C.,
dus per liter 13.4728 gr. of $\frac{13472.8}{69.37} = 194.2 \text{ mol. NH}^3\text{ OHCl}$
(in mgr.).

Gevonden:

10 C.C. hydroxylaminopl. = 58.78 C.C. joodoplossing
of 1 „ joodoplossing = 0.1701 C.C. hydroxylaminopl.
of 0.06463 at. jod. noodig voor $0.1701 \times 0.1942 = 0.03303$
mol. NH³O HCl; waaruit dus berekend wordt dat 1 mol.
zoutzuur-hydroxylamin 1.96 atoom jodium noodig heeft,

$$\text{want } \frac{0.06463}{0.03303} = 1.96.$$

Nemen wij aan dat 2 at. jodium voor de oxidatie van 1 mol. hydroxylamin noodig zijn, zoo zouden 10 C.C. hydroxylamin noodig hebben

$$\frac{10 \times 2 \times 0.1942}{0.06473} = 60.09 \text{ C.C. jod.opl.}$$

Dit is dus 1.31 C.C. minder; welke hoeveelheid correspondeert met $\frac{1.31 \times 0.06463 \times 69.37}{2} = 2.93 \text{ mgr. NH}^3\text{O HCl}$

Ik heb alzoo op 134.7 mgr. $\text{NH}^3\text{O HCl}$ 2.93 mgr. verschil gevonden; dit bedraagt $\pm 2\%$, want

$$\frac{100 \times 2.93}{134.72} = 2.$$

Bij eene derde reeks proeven gebruikte ik dezelfde jodiumoplossing als bovenstaande en:

0.6662 $\text{NH}^3\text{O HCl}$ opgelost in 500 C.C.

$\text{NH}^3\text{O HCl}$ oplossing.	Aantal verbruikte C.C. joodoplossing.	Gemiddeld.
10 C.C.	6.15 - 6.2 - 6.3 - 6.25	6.2 C.C.
20 C.C.	12.4 - 12.38 - 12.4 - 12.3	12.37 „

Gemiddeld corresponderen dus 10 C.C. dezer $\text{NH}^3\text{O HCl}$ -oplossing met 6.15 C.C. joodoplossing.

0.6662 gram zoutzuur-hydroxylamin opgelost in 500 C.C. dus per liter 1.3324 of $\frac{1332.4}{69.37} = 19.207 \text{ mol. (in mgr.)}$

10 C.C. hydroxylamin = 6.15 C.C. joodoplossing
 1 „ joodoplossing = 1.626 „ hydroxylamin,
 of 0.06463 at. jod. noodig voor $1.626 \times 0.019207 = 0.03123$
 mol. NH^3OHCl ; waaruit men dus gemakkelijk berekent,
 dat voor 1 mol. hydroxylamin noodig zijn:

$$\frac{0.06463}{0.03123} = 2.06 \text{ at. jodium.}$$

Nemen wij evenwel aan dat daarvoor 2 atomen jodium vereischt worden, dan zouden 10 C.C. dezer hydroxyl.opl. noodig hebben $\frac{10 \times 2 \times 0.019207}{0.06463} = 5.94$ C.C. joodopl.

Wij hebben dus een verschil van 0.21 C.C., welke hoeveelheid correspondeert met

$$\frac{0.21 \times 0.06463 \times 69.37}{2} = 0.47 \text{ mgr. NH}^3\text{O HCl.}$$

10 C.C. hydroxylamin bevatten 13.324 mgr. zoutzuurhydroxylamin, het verschil bedraagt dus ongeveer 3.5% op de aanwezige hoeveelheid.

Bij eene vierde reeks proeven gebruikte ik weder dezelfde jodiumoplossing als de vorige en:

0.9273 gram NH³O HCl in 250 C.C.

NH ³ O HCl oplossing.	Verbruikt aantal C.C. joodoplossing.
10 C.C.	16.7 - 16.6 - 16.7 - 16.8
20 „	33.4 - 33.4
25 „	41.35.

Uit deze bepalingen volgt, dat gemiddeld voor 10 C.C. hydroxylaminoplossing 16.63 C.C. joodoplossing vereischt worden.

0.9273 gram NH³O HCl is opgelost in 250 C.C., dus per liter $\frac{3.7092}{69.37} = 53.47$ mol. (in mgr.).

Gevonden:

10 C.C. hydroxylamin = 16.63 C.C. joodoplossing
 1 „ joodoplossing = 0.60132 „ hydroxylamin.
 0.06463 at. jod. noodig voor $0.60132 \times 0.05347 = 0.032152$
 mol. NH³O HCl. Hieruit berekent men wederom hoeveel

atomen jodium voor 1 mol. hydroxylamin noodig zijn:

$$\frac{0.06463}{0.032152} = 2.01 \text{ at. jodium.}$$

Nemen wij aan, dat 2 at. jodium voor de oxidatie van 1 mol hydroxylamin noodig zijn, zoo had ik moeten gebruiken $\frac{10 \times 2 \times 0.05347}{0.06463} = 16.55 \text{ C.C. joodopl.}$

Dit maakt dus met het gevonden aantal C.C. een verschil van 0.08, welke hoeveelheid correspondeert met

$$\frac{0.08 \times 0.06463 \times 69.37}{2} = 0.179 \text{ mgr. NH}^3\text{OHCl.}$$

In 10 C.C. hydroxylaminoplossing is aanwezig 37.092 mgr. NH³OHCl; ik heb dus een verschil van

$$\frac{100 \times 0.179}{37.092} = 0.4\%.$$

Al deze analyses bewijzen ten duidelijkste, dat onder de gegeven omstandigheden, de oxidatie van het hydroxylamin door jodium zoodanig verloopt, dat voor één molecuul zoutzuur-hydroxylamin constant twee atomen jodium noodig zijn.

Vergelijkt men de resultaten, die ik verkregen heb door titrerung met jodium, bij aanwezigheid van natriumphosphaat en van gebrande magnesia, zoo volgt daaruit, dat het eerste ook te gebruiken is, maar dat toch de magnesia de zekerste uitkomsten geeft. Het volgende tabelletje kan dit duidelijk maken:

	Met natriumphosphaat.		Met magnesia.		
	I. 10 C.C.	II. 20 C.C.	10, 20 CC.	10, 20 CC.	10, 20 en 25 CC.
Hoeveelheid hydroxyl. in de liter.	194.2 mol.	194.2 mol.	19.2 mol.	194.2 mol.	53.4 mol.
Hoeveelheid jod. per mol. hydroxyl.	1.96 at.	2.12 at.	2.01 at.	1.96 at.	2.01 at.

De verschillen bij de laatste bepalingen zijn zoo gering, dat ik voor iedere oplossing het gemiddelde aantal atomen jodium heb opgegeven, dat voor 1 mol. $\text{NH}^3\text{O HCl}$ vereischt werden. Alleen bij het gebruiken van natriumphosphaat vind ik in een geval een te hoog cijfer.

Welke zijn de gevormde oxidatieprodukten?

Toen ik met meer geconcentreerde oplossingen experimenteerde, bleek mij reeds spoedig dat daarbij gasontwikkeling plaats had. Onder deze gassen was van stikstof-oxid niets te bespeuren. Ik maakte daarvan eenige eudiometrische analyses. Voor deze analyses gebruikte ik den voorlezings-eudiometer van HOFFMANN (zie Ber. der Chem. Ges. Jahrg. II. S. 250) en electrolytisch bereid waterstofgas door middel van een toestelletje, waarvan de positieve pool uitkomt in kwik, waarin eenige stukjes zink gebragt worden. (Zie BUNSEN's Gasometrische Methoden, pag. 73.)

In een zeer klein kolfje bragt ik eenige kristallen natriumphosphaat met een zeer sterke oplossing van jodium in kaliunjoduur en liet door een scheidrechtter eene zeer geconcentreerde zoutzuur-hydroxylaminoplossing toevloeien; het kolfje was bijna geheel met vocht gevuld (zoodat niet veel lucht behoefde uitgedreven te worden), het gas werd door een chloorcalciumbuisje gedroogd en geleid in den eudiometer. Nadat ik ongeveer twee maal meer gas had laten ontsnappen dan het volumen van het kolfje + chloorcalciumbuisje enz. bedroeg werd het gas in den eudiometer verzameld. Ook het hydrogenium werd door chloorcalcium gedroogd en eerst dan toegevoegd wanneer de gasontwikkeling geruimen tijd geduurd had. De zuurstof bereidde ik mij door verhitting van zuiver kaliunchloraat.

Bij alle nu volgende eudiometrische analyses werden de

gasvolumina onder de drukking van den dampkring gemeten. Na het doorslaan van de vonk wachtte ik met het aflezen tot dat het gas weder de temperatuur der omgeving had aangenomen. Daar de analyses in den tijd van een paar uren op het midden van den dag verricht werden, in een lokaal waar de temperatuur gedurende dien tijd niet veranderde, mocht ik aannemen dat ik de volumina steeds meette bij denzelfden druk en dezelfde temperatuur.

Voor die volumina welke vochtig moesten gemeten worden, heb ik de vereischte correctie aangebragt; het hieronder opgegeven aantal C.C. heeft betrekking op de volumina der drooge gassen.

I.

In den eudiometer afgemeten van het te onder-

zoeken gas	20.65 C.C.
Na toevoeging van waterstof	53.2 „
Na het doorslaan van de vonk	34.29 „
Na toevoeging van zuurstof	43.84 „
Na het doorslaan van de vonk	23.37 „

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	18.91 „
„ „ „ „ tweede „ . . .	20.46 „

$$\text{Dus overgebleven stikstof } 34.29 - \frac{20.46 \times 2}{3} = 20.65 \text{ „}$$

Daar er dus zooveel stikstof overbleef als het oorspronkelijk volumen gas bedroeg, kan het gas slechts uit stikstfooxidul en stikstof of alleen uit stikstfooxidul bestaan hebben, want als er stikstfooxid bij ware geweest, zou het volumen minder geweest zijn.

Nu bedraagt het verdwenen volumen na de eerste vonk 18.91 C.C.; evenveel stikstfooxidul moet aanwezig geweest

zijn. Het gas werd dus volgens de analyse bevonden te bestaan uit: 18,91 volumina N^2O op 1.74 vol. N.

De ingebrachte waterstof werd teruggevonden:

$$\begin{aligned} \text{Toegevoegd 32.55 C.C. Teruggevonden: } & 18.91 + \\ & + \frac{20.46 \times 2}{3} = 32.55 \text{ C.C.} \end{aligned}$$

Een tweede proefneming gaf het volgende resultaat:

Volumen onderzocht gas	31.1	C.C.
Na toevoeging van hydrogenium	70.4	„
Na het doorslaan van de vonk	41.89	„
Na toevoeging van zuurstof	54.06	„
Na het doorslaan van de vonk	36.82	„

Waaruit blijkt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	28.51	„
„ „ „ „ tweede „ . . .	17.24	„

$$\text{Dus overgebleven stikstof } 41.89 - \frac{17.24 \times 2}{3} = 30.4 \text{ „}$$

Daar er dus nagenoeg zoo veel stikstof terugblijft als de hoeveelheid onderzocht gas bedraagt, moet dit uit N^2O en N of uitsluitend uit N^2O bestaan.

Nu bedraagt het verdwenen volumen na de eerste vonk 28.51 C.C.; evenveel N^2O moet dus aanwezig geweest zijn.

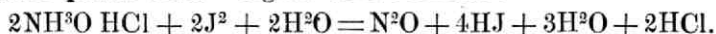
Het gas bestaat dus wederom uit stikstofoxidul, dat met weinig stikstof is vermengd.

Bij zeer geconcentreerde oplossingen kan alzoo een klein gedeelte hydroxylamin tot stikstof en water geoxydeerd worden, zoodat bijna $\frac{1}{10}$ N op $\frac{9}{10}$ N_2O werd gevonden.

Dat bij deze analyses een klein gedeelte stikstof in het gas gevonden werd en de werking van jodium op zoutzuur-hydroxylamin bij aanwezigheid van magnesia of van natriumphosphaat vereischt, dat er alleen N^2O vrij

wordt, kan wel toegeschreven worden aan de concentratie der hydroxylaminoplossing. Immers bij de maatanalyse gebruikte ik eene hoogstens 5% sterke zoutzure hydroxylaminoplossing, terwijl ik hier met nagenoeg verzadigde oplossingen experimenteerde.

Wij mogen dus nu met zekerheid zeggen, dat de oxidatie plaats heeft volgens deze formule :



Nu ik met zekerheid wist dat alleen N^2O en H^2O de oxidatieproducten zijn van het hydroxylamin door jodium heb ik getracht stikstofoxidul door IH te reduceeren tot hydroxylamin. Ik leidde hiervoor N^2O (bereid uit zuiver ammoniumnitraat) in sterk joodwaterstofzuur. Het bij de reductie vrijkomende jodium moest natuurlijk onschadelijk gemaakt worden, omdat anders, indien het hydroxylamin gevormd werd, dit door het vrij komende jodium onmiddelijk weder zoude goxideerd worden. Ik leidde daarom in het joodwaterstofzuur tevens zwavelwaterstof. Het is mij niet gelukt op deze wijze eenig hydroxylamin te vormen.

Eene tweede methode ter quantitative bepaling van hydroxylamin vond ik in de werking van ferrisulfaat.

c. WERKING VAN FERRISULFAAT OF HYDROXYLAMIN.

Bij de bereiding van een dubbelverbinding van zwavelzuur-hydroxylamin met ferrisulfaat bemerkte ik dat er reeds bij de geringste temperatuursverhooging gasontwikkeling plaats had; ik zette daarom het mengsel boven zwavelzuur onder de luchtpomp, maar ook hier had reeds spoedig gasontwikkeling plaats; van deze vloeistof deed ik een weinig in een gasontwikkelingskolfje, een glimmende zwavelstok ontvlamde in het opgevangen gas.

Ik bragt nu bij een hydroxylaminoplossing van bekende sterkte een overmaat van ferrisulfaat en titreerde na toevoeging van eene toereikende hoeveelheid zwavelzuur met kaliumpermanganaat; ik vond echter telkens een verschillend aantal C.C. dat voor de oxidatie van het gevormde ijzeroxidulzout noodig was; het lag dus voor de hand te vooronderstellen, dat het hydroxylamin bij gewone temperatuur slechts gedeeltelijk door ferrisulfaat geoxideerd wordt, en dus een gedeelte door de kaliumpermanganaatoplossing dadelijk geoxideerd wordt; voor deze laatste heb ik reeds vroeger gevonden dat die oxidatie niet door een eenvoudige formule kan worden voorgesteld. Ik vond dan ook werkelijk niettegenstaande de groote overmaat van ferrisulfaat nog onontleed hydroxylamin. Toen ik evenwel de hydroxylaminsolutie met de sterke ferrisulfaatopl. vooraf op een waterbad cenige oogenblikken verwarmd had, en dan na toevoeging van zwavelzuur met kaliumpermanganaatoplossing titreerde, vond ik constante hoeveelheden, zoo als de volgende bepalingen bewijzen:

Sterkte der oplossingen.

0.9273 gram $\text{NH}^3\text{O HCl}$ in 250 C.C.

1 C.C. chamaeleon = 0.717 mgr. zuurstof.

1 C.C. hydroxylaminopl. bevat dus 0.05347 molecuul.

1 „ chamaeleonopl. $\frac{0.717}{16}$ geeft af 0.0448 atoom O.

10 „ hydroxylaminopl. vereischten in twee proefnemingen 11, 8 en 11.9 CC. . . gemiddeld . . 11.85 C.C. chamaeleonopl. dus 1 C.C. chamaeleon . . . 0.842 C.C. hydroxylaminopl., of 0.0448 at. O noodig voor $0.842 \times 0.05347 = 0.045$ mol. hydroxylamin; dus is verbruikt op 1 mol. hydroxylamin 1 atoom zuurstof.



Bereken men de uitkomst der proefnemingen volgens deze formule, dan verkrijgt men in 10 C.C.:

$$11.85 \times 0.0448 \times 69.37 \text{ mgr. zoutzuurhydroxyl.} = 36.8 \text{ mgr.} \\ \text{volgens de weging aanwezig. 37.09 ,,}$$

De overeenstemming der gevonden hoeveelheid met de gene, die volgens weging in de hydroxylaminoplossing aanwezig, is dus geheel voldoende. (Verskil 0.90/0.)

Vervolgens werden de proefnemingen herhaald met eene oplossing van zoutzuur-hydroxylamin, die in de C.C. bevatte 0.0405 molecuul.

Verbruikt voor	Gemiddeld	Gemiddeld
10 C.C. 8.9 C.C.	} 8.87 C.C.	} Voor 10 C.C. zoutzuur-hydroxyl.opl. 8.81 C.C. chamaeleonoplossing, of voor 1 C.C. cham. 1.135 C.C. hydroxylaminoplossing.
10 " 8.8 "		
10 " 8.9 "		
20 " 17.6 "	} 17.67 "	
20 " 17.7 "		
20 " 17.7 "		
25 " 21.9 "	} 21.9 "	
25 " 21.9 "		

dus: 0.0488 at. O noodig voor $1.135 \times 0.0405 = 0.0459$ mol. hydroxylamin; dus dezelfde uitkomst.

Eene derde reeks proeven met eene nog slappere hydroxylaminoplossing gaf weder goede resultaten.

De hydroxylaminopl. bevatte in de C.C. . . . 0.0192 mol.

Verbruikt voor	Chamaeleon		
10 C.C. 4.45	} Gemiddeld	} of op 1 C.C. chamaeleon 2.277 C.C. hydroxylaminopl.	
10 " 4.45			} voor 10 C.C.
20 " 8.65			

dus: 0.0448 at. zuurstof noodig voor $2.27 \times 0.0192 = 0.437$ molecuul hydroxylamin.

Dus wederom zien wij dat op 1 molecuul zoutzuurhydroxylamin verbruikt is 1 atoom zuurstof.

Berekent men nu naar deze uitkomsten dat 1 atoom O 1 mol. zoutzuurhydroxylamin oxideert, dan is de volgende nauwkeurigheid bereikt:

$4.39 \times 0.0448 \times 69.37$ mgr. zoutz.hydroxyl. = 13.645 mgr.
 volgens de weging aanwezig. . . . , 13.324 „

De overeenstemming tusschen de berekende en de afgevoegen hoeveelheid zoutzuurhydroxylamin is dus ook hier weder voldoende. (Verskil 2%)

Al deze analyses toonen ten duidelijkste aan, dat de oxidatie van hydroxylamin door ferrisulfaat plaats heeft volgens eene bepaalde formule. Hoe deze plaats heeft heb ik op dezelfde wijze bepaald als bij de oxidatie met jodium; er ontwikkelt zich bij verwarming van beide een gas dat ik eudiometrisch onderzocht heb.

I. Alle volumina zijn droog gemeten.

In den eudiometer afgemeten hoeveelheid gas	. 29	C.C.
Na toevoeging van waterstof 70	„
Na het doorslaan van de vonk 41,5	„
Na toevoeging van zuurstof. 50,3	„
Na het doorslaan van de vonk 32,8	„

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk. 28,5	„
„ „ „ „ tweede „ 17,5	„
dus overgebleven stikstof	$41,5 - \frac{17,5 \times 2}{3}$	= 29,9 C.C.

Daar er dus iets meer stikstof overbleef dan het volumen van het oorspronkelijk in den eudiometer gebragte gas be-

droeg, zoo kan het gas slechts uit N^2O en N of uitsluitend uit N^2O bestaan hebben, want als er stikstofoxid bij geweest ware zou het volumen minder geweest zijn.

Nu bedraagt het verdwenen volumen na de eerste vonk 28.5 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig zijn geweest. Het gas werd dus volgens de analyse bevonden te bestaan uit 28.5 volumina stikstofoxidul en 0.5 vol. stikstof.

De ingebrachte waterstof werd bijna teruggevonden:

Toegevoegd 41 C.C.; teruggevonden: $28.5 + 11.6 = 40.1$ C.C.

Eene tweede proefneming gaf het volgende resultaat:

Volumen van het ingebrachte gas	30.9 C.C.
Na toevoeging van hydrogenium	70.5 „
Na het doorslaan van de vonk	39.94 „
Na toevoeging van zuurstof	46.76 „
Na het doorslaan van de vonk	33.6 „

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	30.56 „
„ „ „ „ tweede „ . . .	13.16 „

Dus overgebleven stikstof $39.94 - \frac{13.16 \times 2}{3} = 31.17$ „

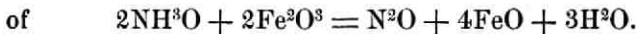
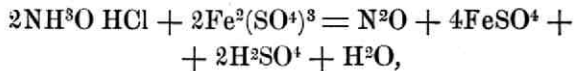
Er blijft dus iets meer stikstof over dan het oorspronkelijk volumen van het ingebrachte gas bedroeg; het kan dus slechts uit N^2O en N of uitsluitend uit N^2O bestaan.

Nu bedraagt het verdwenen volumen na de eerste vonk 30.55 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig geweest zijn. Volgens de analyse werd het gas dus bevonden te bestaan uit 30.56 vol. N^2O en 0.34 vol. stikstof.

De toegevoegde waterstof werd nagenoeg teruggevonden.

Toegevoegd 39.6 C.C. Teruggevonden:
 $30.56 + 8.77 = 39.33$ C.C. hydrogenium.

Uit deze analyses moet men besluiten, in verband met de door titreren verkregen resultaten, dat het gas is stikstofoxidul; de oxidatie heeft dus plaats volgens onderstaande formule:



d. OXIDATIE VAN HYDROXYLAMINZOUTEN DOOR
 KALIUMBICHRAMAAT.

Het zoutzuur-hydroxylamin wordt reeds bij gewone temperatuur zonder eenige verwarming door een oplossing van kaliumbichromaat geoxideerd. Deze oxidatie is evenwel niet zoo eenvoudig als in de beide voorgaande gevallen; ook is zij niet tot eene quantitative bepalingwijze in te rigten. Ik heb ook alleen het zich bij die oxidatie ontwikkelende gas nader onderzocht. De dikke massa, die in het kolfje, waarin de oxidatie plaats had, terug bleef, bestaat waarschijnlijk uit een mengsel van verschillende chromoxiden; de samenstelling hiervan heb ik niet nader nagegaan. Het zich ontwikkelende gas werd gedroogd door een chloorcalciumbuisje en dan opgevangen in den eudiometer.

Volumen van het in den eudiometer gebragte gas = 23.4 C.C.
 „ „ „ toegevoegd hydrogenium . . . = 39,8 „

Het volumen bleef na het doorgaan van de vonk onveranderd; ik meende dus met stikstof of stikstofoxid of met een mengsel van beide te doen te hebben; dit bevreemde

mij zeer, daar ik bij eene voorloopige proef het vrij wordende gas, boven water opvangende, gemakkelijk door een glimmende spaander de aanwezigheid van stikstofoxidul kon aantoonen. Beide oxidaties hadden volkomen onder dezelfde omstandigheden plaats. Ik gebruikte namelijk dezelfde sterkte van hydroxylaminzoutoplossing als ook van de kaliumbichromaatoplossing; bij het opvangen van het gas bemerkte ik echter somtijds dat de buis zwak bruin gekleurd was. Ik vermoedde dus dat de aanwezigheid van stikstofoxid de explosie van stikstofoxidul met hydrogenium zoude tegen gaan. Ik bracht daarom in de buis eene sterke ferrosulfaatoplossing (het inbrengen van vocht in zulke voorlezingseudiometers gaat zeer gemakkelijk, zonder gevaar te loopen dat er gas uit of in komt), deze werd dadelijk bruin gekleurd. Ik liet de toestel nu gedurende vier en twintig uren stil staan, na welken tijd het volumen niet meer verminderde; de temperatuur en barometerstand waren niet veel veranderd, zoodat ik daarvoor geen correctie heb aangebracht, te meer daar de proef toch door het toevoegen van ferrosulfaatoplossing iets minder nauwkeurig werd, omdat men niet weet hoeveel er van het overige gas door dit vocht wordt opgelost.

Toen ik nu op nieuw de vonk liet doorgaan had er explosie plaats.

Het droog gemeten volumen bedroeg 58.45 CC.

er moet dus opgelost zijn. . . . 4.75 „ NO.

I.

Volumen van het in den eudiometer gebrachte

gas na aftrek van 4.75 C.C. stikstofoxid . . 18.65 C.C.

Na toevoeging van hydrogenium 58.45 „

Na het doorslaan van de vonk 40.04 „

Na toevoeging van zuurstof	55.73 C.C.
Na het doorslaan van de vonk	25.43 „
Waaruit volgt:	
Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	18.41 „
„ „ „ „ tweede „ . . .	30.3 „
Dus overgebleven stikstof	$40.04 - \frac{30.3 \times 2}{3} = 19.84$ C.C.

Het volumen van de terugblijvende stikstof bedraagt 1.19 C.C. meer dan het oorspronkelijk in den eudiometer gebrachte gas, NO kon dus niet aanwezig zijn geweest.

Het verdwenen volumen na de eerste vonk bedraagt 18.41 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig geweest zijn. Het gas werd dus volgens de analyse bevonden te bestaan uit: 18.41 volumina stikstofoxidul, 0.2 vol. stikstof en 4.75 vol. NO.

Bij eene tweede proefneming vond ik het volgende:

Volumen van het in den eudiometer gebrachte gas na aftrek van 2.33 C.C. stikstofoxid. . .	23.67 C.C.
Na toevoeging van hydrogenium	53.19 „
Na het doorslaan van de vonk	35.75 „
Na toevoeging van zuurstof	52.51 „
Na het doorslaan van de vonk	35.36 „

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	17.44 „
„ „ „ „ tweede „ . . .	17.15 „
Dus overgebleven stikstof	$35.75 - \frac{17.15 \times 2}{3} = 24.31$ „

Het volumen van de terugblijvende stikstof is wederom grooter dan dat van het oorspronkelijk ingebrachte gas. Stikstofoxid kan dus niet aanwezig zijn geweest.

Het na de eerste vonk verdwenen volumen bedraagt

17.44 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig geweest zijn. Volgens de analyse werd het gas alzoo bevonden te bestaan uit: 2.33 volumina stikstofoxid, 17.44 vol. stikstofoxidul en 6.23 vol. stikstof.

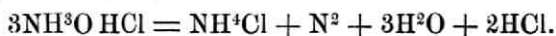
Uit deze beide bepalingen volgt, dat de oxidatieprodukten van hydroxylamin door kaliumbichromaat wel dezelfde zijn maar in verschillende verhouding ontstaan; niettegenstaande ik zoo veel mogelijk de oxidatie onder dezelfde omstandigheden deed plaats hebben.

Voor het grootste gedeelte ontstaat dus stikstofoxidul met kleine hoeveelheden stikstofoxid en stikstof. De oxidaties met het vrije chroomzuur leverden hetzelfde resultaat, zoodat ik die hier met stilzwijgen kan voorbijgaan.

Dat het niet ontploffen van het oorspronkelijke gasmengsel moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van stikstofoxid, hiervan heb ik mij overtdigd door een mengsel van zuiver stikstofoxid en stikstofoxidul in den eudiometer te brengen. Ook hierin bracht de vonk geene ontploffing te weeg. Dit vond eerst na toevoeging van een groote hoeveelheid stikstofoxidul plaats.

Bij verhitting van zoutzuur-hydroxylamin in luchtledig gemaakte en daarna toegesmolten glazen buizen bleek, dat slechts een klein gedeelte ontleed werd; de buizen werden tot boven 200° verhit, het gas ving ik dadelijk op in den eudiometer; het grootste gedeelte bleek te bestaan uit zoutzuurgas (door toevoeging van eene geringe hoeveelheid door lakmoes blauw gekleurd water); de aanwezigheid van NO heb ik niet kunnen aantoonen, door hydrogenium had er geen ontploffing plaats, zoodat het terugblijvende gas stikstof moet zijn, chloorammonium was gemakkelijk in het in de buis teruggeblevene aan te toonen.

De ontleding door verhitting zal dus waarschijnlijk op de volgende wijze plaats hebben :



e. OXIDATIE VAN HYDROXYLAMINZOUTEN DOOR EENE
ALKALISCHE KOPEROPLOSSING.

MAUMENÉ geeft voor deze oxidatie de volgende formule wanneer men het koperproefvocht koud laat inwerken



en warm zouden 7CuO gereduceerd worden.

Uit mijne proeven, hieromtrent genomen, ben ik tot een geheel ander resultaat gekomen. Zoowel koud als warm heb ik in geen van beide gevallen een spoor van stikstof-oxid kunnen aantoonen, maar altijd stikstofoxidul.

Ik heb eerst onderzocht of voor dezelfde hoeveelheid koperproefvocht eene onveranderlijke hoeveelheid van een hydroxylaminoplossing vereischt werd. Ik kookte daarvoor in een kolfje een bekende hoeveelheid koperproefvocht en liet dan van de hydroxylaminoplossing uit een buret toe-vloeien, terwijl het vocht telkens weer tot kokens toe verhit werd, tot dat de blauwe kleur geheel verdwenen was. Het bleek mij dat telkens constant dezelfde hoeveelheden noodig waren.

De alkalische koperoplossing bevat per liter:

$$11.0278 \text{ gram} = \frac{11.0278}{63 + 16} = 0.13959 \text{ mol. CuO.}$$

0.46056 gram $\text{NH}^3\text{O} \cdot \text{HCl}$ opgelost in 100 C.C., dus per

$$\text{liter } 4.6056 \text{ gram} = \frac{4.6056}{69.37} = 0.06639 \text{ mol. NH}^3\text{O} \cdot \text{HCl}.$$

Aantal C.C. Koperproefvocht.	Aantal C.C. Hydroxylaminoplossing.
10	10.4
10	10.5
25	26.0
25	26.1

Gemiddeld zijn dus noodig voor

10 C.C. proefvocht . . . 10.428 C.C. hydroxylaminopl.
 of 1 „ „ = 1.0428 „ „
 of 0.13959 mol. CuO = 1.0428 \times 0.06639 = 0.06923 mol.
 NH³O. HCl.

Hieruit volgt dat voor 1 mol. NH³O. HCl noodig zijn
 2.01 mol. CuO. want $\frac{0.13959}{0.06923} = 2.01$.

Gesteld er zijn 2 mol. CuO voor de oxidatie van één
 mol. N³HO. HCl noodig, dan zouden voor 10.428 C.C.
 hydroxylaminoplossing noodig zijn 9.92 C.C. koperoplos-
 sing, want $\frac{10.428 \times 0.06639 \times 2}{0.13959} = 9.92$.

Dit maakt dus een verschil van 0.08 C.C. koperoplossing,
 welke hoeveelheid correspondeert met 0.387 mgr. NH³O.HCl
 want $\frac{0.08 \times 0.13959 \times 69.37}{2} = 0.387$.

In de gebruikte hoeveelheid hydroxylaminoplossing is
 volgens de weging aanwezig 47.99 mgr. NH³O. HCl. De
 afwijking bedraagt dus: $\frac{100 \times 0.387}{47.99} = 0.80\%$.

Bij eene tweede reeks proeven gebruikte ik dezelfde
 hoeveelheid der koperoplossing als bij bovenstaande, dus
 0.13959 mol. CuO per liter. De hydroxylaminopl. bevat
 per liter 12.57 gram, dus $\frac{12.57}{69.37} = 0.1812$ mol.

Aantal C.C. Koperproefvocht.	Aantal C.C. Hydroxylaminoplossing.
10	3.7
10	3.8
10	3.85
10	3.75
25	9.6
25	9.7
25	9.5

Gemiddeld had ik dus voor

10 C.C. proefvocht noodig 3.81 C.C. hydroxylaminopl.
 1 „ „ = 0.381 „ „
 of 0.13959 mol. CuO = $0.381 \times 0.1812 = 0.069037$ mol.
 NH³O. HCl.

Waaruit men berekent dat 1 mol. NH³O. HCl 2.022 mol.
 CuO vereischt, want $\frac{0.069037}{0.13959} = 2.022$.

Gesteld dat 1 mol. NH³O. HCl 2 mol. CuO voor de
 oxidatie noodig had. Ik zou dan voor de gebruikte 3.81 C.C.
 9.89 C.C. koperproefvocht hebben moeten gebruiken want

$$\frac{3.81 \times 2 \times 0.1812}{0.13959} = 9.89.$$

Dit maakt dus met het door mij gevondene een ver-
 schil van 0.11 C.C., welke hoeveelheid correspondeert met
 0.53 mgr. NH³O. HCl. want

$$\frac{0.11 \times 0.13959 \times 69.37}{2} = 0.53.$$

In het gebruikte aantal van 10 C.C. hydroxylaminopl. is
 aanwezig 47.89 mgr. NH³O. HCl. Ik heb dus een verschil
 gevonden van $\frac{100 \times 0.53}{47.89} = \pm 1\%$.

Deze bepalingen bewijzen ten duidelijkste dat er con-
 stant 2 moleculen koperoxid vereischt worden om 1 mol.

zoutzuur-hydroxylamin te oxideren. De oxidatie zou dus op de volgende wijze kunnen plaats hebben :



Om te constateren dat de oxidatie werkelijk zoo plaats heeft, heb ik wederom het gas, dat zich bij de oxidatie ontwikkelt, eudiometrisch onderzocht. In een kolfje bracht ik koperproefvocht dat eerst tot kokens toe verwarmd werd, daarna liet ik uit een scheidrecter een zeer sterke hydroxylaminoplossing toevoelen en verzamelde het gas, nadat ik dit door een buisje met CaCl^2 gedroogd had.

I.

In den eudiometer afgemeten van het te onder-

zoeken gas	23.7 C.C.
Na toevoeging van hydrogenium.	53.6 „
Na het doorslaan van de vonk	32.34 „
Na toevoeging van zuurstof	42.47 „
Na het doorslaan van de vonk	29.2 „

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	21.26 „
„ „ „ „ tweede „ . . .	13.27 „

$$\text{Dus teruggebleven stikstof} = 32.34 - \frac{13.27 \times 2}{3} = 23.5 „$$

Er blijft dus ongeveer zooveel stikstof terug als het oorspronkelijk volumen gas bedroeg (23.7 C.C.), het gas kan dus slechts bestaan uit N en N^2O of alleen uit N^2O .

Het verdwenen volumen na de eerste vonk bedraagt 21.26 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig geweest zijn. Het gas werd dus volgens de analyse bevonden te bestaan uit 21.26 vol. stikstofoxidul en 2.44 vol. stikstof. De ingebrachte waterstof werd teruggevonden:

$$\text{Toegevoegd } 29.9 \text{ C.C. Teruggevonden } 21.26 + 8.84 = 30.1 \text{ C.C.}$$

Eene tweede proefneming gaf een overeenkomstig resultaat.

Volumen onderzocht gas	25	C.C.
Na toevoeging van hydrogenium	55.5	„
Na het doorslaan van de vonk	33.32	„
Na toevoeging van zuurstof	42.86	„
Na het doorslaan van de vonk	30.2	„

Waaruit volgt:

Verdwenen volumen na de eerste vonk . . .	22.2	„
„ „ „ „ tweede „ . . .	12.66	„
Dus overgebleven stikstof = $33.32 - \frac{12.66 \times 2}{3}$	24.88	„

Het volumen van de terugblijvende stikstof is nagenoeg even groot als dat van het oorspronkelijk ingebrachte gas; het moet dus bestaan uit N^2O en N of uitsluitend uit N^2O .

Het na de eerste vonk verdwenen volumen bedraagt 22.2 C.C. Evenveel stikstofoxidul moet aanwezig geweest zijn.

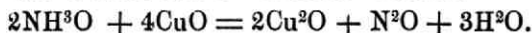
Het gas werd dus volgens de analyse bevonden te bestaan uit 22.2 vol. stikstofoxidul en 2.8 vol. stikstof.

De ingebrachte waterstof werd teruggevonden.

Toegevoegd 30.5 C.C. Teruggevonden:

$$22.2 + \frac{12.66 \times 2}{3} = 30.64 \text{ C.C.}$$

Vergelijkt men deze resultaten met die, welke ik door titratie verkregen heb, zoo volgt hieruit dat bij oxidatie van geconcentreerde oplossingen van het hydroxylamin door eene alcalische koperoplossing, behalve stikstofoxidul ook eenige stikstof gevormd wordt (ongeveer $\frac{1}{10}$ van het volumen N_2O). Bij verdunde oplossingen moet uitsluitend stikstofoxidul ontstaan, omdat juist 2 mol. CuO voor de oxidatie van 1 mol. NH^3O vereischt worden.



ACHTSTE HOOFDSTUK.

Hydroxylamindubbelzouten.

Na alzoo de verschillende reactien, die het hydroxylamin met sommige stoffen vertoont, bestudeerd te hebben, (waarvan eenige zeer goed voor quantitative bepalingen van hetzelfde bleken bruikbaar te zijn, heb ik getracht eenige nieuwe hydroxylamindubbelzouten te bereiden. Bij sommigen, zooals ik vroeger reeds heb aangetoond, kan aan de stikstofbepaling geen waarde worden gehecht, omdat het stikstofgehalte van het analoge ammoniakzout, dat toch uit het hydroxylamin zou kunnen ontstaan zijn, een zoo gering verschil oplevert, dat dit zelfs binnen de waarnemingsfouten valt.

Ik trachtte die dubbelzouten te verkrijgen welke moesten overeenkomen met ammoniakzouten, die goed kristalliserende dubbelzouten vormden. In eenige gevallen leverde dit gunstige resultaten; in andere evenwel vond ik de beide zouten afzonderlijk gekristalliseerd, misschien dat door wijziging van de door mij in acht genomen omstandigheden, waaronder ik de kristallisatie deed plaats hebben, gunstiger resultaten verkregen kunnen worden; het materiaal liet mij intusschen niet meer toe dit ten uitvoer te brengen.

Het eenigste wat ik van hydroxylamindubbelzouten in de litteratuur heb opgeteekend gevonden, is van MAUMENÉ, die alleen opgeeft dat het zoutzuur-hydroxylamin met het platinichloruur een gemakkelijk vervloeiend zout vormt; de zamenstelling er van heeft hij echter niet onderzocht.

De zouten waarmede ik zonder resultaat heb getracht dubbelverbindingen te maken zijn: 1^o. ferrosulfaat, 2^o. zinksulfaat, 3^o. magnesiumchloruur, 4^o. manganochloruur. Bij allen ging ik uit van de vooronderstelling, dat de zamenstelling analoog zoude zijn aan die der overeenkomstige ammoniakdubbelverbindingen, vermengde dus de sterke oplossingen der in die verhouding opgeloste zouten, en plaatste deze aanvankelijk onder een klok boven zwavelzuur op eene koele plaats. Als er na ongeveer veertien dagen nog geen spoor van kristallisatie merkbaar was, plaatste ik ze onder de klok van een luchtpomp.

*Dubbelverbinding van zwavelzuur-hydroxylamin
met aluminiumsulfaat.*

Het zwavelzuur-hydroxylamin bereidde ik door het zoutzuur-hydroxylamin met de berekende hoeveelheid verdund zwavelzuur tot stroopdikte in te dampen en dan uit alcohol te laten kristalliseren.

Ik loste beide zouten in de verhouding hunner moleculairgewigten op en liet deze onder een klok boven zwavelzuur staan; na eenige dagen was hierin een groote hoeveelheid goed gevormde kristallen ontstaan, die gemakkelijk als tot het regulaire stelsel behoorende konden herkend worden (octaeders en de combinatie van deze met kuben). De kristallen werden met weinig water afgewasschen en daarna tusschen filtreerpapier gedroogd. Een sterke oplossing hiervan gaf met platinichloruur geen neerslag, het was dus

zonder twijfel dat er een hydroxylaminaluine gevormd was. Alle reacties die voor het hydroxylamin zijn opgegeven vertoonden zij dan ook ten duidelijkste.

Voor de aluinaarde-bepaling werd 0.1817 gr. in water opgelost en gedurende eenigen tijd met een overmaat van ammoniak verwarmd; gedroogd en gegloeid zijnde bedroeg het neerslag 0.0199 gr. Al_2O_3 .

Voor de zwavelzuurbepaling werd 1,2528 gr. in water opgelost en kokend met BaCl_2 geprecipiteerd. Gevonden 1.3412 gr. BaSO_4 , bevattende 0.4605 gr. SO_3 .

Voor de hydroxylaminbepaling loste ik 0.6866 gram op in 100 C.C., en bepaalde het daarin aanwezige NH_3O door koperproefvocht.

De koperoplossing bevat 11.0278 gr. CuO per liter.

In 10 C.C. koperproefvocht is dus aanwezig 0.110278 gr. CuO . Om deze hoeveelheid geheel te reduceren had ik 47 C.C. der hydroxylaminoplossing noodig. Om 1 mol. NH_3O op deze wijze te oxideren zijn (zie het voorgaande hoofdstuk) 2 mol. CuO noodig.

Waaruit volgt dat in 47 C.C. dezer oplossing aanwezig moet zijn:

$$\frac{0.110273 \times 33 \text{ (mol. gew. } \text{NH}_3\text{O)}}{158.8 \text{ (gew. 2 mol. } \text{CuO)}} = 0.0229 \text{ gr. } \text{NH}_3\text{O}.$$

In 100 C.C. (0.6866 gr.) moet dus aanwezig zijn:

$$\frac{100 \times 0.0229}{47} = 0.0487 \text{ gr. } \text{NH}_3\text{O}.$$

Voor de waterbepaling heb ik 1.131 gram gedurende drie maal 24 uren in een luchtbad verwarmd, eerst bij 60° en later bij 100° C. Bij verdere verhitting had er geen gewichtsverlies meer plaats; dit laatste bedroeg 0.519 gram.

In onderstaand tabelletje heb ik de verschillende resultaten vergeleken met de berekende hoeveelheden uit de formule $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$, $(\text{NH}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4$. 24 aq. en tevens met die uit de analoge ammoniakaluin.

	Stof.	Gevonden.	Berekend.	Verschil.	Berekend als ammoniakaluin.
Al^2O^3	0.1817	0.0199	0.0199	0	0.0206
SO^3	1.3528	0.4605	0.461	0.0005	0.474
NH^3O	0.6866	0.0487	0.0482	0.0005
H^2O	1.131	0.5191	0.5203	0.0013	0.539

of op 100 deelen:

	Gevonden.	Berekend.	Verschil.	Berekend als ammoniakaluin.
Al^2O^3	10.95 %	10.95 %	0	11.34 %
SO^3	34.04 „	34.07 „	0.03 %	35.03 „
NH^3O	7.09 „	7.02 „	0.07 „
H^2O	45.88 „	45.99 „	0.11 „	47.65 „

Het leidt dus volstrekt geen twijfel of de hydroxylaminaluin is volkomen analoog aan alle aluinen zamengesteld.

Dubbelverbinding van zwavelzuur-hydroxylamin met chromisulfaat.

Ook door chromisulfaat en zwavelzuur-hydroxylamin in de verhouding van één molecuul op één molecuul in geconcentreerde oplossing onder een klok met zwavelzuur te plaatsen, ontstonden na eenige dagen kleine kristalletjes, die ook weder gemakkelijk als tot het tesseractale kristal-

stelsel behoorende konden herkend worden; het waren fraaie octaedertjes.

De hoeveelheid die ik verkreeg was zoo gering, dat ik alleen een zwavelzuur en een chroomoxid-bepaling hiervan heb kunnen maken; de hydroxylamin-reactiën vertoonden zij zeer duidelijk.

0.2938 gram werd opgelost in 100 C.C. Hiervan gebruikte ik voor de zwavelzuur-bepaling 50 C.C. als ook voor de chroombepaling 50 C.C.

Gevonden 0.1378 gram BaSO_4 , corresponderende met 0.0473 gram SO_3 , terwijl vereischt wordt, wanneer ik de verbinding eene aan het ammoniakzout analoge zamenstelling toeschrijf, dus $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, $(\text{NH}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4$, 24 aq., 0.0475 gr. SO_3 . — Ammoniakaluin vereischt 0.0491 gr. SO_3 .

Voor de Cr^2O^3 bepaling werden 50 C.C. verwarmd met een overmaat van ammoniak; het gedroogde en gegloeide bedroeg 0.022 gram, terwijl voor bovenstaande formule vereischt wordt 0.02272 gram Cr^2O^3 .

Ook dus de hydroxylamin-chroomaluin is geheel analoog zamengesteld aan de ammoniak-chroomaluin en heeft dus de zamenstelling $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, $(\text{NH}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4$, 24 aq.

Het kristalliseerbakje waarin zich de oplossing van ferri-sulfaat en zwavelzuurhydroxylamin bevonden en die ik meende dat geen dubbelverbinding zouden vormen, omdat het reeds onder de klok van de luchtpomp ontleed werd, bevatte, na ongeveer vier weken aan de lucht gestaan te hebben, prachtige, geheel kleurlooze, volkomen gevormde octaeders, die bij drooging boven zwavelzuur zich aan de oppervlakte ontleeden. De oplossing is geel gekleurd en geeft sterk alle hydroxylamin-reacties. De hoeveelheid was weder te gering om alles te bepalen. Voor de Fe^2O^3 bepaling lostte ik 0.1509 gram in weinig water op en

praecipiteerde met NH^3 . Gevonden 0.0239 gr. Fe^2O^3 , terwijl voor de formule $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3(\text{NH}^3\text{O})^2\text{H}^2\text{SO}^4$. 24 aq. 0.0242 gr. vereischt wordt.

Voor de zwavelzuur-bepaling loste ik 0.1464 gram op in water en praecipiteerde kokend met BaCl^2 . Gevonden 0.1364 gram BaSO^4 , corresponderende met 0.0468 gram SO^3 , terwijl volgens bovenstaande formule 0.047 gr. berekend wordt. Ik vind dus op 0.1464 gram aluin een verschil van $0.047 - 0.0468 = 0.0002$ gram.

Uit deze gegevens mag men dus wel besluiten dat bovenstaande formule voor de ijzeraluin juist is.

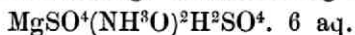
*Dubbelverbinding van magnesiumsulfaat met
zwavelzuur-hydroxylamin.*

Ook dit zout werd op analoge wijze bereid als de vorigen, na eenige dagen onder een klok boven zwavelzuur gestaan te hebben was het geheele kristalliseerschaaltje gevuld met lange naalden.

Ik loste 1.2774 gram op in 250 C.C, water. Het zwavelzuur-hydroxylamin bepaalde ik hierin na toevoeging van ferrisulfaat door chamaeleon.

De chaemaeleonoplossing correspondeert per C.C. met 0.64531 mgr. zuurstof.

Voor 25 C.C. van bovengenoemde oplossing waren gemiddeld noodig 15.3 C.C. chamaeleon = 9.8732 mgr. zuurstof, welke hoeveelheid zuurstof volgens mijne vroeger bepaalde formule noodig is om 0.0203 gr. hydroxylamin te oxideren. Wanneer men voor dit dubbelzout eene aan het ammoniakzout analoge zamenstelling aanneemt, dus:

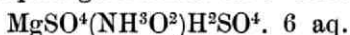


dan zoude in diezelfde hoeveelheid aanwezig moeten zijn 0.0213 gram hydroxylamin.

Voor de magnesium-bepaling gebruikte ik eveneens 50 C.C. van dezelfde oplossing, en bepaalde dit als pyrophosphaat.

Gevonden 0.072 gr. pyrophosphaat, corresponderende met 0.0129 gram MgO, terwijl bovenstaande formule vereischt 0.013 gr. MgO.

Voor de waterbepaling heb ik 1.131 gr. gedurende twee maal vier en twintig uren bij 90° in een luchtbad verwarmd, het gewigt bleef nu constant. Het gewigtsverlies bedroeg 0.3099 gr., terwijl bovenstaande formule 0.3116 gr. verlangt. Alle bepalingen komen dus overeen met de formule



Dubbelverbinding van zoutzuur-hydroxylamin met platinichloruur.

Geconcentreerde oplossingen van beide zouten, vermengd in de verhouding van ongeveer 1 mol. PtCl^4 op 2 mol. $\text{NH}^3\text{O} \cdot \text{HCl}$ plaatste ik onder de klok van de luchtpomp; na eenige dagen ontstonden er kleine kristalletjes die zeer sterk de reacties op hydroxylamin vertoonden en bloedrood van kleur waren (waarschijnlijk aggregaties van hetraeders). Het is niet gemakkelijk deze te bevrijden van te gelijkertijd gekristalliseerd platinichloruur; door alcohol of een mengsel van alcohol en aether worden beide even sterk opgelost. Ik spoelde de kristallen daarom af met weinig zeer sterke alcohol en droogde deze toen snel tusschen filtreerpapier. Nadat het in den exsiccator constant gewigt verkregen had, waarbij de kleur van helder rood in een bruin roode was overgegaan, deed ik een platinabepaling. Ik vond dat 0.4966 gram van het platinazout 0.2296 gr. platina terug lieten, hetgeen overeenkomt met 46.2% Pt, terwijl de formule $\text{PtCl}^4_2(\text{NH}^3\text{O} \cdot \text{HCl})$ slechts 41.32% vereischt.

De kristallen waren dus hoogst waarschijnlijk met PtCl^4

vermengd (ook omdat de kleur zoo donker was geworden). Ik hoopte nu door omkristallisatie het zuivere zout te zullen verkrijgen. Eene platinbepaling van het omgekristalliseerde zout leerde evenwel dat dit nog niet het geval was; 0.3367 gram van het zout lieten terug 0.1536 gr. Pt, welke hoeveelheid correspondeert met 45.6%.

Om nu deze kristal massa van aanhangend PtCl_4 te bevrijden, voegde ik bij de oplossing dezer kristallen nog een ruime hoeveelheid zoutzuur-hydroxylamin. De kristallen die hierin na eenige dagen ontstaan waren, bevrijdde ik door filtreerpapier van de aanhangende moederloog.

Nu leverde mij de platinbepaling het volgende resultaat: 0.3342 gr. van het zout liet terug 0.1486 gr. platina, corresponderende met 44.4%. Het platingehalte is dus van 46.2% Pt tot 44.4% gedaald. De hoeveelheid van het zout was niet meer voldoende om nogmaals de kristallen door omkristallisatie te zuiveren; zoodat het mij niet gelukt is de verbinding geheel zuiver te verkrijgen.

Wat dus de samenstelling der door mij gemaakte hydroxylamindubbelverbindingen betreft, blijkt er een volkomen analogie te bestaan tusschen deze en de ammoniumdubbelverbindingen. Zoo heb ik gevonden:

de aluminiumhydroxylamin-aluin

de chromiumhydroxylamin-aluin

de ferrihydroxylamin-aluin

het dubbelsulphaat van magnesium en hydroxylamin

het dubbelchloruur van platina en hydroxylamin

terwijl met ZnSO_4 , MgCl_2 , FeSO_4 en MnCl_2 geene dubbelzouten door mij konden verkregen worden.

STELLINGEN.

I.

De oxidatie van het hydroxylamin door ferrisulfaat, chroomzuur enz. is verschillend naarmate van de concentratie der oplossingen.

II.

Wanneer in het hydroxylamin een of twee H atomen door eene negatieve groep worden vervangen, wordt de constitutie weder meer analoog aan die van het salpeterzuur.

III.

De zuurstof is in het hydroxylamin op eene wijze gebonden die het meest overeenkomt met die in stikstofoxid.

IV.

De hypothese van FRANKLAND, dat namelijk het lichtgevend vermogen van vlammen van koolwaterstoffen zoude afhangen van dampen of gassen van groote digtheid, is minder waarschijnlijk dan die van DAVY, dat het lichtgevend vermogen althans voor de koolwaterstofvlam aan vaste deeltjes in de vlam is toe te schrijven.

V.

De constitutie van de chloorkalk is nog niet voldoende opgehelderd.

VI.

Bij verdamping van water worden, onder welke omstandigheden ook, geen stikstofzuurstofverbindingen gevormd uit de stikstof der lucht.

VII.

De reductie van indigo door hydrozwaveligzuur en door H^2S^2 moet niet aan reductie tot indigowit worden toegeschreven.

VIII.

Uit de continuïteit van het spectrum mag men niet tot de aanwezigheid van vaste deeltjes in de vlam besluiten.

IX.

Glucose bepalingen in rietsuiker-bevattende vloeistoffen door titreren met koperproefvocht, zijn niet nauwkeurig.

X.

Het phosphorigzuur is een tweebasisch zuur.

XI.

Men mag niet altijd uit het aantal moleculen van een éénbasisch zuur, dat zich met één molecuul van een gesubstitueerde ammoniak verbindt, een gevolgtrekking maken tot de constitutie van deze laatste.

XII.

Terecht zegt SEIDLITZ: „Wir müssen also den sympathischen Farbenwechsel zu den schützenden Eigenschaften rechnen: dieselben Gebilde in der Haut, die anderwärts vielfach zu anderen Ausrüstungen wurden (sexueller Schmuck etc.) begannen auf Lichtreiz mit Formveränderung zu reagiren.

XIII.

De familie der Liliaceae is niet de hoogst ontwikkelde van de Monocotylen.
