

ist die erste vollständige Analogie zwischen der Dissociation der Gase im Dampfraume und im Lösungsmittel, indem alle an der Dissociationsgleichung beteiligten Stoffe nicht mit Elektricität geladen sind. Sie wird die elektrolytische Dissociation noch insofern stützen, als sie dem zaghaften Chemiker die weitere Ueberzeugung zu Gunsten der letzteren bringen wird, indem sie ihm in den Lösungen ganz analoge Verhältnisse vorführt, gegen welche er vom chemischen Standpunkte aus keine Einwände mehr erheben kann, insofern stützen, als die wichtigsten Einwände der Gegner der Dissociationstheorie gänzlich gehoben werden.

Die umgestaltende Bedeutung der hier bei Gelegenheit der elektrischen Leitfähigkeit besprochenen Verhältnisse für die anderen wichtigsten Phenomene der physikalischen Chemie (chemische Reactionsgeschwindigkeit, Polarisation, Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, Gefrierpunkte u. s. w.) springt in die Augen. In den nächsten Abhandlungen werde ich auch zeigen, dass das uns in diesen Gebieten bekannte Material mit der nichtelektrolytischen - elektrolytischen Dissociationstheorie im besten Einklange steht.

### 340. P. Jannasch und J. Mai: Ueber quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin.

#### I. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol in gleichzeitiger Gegenwart von Kupferpulver beobachtete der Eine von uns (J. Mai) schon von mehr als einem Jahre die Entstehung eines gelben, in der Siedehitze völlig beständigen Niederschlages, der sich in Salzsäure farblos löste und durch Zusatz von Natronlauge wieder unverändert ausfiel, auch nach vorausgegangenem längeren Kochen der salzsauren Lösung. Wir vermuteten zuerst eine Hydroxylamin-Verbindung des Kupferoxyduls in dem fraglichen Körper, allein das abfiltrirte, mit kaltem Wasser ausgewaschene und über conc. Schwefelsäure getrocknete Product erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei. Diese Beobachtung war es, welche bei uns den Wunsch anregte, die zuerst von Lossen<sup>1)</sup> beschriebenen Metallfällungen mit Hydroxylamin neuerdings weiter zu studiren, um sie für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerten. Wir hatten hierbei sehr bald Gelegenheit, einerseits charakteristische, analytisch höchst vortheilhafte Beeinflussungen der Eigenschaften verschiedener Ammoniak-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 6, 235.

Metallfällungen festzustellen, andererseits gelang es uns, Ammoniak-Niederschläge durch Hydroxylaminzusatz überhaupt ganz zu verhindern, oder solche dadurch erst hervorzurufen. Ein Beispiel der ersten Art, die veränderte Beschaffenheit einer Ammoniakfällung bei gleichzeitigem Vorhandensein gewisser Mengen von Hydroxylamin, möchten wir an dieser Stelle zunächst mittheilen, nämlich die quantitative Ausfällung von Chromlösungen durch Hydroxylammoniak. Man löst hierzu ca. 1 g Kaliumpyrochromat in einer 500—600 ccm fassenden Berliner Porcellan-Henkelschale in etwa 50 ccm Wasser auf, fügt 10 ccm conc. Salzsäure und 25—30 ccm Alkohol hinzu und erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit eine reingrüne Farbe angenommen hat und der grösste Theil des überschüssigen Alkohols verdampft ist. Darauf verdünnt man das Ganze auf etwa 300 ccm, kocht, fügt der siedenden Flüssigkeit 2 g reines Hydroxylaminchlorid hinzu und fällt nun sofort die vom Feuer genommene Lösung unter stetem Umrühren mit einem mässigen Ueberschuss von Ammoniak. Der violetroth gefärbte Niederschlag wird direct auf zwei bereit gehaltenen Filtern gesammelt, mit kochendem Wasser ohne Benutzung der Saugpumpe ausgewaschen, genügend getrocknet, mit den Filtern zusammen im Platintiegel verascht, gegliüht und gewogen. Das völlig farblose Filtrat ist zur Bestimmung des Kalis wie üblich weiter zu verarbeiten.

Auf diese Weise lässt sich das Chrom als Chromhydroxyd unmittelbar quantitativ fällen, ohne dass ein geringer Ueberschuss von Ammoniak lösend auf dasselbe einwirkt; außerdem filtrirt der Hydroxylniederschlag beträchtlich schneller, als die gewöhnliche Ammoniakfällung und ist daher bedeutend leichter auswaschbar; auch enthält derselbe keine Kieselsäure etc. beigemengt<sup>1)</sup>.

- I. 0.8540 g  $K_2Cr_2O_7$  gaben 0.4408 g  $Cr_2O_3$  und 0.4290 KCl.
  - II. 0.8780 g  $K_2Cr_2O_7$  gaben 0.4540 g  $Cr_2O_3$  und 0.4450 g KCl.
- Analyse: Ber. Procente:  $Cr_2O_3$  51.85,  $K_2O$  31.91.  
Gef.   »         » 51.62, 51.71,   » 31.74, 32.03.

Weitere Arbeiten über quantitative Trennungen unter Zuhilfenahme von Hydroxylamin sind noch im Gange. Desgleichen wollen wir entsprechende Versuche mit salzaurem Diamin vornehmen.

Vor Kurzem hat auch Alexander Lainer das Hydroxylamin analytisch angewandt (quantitative Bestimmung von Silber und Gold mittels salzauren Hydroxylamins: Monatsh. f. Chem. 12, 639 und diese Berichte 25, 216).

Heidelberg. Universitätslaboratorium, Juli 1893.

<sup>1)</sup> Wilm, diese Berichte 12, 2223.