

Die Base, mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd destillirt, siedet bei 50—65°. Die Ausbeute betrug ca. 2 g. Nebenher trat reichlich Methylamin auf, welches von einem Zerfall des symmetrischen Dimethylhydrazins herrührt.

sym. Dimethylhydrazinoxalat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 (\text{COOH})_2$. Zur Charakterisirung wurde das Roh-Hydrazin in das Oxalat verwandelt; dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen platten Säulen, von dem ca. 60 g 1 g bei Siedehitze lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Das Salz reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen.

0.125 g Subst.: 0.1466 CO_2 , 0.0763 H_2O .

0.2461 g Subst.: 0.2862 g CO_2 , 0.1472 g H_2O .

0.1764 g Subst.: 28.8 ccm N (16°, 763 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. 31.98, 31.72, » 6.78, 6.65, » 19.11.

Dieses Verfahren bedarf noch der Verbesserung, womit wir uns späterhin zu beschäftigen gedenken.

10. K. A. Hofmann und F. Küspert: Eine Methode zur maassanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

In letzter Zeit hat der Eine von uns eine Anzahl neuer Hydroxylamin- und Hydrazin-Verbindungen hergestellt und theilweise auch schon darüber berichtet¹⁾. Es machte sich das Bedürfniss geltend, Hydroxylamin und Hydrazin neben Ammoniak sicher bestimmen zu können.

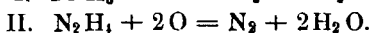
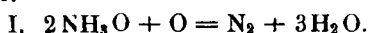
Das zur Ermittlung von Hydroxylamin mehrfach mit Erfolg benutzte Verfahren von Thum²⁾ leidet an zwei Uebelständen. Zunächst ist beim Zurücktitriren des überschüssigen Permanganats mit alkalischer Arsenitlösung in der Siedehitze die den Endpunkt bezeichnende Grünfärbung wegen des angeschiedenen Mangandioxyds schwer zu erkennen. Ferner müssen die verwendete Natronlauge und das destillirte Wasser frei von allen organischen Verunreinigungen sein, da sonst zu viel Permanganat verbraucht wird.

¹⁾ cf. K. A. Hofmann: Ammoniakverbindung von Hydroxylaminuranat, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 75, sowie K. A. Hofmann und E. C. Marburg, diese Berichte 30, 2019.

²⁾ Monatsh. für Chem. 14, 294—310.

Die Methode von Meyerinh¹⁾ und die von Amat²⁾ beruhen auf der Oxydation des Hydroxylamins mit Ferrisalz (1 Atom Sauerstoff entspricht einem Molekül Hydroxylamin) und Rücktitration mit Permanganat. Beide liefern brauchbare Werthe, gestatten aber bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer reducirender Substanzen keinen Schluss auf die Menge des vorhandenen Hydroxylamins.

Wir bestimmen sowohl Hydroxylamin als auch Hydrazin durch Oxydation mit verdünnter schwefelsaurer Vanadinlösung, Auffangen des entwickelten Stickstoffs und Rücktitration der theilweise zu Vanadylsulfat reducirten Lösung mit Permanganat³⁾. Die Reactionen verlaufen wie folgt:



Da die Stickstoffentwicklung schon bei gelindem Erwärmen auf etwa 60° in wenigen Minuten quantitativ verläuft, so kann man in einem ähnlichen Apparate, wie er zur Analyse des Diazostickstoffs verwendet wird (Fractionirkolben mit Zuleitungsrohr für Kohlensäure und Tropftrichter versehen und mit einem Azotometer verbunden), den Stickstoff messen. Titriert man dann den Kolbeninhalt mit Permanganat auf schwach rosa, so kann man den Sauerstoffverbrauch als Controlle für den gefundenen Stickstoffgehalt benutzen. (2 Moleküle Hydroxylamin brauchen 1 Atom Sauerstoff und entwickeln ein Molekül Stickstoff, und 1 Molekül Hydrazin braucht 2 Atome Sauerstoff und liefert 1 Molekül Stickstoff).

Sind gleichzeitig andere reducirende Substanzen zugegen, so bestimmt man deren Wirkungwerth dadurch, dass man von dem verbrauchten Sauerstoff die Menge abzieht, welche aus dem gefundenen Gasvolum sich für das Hydroxylamin oder Hydrazin berechnet.

Ein Gemisch von Hydroxylamin- und Hydrazin-Salz verbraucht für 28 Theile entwickelten Stickstoff zwischen 16 und 32 Theilen Sauerstoff, lässt sich somit ebenfalls analysiren.

Die Vanadinsäurelösung wird aus Ammonmetavanadinat, VdO_3NH_4 , bereitet. Dieses Salz ist im Handel leicht zu haben, und zwar im reinen Zustande. Man löst unter Kühlung in concentrirter Schwefelsäure (5 g in 50 ccm) und verdünnt dann mit Wasser. Wir arbeiteten mit Lösungen, die 12.27 g Ammonmetavanadinat und 6.48 g dieses Salzes auf 1 L enthielten und bekamen in beiden Fällen übereinstimmende Resultate.

¹⁾ Diese Berichte 1877, 1940.

²⁾ Compt. rend. 111, 678.

³⁾ Niedere Vanadinoxyde lassen sich mit Permanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung titriren: es entsteht Vanadinsäure. cf. Friedheim, quantit. chem. Analyse, 5. Auflage p. 90.

Die zu analysirende Substanz löst man in verdünnter Schwefelsäure¹⁾ und fügt langsam soviel von der Vanadinlösung hinzu, dass Grünfärbung bestehen bleibt. (Vanadylsulfatlösung mit 4-werthigem Metall ist blau, Vanadinsäure in verdünnter Schwefelsäure ist gelb gefärbt, daher eine Mischung beider grün erscheint²⁾.) Die sofort eintretende Stickstoffentwicklung lässt man bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, was ca. 20 Minuten dauert. Dann erwärmt man noch einige Minuten lang auf ca. 60°, wobei die Grünfärbung bestehen bleiben muss; anderenfalls wird noch mehr Vanadinlösung zugesetzt. Schliesslich verdünnt man in einer Porzellanschale soweit mit Wasser, dass die Lösung hellblaustrichig-grün erscheint, und titirt mit Permanganatlösung, bis die am Ende blassgelbe Farbe in Rosa umschlägt.

- I. 1) Hydroxylaminsulfat-Lösung: 8.811 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
 Vanadinsäure-Lösung: 10.000 » Pentoxyd in 1000 ccm.
 Permanganat-Lösung: 1.794 » abgebarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Verwendete Anzahl ccm		Permanganat ccm	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 m/ccm.
a) Hydroxylamin-Lösung	b) Vanadin-Lösung			
10	20	4.85	0.008702	
10	20	4.75	0.008523	
10	20	4.85	0.008702	
10	20	4.80	0.008612	
10	20	4.95	0.008881	
10	30	5.00	0.008971	12.08 = 17.20 pCt.
2) Wie 1), nur Vanadinsäurelösung von 6.5 g im Liter.				
10	40	5.0	0.008971	11.84 = 16.85 »
3) do. Vanadinlösung; 22.3 g im Liter.				
10	15	5.1	0.008986.	

Auf 163.76 Hydroxylaminsulfat (Molekulargewicht $(\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4$) werden also verbraucht 16.17, 15.84, 16.17, 16.00, 16.51, 16.67, 17.34, 16.67, 16.70 Theile Sauerstoff und entwickelt 28.17 und 27.59 Theile Stickstoff. Die gefundenen Werthe entsprechen also der Gleichung:



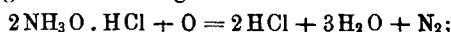
- II. Hydroxylaminchloridlösung: 13.562 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
 Vanadinlösung: 12.27 g NH_4VdO_3 in 1000 ccm.
 Permanganatlösung: 1.5564 g abgebarer Sauerstoff in 1000 ccm.

¹⁾ Zweckmässig in einem kleinen Erlenmeyer mit aufgesetztem Bunsenventil, falls man nicht, um den Stickstoff mitzubestimmen, im Kohlensäurestrom arbeitet.

²⁾ Nach A. Piccini (Gazz. chim. 25, 2, 451—460) führt Hydroxylamin die schwefelsaure Lösung von Vanadinsesquioxid in Vanadindioxyd über, daher muss Vanadinsäure im Ueberschusse bleiben.

Verwendete Anzahl cem		Permanganat verbraucht	Sauerstoff- verbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm.
a) Hydroxyl- amin- Lösung	b) Vanadin- Lösung			
10	30	11.7	0.01821	
10	30	12.3	0.01914	23.82 = 22.03 pCt.

Auf 69.42 Theile Hydroxylaminchlorid (1 Molekül $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$) werden also 9.32 und 9.80 Theile Sauerstoff verbraucht und 15.29 Theile Stickstoff entwickelt, also gilt die Gleichung:



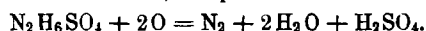
III. Hydrazinsulfat: 15 g in 1000 cem.

Vanadinlösung: 10 » in 1000 »

Permanganat: 1.794 g abgegebener Sauerstoff in 1000 cem.

Angewandte cem		Permanganat cem	Sauerstoff- verbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm.
a) Hydrazin- Lösung	b) Vanadin- Lösung			
10	50	20.51	0.03680	
10	50	20.23	0.03630	
10	50	20.20	0.03624	
10	50	19.97	0.03583	19.85 = {22.09 pCt. 21.58 ber.

Auf 1 Molekül Hydrazinsulfat = 129.84 Gew.-Theile kommen demnach 31.85, 31.34, 31.30, 30.94 Theile = 2 Atome Sauerstoff (1.996, 1.964, 1.959, 1.939) und 28.69 Theile Stickstoff, entsprechend der Gleichung:



Auch an einigen complicirteren Verbindungen hat sich unsere Methode recht gut bewährt. So verbrauchte ein in Gemeinschaft mit Hrn. Kohlschütter hergestelltes Hydroxylaminuioat mit 16.89 pCt. Stickstoff (nach Dumas bestimmt), 1. 9.50, 2. 9.56 und 3. 9.53 pCt. Sauerstoff und enthielt demnach 16.67, 16.78 und 16.72 pCt. Stickstoff. Als Stickstoff wurden bei 1. entwickelt 16.87 pCt.

Ein Hydrazinquecksilbersulfat (von Hrn. Marburg dargestellt) hat die Formel $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HgSO}_4$ mit 8.58 pCt. Stickstoff; gefunden wurden nach unserer Methode 9.08 pCt. Stickstoff.