

jedoch nur von Spuren von Arsen herrührt, wie eine beim letzten Versuch (10) vorgenommene qualitative Prüfung des Amalgams ergab.

Analyse Nr.	Ange- wandtes Pb	Ange- wandtes HgCl <sub>2</sub>	Ange- wandtes Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ange- wandtes As	Ge- fundenes Amalgam	Ge- fundenes Pb	Differenz
1	0.0997	0.1710	—	0.0969	0.2706	0.0996	— 0.0001
2	0.1994	0.2138	—	0.1938	0.4135	0.1997	+ 0.0003
3*	0.3988	0.4275	—	0.2907	0.8281	0.4006	+ 0.0018
4*	0.1994	0.2565	—	0.2423	0.4571	0.2006	+ 0.0012
5	0.0998 <sup>1)</sup>	—	0.1078	0.0485	0.2076	0.0998	± 0.0000
6	0.0998	—	0.1078	0.0969	0.2077	0.0999	+ 0.0001
7	0.0998	—	0.1078	0.1938	0.2076	0.0998	± 0.0000
8	0.1996	—	0.2695	0.1938	0.4692	0.1937	+ 0.0001
9	0.0998	—	0.2695	0.0969	0.3695	0.1000	+ 0.0002
10	0.1996	—	0.5390	0.1938	0.7387	0.1997	+ 0.0001

Versuche, das Arsen in der zurückbleibenden Flüssigkeit zu bestimmen, haben noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt.

Im Anschluß an obige Bestimmungen haben wir noch je einen Versuch zur Trennung des Bleis von Antimon und Selen angestellt. Das Resultat war noch nicht befriedigend.

Ebensowenig lieferten einige Versuche, Zink und Thallium in der Platinschale nach der Schnellmethode als feste Amalgame zu bestimmen, bisher günstige Ergebnisse. Das erstere fiel auch bei wechselnden Quecksilbermengen nicht einheitlich aus, das letztere wurde zwar völlig abgeschieden, ließ sich jedoch nicht auswaschen, da es sich als sehr leicht oxydabel erwies.

### 398. Arthur Stähler: Über die alkalimetrische Bestimmung des Hydroxylamins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1909.)

Vor einigen Jahren<sup>2)</sup> habe ich eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Hydroxylamins vorgeschlagen, bei welcher dieses mit eingestellter  $\frac{1}{10}$ -Titansesquisulfatlösung zu Ammoniak reduziert und das überschüssige dreiwertige Titan mittels  $\frac{1}{10}$ -Permanganats oder  $\frac{1}{10}$ -Ferrisalzes nach Knecht und Hibbert<sup>3)</sup> zurücktitriert wurde.

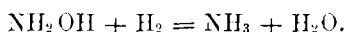
<sup>1)</sup> Die Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung hatte sich im Laufe der Arbeit verändert und zeigte bei einer neuen Einstellung 0.0998 g in 10 ccm.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 4733 [1904]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 166 [1903].

Diese Methode ist zwar schnell und genau ausführbar, sie ist aber insofern mit einer gewissen Umständlichkeit behaftet, als die eingestellte Titanlösung gegen Luft empfindlich ist, und die Titration unter Zuhilfenahme eines Kohlensäurestromes bewerkstelligt werden muß.

Das Verfahren läßt sich nun sehr einfach in der Weise modifizieren, daß man das Hydroxylamin nicht durch eine eingestellte, sondern eine beliebige vorher reduzierte Titanlösung in Ammoniak überführt und dieses in ein bekanntes Volumen  $\frac{1}{10}$ -Säure destilliert.

Gleichung:



#### Ausführung.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiertes, dann mit Alkohol-Äther und schließlich mit absolutem Äther gewaschenes und im Vakuumexsiccator getrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat wird in wenig Wasser gelöst und soviel stark saure Titantrichloridlösung (oder Sesquisulfat) hinzugefügt, bis nach einigem Umschwenken eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt. Die erforderliche Titanlösung stellt man sich entweder durch Auflösen von Titantrichlorhexahydrat oder Titansesquisulfatschwefelsäure (beide elektrolytisch darstellbar<sup>1)</sup>) in Säure oder auch aus Titantrichlorid oder Titanschwefelsäure nach Reduktion mit Zinkgranalien her. Die Destillation des Ammoniaks wird dann in der üblichen Weise ausgeführt. Das beim Zugeben des Kaliumhydroxyds ausfallende Titanhydroxyd muß bläulich aussehen, zum Zeichen, daß dreiwertiges Titan im Überschuß vorhanden ist.

Angewandt: 0.2014 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ; verbraucht 28.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl.

Ber.  $\text{NH}_2\text{OH}$  47.5. Gef.  $\text{NH}_2\text{OH}$  47.4.

Der beschriebene Weg eignet sich auch zur Bestimmung aller solcher organischen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen (Hydroxylamine, Oxime, Nitro- und Nitrosokörper), welche durch dreiwertiges Titan in flüchtige, mit Säuren titrierbare Amine übergeführt werden.

<sup>1)</sup> s. Polidori, Ztschr. für anorgan. Chem. **19**, 306 [1899]; Stähler, diese Berichte **37**, 4405 [1904]; Stähler und Wirthwein, diese Berichte **38**, 2622 [1905].