

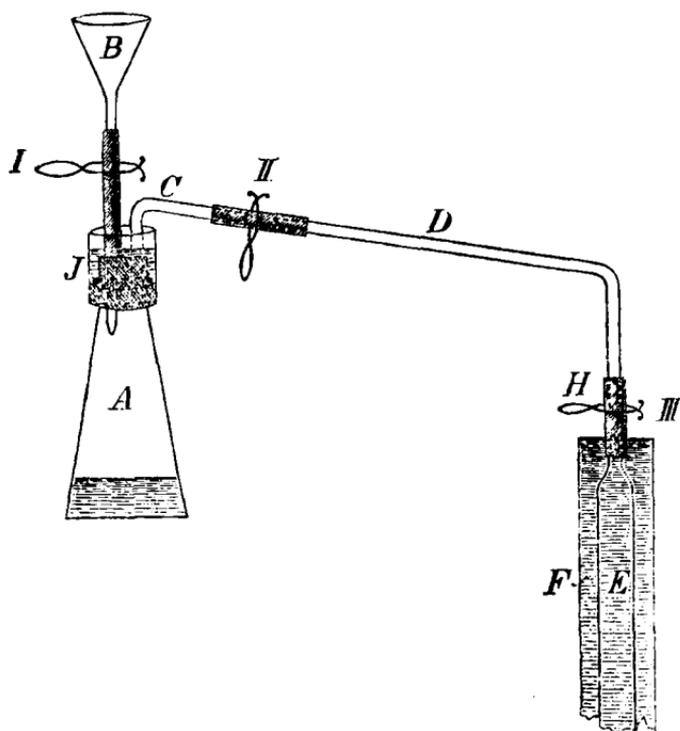
3. G. v. Knorre und K. Arndt: Ueber die Oxydation des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 22. December.)

Durch die Aufgabe, Hydroxylamin neben Salpetersäure quantitativ zu bestimmen,¹⁾ wurden wir veranlasst, das Verhalten dieses merkwürdigen Körpers bei Gegenwart von oxydirenden Substanzen eingehender zu untersuchen.

In der Literatur finden sich hierüber nur spärliche Angaben, die überdies meist nur qualitativer Natur sind²⁾.

Bei unseren Versuchen verfahren wir folgendermaassen (vergl. Figur):



Die wässrige Lösung des Hydroxylamins bezw. des Oxydationsmittels wurde in einen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben *A* ge-

¹⁾ Vergl.: G. v. Knorre, »Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit v. n Hydroxylamin und Ammoniak«, Chem. Ind. 1899, No. 12.

²⁾ Vergl.: J. Donath, diese Berichte 10, 766; W. Meyeringh, diese Berichte 10, 1940; Frémy, Compt. rend. 70, 71; V. Meyer, Ann. d. Chem 175, 141; Bertoni, Gaz. chim. ital. 9, 571; Hofmann und Küspert diese Berichte 31, 64 u. s. w.

geben, welchen ein doppelt durchbohrter Gummistopfen verschloss; durch die eine Bohrung ging ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, das durch Gummischlauch mit einem kleinen Trichter *B* in Verbindung stand; in der anderen Bohrung steckte, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, das gebogene Glasrohr *C*, welches durch ein Stückchen Gummischlauch mit einem zweiten gebogenen Glasrohr *D* verbunden war.

E ist eine ungraduirte Gasbürette, die von einem Wassermantel *F* umgeben ist und aus einer Niveauflasche mit Quecksilber bis zur oberen Oeffnung des übergeschobenen Capillarschlauches *H* gefüllt wird. I, II, III sind Quetschhähne.

(Für die Versuche mit Uebermangausäure und mit Chromsäure wurden an Stelle des Trichters *B*, des Gummischlauchs und des Quetschhahns I ein Tropftrichter mit Glashahn angewandt.)

Zunächst wird durch Kochen (I und II geöffnet) alle Luft aus dem Erlenmeyer verdrängt, dann das freie Ende der Glasröhre *D* in den auf der Bürette sitzenden Capillarschlauch geschoben, II geschlossen, III geöffnet, worauf das Quecksilber rasch bis II steigen muss. Nun wird I geschlossen und gleichzeitig die Flamme ausgedreht. Bald ist in *A* Unterdruck entstanden und man lässt nun durch den Trichter *B* die Lösung des Oxydationsmittels, welche unmittelbar vorher durch Auskochen von absorbirten Gasen befreit worden ist¹⁾, bezw. die Lösung des Hydroxylamins zufließen. Die durch die eintretende Reaction entstandenen Gase werden durch erneutes Kochen bei geöffneten Quetschhähnen II und III in die Bürette übergetrieben. Aus *E* wird das Gas später in eine graduirte, ebenfalls mit Wassermantel versehene Gasbürette übergeführt. Von dem nach *E* überdestillirten Wasser etwa absorbirtes Gas kann ziemlich vollständig dadurch ausgetrieben werden, dass man *F* mit kochendem Wasser füllt.

Bei einigen Versuchen liessen wir die Lösung im Erlenmeyer erkalten, bevor aus dem Trichter das ebenfalls erkaltete Reagens zuffloss. Um auch hier, wo in *A* ein sehr bedeutender Unterdruck entstand, das Eindringen von Luft zu verhüten, wurde über dem Hals des Erlenmeyer ein Stück weites Glasrohr *J* mit Gummi befestigt und das so entstandene kleine Gefäss bis über den Rand des verschliessenden Stopfens mit Wasser gefüllt.

Diese Anordnung wurde, nachdem sie einmal getroffen war, auch bei späteren Versuchen, bei denen kein hohes Vacuum entstand, beibehalten.

¹⁾ Wasserstoffsperoxyd wurde vorher im Vacuum von den darin gelösten Gasen befreit.

Das entwickelte Gas wurde in der von uns in einer früheren Abhandlung¹⁾ angegebenen Weise analysirt, indem es, mit einem Ueberschuss von Wasserstoff gemischt, durch eine hellrothglühende Drehschmidt'sche Platincapillare geleitet und die dadurch bewirkte Contraction abgelesen wurde. Der aus Stickstoff und unverbranntem Wasserstoff bestehende Gasrest wurde nun mit einem Ueberschuss von Luft gemischt und durch den Funken zur Explosion gebracht; auf diese Weise wurde der in der Platincapillare verbrauchte Wasserstoff und der entstandene Stickstoff bestimmt.

Um den Fehler, welcher durch den Gasinhalt der Platincapillare nebst ihren Verbindungsstücken verursacht wird, rechnerisch zu beseitigen, wurde in Vorversuchen gemessen, um wieviel das Volumen des in der Capillare enthaltenen Gases zunahm, wenn der Druck von 1 auf $\frac{1}{2}$ Atmosphäre vermindert wurde: wir fanden bei mehreren Versuchen übereinstimmend 0.8 ccm als Zunahme des Volumens; also fasste die Capillare mit ihren Ansätzen 0.8 ccm Gas. Vor jeder Analyse eines Gasgemisches glühten wir die Platincapillare sorgfältig aus, während Luft durchgesogen wurde. So waren wir sicher, dass die Capillare bei Beginn der Analyse nur Luft und zwar 0.64 ccm Stickstoff und 0.16 ccm Sauerstoff enthielt.

Hatte das zu untersuchende, mit überschüssigem Wasserstoff gemischte Gas die glühende Platincapillare passiert, so liessen wir erkalten und lasen das Volumen des Gases ab, während die Verbindung nach der Capillare geöffnet war, sodass nun die Capillare 0.8 ccm des Gasrestes bei Atmosphärendruck enthielt.

Wir wollen an einem Beispiel dies erläutern:

Wir mischten von einem zu untersuchenden Gase . .	20.8 ccm
mit Wasserstoff zum Gesamtvolumen	45.5 »
Nach dem Leiten durch die Platincapillare war	
das Volumen	38.5 »
mit Luft gemischt	96.8 »
nach der Explosion	70.6 »

Folglich war die Contraction nach dem Leiten durch die Platincapillare 7.0 ccm; nun waren aber in der Capillare 0.8 ccm Luft enthalten mit 0.16 ccm Sauerstoff, die ihrerseits mit 0.32 ccm Wasserstoff Wasser bildeten, wobei ein Gasvolumen von 0.5 ccm verschwand; von der beobachteten Contraction sind daher 0.5 ccm abzuziehen; demnach die Contraction corrigirt 6.5 ccm.

Durch die Explosion trat eine Volumverminderung von 26.2 ccm ein, die $26.2 \times \frac{2}{3} = 17.5$ ccm Wasserstoff entspricht; in dem Gasrest von 38.5 ccm waren also 17.5 ccm Wasserstoff und 21.0 ccm

¹⁾ Diese Berichte 32, 2136.

Stickstoff enthalten; aus derselben Mischung bestand auch der in der Capillare zurückgebliebene Gasrest von 0.8 ccm, demnach aus rund 0.4 ccm H_2 und 0.4 ccm N_2 .

Die 0.16 ccm Luftsauerstoff hatten 0.3 ccm H_2 verbraucht, 0.4 ccm H_2 sind in der Capillare, die ursprünglich zugesetzte Wasserstoffmenge betrug 24.7, folglich waren mit dem zu untersuchenden Gase verbrannt:

$$24.7 - 17.5 - 0.3 - 0.4 = 6.5 \text{ ccm } H_2.$$

Im Gasrest sind $38.5 - 17.5 = 21.0$ ccm N_2 enthalten, ferner in der Capillare 0.4 ccm N_2 ; davon sind abzuziehen 0.6 ccm N_2 , die aus den 0.8 ccm Luft herrühren; somit stammen aus dem Gase 20.8 ccm N_2 .

Es ergibt sich also:

1. Volumen des Gases	20.8 ccm
2. Contraction	6.5 »
3. verbrauchter Wasserstoff	6.5 »
4. im Rest Stickstoff	20.8 » .

Demnach bestanden die 20.8 ccm Gas aus 6.5 ccm N_2O und 14.3 ccm N_2 .

Entsprechend verfährt man bei Gemischen von NO und N_2O , N_2O und O_2 .

Natürlich stimmten oft die aus diesen 4 Daten hergeleiteten Werthe nicht vollständig überein; jedoch waren dann die Abweichungen nur gering und der abgeleitete Mittelwerth um so genauer.

Im Folgenden wollen wir, um nicht weitschweifig zu werden, nur die Endergebnisse der Gasanalysen mittheilen.

Durch Vorversuche controllirten wir zunächst, ob Hydroxylaminchlorid in wässriger Lösung bei längerem Kochen unzersetzt bleibt.

Um den Gehalt an Hydroxylaminchlorid nach dem Kochen der Lösung zu ermitteln, benutzten wir das auf folgender Grundlage beruhende, von W. Meyeringh (a. a. O.) angegebene Bestimmungsverfahren.

Hydroxylaminsalze reagiren mit Eisenoxydsalzen nach der schematischen Gleichung:



Die Reaction verläuft quantitativ, sodass durch Titration des gebildeten Eisenoxydsalzes die Menge des Hydroxylamins indirect ermittelt werden kann.

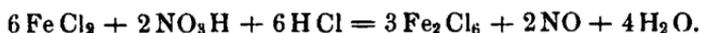
75 ccm wässriger Lösung, enthaltend 0.4057 g $NH_3O.HCl$, wurden bis auf etwa 5 ccm eingedampft, dann auf 250 ccm verdünnt, hiervon 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuert und 80 ccm gesättigte

Ferriammoniumsulfatlösung zugesetzt. Nachdem 5 Minuten lang gekocht war, wurde das gleiche Volumen Wasser hinzugefügt und mit Permanganat titriert. Es wurden 53.8 ccm Permanganat verbraucht, während eine entsprechende Menge der ursprünglichen Lösung 55.6 ccm erforderte. Bei unseren eigentlichen Versuchen verwandten wir meist das noch beständigere Hydroxylaminsulfat und dampften bei weitem nicht so stark ein.

Frühere, von dem Einen von uns angestellte Versuche über die Bestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart von Hydroxylamin nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann lieferten das unerwartete Ergebniss, dass meistens das Volum des entwickelten Stickoxyds durch die Anwesenheit von Hydroxylamin kaum beeinflusst wurde.

Je 50 ccm einer Salpeterlösung (enthaltend 0.1434 g KNO_3) lieferten z. B. mit salzsaurer Eisenchlorürlösung, gekocht 30.3 und 30.3 ccm NO , während bei Zusatz von je 0.2600 g Hydroxylaminchlorid unter sonst gleichen Bedingungen 30.1 ccm bzw. 30.0 ccm Gas erhalten wurden.

Dies Ergebniss dürfte aus den folgenden Gründen als auffällig zu bezeichnen sein: Die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisenchlorür bei Gegenwart von Salzsäure erfolgt bekanntlich im Sinne der Gleichung:



Nun wirkt aber Hydroxylamin auf eine Eisenoxydsalzlösung unter Entwicklung von Stickoxydul reducierend ein, gemäss der Reaktionsgleichung:



darauf beruht ja das bereits erwähnte Meyerinh'sche Bestimmungsverfahren für Hydroxylamin. Zieht man beide Reactionen in Betracht, so lässt sich demgemäss erwarten, dass das durch Einwirkung der Salpetersäure aus dem Eisenchlorür zunächst gebildete Eisenchlorid weiterhin durch das in Lösung befindliche Hydroxylaminsalz wieder reducirt und dementsprechend ein Gasgemisch von Stickoxyd (aus der Salpetersäure stammend) und Stickoxydul (aus dem Hydroxylamin) erhalten wird.

I. Um in dieser Beziehung Klarheit zu erlangen, studirten wir zunächst das Verhalten von Kaliumnitrat zu Hydroxylamin bei An- und Abwesenheit von Säure, Eisensalzen u. s. w.

Lässt man zu einer Hydroxylamin-Chlorid- oder -Sulfat-Lösung Kaliumnitrat hinzufließen und erwärmt, so findet nur bei Gegenwart einer grösseren Menge freier Salzsäure oder Schwefelsäure eine Gasentwicklung statt.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen verwandt, die in 50 ccm enthielten:

- a) 0.8115 g $\text{NH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$,
- b) 0.3054 g $(\text{NH}_3 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{H}_2 \text{SO}_4$,
- c) 0.1885 g KNO_3 .

Im Folgenden seien diese Lösungen kurz mit a, b und c bezeichnet.

1. 25 ccm b und 25 ccm c lieferten gekocht keine Gasentwicklung, auch nicht auf Zusatz von 20 ccm stark verdünnter Schwefelsäure, enthaltend etwa 0.2 g Schwefelsäure.

2. Dieselben Ergebnisse wurden erhalten unter Anwendung von 10 ccm a, 50 ccm c und 0.1 g Schwefelsäure; auf weiteren Zusatz von 1 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.1), enthaltend etwa 0.2 g Salzsäure, trat ebenfalls keine Gasentwicklung beim Kochen ein.

3. 50 ccm Lösung c und 25 ccm b lieferten mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) versetzt und gekocht 22 ccm Gas (auf 0° und 760 mm reducirt) und zwar reines Stickoxydul; aus 0.1527 $(\text{NH}_3 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{H}_2 \text{SO}_4$ berechnen sich 20.8 ccm $\text{N}_2 \text{O}$; da 22 ccm Gas erhalten wurden, dürfte auch ein Theil des Nitratstickstoffs in $\text{N}_2 \text{O}$ übergeführt werden.

4. 10 ccm von a und 50 ccm c wurden mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) versetzt; als schon stark eingedampft war, begann eine immer reger werdende Gasentwicklung; nach Zusatz von weiteren 20 ccm verdünnter Salzsäure und nochmaligem Kochen wurden insgesamt 20.2 ccm $\text{N}_2 \text{O}$ erhalten¹⁾.

Durch die folgenden Versuche sollte nunmehr das Verhalten von Kaliumnitrat zu Hydroxylamin bei Gegenwart von Eisensalzen näher erforscht werden.

5. 10 ccm a und 50 ccm c lieferten mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) und einer Spur von Eisenchlorür versetzt 24.5 ccm Gas, bestehend aus 21.3 ccm $\text{N}_2 \text{O}$ und 3.2 ccm NO .

6. 50 ccm c und 10 ccm a lieferten mit 25 ccm gesättigter, ausgekochter Eisenchlorürlösung gekocht 40.5 ccm, ferner bei einem zweiten Versuche 40.8 ccm Gas, das sich als reines Stickoxyd erwies²⁾. (50 ccm der Lösung c, nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann für sich untersucht, lieferten bei verschiedenen Versuchen 40.3 ccm, 40.3 ccm und 40.1 ccm NO .)

Durch Zusatz von freier Salzsäure wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei einem weiteren Versuche sofort ein grösseres Gasvolumen (55.0 ccm) erhalten und zwar in diesem Falle ein Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul.

¹⁾ Aus 0.1623 g $\text{NH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$ berechnen sich 26.1 ccm $\text{N}_2 \text{O}$.

²⁾ Für 0.1885 g KNO_3 berechnen sich 41.7 ccm NO .

7. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss ein Eisenchloridgehalt der Eisenchlorürlösung ausübt. Zu dem Ende wurden 50 ccm c und 10 ccm a mit 25 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung gemischt, in welcher 2 g Eisenchlorid, ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$), gelöst waren.

Auch in diesem Falle wurden zunächst 40.8 ccm Stickoxyd erhalten. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurden 25 ccm ausgekochte Salzsäure (spec. Gewicht 1.12) nachgegeben; beim Kochen stellte sich erneute Gasentwicklung ein; das Gesamtvolumen der übergeführten Gase betrug 59 ccm; die Analyse ergab einen Gehalt von 41 ccm NO und 18 ccm N_2O .

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, dass man bei Mischungen von Nitraten und Hydroxylaminsalzen nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann eine annähernde Salpetersäurebestimmung ausführen kann, wenn man dafür sorgt, dass die im grossen Ueberschuss zu verwendende Eisenchlorürlösung wenig freie Salzsäure enthält; dem Stickoxyde sind dann höchstens minimale Mengen von Stickoxydul beigemischt. Bei Gegenwart von viel freier Salzsäure entweicht aber auch aller Stickstoff des Hydroxylamins in Form von Stickoxydul.

Die folgenden Versuche betreffen die Oxydation des Hydroxylamins durch Mangansuperoxydhydrat, Kaliumpermanganat, Chromsäure, Vanadinsäure u. s. w.

II. Mangansuperoxydhydrat.

Säuert man eine Hydroxylaminsalzlösung mit Schwefelsäure an und fügt fein zertheiltes Mangansuperoxydhydrat hinzu, so erfolgt schon in der Kälte eine lebhaft Gasentwicklung und bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin geht alles Superoxyd glatt in Lösung. Verwendet man dagegen einen Ueberschuss von Superoxydhydrat, so lässt sich im Filtrat bereits nach kurzer Einwirkung Hydroxylamin nicht mehr nachweisen; mit Schwefelsäure und Eisenvitriol entsteht eine starke Reaction auf Salpetersäure (bezw. Nitrit).

Wir liessen zu 5 g in Wasser suspendirtem Mangansuperoxydhydrat 2 ccm verdünnte H_2SO_4 (spec. Gewicht 1.18) und 1.5267 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, gelöst in 25 ccm Wasser, einfließen.

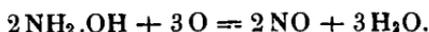
Es wurden erhalten etwa 130 ccm Gas und zwar N_2O (berechnet 208 ccm N_2O).

III. Kaliumpermanganat.

Es ist bekannt, dass eine mit Schwefelsäure angesäuerte Hydroxylaminsalzlösung in der Kälte allmählich Kaliumpermanganat entfärbt, ähnlich wie es bei der salpetrigen Säure der Fall ist; tritt schliesslich bleibende Rothfärbung ein, so ist nach Raschig¹⁾ auf 1 Mol. NH_3O

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 188 ff.

etwas mehr Permanganat verbraucht, als 2 Atomen Sauerstoff entspricht. In anderer Weise verläuft die Reaction bei Siedehitze; nach Raschig werden dann auf 2 Mol. NH_3O fast genau 3 Atome Sauerstoff verbraucht, im Sinne der Gleichung:



Ob dabei aber wirklich Stickoxyd entsteht, wurde von Raschig nicht festgestellt. Nach Bertoni¹⁾ entwickelt sich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Hydroxylaminsalze neben Stickoxydul auch Stickstoff und die Lösung enthält Nitrat und Nitrit.

Um über die Zusammensetzung der Gase Aufschluss zu erhalten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

1. 0.1527 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, gelöst in 25 ccm, wurden mit etwa 7 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) angesäuert; auf Zusatz von etwa 0.7 g KMnO_4 , gelöst in etwa 15 ccm Wasser, entstanden 9.6 ccm Gas und zwar 6.6 ccm O_2 und 3 ccm N_2O .

2. 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.18) und 1 g KMnO_4 lieferten 24.7 ccm Gas und zwar 24.1 ccm N_2O und 0.6 ccm O_2 .

3. 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einem geringen Ueberschuss von mit Schwefelsäure angesäuerter Permanganatlösung²⁾ versetzt, ergaben 26 ccm Gas und zwar 25.6 ccm N_2O und 0.4 ccm O_2 .

Der Sauerstoff ist offenbar durch Zersetzung des überschüssigen Permanganats entstanden.

IV. Chromsäure.

Nach Bertoni (a. a. O.) entwickelt sich bei der Oxydation einer verdünnten Lösung von Hydroxylaminsalz durch Chromsäure Stickstoff und etwas Stickoxydul, und die neutralisirte Lösung enthält Nitrat und Nitrit. Nach W. Meyeringh (a. a. O.) wird Hydroxylaminchlorid durch Kaliumbichromat schon in der Kälte oxydirt; das entweichende Gas besitzt eine wechselnde Zusammensetzung und enthält auch Stickoxyd. Nach der Analyse Meyeringh's war eine Gasprobe wie folgt zusammengesetzt:

2.33 ccm NO , 17.44 ccm N_2O und 6.23 ccm N_2 .

Auch bei den von uns ausgeführten Versuchen konnten wir jedes Mal das Auftreten von Stickoxyd nachweisen.

1. 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden in Wasser gelöst und mit 5 ccm verdünnter H_2SO_4 angesäuert; dazu flossen langsam 25 ccm = 1.5267 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Erhalten wurden etwa 110 ccm Gas, das einen

¹⁾ A. a. O. und Centralbl. d. Chem. 1880, 177.

glimmenden Spahn entflammte und mit Luft gemischt braune Dämpfe bildete. Die Analyse ergab in Volumprocenten:

57 pCt. N_2O + 43 pCt. NO .

2. 0.8152 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ in 20 ccm Wasser wurden mit 5 ccm verdünnter H_2SO_4 angesäuert; dazu flossen langsam 1.6 g $K_2Cr_2O_7$, in 10 ccm Wasser gelöst. Erhalten etwa 114 ccm Gas, das einen glimmenden Spahn lebhaft entflammte und mit Luft schwach braune Dämpfe bildete. Die Zusammensetzung des Gases ergab sich zu:

82 pCt. N_2O + 18 pCt. NO .

3. Zu 10 g $K_2Cr_2O_7$, in Wasser gelöst und mit 10 ccm verdünnter H_2SO_4 versetzt, flossen langsam 10 ccm = 0.4076 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$. Erhalten 24 ccm Gas von der Zusammensetzung:

92 pCt. N_2O + 8 pCt. NO .

Durch einen grossen Ueberschuss an Chromsäure wird demnach der Gehalt des Gasgemisches an Stickoxyd wesentlich herabgesetzt; offenbar wird die Hauptmenge des Stickoxyds durch die Chromsäure weiter oxydirt (zu Nitrit bezw. Nitrat).

V. Vanadinsäure.

K. Hofmann und F. Küspert (a. a. O.) geben an, dass man mit einer Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure Hydroxylamin quantitativ bestimmen kann, sowohl durch Messen des entwickelten Stickstoffvolumens, als auch durch Titration des bei der Reaction gebildeten Vanadylsulfats mit Permanganat.

Die Oxydation des Hydroxylamins durch die Vanadinsäure soll nach der Gleichung verlaufen:



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Vanadinsäurelösung dient nach Hofmann und Küspert zweckmässig das im Handel leicht genügend rein zu erhaltene Ammoniummetavanadinat.

Um dies Verfahren der Hydroxylaminbestimmung zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt.

1. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Vanadinsäure diente uns zunächst eine Vanadinsäure von Kahlbaum. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde soweit mit Wasser verdünnt,

¹⁾ A. Piccini (Gazz. chim. ital. 25 [2], 451—460) hat bei Gelegenheit der Darstellung und Untersuchung von Alaunen des Vanadinsesquioxyds (V_2O_3) die Beobachtung gemacht, dass sich mit Hydroxylaminsulfat ein Vanadinalaun nicht herstellen lässt und dass ein solcher Alaun auch nicht bestehen kann, weil das Hydroxylamin Vanadinsesquioxyd in schwefelsaurer Lösung zu Vanadintetroxyd (V_2O_4) oxydirt. Solche oxydirende Wirkung zeigt das Hydroxylamin nach Piccini auch gegenüber den Sesquioxyden des Titans und Molybdäns.

dass in 100 ccm der Lösung etwa 1 g Pentoxyd enthalten war. Zu einer Lösung von 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in 10 ccm Wasser wurden 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf 100 ccm Vanadinsäurelösung (= 1 g V_2O_5) zugefügt. Die Einwirkung erfolgte bei Siedehitze. Erhalten wurden 49.4 ccm Gas, bestehend aus 15.3 ccm N_2O und 34.1 ccm N_2 , d. h. 31 pCt. N_2O und 69 pCt. N_2 .

Aus 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ berechnen sich 55.5 ccm N_2 .

2. Hofmann und Küspert lösen die zu analysirende Substanz in verdünnter Schwefelsäure, fügen einen Ueberschuss von Vanadinsäurelösung hinzu, lassen die sofort eintretende Stickstoffentwicklung bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, was etwa 20 Minuten dauert, und erwärmen zum Schluss einige Minuten auf 60° . Um diese Versuchsbedingungen möglichst inne zu halten, wurde in den Zersetzungskolben des oben beschriebenen Apparates die Lösung von 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in 10 ccm Wasser und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure gebracht, dann durch Kochen alle Luft entfernt und nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur langsam die obige Lösung von 1 g Vanadinsäure zugegeben, welche vorher durch Auskochen und Erkalten im Vacuum von Luft befreit war. Nach 20 Minuten wurde auf 60° erwärmt und schliesslich durch Kochen das Gas übergetrieben.

Erhalten wurden 49.6 ccm Gas und zwar 12.4 ccm N_2O und 37.2 ccm N_2 ; das Gasgemisch bestand demnach aus

25 pCt. N_2O und 75 pCt. N_2 .

In beiden Fällen (1. und 2.) ergab auch die Titration mit Permanganat zu hohe Werthe.

3. Wir vermutheten, dass dieses von den Angaben von Hofmann und Küspert abweichende Ergebniss durch Verunreinigungen der Kahlbaum'schen Vanadinsäure verursacht würde. Zur Reinigung lösten wir die Vanadinsäure in Ammoniak und fällten durch Zusatz von Chlorammonium Ammoniummetavanadinat aus; 3 g des erhaltenen Salzes wurden unter Kühlung in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt.

Mit 10 ccm = 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, 30 ccm verdünnter H_2SO_4 , und etwa 70 ccm der Lösung von Ammoniummetavanadinat wurde darauf operirt, genau wie unter 2 beschrieben.

Erhalten wurden 49.9 ccm Gas und zwar 12.5 ccm N_2O und 37.4 ccm N_2 ; das Gemisch bestand demnach aus 25 pCt. N_2O und 75 pCt. N_2 .

4. Bei Zusatz einer zur vollständigen Oxydation der 0.4076 g Hydroxylaminsulfat nicht zureichenden Menge von Vanadinsäurelösung entwickelten sich aus der blauen Flüssigkeit 46.5 ccm Gas und zwar 18.0 ccm N_2O und 28.5 ccm N_2 , entsprechend 39 pCt. N_2O und 61 pCt. N_2 .

5. Als wir ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes »Ammonium vanadicum purissimum« zur Herstellung der Vanadinsäurelösung verwandten, erhielten wir aus 0.4076 g Hydroxylaminsulfat bei Zusatz von 100 ccm der Vanadinsäurelösung (enthaltend 1 g des Ammoniumsulfates) 49.0 ccm Gas, welches aus 3.9 ccm N₂O und 45.1 ccm N₂ bestand, entsprechend

8 pCt. N₂O und 92 pCt. N₂.

In keinem der Versuche 1. bis 5. gelang es uns, gemäss den Angaben von Hofmann und Küsspert reinen Stickstoff zu erhalten; vielleicht veranlasste nicht genügende Reinheit der zuerst verwandten Vanadinsäure bzw. des daraus hergestellten Ammoniummetavanadinats den hohen, zwischen 25 pCt. und 39 pCt. schwankenden Stickoxydulgehalt des entweichenden Gases; bei Verwendung des wohl reineren Merck'schen Präparates (Versuch 5) war der Gehalt an Stickoxydul auf 8 pCt. gesunken. Wenn indessen wirklich der Reinheitsgrad des verwendeten Vanadinsäurepräparates eine so erhebliche Rolle spielen sollte, so wäre es unbedingt erforderlich, das Präparat selbst mit grösster Sorgfalt herzustellen; auch wäre dann die Angabe von Hofmann und Küsspert, dass Ammoniummetavanadinat »im Handel leicht zu haben und zwar in reinem Zustande«, nicht zutreffend. Bemerket sei noch, dass die Lösung des Merck'schen Präparates in Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser deutlich nach salpetriger Säure roch. Jedenfalls wurde bei keinem Versuche das berechnete Volumen von 55.5 ccm N₂ erhalten. Die Möglichkeit ist immerhin vorhanden, dass bei Verwendung absolut reiner Vanadinsäure nur Stickstoff und zwar in berechneter Menge entsteht.

VI. Kupferlösungen.

1. Durch die Versuche von J. Donath und W. Meyeringh (a. a. O.) ist festgestellt, dass durch überschüssige Fehling'sche Lösung der ganze Stickstoff des Hydroxylamins in Stickoxydul verwandelt wird.

Donath erhielt aus 0.25025 g NH₃O . HCl, durch überschüssige Fehling'sche Lösung 38.83 ccm N₂O (berechnet 40.2 ccm); im Filtrat vom Kupferoxydul konnte er Nitrit oder Nitrat nicht nachweisen.

Die Reaction erfolgt, wie die Untersuchungen von Donath und Meyeringh ergeben, nach der Gleichung:



Bei unseren Versuchen entwickelten 150 ccm Fehling'scher Lösung, enthaltend 5 g CuSO₄ + 5 H₂O, aus 0.4076 g (NH₃O)₂ H₂SO₄ 49.5 ccm Gas und zwar reines Stickoxydul (berechnet 55.5 ccm N₂O); in diesem Falle verwandten wir keine besondere Sorgfalt darauf, den

vom überdestillirten Wasser absorbirten Rest des Stickoxyduls in die Messröhre überzutreiben).

2. Versetzt man dagegen eine Hydroxylaminsalzlösung mit überschüssigem Kupfersulfat und erwärmt mit Kali- oder Natron-Lauge, so enthält das entweichende Stickoxydul auch etwas Stickoxyd beigemischt.

5 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 5 ccm Wasser, erzeugten z. B. aus 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ bei Siedehitze auf Zusatz überschüssiger Kalilauge 53.5 ccm Gas und zwar 49.4 ccm N_2O und 4.1 ccm NO . Stets lässt sich im Filtrat vom Kupferoxydul Nitrat (bezw. Nitrit) nachweisen.

VII. Quecksilberchlorid.

Eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid ergab mit 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und überschüssiger Kalilauge 25 ccm Gas und zwar 22.5 ccm N_2O und 2.5 ccm NO .

Das angesäuerte Filtrat vom Quecksilberniederschlag entfärbte energisch Permanganat und lieferte mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine starke Blaufärbung.

VIII. Kaliumpersulfat.

1. Aus 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, in heissem Wasser gelöst, 0.4076 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure entwickelten sich 110 ccm Gas, das sich als reiner Sauerstoff erwies.

Die Lösung gab mit Schwefelsäure und Eisenvitriol starke Reaction auf Nitrat bezw. Nitrit.

2. 0.4989 g $(\text{NH}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; darauf wurde zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Hydroxylamins mit überschüssiger Kalilauge fast zur Trockne eingedampft und im Rückstand die gebildete Salpetersäure nach dem Verfahren von Ulsch bestimmt; es ergab sich, dass 27 pCt. des Hydroxylamins zu Salpetersäure oxydirt waren.

3. Bei einem weiteren Versuche wurde dieselbe Menge Hydroxylaminsulfat-Lösung mit 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und weiter, wie unter 2. beschrieben, untersucht; es waren 30 pCt. des Hydroxylamins zu Salpetersäure oxydirt worden.

IX. Wasserstoffsperoxyd.

Das bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Hydroxylaminsulfat in kleiner Menge entstehende Gas erwies sich als reiner Sauerstoff.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung kurz zusammen, so ist hervorzuheben, dass bei Oxydation des Hydroxylamins meist Stickoxydul als Hauptproduct entsteht, dem oft Stickoxyd beigemischt

ist; in der Lösung lässt sich fast immer Salpetersäure bezw. salpetrige Säure nachweisen. Die relativen Mengen dieser Stickstoffsauerstoff-Verbindungen variiren je nach der Art des Oxydationsmittels, der Concentration der Lösungen u. s. w. Nur in einem Falle, bei der Oxydation durch Vanadinsäure entstand Stickstoff und zwar als Hauptproduct.

Charlottenburg, December 1899.

Elektrochem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

4. W. Muthmann und R. Böhm: Ein neues Trennungsvorverfahren der Gadolin-erden und Darstellung reiner Yttria.

(Eingegangen am 3. Januar: vorgetragen in der Sitzung vom 9. October von W. Muthmann.)

Die neutralen Chromate der seltenen Erden sind ausnahmslos schwerer löslich, als die entsprechenden Sulfate; versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadolin-erden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grosser Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel $R_2(CrO_4)_3 + nH_2O$ entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalls; meist krystallisiren die Chromate mit 8 Molekülen Wasser; indessen existiren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie wir gefunden haben, ein vorzügliches Mittel zur Trennung der Erdgemische; wir haben durch fractionirte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand an Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie wir unten näher darlegen werden, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fractioniren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden. Unsere Versuche erstrecken sich sowohl auf die Cerit-, als auch auf die Ytterit-erden; da die Arbeit über die letztere Gruppe zu einem vorläufigen Abschlusse gekommen ist, so sollen die bei derselben gemachten Erfahrungen zunächst mitgetheilt werden. Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche sogenannte Yttriamaterial aus sechs oder mehr Componenten bestehen, durch Fällung fractioniren will, so hat man bei den Manipulationen eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln