

Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse

von

Alexander Lainer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt
für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die stark reducirenden Wirkungen des Hydroxylamins sind schon lange bekannt, ohne dass dieser Körper in der analytischen Chemie ausgedehntere Verwendung¹ gefunden hätte, was wohl auf den hohen Preis dieser Verbindung zurückzuführen ist. In neuester Zeit wird jedoch das salzsaure Hydroxylamin von der badischen Anilin- und Sodafabrik um einen verhältnissmässig sehr niederen Preis hergestellt. Mit Hilfe dieses nunmehr in reinem Zustande leicht zu bekommenden Salzes können in vielen Fällen Reductionen verschiedener Verbindungen vorgenommen werden, welche glatt und vollständig verlaufen, so dass sehr günstige Resultate in der quantitativen chemischen Analyse erzielt werden können.

Insbesondere lässt sich das Hydroxylamin zur quantitativen Abscheidung von Silber, Gold etc. mit befriedigendem Erfolge verwenden, wie folgende Analysen zeigen.

I.

Reduction des Silbers aus verschiedenen Silbersalzen.

a) Aus Silbernitrat.

Eine Lösung von Silbernitrat gibt mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt einen weissen Niederschlag; bei Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron tritt sofort eine lebhafte Gasentwicklung

¹ Nägeli, Fresenius' Zeitschrift für analyt. Ch. 1884. — Hydroxylamin Verhalten zu Aldehyden u. Ketonen.

auf und gleichzeitig wird das ausgeschiedene Chlorsilber zersetzt. Beim Erwärmen der Lösung ballt sich das freigewordene Silber zusammen und kann leicht mittelst Decantation von dem anhängenden Ätzkali, Kaliumchlorid etc. befreit werden. Nun bringt man das Silber auf ein Filter, wäscht so lange mit heissem Wasser bis eine Probe des Filtrates nach Zusatz von Silbernitrat klar bleibt, trocknet und glüht. Das bisher grau erscheinende geballte Silber schwindet zu einer weissen Masse zusammen und wird nun gewogen.

Die vorgenommene Analyse ergab folgende Resultate: 0.4545 g Silbernitrat wurden im Wasser gelöst und wie beschrieben reducirt,

berechnet	0.2886 g Silber
gefunden	0.2885 g „

Sollte sich ein Theil des Silbers am Becherglas festgesetzt haben, so kann man selben in Salpetersäure lösen und die Reduction wiederholen.

Das auf diese Weise reducirt Silber kann gesammelt und direct auf Silbernitrat verarbeitet werden.

b) Aus Bromsilber und Jodsilber.

Bromsilber und Jodsilber werden durch salzsaures Hydroxylamin und Ätzkali beim Erwärmen leicht reducirt und ist die Bestimmung des Silbers in derselben Weise wie nach Punkt a) durchzuführen.

Die vorgenommenen Analysen ergaben folgende Resultate. Zwei Lösungen mit je 0.5 g Silbernitrat wurden gefällt 1. als Bromsilber, 2. als Jodsilber und hierauf reducirt. Es ergab sich folgende Zusammenstellung der berechneten Menge des vorhandenen Silbers und des gefundenen

berechnet	0.3175 g Silber
gefunden 1.	0.3174 g „
„ 2.	0.3170 g „

c) Aus Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in thioschwefelsaurem Natrium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Cl Ag, Br Ag, J Ag lösen sich im Natriumthiosulfat bekanntlich leicht unter Bildung von Silbernatriumthiosulfat.

Die Abscheidung des Silbers aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung geschah bisher mittelst Schwefelalkalien als Schwefelsilber oder durch Eintauchen von blanken Kupferstreifen, Erwärmen mit oxalsaurem Eisenoxydalkali oder Ätznatron und Traubenzucker etc.

Beim Erwärmen der Lösung mit Ätznatron und salzsaurem Hydroxylamin geht die Silberabscheidung in kurzer Zeit vor sich. Das Silberpulver setzt sich zu Boden und kann dann nach Punkt *a*) bestimmt werden. Eine Probe des Filtrates darf mit Schwefelammonium keine Trübung geben.

Diese Reductionsmethode ist nicht nur vorzüglich geeignet zur Gewinnung metallischen Silbers aus derartigen Lösungen (Fixirbäder der Photographen etc.), weil das ausgeschiedene Product sofort wieder zu Silbernitrat verarbeitet werden kann, sondern sie verläuft derartig vollständig, dass sie sich zur genauen quantitativen Silberbestimmung in solchen Lösungen verwerthen lässt. Folgende Beleganalysen zeigen die grosse Genauigkeit dieser Methode.

Lösung 1 mit 1 g Ag NO₃ und Lösung 2 mit 1.25 g Ag NO₃ wurden mittelst NaCl gefällt und das entstandene AgCl in thio-schwefelsaurem Natrium (Fixirnatron) gelöst. In beiden Lösungen wurde das gefällte Silber direct gewogen

1. berechnet 0.6350 g Ag; gefunden 0.637 g Ag (100.3%)
2. „ 0.7941 g Ag; „ 0.795 g Ag (100.1%).

d) Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Kaliumsilbercyanid.

Erwärmt man die Lösung von Kaliumsilbercyanid mit einem Stückchen Ätzkali und salzsaurem Hydroxylamin, so geht die erste Einwirkung unter stürmischer Gasentwicklung vor sich, in Folge deren leicht ein Überschäumen stattfindet. Nach dieser ersten Einwirkung erhitzt man stärker bis zum Kochen und setzt allmählig Ätzkali und kleine Mengen salzsauren Hydroxylamins zu; das Ätzkali muss im Überschuss vorhanden sein.

Wenn bei weiterem Erhitzen keine Silberabscheidung bemerkbar ist und die Flüssigkeit klar erscheint, so sammelt man die Hauptmenge des reducirten Silbers am Filter und prüft einen Topfen des Filtrates mit Schwefelammonium; tritt Schwärzung

oder Bräunung ein, so muss das Filtrat unter weiterem Zusatz der Reagentien auf ein kleines Volumen abgedampft werden; schliesslich verdünnt man und filtrirt den Rest des abgeschiedenen Silbers. Das Filtrat bleibt bei Beendigung der Reaction mit Schwefelammonium klar.

Die Hauptmenge des Silbers etwa 90—98% scheiden sich ziemlich leicht aus der Lösung des Kaliumsilbercyanids ab, während der Rest erst bei starkem Erhitzen und Abdampfen gefällt wird.

Zwei Lösungen mit einem Gehalte von je 0.5 g Ag NO_3 wurden mittelst NaCl gefällt und das entstandene Chlorsilber durch Cyankalium zur Lösung gebracht, sodann das Silber einmal direct, das zweitemal als Chlorsilber bestimmt.

1. berechnet 0.3175 g Ag; gefunden 0.3150 g Ag (99.21%)

2. berechnet 0.422 g AgCl ; gefunden 0.4215 g AgCl (99.87%).

Es sei hier erwähnt, dass diese Methode der Reduction von metallischem Silber aus Cyankalilösungen, wie sie zur Versilberung in Anwendung stehen, technisch gut verwerthbar ist.

II.

Über Methoden der quantitativen Fällung des Goldes, Platins, Quecksilbers aus deren Lösungen, sowie über die Reduction von Kupfer-, Mangan-, Ferro- und Ferricyansalzen etc. mittelst salzsaurem Hydroxylamin sind die Arbeiten im Gange.
