

485. W. Meyeringh: Ueber einige maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Hydroxylamins und einige neue Doppelsalze desselben.

(Eingegangen am 5. November; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Quantitative Bestimmungen waren bis jetzt für das Hydroxylamin noch nicht bekannt, eine Stickstoffbestimmung kann hier nicht zum Ziel führen, da der Unterschied zwischen diesen bei einem Ammoniak- und einem Hydroxylamin-Salze zu klein ist.

Zuerst versuchte ich, ob die Oxydation mit KMnO_4 nach bestimmten Verhältnissen vor sich ginge, was jedoch, wie sich bald herausstellte, nicht der Fall ist. Bei der Oxydation bemerkt man fortwährend Gasentwicklung. Die Gase, welche hierbei frei werden, bestehen grösstentheils aus Stickoxydul, vermischt mit ein wenig Stickstoff; für 25 Cc. salzsaures Hydroxylamin (3 Gr. pro Liter) wurden in verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Hat die Einwirkung von KMnO_4 in der Wärme statt (100°C .), so bildet sich viel Salpetersäure.

Bestimmung des Hydroxylamins durch Jodlösung.

Die Oxydation mit Jod kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, indem man nur dafür sorgt, die bei der Einwirkung gebildete Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren. Als ich die Reaction erst mit Jodlösung und Stärke allein versuchte, oder die Hydroxylaminlösung in ein Uebermass von Jodlösung tropfen liess und mit Hyposulfidlösung zurücktitrirte, bekam ich keine übereinstimmende Resultate. Ich beobachtete, dass etwas Hydroxylamin unzersetzt blieb und dieses der sich bildenden Jodwasserstoffsäure zuzuschreiben war. Kaliumcarbonat neutralisirte die Jodwasserstoffsäure nicht genügend, Natriumphosphat und besonders Magnesia dagegen waren sehr zweckmässig.

Ich versetzte die Hydroxylaminlösung mit einer genügenden Menge Magnesia oder Natriumphosphat und einem geringen Ueberschuss von Jodlösung und titrirte zurück mit Hyposulfidlösung.

Die salzsauren Hydroxylaminlösungen enthielten in meinen Versuchen per Liter a) 194.2, b) 53.4, c) 19.2 Mol. (1 Mol. = 68.4 Mgr.) Das abgewogene Hydroxylaminsalz wurde in 250 oder 500 Cc. Wasser gelöst.

Mit Natriumphosphat: 10 Cc. der Lösung a verbrauchten in 3 Versuchen 49.93—49.34—48.8 Cc. der Jodlösung A (77.25 At. im Liter), im Durchschnitt 49.356 Cc. 20 Cc. der Lösung a verbrauchten 106.65 Cc. Jodlösung; ein zweiter Versuch eben so viel.

Mit Magnesia: 10 Cc. der Lösung a verbrauchten 58.9 Cc. einer Jodlösung B (von 64.63 At. J im Liter), 20—117.45 Cc.

Lösung b. { 10 Cc. verbr. in 4 Vers. 16.7-16.6-16.7-16.8 Cc. d. Jodlösung.
 B, im Mittel 16.7 Cc.
 20 Cc. im Mittel 33.4 Cc. Jodlösung B. (In zwei Versuchen.)
 25 - - - 41.35 - - B.

Lösung c. { 10 Cc. verbr. in 2 Versuchen 5 und 5.05 Cc. Jodlösung A
 (77.25 At. J im Liter).
 20 Cc. verbr. 10.05 Cc. derselben Jodlösung A.
 10 - - in 5 Versuchen 6.15-6.2-6.3-6.25 Cc., im Mittel
 also 6.2 Cc. der Jodlösung B.
 20 Cc. verbr. in 5 Versuchen 12.4-12.38-12.4-12.3 Cc., im
 Mittel also 10.34 Cc. der Jodlösung B.

Werden die Mengen Hydroxylamin und verbrauchtes Jod atomistisch berechnet, dann folgt aus diesen Versuchen, dass auf ein Molekül salzsaures Hydroxylamin zwei Atome Jod verbraucht werden.

Versuche mit Natriumphosphat.

Menge der Flüssigkeit (Hydroxylamin-Lösung)	10 Cc.	20 Cc.
Gehalt der Hydroxylamin-Lösung per Liter .	194.2 Mol.	194.2 Mol.
Verbrauchtes Jod auf 1. Mol. salzsaures Hydroxylamin	1.95—1.97 At.	2.12 At.

Versuche mit Magnesia.

Menge der Flüssigkeit NH ₃ O.HCl-Lösung .	10 Cc.	20 Cc.	10 Cc.	20 Cc.	25 Cc.	10 Cc.	20 Cc.
Gehalt dieser Lösung per Liter	194.2 Mol.		53.4 Mol.			19.2 Mol.	
Verbrauchtes Jod auf 1 Mol. NH ₃ O.HCl.	1.96	1.95	2.02	2.02	2.00	2.01-2.08	2.01-2.08
	At.	At.	At.	At.	At.	At.	At.

Woraus sich ergibt, dass die Oxydation von 1 Mol. Hydroxylamin genau durch 2 At. Jod stattfindet, wenn die gebildete Jodwasserstoffsäure gleich durch Magnesia neutralisirt wird, und dass diese Methode zu einer genauen maassanalytischen Methode zu benutzen ist. Die Versuche stimmen unter einander sehr genügend, bei verschiedener Concentration der Flüssigkeit. Folgende Formel kann dann die Zersetzung darstellen

$$2 \text{NH}_3\text{O} + 2 \text{J}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{JH}.$$

Die Richtigkeit dieser Formel habe ich durch einige eudiometrische Analysen von dem bei der Oxydation frei werdenden Gase constatirt. Ich habe hierzu Hofmann's Eudiometer benutzt.

- 1) Angewandtes Vol. Gas 20.65 Cc.
- Nach Zulassung von H 53.2 -
- der Explosion (corrigirt) 34.29 -
- Zulassung von O 43.84 -
- der Explosion 23.37 -

Also ist das verschwundene Gasvolum

Nach der ersten Explosion . . .	18.91 Cc.
- - - zweiten - . . .	20.47 -
Verschwundener Sauerstoff . . .	6.82 -
Rückständiger Stickstoff . . .	20.65 -

Nach Bunsen berechnet sich das Stickstoff- und Sauerstoff-Volum nach folgenden Formeln:

$$n = \frac{S}{V} = 1 \quad \text{und} \quad z = \frac{C + S - V}{2V} = 0.457.$$

V = Anfangsvolum, S = rückständiges Sauerstoffvolum, C = bei der Verbrennung verschwundenes Gasvolum und z = Volumen Sauerstoff.

2) Angewandtes Gas	31.1 Cc.
Nach Zulassung von H	70.4 -
- dem Durchschlagen des elektrischen Funkens	41.89 -
- Zulassung von O	54.06 -
- der Explosion	36.82 -

Wir haben also:

Verschwundenes Gasvolum I	28.51 Cc.
- - - II	17.24 -
Verschwundener Sauerstoff	6.42 -
Rückständiger Stickstoff	30.4 -

$$z = \frac{28.51 + 30.4 - 31.1}{2 \times 31.1} = 0.447.$$

$$n = \frac{30.4}{31.1} = 0.98.$$

Im Mittel enthält also 1 Vol. Gas

	Gefunden.	Berechnet.
O	0.45	0.5
N	0.99	1.0

Das Gas ist also Stickoxydul und die Oxydation von Hydroxylaminsalzen durch Jod wird veranschaulicht durch obenstehende Gleichung.

Bestimmung des Hydroxylamins durch Chamäleonlösung nach Oxydation mit Ferrisulfat.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt Hydroxylaminsalze in der Kälte unvollkommen. Bei dem Titiren des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyduls mit einer bekannten Chamäleonlösung waren fortwährend wechselnde Mengen von dieser nöthig; nach Erwärmung der Mischung auf 80—90° aber ist alles Hydroxylamin zersetzt und jetzt sind die Resultate genau dieselben. Ich theile hier nur einige Werthe mit.

Die Stärke der Hydroxylaminlösung war 3.7092 Gr. $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ = 53.47 Mol. im Liter; der Chamäleonlösung

1 Cc. = 0.717 Mgr. Sauerstoff.

10 Cc. NH_3O -Lösung verbrauchten 11.8 Cc. Chamäleon
= 8.46 Mgr. O, berechnet 8.53 Mgr.

10 Cc. NH_3O -Lösung verbrauchten 11.9 Cc. Chamäleon
= 8.53 Mgr. O, berechnet 8.53 Mgr.

Bei den folgenden Versuchen war die Stärke der Hydroxylaminlösung 40.5 Mol. im Liter.

Berechnet.

10 Cc. NH_3O verbr.	$\left. \begin{array}{l} 8.9 \text{ Cc. Cham.} \\ 8.8 \text{ - - -} \\ 8.9 \text{ - - -} \end{array} \right\}$	= 6.35 Mgr. O 6.40 Mgr. O.
20 - - -	$\left\{ \begin{array}{l} 17.6 \text{ - - -} \\ 17.7 \text{ - - -} \\ 17.7 \text{ - - -} \end{array} \right.$	= 12.66 - - 12.96 - -
25 - - -	$\left\{ \begin{array}{l} 21.9 \text{ - - -} \\ 21.9 \text{ - - -} \end{array} \right.$	= 15.70 - - 16.2 - -

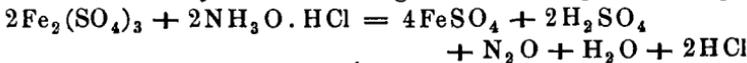
Bei einer dritten Versuchsreihe enthielt die Hydroxylaminlösung nur 19.2 Mol. im Liter.

Berechnet.

10 Cc. NH_3O verbr.	$\left\{ \begin{array}{l} 4.45 \text{ Cc. Cham.} \\ 4.45 \text{ - - -} \end{array} \right.$	= 3.19 Mgr. O 3.24 Mgr. O.
20 - - -	8 65 - - -	= 6.2 - - 6.14 - -

Die Bestimmungsmethode des Hydroxylamins durch Oxydation mittelst Ferrisulfat und Titrierung mit Chamäleon ist also eine genaue. Auf 1 Mol. Hydroxylamin kommt 1 Atom Sauerstoff.

Dass diese Oxydation nach folgender Gleichung vor sich geht:



und also nur Stickoxydul gebildet wird, habe ich durch eudiometrische Analysen constatirt.

Angewandtes Gas	29 Cc.
Nach Zulassung von H . . .	70 -
Nach der Explosion (corrigit)	41.5 -
Nach Zulassung von O „	50.3 -
Nach der Explosion „	32.8 -
Verschwundenes Gasvol. nach der ersten Explosion (corr.)	28.5 -
Nach der zweiten	17.5 -
Verschwundener Sauerstoff .	5.8 -
Rückständiger Stickstoff . .	29.93 -

$$z = \frac{C + S - V}{2V} = \frac{28.5 + 29.9 - 29}{58} = 0.505$$

$$n = \frac{S}{V} = \frac{29.9}{29} = 1.02.$$

Eine zweite Analyse gab mir dieselben Zahlen.

$$z = \frac{30.56 + 31.17 - 30.9}{61.8} = 0.498.$$

$$n = \frac{31.17}{30.9} = 1.09.$$

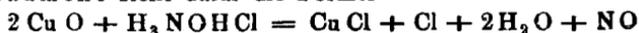
Chromsäure und Hydroxylamin.

Die Chromsäure hat sich für die Analyse unbrauchbar erwiesen. Das salzsaure Hydroxylamin wird schon in der Kälte durch Kaliumbichromat oxydirt; das entweichende Gas hat jedoch eine wechselnde Zusammensetzung und enthält auch Stickoxyd. 23.4 Cc. des Gases, mit 39.8 Cc. Wasserstoff vermischt, explodirten durch den Funken nicht; wohl aber nach Hinzufügung einer starken Ferrosulfatlösung. Nach 24 Stunden waren 4.75 Cc. Gas gelöst und liess ich den Funken wieder durchschlagen; die Explosion fand jetzt statt; das Verhältniss des Stickstoff- zu dem Sauerstoff-Volum war 0.52:1.06; das rückständige Gas war also Stickoxydul.

Bei einem zweiten Versuch fand ich 2.33 Vol. NO auf 17.44 Vol. N₂O und 6.23 Vol. N. Mit freier Chromsäure wurden ähnliche Resultate erhalten.

Bestimmung des Hydroxylamins durch die Fehling'sche Lösung.

Maumené stellt dafür die Formel



auf; in der Wärme sollten 7CuO reducirt werden. Die Reaction ist aber eine ganz andere, weder in der Kälte, noch in der Wärme wird eine Spur NO gebildet, sondern nur N₂O.

Es stellte sich erst heraus, dass für dieselbe Menge Kupferlösung immer dieselbe Hydroxylaminmenge nöthig war.

Die letzte wurde in die Kupferlösung getropft, welche fortwährend gekocht wurde, bis die blaue Farbe verschwunden war. Die Fehling'sche Lösung enthielt 139.59 Mol. CuO per Liter. Die Lösung von salzsaurem Hydroxylamin 66.39 Mol. per Liter.

Für 10 Cc. Fehl.-Lösung (in 2 Versuchen) verbr. 10.4 à 10.5 Cc.

NH₃OHCl-Lösung.

Für 25 Cc. Fehl.-Lösung (in 2 Versuchen) verbr. 26 à 26.1 Cc.

NH₃OHCl-Lösung.

Im Mittel für 1 Cc. Fehl.-Lösung 1.043 Cc. NH₃OHCl-Lösung

= 0.06923 Mol

Mit einer stärkeren Hydroxylaminlösung von 181.2 Mol. per Liter.
Für 10 Cc. FehI.-Lösung (in 4 Versuchen) 3.7—3.85 Cc.

NH₃ OHCl-Lösung.

Für 25 Cc. FehI.-Lösung (in 3 Versuchen) 9.5—9.7 Cc.

NH₃ OHCl-Lösung.

Im Mittel für 1 Cc. Kupferlösung 0.381 Cc. NH₃ OHCl-Lösung
= 0.06904 Mol.

Also für 0.13959 Mol. CuO wurden verbraucht in den fast genau übereinstimmenden Versuchen 0.06904 Mol H₃NO.HCl. Das Verhältniss ist = $\frac{13959}{6914} = 2.02$.

1 Mol. Hydroxylamin wird also constant durch 2 Mol. CuO in alkalischer Lösung oxydirt. Dass die Oxydation des Hydroxylamins durch die alkalische Kupferlösung nach der folgenden Formel stattfindet:

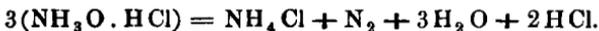


ergab sich aus zwei eudiometrischen Analysen, wobei das Verhältniss des Sauerstoffs und Stickstoffs gefunden wurde 0.99 : 0.445 und 0.99 : 0.442.

Die letzten Resultate machen es wahrscheinlich, dass bei sehr concentrirten Hydroxylamin-Lösungen, die ich für die letzten Versuche benutzt hatte, etwas Stickstoff nebenbei frei wird. Bei verdünnten Lösungen findet allerdings die Reaction ganz genau statt.

Herr Julius Donath hat in diesen Berichten (X, S. 766) eine Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht und erhält dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass meine Untersuchung im Nov. 1876 in der holländischen Sprache schon publicirt ist. — (Inaugural Dissertation, Leiden, J. C. van Doesburg.)

Schliesslich theile ich mit, dass ich salzsaures Hydroxylamin in geschlossenen und luftleeren Röhren auf 200° C. einige Zeit erhitzt, und das dabei entwickelte Gas im Eudiometer gesammelt habe; es war zusammengesetzt aus Salzsäure und Stickstoff. Weder N₂O noch NO konnten darin aufgefunden werden, Chlorammonium blieb zurück. Die Reaction verlief also wahrscheinlich nach der Gleichung:



Auch habe ich versucht, das bei der Oxydation des Hydroxylamins entstehende N₂O wieder zu NH₃O zu reduciren.

Ich führte zu gleicher Zeit H₂S und N₂O in starke Jodwasserstoffsäure, damit das bei der Reduction frei werdende Jod das vielleicht gebildete NH₃O nicht direct wieder oxydiren könne, es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise eine Hydroxylaminreaction zu bekommen.

Das Hydroxylamin lässt sich also ganz genau maassanalytisch bestimmen:

1) Durch Versetzen mit einem Ueberschuss von Jodlösung in Jodkalium, bei Anwesenheit von Magnesia, und Zurücktitriren mit Natriumhyposulfit (2 At. Jd = 1 Mol. NH_3O).

2) Durch Versetzen mit einem Ueberschuss von Ferrisulfat, Erwärmung bis 80–90° C. und Zurücktitrierung mit Chamaeleon (1 At. Sauerstoff = 1 Mol. Hydroxylamin).

3) Durch die Fehling'sche Lösung (2 Mol. CuO = 1 Mol. NH_3O).

Bei allen diesen Reactionen werden nur Wasser und N_2O gebildet. Kaliumpermanganat und Chromsäure sind zur Bestimmung nicht zu benutzen.

II. Einige neue Doppelsalze des Hydroxylamins.

Mit Ferrosulfat, Zinksulfat, Magnesiumchlorid und Manganochlorid habe ich vergebens versucht, Doppelsalze zu bekommen. Die Lösungen der Salze wurden (wie bei den folgenden Salzen) in einem solchen Verhältniss vermischt, dass vorausgesetzt wurde, die Zusammensetzung des zu erhaltenden Doppelsalzes hätte eine den correspondirenden Ammoniakdoppelsalzen analoge Zusammensetzung.

Eine sehr gut krystallisirende Doppelverbindung bekommt man auf dieser Weise leicht von $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Krystalle gehören dem regulären Krystallsystem an und sind meistens gut ausgebildete Octaëder und eine Combination vom Würfel mit dem Octaëder. Die Zusammensetzung ist, wie aus folgender Analyse erhellt, ganz analog allen anderen Alaunen, nämlich:



Das Hydroxylamin wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

	Substanz.	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Al_2O_3	0.1817	0.0199	0.0199	0.
SO_3	1.3528	0.4605	0.461	0.0005
NH_2OH	0.6866	0.0487	0.0482	0.0005
H_2O	1.131	0.5191	0.5203	0.0013

Diesem Salze ganz analog wurde die Verbindung von Chromisulfat mit Hydroxylaminsulfat gemacht; nach einigen Tagen setzten sich aus der vermischten concentrirten Lösung Krystalle, zu dem regulären System (Octaëder) gehörend, ab. Die Zusammensetzung ist ganz analog dem Ammoniakchromalaun.



Die kleine Menge Substanz erlaubte mir nicht eine vollkommene Analyse zu machen, nur SO_3 und Cr_2O_3 wurden bestimmt. Die Lösung zeigte sehr starke Hydroxylaminreaction.

0.1969 Gr. gab mir 0.0473 Gr. SO_3 , berechnet nach obenstehender Formel hätte ich finden müssen 0.0475 Gr. Aus einer gleichen Menge erhielt ich 0.022 Gr. Cr_2O_3 , während nach der Berechnung 0.02272 Gr. anwesend sein sollen.

Auch Eisenhydroxylaminalaun wird in schön ausgebildeten Octaëdern erhalten durch Vermischung starker Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Hydroxylamin, doch muss die Mischung in der Kälte während einiger Zeit unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt werden. Berechnet man nach der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq.}$ die Menge Fe_2O_3 und SO_3 aus 0.1509 resp. 0.1466 Gr., so erhält man 0.0242 Gr. Fe_2O_3 und aus 0.1464 Gr. Substanz 0.047 Gr. SO_3 ; ich habe gefunden 0.0239 Gr. Fe_2O_3 und 0.0468 Gr. SO_3 . Die Lösung zeigte starke Hydroxylaminreaction; die obenstehende Formel ist also richtig.

Die Doppelverbindung von schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Hydroxylamin wurde auf ganz analoge Weise dargestellt.

Nach kurzer Zeit bildeten sich lange Nadeln von der Zusammensetzung



Das Hydroxylamin wurde mit Chamaeleonlösung bestimmt.

	Substanz.	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
NH_2OH	0.12774	0.0203	0.0213	0.001
MgO	0.25548	0.0129	0.013	0.0001
H_2O	1.131	0.3099	0.3116	0.0017

Diese Resultate stimmen also genau mit der gegebenen Formel.

Mit Platinchlorid ist es mir nicht gelungen, eine Doppelverbindung von constanter Zusammensetzung zu bekommen, weil ihre Löslichkeit ungefähr dieselbe ist als die vom Platinchlorid; ich fand also stets einen zu hohen Platingehalt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren habe ich zuletzt ein Salz bekommen, das 44.4 pCt. Platin enthielt; die ersten Krystalle, welche ich erhielt, liessen 46.2 pCt. Platin zurück. Die Formel $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ verlangt 41.32 pCt. Mit einer grösseren Quantität wird es wahrscheinlich gelingen, durch wiederholtes Umkrystallisiren das reine Salz zu gewinnen.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.