

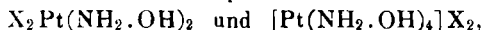
151. A. Werner und E. Berl:

Zur Kenntniss der Hexahydroxylamin-kobaltisalze.

(Eingeg. am 3. Februar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Dass sich Hydroxylamin unter Bildung metallammoniakähnlicher Verbindungen an Metallsalze anlagern kann, ist verschiedentlich beobachtet worden.

In der That finden sich in der Literatur eine ganze Reihe von Hydroxylaminmetallsalzen beschrieben. So hat z. B. Crismer¹⁾ die Salze $ZnCl_2 + 2NH_2.OH$ und $BaCl_2 + 2NH_2.OH$ dargestellt und H. Goldschmidt und K. Syngros²⁾ konnten $ZnCO_3 + 2NH_2.OH$ und $CdCO_3 + 2NH_2.OH$ erhalten. Ferner haben Alexander³⁾ und Uhlenhut⁴⁾ verschiedene Platinhydroxylaminsalze untersucht, die folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:



und Uhlenhut hat ein Hexahydroxylaminnickelsulfat, $[Ni(NH_2.OH)_6].SO_4$, beschrieben. Endlich sind durch eine Untersuchung von W. Feldt über die Additionsproducte von Hydroxylamin an Mangan- und Kobalt-Salze folgende Verbindungen bekannt geworden: $MnCl_2 + 2NH_2.OH$, $MnSO_4 + 2NH_2.OH + 2H_2O$, $CoCl_2 + 2NH_2.OH$, $CoSO_4 + NH_2.OH + 2H_2O$.

W. Feldt⁵⁾ gelang es ferner, durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Product von der annähernden Formel: $Co(NH_2.OH)_2OCl$, eine als Hexahydroxylaminkobaltchlorid, $[Co(NH_2.OH)_6]Cl_3$, zu bezeichnende Verbindung und das dazu gehörige Oxalat darzustellen.

Für die Gewinnung der Hexahydroxylamin-kobaltisalze haben wir nun neue Methoden aufgefunden, die es ermöglichen, einige Salze dieser Reihe genauer zu untersuchen, was bis jetzt nicht möglich war, weil nach dem Feldt'schen Verfahren nur ausserordentlich geringe Ausbeuten an Hexahydroxylaminsalz erhalten werden.

Eine vergleichende Untersuchung hat zunächst gelehrt, dass die meisten Ammoniak- und Aminkobalti-Verbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin Reactionsproducte liefern, die beim Ansäuern mit concentrirter Salzsäure Hexahydroxylaminkobaltchlorid entstehen lassen. In der Regel sind jedoch die entstehenden Mengen nur klein, allerdings immer noch viel grösser und auch viel einfacher zu erhalten, als nach dem Feldt'schen Verfahren. Da die im Folgenden für die Gewinnung der Hexahydroxylaminsalze aus

¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 223 [1890].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 129.

³⁾ Ann. d. Chem. 246, 239. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 307, 332; 311, 121.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 401 [1894].

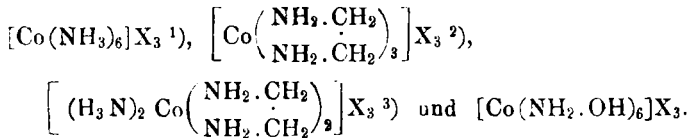
Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid beschriebenen Bedingungen auch für ihre Entstehung aus anderen Salzen, z. B. aus Dichlorotetramminkobaltsalzen oder Dichrosalz u. s. w. gelten, so werden wir die mit letzteren Verbindungen ausgeführten Versuche nicht beschreiben.

Hexahydroxylaminkobaltchlorid und die aus ihm dargestellten anderen Salze zeigen in ihren Eigenschaften vollständige Analogie mit den längst bekannten Hexamminkobaltsalzen (Luteosalzen). Es sind schöne, gelbe Salze, von etwas hellerem Farbenton als die entsprechenden Ammoniakverbindungen. In vollkommen reinem Zustande sind sie ziemlich lange haltbar, unrein oder auch in Folge von anhaftendem Alkohol und Aether aber ausserordentlich zersetzlich. Am beständigsten sind Sulfat und Chlorid, während sich Bromid und Nitrat in der Regel nach kurzer Zeit spontan vollständig zersetzen. Auch einzelne Präparate von Chlorid haben sich bei längerem Aufbewahren ohne merkliche äussere Ursache unter Abscheidung von Kobaltsalz zersetzt.

Das chemische Verhalten der Verbindungen entspricht dem nach der Formel: $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]\text{X}_3$ zu erwartenden, d. h. sämtliche Säurereste sind in wässriger Lösung abdissoziiert und die für die Verbindungreihe charakteristischen Reactionen erfolgen, indem das ganze complexe, dreiverthige Radical: $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]$ von einem Salz in das andere übergeht.

Die Hydroxylaminmoleküle haben durch den Eintritt in das complexe Radical ihre Reactionsfähigkeit zum grössten Theil verloren, immerhin ist mit Aldehyden u. s. w. noch eine Einwirkung zu erzielen. Es war jedoch nicht möglich, zu wohldefinierten Verbindungen zu gelangen.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass nun vier verschiedene Reihen von Hexamminkobaltsalzen (Luteosalzen) bekannt sind, nämlich die folgenden:



Vergleicht man die Salze dieser verschiedenen Hexamminreihen, so fällt sofort die weitgehende Uebereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auf.

¹⁾ S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 417.

²⁾ S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, S.

³⁾ A. Werner und F. Bräunlich, Zeitschr. für anorgan. Chem. 12, 149 [1899].

Alle diese Salze sind gelb gefärbt; in ihren wässrigen Lösungen sind die Eigenschaften des Kobalts und der mit ihm zum complexen Radical vereinigten Stickstoffverbindungen vollständig verdeckt; dagegen erweisen sich alle als Salze starker, dreiwertiger Basen.

Experimenteller Theil.

1. Hexahydroxylamin-kobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]\text{Cl}_3$.

a) Darstellung aus Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}$. 1.45 g salzsaures Hydroxylamin (6 Mol.-Gew.) werden in $\frac{1}{2}$ ccm Kalilauge (1:3) (1 Mol.-Gew.) gegeben und so lange geschüttelt, bis die Krystalle des salzsauren Hydroxylamins vollständig aufgelöst sind; dann fügt man die Aufschlammung von 1 g Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in wenig Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch und setzt sofort unter starker Kühlung Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Hierbei tritt Farbumschlag von roth in blaugrün ein, und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystallblättchen ab. Nach mehrstündigem Stehen ist, wenn genügend Salzsäure vorhanden, die Fällung vollständig. Zur Reinigung wird das Salz aus concentrirter, wässriger Lösung durch Zusatz concentrirter Salzsäure umgefällt. Die Ausbeute nach dieser Methode ist wechselnd und immer nur sehr gering.

b) Darstellung aus Chloro-hydroxylamin-diäthylendiamin-kobaltchlorid. 6 g salzsaures Hydroxylamin werden in 2 ccm Kalilauge (1:3) in der Kälte gelöst und mit einer Aufschlammung von 3 g fein gepulvertem Chlorohydroxylamindiäthylendiaminkobaltchlorid¹⁾ in 15 ccm Wasser von 50–60° vermischt. Es scheidet sich ein gelbbraunes Product ab, das sich auf sofortigen Zusatz von concentrirter Salzsäure wieder auflöst. Aus der abgekühlten, blaugrünen Flüssigkeit scheidet sich, wenn der Umsatz normal verlaufen ist, das Hexahydroxylamin-kobaltchlorid in goldgelben Blättern aus.

War das Monohydroxylaminsalz nicht fein gepulvert, oder wurde beim Zusatz des warmen Wassers nicht kräftig durchgeschüttelt, so blieb stets ein Theil des rothen Hydroxylaminäthylendiaminkobaltsalzes unzersetzt, und das Reactionsproduct war dann roth gefärbt. Um das rothe Monohydroxylaminsalz zu entfernen, löst man das Product in einer ungenügenden Menge Wasser auf, wobei fast nur Luteosalz aufgenommen wird, und fällt dieses aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure aus. Das abgeschiedene Salz wird möglichst bald abfiltrirt, da bei längerem Stehen das in Lösung gegangene Monohydroxylaminsalz durch Salzsäure ebenfalls ausgefällt wird und das Luteosalz verunreinigt.

Das Hexahydroxylamin-kobaltchlorid kann durch vorsichtiges Fällen seiner wässrigen Lösung mit concentrirter Salzsäure in grossen, goldgelben Blättern

¹⁾ Diese Verbindung entsteht, wenn Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt wird. Die genauere Vorschrift für die Darstellung wird gelegentlich der Beschreibung dieser Verbindungen gegeben werden.

erhalten werden, die, wenn sie mit Alkohol und Aether säurefrei gewaschen werden, am Lichte etwas nachdunkeln.

0.0993 g Sbst.: 0.0426 g CoSO_4 = 0.01628 g Co. — 0.0994 g Sbst.: 21.2 ccm N (22° , 723 mm). — 0.1007 g Sbst.: 0.1189 g AgCl = 0.02941 g Cl.

$\text{CoH}_{18}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}_3$. Ber. Co 16.3, N 23.10, Cl 29.29.

Gef. » 16.4, » 22.95, » 29.21.

Gegen Salzsäure ist das Salz äusserst beständig. Bei längerem Kochen mit dieser Säure bildet sich eine gelbgrüne Lösung, aus der sich in der Kälte wieder das Luteosalz ausscheidet.

Die wässrige Lösung des Chlorids zeigt folgende Reactionen:

Bromwasserstoff fällt gelbe, derbe Krystalle des Bromids.

Ammoniumoxalat giebt eine gelbe, krystallinische Fällung von unlöslichem Oxalat.

Concentrirte Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend; in der Kälte scheidet sich das Nitrat in langen, gelben Nadeln aus.

Auch Schwefelsäure zersetzt die Lösung bei Zimmertemperatur, während in der Kälte das Sulfat als gelbes Krystallpulver erhalten wird.

Cyankalium fällt ein gelbes, pulvriges Cyanid aus.

Mit K_4FeCy_6 entsteht ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht zersetzt, Natriumacetat giebt einen gelben, krystallinischen, K_3FeCy_6 einen braunen, amorphen Niederschlag. Natriumcarbonat fällt auch aus sehr verdünnter Lösung einen gelben, äusserst lichtempfindlichen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit unter Bräunung zersetzt.

Mit Jodwasserstoff erhält man eine gelbe, unkrystallisirte Fällung, die schon nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung verschmiert.

Keine Fällungen gaben: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, JK, H_2PtCl_6 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und HgCl_2 . Setzt man der Lösung Natriumnitrit zu, so ändert sie ihre Farbe nach rothbraun, und bei nachberiger Zugabe einer Mineralsäure tritt unter heftiger Gasentwicklung fast explosionsartige Zersetzung ein.

Es wurden auch verschiedene Versuche zur Darstellung eines Acetylderivates angesetzt, die aber nur negative Resultate ergaben. Wird trocknes $\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6\text{Cl}_3$ mit Acetylchlorid überschichtet und gekocht, so erfolgt keine Einwirkung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet das Chlorid eine zuerst grüne und zum Schluss blaue Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich kein Salz ab, und da sich die Lösung auf Zusatz von Wasser roth färbt, so hat Reduction zu Kobaltosalz stattgefunden.

Auch die Einwirkung von Aldehyden und Ketonen hat nur unbestimmte Producte ergeben. Wird Benzaldehyd mit Hexahydroxyl-

aminkobaltchlorid zu einer Emulsion verrieben und mit geringen Mengen Sodalösung versetzt, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether einen Gehalt an organischer Substanz zeigt, also wohl ein Condensationsproduct darstellt. Wird die Einwirkung durch schwaches Erwärmen unterstützt, so bildet sich unter Gasentwicklung ein gelber, mit braunen Theilen durchsetzter Körper, der sich auf der Thonplatte innerhalb sehr kurzer Zeit zersetzt.

Verwendet man Aceton oder Salicylaldehyd, so bemerkt man beim Eintragen des Hexahydroxylaminchlorids keine Einwirkung; fügt man jedoch einen Tropfen Natriumcarbonatlösung hinzu, so bildet sich eine dunkle, zähe Substanz, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Bromid, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]\text{Br}_3$. Löst man Hexahydroxylaminchlorid in möglichst wenig Wasser und setzt tropfenweise Bromwasserstoffsäure zu, so bilden sich derbe Krystalle, die indess noch kein reines Bromid sind. Erst durch fünfmaliges Umfällen erzielt man ein reines Product, das aus der Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Bromwasserstoffsäure in dicken Krystallen erhalten werden kann. Waschen mit Alkohol und Aether ist zu vermeiden, denn die so behandelten Krystalle zersetzen sich innerhalb weniger Tage unter Bildung einer schwarzen, zähen, in Wasser unlöslichen Masse. Um das Bromid von der Mutterlauge zu befreien, wäscht man es deshalb mit Bromwasserstoffsäure und lässt es auf Thonplatten stehen. Die Krystalle des Bromids sind etwas dunkler gefärbt als die des Chlorids; aus ihrer wässrigen Lösung kann man mit Salzsäure wieder Chlorid darstellen.

0.1012 g Sbst.: 0.0318 g $\text{CoSO}_4 = 0.01215$ g Co. — 0.1007 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 723 mm).

Ber. Co 11.87, N 16.90.

Gef. » 12.00, » 16.80.

Oxalat $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Wird eine verdünnte, wässrige Lösung des Chlorids mit einer heiss gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat versetzt, so erstarrt sie zu einem Brei. Das von der Lauge getrennte Product stellt in trockenem Zustande ein citronengelbes Pulver dar, das in Wasser ungemein schwer löslich ist. Verreibt man es in der Kälte mit concentrirter Salzsäure, so erleidet es keine Veränderung; beim Kochen mit Salzsäure löst es sich jedoch auf, und aus der grüngelben Lösung scheidet sich beim Erkalten Chlorid aus.

Das Salz zersetzt sich, selbst wenn es im Dunkeln aufbewahrt und vor Feuchtigkeit geschützt wird, innerhalb kurzer Zeit.

0.1029 g Sbst.: 0.0410 g $\text{CoSO}_4 - 0.01567$ g Co. — 0.1044 g Sbst.: 21.0 ccm N (21°, 722 mm).

$\text{Co}_2\text{C}_6\text{H}_{36}\text{O}_{24}\text{N}_{12}$. Ber. Co 15.17, N 21.59.

Gef. » 15.22, » 21.68.

Nitrat, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6](\text{NO}_3)_3$. Zu einer durch Kältemischung gut gekühlten, concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids setzt man tropfenweise concentrirte, reine, von Stickoxyden durch Zusatz von Harnstoff befreite

Salpetersäure zu, wobei jede Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden ist. Schon nach Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure beginnt sich ein gelbes Krystallpulver abzuscheiden, das nach beendigter Fällung abgesaugt und mit reiner Salpetersäure gewaschen wird. Das Product der erstmaligen Fällung ist nicht halogenfrei und muss deshalb noch einmal aus Wasser mit Salpetersäure ausgefällt werden. Je öfter man umfällt, um so grösser wird die Gefahr der Zersetzung, die in der Regel explosionsartig, unter heftiger Gasentwicklung und unter Reduction zu Cobaltosalz erfolgt.

Nach drei- bis vier-maligem Umfällen bildet das Nitrat etwa 5 mm lange, goldgelbe, spiessige Krystalle, die vollständig halogenfrei sind.

Um aus den Filtraten nicht gefälltes Hexahydroxylaminkobaltsalz zurück zu gewinnen, mischt man sie sofort mit concentrirter Salzsäure, wodurch Chlorid ausgefällt wird. Lässt man die Mutterlaugen auch nur wenige Minuten stehen, so zersetzen sie sich unter Gasentwicklung, und ihre Farbe schlägt von gelb in roth (Cobaltosalz) um.

Mit Alkohol und Aether gewaschene Präparate können nicht aufbewahrt werden, denn sie zersetzen sich unter Bildung einer braunen, harzähnlichen Masse, die in Wasser schwer löslich ist und sich beim Verreiben mit concentrirter Salzsäure grün färbt, wobei kleine Mengen Chlorid zurückgebildet werden.

0.0992 g Sbst.: 0.0341 g $\text{CoSO}_4 = 0.013033$ g Co. — 0.0398 g Sbst.: 10.1 ccm N (18.5°, 729 mm).

$\text{CoH}_{18}\text{O}_{15}\text{N}_9$. Ber. Co 13.33, N 28.40.

Gef. » 13.13, » 28.10.

Sulfat, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch vorsichtiges Füllen einer stark abgekühlten, concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein goldgelbes Salz, das jedoch noch Halogenreaction zeigt. Löst man es aber in schwach erwärmtem Wasser auf (bei starkem Erwärmen zersetzt es sich) und kühlt dann die Lösung auf -15° bis -20° ab, so scheidet sich halogenfreies Sulfat ab, welches abfiltrirt, mit kalter, verdünnter Schwefelsäure gewaschen und auf Thontellern getrocknet wird. Es bildet kleine, gelbe Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

0.1034 g Sbst.: 0.0385 g CoSO_4 . — 0.1028 g Sbst.: 0.0374 g $\text{CoSO}_4 = 0.01429$ g Co. — 0.1091 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 721 mm). — 0.0993 g Sbst.: 18.2 ccm N (22°, 719 mm).

Ber. Co 14.1, N 20.0.

Gef. » 14.2, 13.9, » 20.0, 19.8.

Atomverhältniss 1 Co : 5.98 N.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, weil sich das Salz bei $90-100^\circ$ unter Bräunung zersetzt.

Cyanid, $[\text{Co}(\text{NH}_2.\text{OH})_6](\text{CN})_3$ (?). Wird eine möglichst concentrirte, wässrige Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge KCN versetzt, so fällt ein gelbes Pulver, wahrscheinlich das Cyanid, aus. Abgesaugt und auf der Thonplatte im Exsiccator aufbewahrt, zersetzt es sich äusserst rasch, indem es zunächst dunkler und endlich ganz schwarz wird.

Verwendet man überschüssige, warme Cyankaliumlösung, so bildet sich beim Versetzen mit Hexahydroxylaminkobaltchloridlösung zunächst keine

Fällung. In dem Maasse jedoch, wie man mehr Chlorid einträgt, scheidet sich das krystallinische, unlösliche, gelbe Pulver ab, welches ebenso zersetzlich ist, wie das zuerst erwähnte Product. Die grosse Veränderlichkeit der Substanz hat die Analyse derselben verhindert.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1905.

152. W. P. Jorissen und W. E. Ringer:
Einfluss von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas.

[1. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Februar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marckwald.)

Die Bedeutung der neueren Strahlungen ist von chemischer Seite im allgemeinen noch wenig studirt worden; die Zahl der bekannten Reactionen, welche unter dem Einfluss von Becquerel-Strahlen z. B. zu Stande kommen oder beschleunigt werden, ist nicht gross. Die erste chemische Wirkung dieser Strahlen, welche bekannt wurde, war wohl die von Becquerel mitgetheilte Einwirkung auf die photographische Platte.

P. Curie und Frau S. Curie ¹⁾ beobachteten, dass sie Sauerstoff in Ozon umwandeln, Becquerel ²⁾, dass sie auf eine Lösung von Mercurichlorid und Oxalsäure wie das Licht einwirken; er fand nämlich, dass sich allmählich ein wenig Calomel bildete. Auch wurde gewöhnlicher Phosphor in die rothe Modification umgewandelt. Die Curie's beobachteten die Färbung von Glas und Porzellan, Giesel ³⁾ diejenige von Flussspath, Alkalihaloïden und Papier durch Radiumstrahlen. Hardy und Fräulein Willcock ⁴⁾ studirten die Einwirkung dieser Strahlen auf Lösungen von Jodoform in einigen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform, bei Anwesenheit von Sauerstoff; Hardy ⁵⁾ beobachtete weiter noch eine Einwirkung auf die Coagulation von Globulin ⁶⁾.

¹⁾ Compt. rend. 129, 823 [1899]; siehe auch Giesel, Verhandl. d. Dtsch. phys. Ges. 5. Jan. 1900.

²⁾ Compt. rend. 133, 709 [1901].

³⁾ Verhandl. d. Dtsch. phys. Ges. 5. Jan. 1900; diese Berichte 35, 3609 [1902].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London 72, 200 [1903]; van Aabel, Phys. Zeitschr. 5, 637 [1904].

⁵⁾ Proc. Physiol. Soc., May 16 1903.

⁶⁾ Bzgl. der physiologischen Wirkungen von Radiumstrahlen vgl. u. a. Frau Curie, Untersuch. über d. radioact. Substanzen (übers. v. Kaufmann), Braunschweig 1904, 90—92; Rutherford, Radio-Activity [1904] 176, 177.