

Florenz. Universitätslaboratorium.

73. Woldemar Feldt: Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen.

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von Metallsalzadditionsproducten des Hydroxylamins sind ausser einer von Lossen und Alexander¹⁾ beschriebenen Platinverbindung: der Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3\text{O}$ nur einige durch Crismer²⁾

hergestellte Körper der allgemeinen Formel $\text{RCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$ bekannt, in welcher letzterer R Zink, Cadmium oder Baryum sein kann. Dieselben wurden erhalten durch Einwirkung der Metalle oder Metallcarbonate auf Hydroxylaminchlorid oder auch durch Behandeln der Metallchloride mit freiem Hydroxylamin. Entsprechende Verbindungen mit Kobalt zu gewinnen gelang Crismer nicht, es bildeten sich lediglich Gemenge³⁾. — In Anbetracht nun der gerade bei Kobalt hervortretenden Neigung, mit Ammoniak zahlreiche scharf unterschiedene Reihen von Additionsproducten zu liefern, erschienen weitere Versuche in dieser Richtung wünschenswerth, insbesondere war es von Interesse festzustellen, ob sich mit Hydroxylamin auch Verbindungen erhalten lassen, die den höher oxydirten Kobaltammoniak, den »Kobaltisalszen« entsprechen. In der That ist dies möglich.

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 242; 246, 239.

²⁾ Bull. soc. chim. [3], 3, 114.

³⁾ Nach Beendigung der oben beschriebenen, im vorigen Sommer abgeschlossenen Versuche haben Goldschmidt und Syngros (Ztschr. anorgan. Chem. 5, 129, 1893) noch ähnliche Körper, und zwar, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$; $4 \text{MnCO}_3 \cdot 3 \text{NH}_3\text{O} + 2 \text{aq}$ und zwei basische Nickelverbindungen isoliren können.

wie die im Folgenden beschriebenen Versuche, die dann auch noch auf Mangan-, Kupfer- und Quecksilberverbindungen ausgedehnt wurden, zeigen.

Bei denselben gelangte das freie Hydroxylamin in wässriger und alkoholischer Lösung zur Verwendung. Die erstere erhielt man durch Versetzen von Hydroxylaminsulfat mit Barytlauge, die andere durch Umsetzen ganz concentrirter wässriger Lösung des Chlorids mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat und Entfernen des gebildeten Natriumchlorids bis auf geringfügige Spuren durch längeres Abkühlen in einer Kältemischung. — Die analytische Bestimmung des Hydroxylamins in den fraglichen Verbindungen aus dem Stickstoffgehalt lässt sich, wie besondere Versuche zeigten, nach Kjeldahl's Methode nicht exact ausführen; die Bestimmung nach Dumas wird wohl genau, jedoch bleibt der Zweifel, ob der gefundene Stickstoff vollständig dem Hydroxylamin oder zum Theil etwa secundär gebildetem Ammoniak entstammt; es wurde demnach zu einer dem Hydroxylamin eigenthümlichen Reaction gegriffen, der seiner Zeit von Meyerinhg¹⁾ angegebenen, nach der Formel



verlaufenden Reduction der Fehling'schen Lösung.

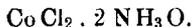
Eine Anzahl mit reinem aus Methylalkohol umkrystallisirten Hydrochlorid angestellter Versuche, bei denen, wie auch später, das gebildete Cu_2O als Metall gewogen wurde, bestätigte den genügend glatten Verlauf der Reaction:

Analyse: Ber. für $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$.

Procente: NH_3O 47.25.

Gef. » » 47.41, 47.06, 48.07, 47.56.

Das Vorhandensein von Kobalt in der alkalischen Flüssigkeit vermehrt den Niederschlag nicht, da dieses in Gegenwart von Weinsäure nicht fällt; eine Controlle der gefundenen Werthe nach Dumas' Methode wurde häufiger vorgenommen. — Das Kobalt führte man behufs seiner Bestimmung in Metall über, theils auf elektrolytischem Wege, theils durch Glühen im Wasserstoffstrom.



Bringt man zu einer auf dem Wasserbade erhitzten weingeistigen Lösung von 1 Molekül Kobaltchlorür, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, 4 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat und setzt unter stetem Hindurchleiten von Wasserstoff einige Cubikcentimeter alkoholisches Hydroxylamin hinzu, so fällt nach einiger Zeit der Körper obiger Zusammensetzung aus. Durch erneuten Zusatz von Hydroxylamin bilden sich neue Mengen und schliesslich gelingt

¹⁾ Diese Berichte 10, 1940.

es, das ganze Kobalt in diese Verbindung überzuführen. Bei Zutritt von Luft bildet sich ein braunes, nicht wieder zu entfernendes Nebenproduct. — Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether stellt der Körper rosa Krystallnadeln dar, die sich in einem verschlossenen Gefäss Monate lang unzersetzt halten; an der Luft, besonders im directen Sonnenlicht, färbt sich die Verbindung dunkel unter Auftreten von salpetriger Säure, beim Erhitzen verpufft die Substanz unter Bildung von Chlorammonium- und Ammoniakdämpfen.

Salze von drei verschiedenen Darstellungen ergaben:

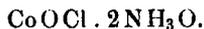
| | Gefunden | | | Berechnet |
|-------------------|----------|-------|-------|------------|
| NH ₃ O | 33.52 | 33.35 | 33.62 | 33.76 pCt. |
| Co | 29.51 | 28.96 | 29.76 | 30.02 » |
| Cl | 35.67 | 36.23 | 35.93 | 36.22 » |



Die Bildung dieser Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise wie die der eben beschriebenen, nur ist man wegen der Unlöslichkeit der Sulfate beider Componenten in Alkohol zum Arbeiten in wässriger Lösung genöthigt. Der erhaltene Körper gleicht äusserlich dem aus dem Chlorid dargestellten; er ist in kaltem Wasser unlöslich, heisses Wasser löst ihn, jedoch bald tritt in der Lösung Oxydation und Ausscheidung eines braunen Zersetzungsproductes ein. Im Allgemeinen ist das Salz beständiger als das Chlorid und lässt sich ohne Veränderung längere Zeit an der Luft aufbewahren.

Zwei verschiedene Darstellungen lieferten die Zahlen:

| | Gefunden | | Berechnet |
|-----------------------------------|----------|-------|--|
| Co | 25.86 | 26.41 | 26.25 pCt. |
| SO ₄ | 43.27 | 43.61 | 42.93 » |
| NH ₃ O | 13.93 | 15.21 | 14.76 » |
| H ₂ O | 28.36 | 28.40 | 28.15 » |
| (direct durch Verbrennen mit CuO) | | | (incl. H ₂ O aus dem NH ₃ O) |

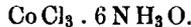


Versetzt man eine wässrige Lösung von Kobaltchlorür mit freiem Hydroxylamin, so entsteht ein rosafarbener, nach kurzer Zeit durch Sauerstoffaufnahme dunkelbraun werdender Niederschlag, der absondert und getrocknet, rasch der Zersetzung verfällt. Beständiger ist der aus alkoholischer Lösung erhaltene Körper, auch geht in diesem Lösungsmittel die Sauerstoffaufnahme und Bräunung langsamer vor sich, jedoch immerhin so rasch, dass eine Analyse des ursprünglich entstehenden Niederschlages unthunlich erscheint. Um zum Endpunkt der Oxydation zu gelangen, verfährt man am besten so, dass man die alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorür und freiem Hydroxylamin zusammenbringt und in den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag im geschlossenen Gefäss Sauerstoff unter $\frac{1}{4}$ Atm.

Druck einpresst. Die Dauer der Oxydation hängt ab von der Menge des Niederschlages; man kann sie als vollendet betrachten, wenn sich die braungraue Farbe desselben nicht mehr ändert. Der abgesogene, mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag hält sich in verschlossenem Gefäss unverändert, an feuchter Luft tritt allmählich Zersetzung ein.

Natur und Entstehungsart dieses Körpers lassen von vornherein Schwankungen in den analytischen Daten erwarten; die gefundenen, aus drei gesonderten Darstellungen stammenden Zahlen machen jedoch die oben gegebene Formel wahrscheinlich.

| | Gefunden | | Berechnet |
|-------------------|----------------------|--------------------------|------------|
| | aus wässriger Lösung | aus weingeistiger Lösung | |
| Co | 33.18 | 32.37 32.09 | 36.76 pCt. |
| Cl | 18.01 | 23.23 21.38 | 22.18 » |
| NH ₃ O | 31.76 | 34.11 33.85 | 31.03 » |



Wird die eben beschriebene Substanz in durch eine Kältemischung stark abgekühltem Alkohol suspendirt und tropfenweise gekühlte alkoholische Salzsäure hinzugegeben, so entsteht eine dunkelgrüne Lösung, die bei mehrstündigem Verweilen in der Kältemischung einen gelben krystallinischen Niederschlag fallen lässt. Der letztere, mit Alkohol gewaschen und in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, liefert beim Verdunsten wohlausgebildete, gelbe bis broncefarbige, unter Umständen mehrere Millimeter grosse Krystalle. Concentrirte Salzsäure greift den Körper nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst kalt ohne Zersetzung.

Krystalle aus drei Darstellungen lieferten die Zahlen:

| | Gefunden | | | Berechnet |
|-------------------|----------|-------------|-------------|-----------|
| | Co | 16.88 | 16.22 16.47 | |
| Cl | 28.31 | 28.95 29.30 | 29.25 » | |
| NH ₃ O | 54.55 | 54.65 54.33 | 54.52 » | |

Der Körper entspricht, wie man sieht, in seiner Zusammensetzung dem Luteocobaltchloridammoniak; leider gelingt es nur in einer im Verhältniss zu der angewendeten Substanz sehr geringen Menge denselben zu erhalten. — Hr. Dr. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen; das Ergebniss derselben ist Folgendes:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9358 : 1 : ? , \beta = 84^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$ und $m = \{110\} \infty P$.

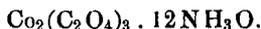
Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und $\frac{3}{4}$ mm dick. Ausser der Basis c konnten Endflächen

nicht aufgefunden werden, so dass die Bestimmung der Constanten unvollständig bleibt.

| | Beobachtet | Berechnet |
|--|--------------------|--------------------|
| $m : m = (110) : (110) = 85^{\circ} 54'$ | — | — |
| $m : c = (110) : (001) = 85^{\circ} 42'$ | — | — |
| $a : c = (100) : (001) = 84^{\circ} 10'$ | 84 ^o 7' | 84 ^o 7' |

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis c.◄

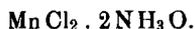
Obwohl Silbernitrat aus der wässrigen Lösung der Substanz das ganze Chlor sofort ausfällt, lässt sich aus dem Filtrat das Nitrat der Verbindung nicht gewinnen; glatt hingegen setzt sich der Körper um mit Ammoniumoxalat.



Die Verbindung stellt gelbe, mikroskopische, beim Mischen der betreffenden Lösungen sofort ausfallende Nadeln dar.

Analyse: Ber. Procente: Co 15.23, NH_3O 50.97.
 Gef. » » 15.60, » 50.08.

Versuche, zu anderen, den Kobaltaminen entsprechenden Verbindungen durch Lösen von Kobalhydroxyd in Mischungen von freiem und salzsaurem Hydroxylamin zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat; die Auflösung erfolgt zwar, jedoch unter Reduction des Kobaltoxyds bildet sich stets das Eingangs beschriebene Salz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{O}$.



Versetzt man eine erhitzte wässrige Lösung von 4 Molekülen Manganchlorür und 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat allmählich mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischen Hydroxylamins, so bleibt die heisse Lösung zuerst klar. Beim Erkalten erfolgt eine durch Zusatz von Alkohol zu beschleunigende Ausscheidung obiger Verbindung. In lufttrockenem Zustand hält der Körper wechselnde Mengen Wasser; bei 120^o geht dieses weg und die Zusammensetzung wird constant.

| | Gefunden | | | | | | Berechnet |
|-----------------------|-------------|-----------|----------------------|------------|------------|------------|-----------|
| | lufttrocken | | bei 120 ^o | | | | |
| | Atomverh. | Atomverh. | Atomverh. | getrocknet | getrocknet | getrocknet | |
| Mn | 22.62 | 0.4 | 27.69 | 0.5 | 28.95 | 29.14 | 28.62 pCt |
| Cl | 31.18 | 0.8 | 36.32 | 1.0 | 36.96 | 36.93 | 36.95 » |
| NH_3O | 28.37 | 0.8 | 33.09 | 1.0 | 34.63 | 34.10 | 34.43 » |
| H_2O | 17.83 | | 3.00 | | | | |

Die Substanz ist sehr beständig; erst beim Erhitzen auf 150 bis 160^o tritt plötzliche Zersetzung ein.



Den Körper erhält man auf analoge Weise wie die oben beschriebene entsprechende Kobaltverbindung als weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Zwei Darstellungen ergaben:

| | Gefunden | | Berechnet |
|-------------------|----------|-------|------------|
| Mn | 25.23 | 24.53 | 24.97 pCt. |
| SO ₄ | 43.96 | 44.58 | 43.67 » |
| NH ₃ O | 16.78 | 15.62 | 15.02 » |
| H ₂ O | 29.25 | 28.93 | 28.65 » |

(incl. H₂O aus NH₃O)

Es zeigt sich hier das eigenthümliche Verhalten, dass bei Kobalt wie bei Mangan die Chloride in alkoholischer Lösung die Verbindungen $\text{RCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3\text{O}$ ergeben, die Sulfate hingegen, in wässriger Lösung, mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende, nur 1 Molekül NH_3O haltende Körper der Formel $\text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O}$.

Versuche, Additionsproducte von Hydroxylamin mit

Kupfer- und Quecksilbersalzen

zu gewinnen, ergaben keine Resultate. Eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat liefert beim Erwärmen unter Bildung einer Chlorürverbindung eine farblose Flüssigkeit. Setzt man hierzu alkoholisches Hydroxylamin, so erfolgt bei Abkühlung eine Ausscheidung von violet gefärbten Krystallen, die jedoch nicht aus der Flüssigkeit herausgenommen werden können, ohne sich unter Bräunung theilweise zu zersetzen.

Die Substanz ist sehr lichtempfindlich; bringt man die trockene Krystallmasse kurze Zeit in das directe Sonnenlicht, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass unter Verpuffung und Feuererscheinung plötzlich Selbstzersetzung eintritt.

Analysen, die, um wenigstens das Atomverhältniss der Componenten zu ermitteln, mit der feuchten Substanz angestellt wurden, lieferten ganz schwankende Ergebnisse, es scheinen demnach Gemenge verschiedener Verbindungen zu entstehen.

Beim Behandeln von Quecksilberchlorid mit Hydroxylamin endlich tritt die reducirende Wirkung des letzteren und die leichte Reductionsfähigkeit der Quecksilberverbindungen störend auf: man erhält, besonders wenn man in heisser Lösung arbeitet und den Zusatz des freien Hydroxylamins in engen Grenzen hält, lediglich krystalinisches Quecksilberchlorür.

Berlin. II. chem. Institut der Universität.