



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

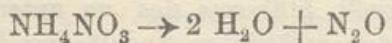
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

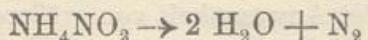
Hydroxylamin

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

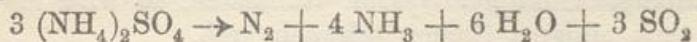
Ohne Zersetzung flüchtig sind allein die Halogenverbindungen; sie geben ein weißes Sublimat. Alle Ammonsalze, welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, spalten Wasser ab; so gibt das Nitrat: Wasser und Stickoxydul:



das Nitrit: Wasser und Stickstoff:

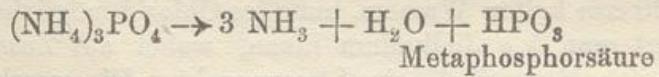


das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefel-dioxyd:



das Oxalat: Wasser, viel Ammoniak, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Dicyan, letzteres erst gegen Ende der Reaktion, am besten durch den Geruch zu erkennen.

In bezug auf Ammonsalze, welche feuerbeständige Säuren enthalten, sei noch das Verhalten des Phosphats und Bichromats erwähnt:

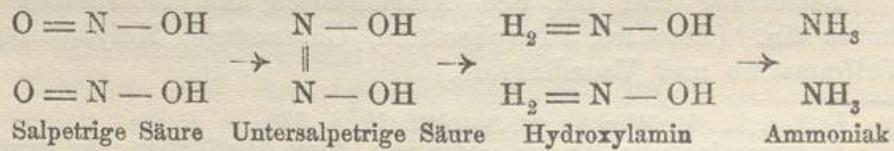


Das Chromoxyd bleibt als voluminöse teeblätterartige Masse zurück. Ammonsalze färben die Flamme nicht sehr charakteristisch; beim Verflüchtigen wird die Flamme grünlich gesäumt.

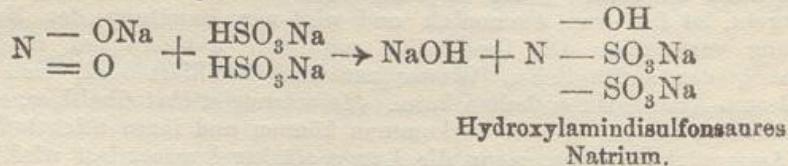
Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH})$; Mol.-Gew. = 33.034.

F. P. = 33°; S. P. = 58° bei 22 mm Druck.

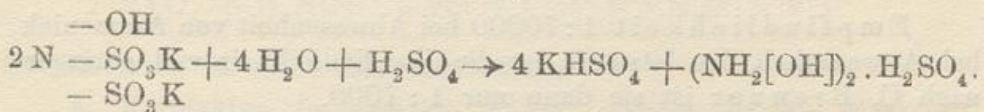
Bildung. Bei der Reduktion der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) mit naszierendem Wasserstoff entsteht zunächst undersalpetrige Säure, die bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes in Hydroxylamin und schließlich in Ammoniak übergeht:



Im großen wird das Hydroxylamin nach dem Verfahren von Raschig (B. B. 1888, Ref., S. 116) durch Reduktion des Natriumnitrits mittels Natriumbisulfit dargestellt:



Versetzt man das sehr leicht lösliche Natriumsalz mit KCl, so entsteht das schwer lösliche Kaliumsalz, das sich leicht von der Mutterlauge trennen läßt. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure bei 130° unter Druck entsteht das in monoklinen Säulen kristallisierende Hydroxylaminsulfat:



Durch Behandeln des Sulfats mit Bariumchlorid erhält man das Hydroxylaminchlorhydrat: NH₂OH · HCl.

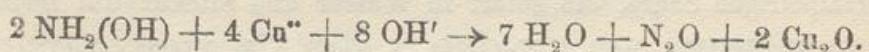
Sowohl das Sulfat als auch das Chlorhydrat sind Handelsartikel. Ersteres ist in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich, letzteres kristallisiert in monoklinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol, namentlich in Methylalkohol, leicht löslich.

Die freie Base ist fest, sehr hygrokopisch, in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. Die frische Lösung ist geruchlos (Unterschied von Ammoniak), aber nach und nach zerfällt die sehr wenig beständige Base in Wasser, Ammoniak und Stickstoff. Das Hydroxylamin kann nur unter verminderter Drucke destilliert werden. Schon bei 90° zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung und bei etwas höherer Temperatur findet die Zersetzung explosionsartig statt.

Das Hydroxylamin wirkt kräftig reduzierend, und zwar 1-, 2-, oder 3-wertig, je nachdem es zu N₂, N₂O oder NO oxydiert wird. Es kann auch 2-wertig oxydierend wirken, wobei es zu NH₃ reduziert wird. Dieses verschiedene Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß das Hydroxylamin in zwei tautomeren Formen existiert: NH₂OH und NH₃O, von welchen die zweite in alkalischer Lösung oxydierend wirkt.¹⁾ Durch diese, von der Unsymmetrie des Moleküls herrührende Eigenschaft, ist das Hydroxylamin leicht von Ammoniak zu unterscheiden.

Reaktionen.

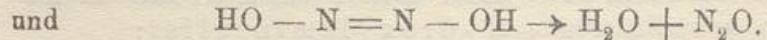
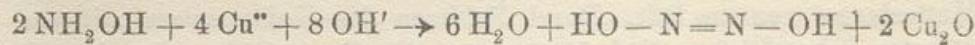
1. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme, unter Entwicklung von Stickoxydul und Abscheidung von gelbem Cuprooxyd reduziert:



Da das N₂O das Anhydrid der untersalpetrigen Säure ist, so kann man wohl annehmen, daß das Hydroxylamin auf Kosten des Sauerstoffes des Cuprooxyds zunächst zur unbeständigen untersalpetrigen

¹⁾ L. W. Jones, Am. Soc. 36, 1926 (1914). Ohne weiteres verständlich nach der Octet-Theorie. Vgl. J. A. Cranston, The Structure of Matter, 1925, S. 142.

Säure oxydiert wird, die dann sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



Empfindlichkeit 1:70000 bei Abwesenheit von Ammoniak, bei Anwesenheit des letzteren ist die Empfindlichkeit viel geringer; nach C. Brenner ist sie dann nur 1:7000.

2. Mercurichlorid wird nur bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge zu Metall reduziert:

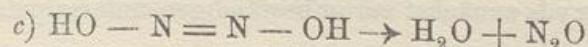
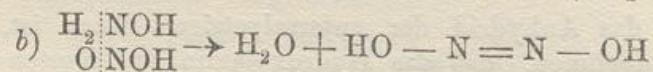


Nach C. Brenner führt man diese Reaktion wie folgt aus.

Man versetzt die auf Hydroxylamin zu prüfende Lösung mit 1 Tropfen 2 n-Natronlauge, berührt hierauf die Wandung des Reagenzglases mit einem mit HgCl_2 -Lösung benetzten Glasstab und schüttelt um. Bei 1:10000000 tritt in der Kälte eine deutliche Graufärbung auf, die am besten wahrgenommen wird, wenn man das Glas gegen einen dunklen Hintergrund hält und das Licht von oben einfallen lässt. Gleichzeitig mit diesem Versuch führe man einen blinden Versuch aus mit der gleichen Menge Natronlauge und HgCl_2 , wobei, wenn nicht zu viel HgCl_2 verwendet wurde, die Lösung vollkommen klar bleibt. Bei Gegenwart von Ammoniak ist die Vergleichslösung infolge der Bildung von Mercuriamidechlorid bläulich trübe; versetzt man sie aber mit Hydroxylamin, so schlägt, bei einer Konzentration von 1:1000000, die bläuliche Nuance deutlich in grau um.

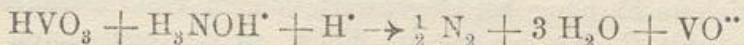
3. Alkalinitrite. Übergießt man eine konzentrierte Lösung eines Hydroxylaminsalzes tropfenweise mit einer konzentrierten Alkalinitritlösung,¹⁾ so entwickelt sich Stickoxydul, das insofern mit Sauerstoff verwechselt werden könnte, als ein glimmender Holzspan sich darin entzündet. Von Sauerstoff unterscheidet sich das Gas dadurch, daß es mit Stickoxyd keine braunen Dämpfe (NO_2) gibt.

Bei der Einwirkung des Nitrits auf das Hydroxylaminsalz bilden sich zunächst freies Hydroxylamin und freie salpetrige Säure, die dann aufeinander reagieren unter Bildung der sehr unbeständigen untersalpetrigen Säure, die sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



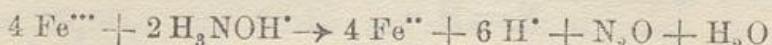
¹⁾ Nicht umgekehrt, weil die Reaktion sich dann zu heftig abspielt.

4. Vanadinsäure. Versetzt man eine saure Lösung eines Alkali-vanadats mit einem Hydroxylaminsalz, so färbt sich die Lösung blau, indem die Vanadinsäure zu Vanadylsalz, unter Entwicklung von Stickstoff reduziert sind:

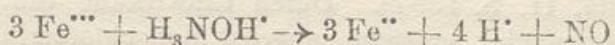


Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich.

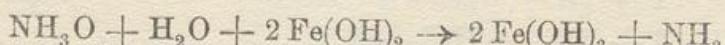
5. Ferrisalze in saurer Lösung werden in der Hitze zu Ferrosalzen reduziert. Ist das Ferrosalz in großem Überschuß vorhanden, so wird das Hydroxylamin glatt zu Stickoxydul reduziert:



Ist aber nur wenig Ferrisalz zugegen, so spielt sich neben dieser Reaktion noch die folgende ab:



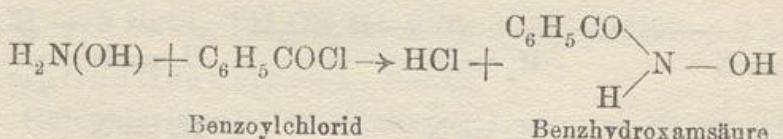
Hier, wie in den vorhergehenden Reaktionen, wirkt das Hydroxylamin reduzierend, Ferrooxyd (also Ferrosalzen in alkalischer Lösung) gegenüber aber wirkt es oxydierend:



6. Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Ammoniak.)

7. Bambergers Reaktion.¹⁾ Diese äußerst empfindliche Reaktion wird wie folgt ausgeführt: „Die zu prüfende (meist mineral-saure) Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmäßig mit einem feinen Glasstab einführt, versetzt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches, d. h. etwa 1 Minute schüttelt; darauf setzt man verdünnte Salzsäure und dann einige Tropfen Ferrichloridlösung dazu. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin entsteht eine violette Färbung.“

Durch das Benzoylchlorid wird das Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure übergeführt, die mit FeCl_3 die charakteristische Färbung gibt:

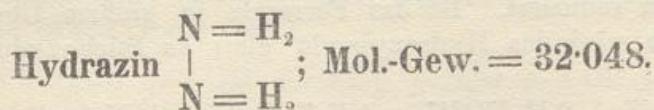


Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß; es läßt sich leicht, bei Abwesenheit von Ammoniak, nach C. Brenner Hydro-

¹⁾ B. B. 32 (1899) S. 1805.

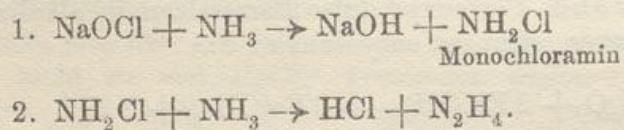
xylamin bei einer Konzentration von 1:200000 und, bei Anwesenheit von Ammoniak, bis zu einer Konzentration von 1:5000 nachweisen.

Bemerkung. Bei Gegenwart von freiem Ammoniak säuert man mit verdünnter Salzsäure an und verfährt, wie oben angegeben. Da die violette Färbung bei Gegenwart von zu viel Salzsäure gestört wird, empfiehlt C. Brenner, das FeCl_3 zu der essigsauren Lösung zuzusetzen und hierauf tropfenweise Salzsäure, bis die braune Farbe in violett umschlägt.



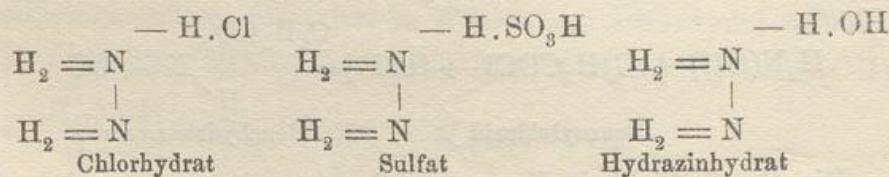
F. P. = 1.4°; S. P. = 113°. Dichte = 1.013.

Darstellung nach Raschig (Ch. Ztg. 31 (1907), S. 926, u. Ch. Centralbl. 1907, II, S. 1387). Durch Einwirkung von Alkalihypochloriten auf Ammoniak entsteht zunächst Monochloramin, das durch weitere Einwirkung von Ammoniak Hydrazin liefert:



Zur Darstellung löst man 100 g NaOH in möglichst wenig Wasser, fügt 600 g Eis hinzu, leitet Chlor bis zur Gewichtszunahme von 71 g ein und verdünnt hierauf zu 1 l. Zu 100 ccm dieser Lösung gießt man eine Mischung von 200 ccm 20%igem Ammoniak und 5—10 ccm einer 10%igen Leimlösung, welche eine vorzeitige Zersetzung verhindert, kocht schnell auf und erhält solange im Sieden, bis der Geruch des Ammoniaks verschwunden ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren konzentrierte H_2SO_4 in großem Überschuß hinzu, wobei nach einigen Minuten das saure Hydrazinsulfat ausfällt.

Das Hydrazin ist im Handel als Chlorhydrat und Sulfat.

 $\text{--- H.Cl} \quad \text{--- H.SO}_3\text{H} \quad \text{--- H.OH}$

Das freie Hydrazin verbindet sich leicht mit Wasser unter Bildung von Hydrazinhydrat.