

sauren Kaliums,  $(\text{KSO}_3 \cdot \text{O})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in großen, monosymmetrischen Prismen abgeschieden.

Nach dem Absaugen auf der Nutsche wird es auf porösen Tonplatten über Chlorcalcium getrocknet und ist dann genügend rein zur weiteren Verarbeitung, weil die störendste Verunreinigung, durch Bleisalz, bei der anschließenden Abspaltung der einen Sulfo-Gruppe als Bleisulfat ausfällt und durch Absaugen entfernt wird.

Um die eine der am Stickstoff stehenden  $\text{SO}_3\text{K}$ -Gruppen abzuspalten, trägt man, nachdem das Salz im großen Porzellanmörser staubfein gepulvert ist, 423 g (1 Mol.) in 800 ccm siedendes Wasser ein, das mit 1 ccm verd. Salzsäure angesäuert wurde. Es ist darauf zu achten, daß während des ganzen, durch dauerndes Rühren mit einem Glasstab möglichst zu beschleunigenden Lösungsvorganges die Reaktion sauer bleibt, was durch einen eingelegten Lackmuspstreifen bequem verfolgt werden kann. Die Trübung der Lösung rührt von sich bildendem Bleisulfat her, das durch schnelles Absaugen entfernt wird.

Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 235—240 g, rund 90% der Theorie, hydroxylamin-iso-disulfonsaures Kalium,  $(\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{O})\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})$ , in weißen Krystallen ab. Das Salz kann nach dem angegebenen Verfahren mit Leichtigkeit kiloweise gewonnen werden.

### 28. Robert Schwarz und Walter Krönig: Über die katalytische Zersetzung des Hexammin-kobaltichlorids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1922.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> waren einige Ergebnisse der Umsetzung von Alkalisilicat-Lösungen mit Hexammin-kobaltichlorid und Chloro-pentammin-kobaltichlorid mitgeteilt worden. Auf Grund der seinerzeit gewonnenen Ergebnisse war der Schluß gezogen worden, daß bei derartigen Umsetzungen Radikale der Kieselsäure unter Verdrängung von Ammoniak in den Kern des Komplexes eintreten.

Gelegentlich weiterer Untersuchungen über diesen Gegenstand hat sich nun gezeigt, daß infolge eines prinzipiellen Fehlers in der Analysenmethode, durch den durchgehend die Kobalt-Werte

<sup>1)</sup> R. Schwarz und H. Bausch, B 54, 802 [1921].

zu hoch ausfielen, die Zusammensetzung und auch die Konstitution der erhaltenen Fällungsprodukte eine andere als die damals angegebene ist. Es ergab sich, daß das Verhältnis von Kobalt zu Ammoniak in den entstehenden Substanzen das gleiche wie in den Ausgangsstoffen ist, mithin keine Verdrängung durch Kieselsäure-Radikale, also auch keine Silicato-Bildung, sondern Bildung von Silicaten stattfindet. Die damals formulierten Verbindungen müssen demnach gestrichen werden.

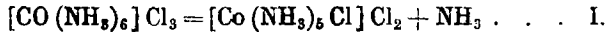
Unter gewissen Umständen tritt allerdings doch die Bildung ammoniak-ärmerer Komplexe ein, freilich nicht infolge des Entstehens von kieselensäure-haltigen Kernen, sondern durch eine katalytische Zersetzung der Kobaltamine unter dem Einfluß des Kiesel-säure-Gels.

Bringt man eine Lösung von Hexammin-kobaltichlorid mit Kieselsäure-Gel zusammen und schüttelt längere Zeit, so zeigt das Schüttelprodukt nicht gelbe, sondern violette Färbung, woraus auf eine tiefgreifende Veränderung des Komplexkerns zu schließen ist. Die quantitative Verfolgung des Vorgangs bietet jedoch große Schwierigkeit, weil sich stets nur geringe Mengen des neu gebildeten Komplexsalzes vorfinden. Benutzt man jedoch als Absorbens bzw. Katalysator Kohle, so läßt sich der nun viel ausgeprägter verlaufende Prozeß genauer untersuchen.

Schüttelt man Luteokobaltichlorid-Lösungen einige Tage bei 20° mit Kohle, so erkennt man nach dem Filtrieren an der eingetretenen Farbänderung und dem Auftreten freien Ammoniaks, daß das Komplexsalz einen Abbau erlitten hat. Die Farbe der Lösung liegt je nach der Konzentration der ursprünglichen Lösung zwischen violett und rotorange. Die Untersuchung über Art und Menge der an der Kohle festgehaltenen Zerfallsprodukte ergab, daß beträchtliche Mengen von Kobalt und Ammoniak adsorbiert werden. Die Lösung enthält neben freiem Ammoniak eine Mischung von unzersetztem Hexammin- und Chloropentammin-kobaltichlorid und ist — wie an Hand einer unten beschriebenen Trennungsmethode für Kobalto- und komplexe Kobaltsalze festgestellt wurde — frei von Kobaltochlorid. Eine quantitative Trennung zwischen Luteo- und Purpureochlorid ist nicht bekannt und konnte auch von uns nicht durchgeführt werden, dagegen gelang es, auf colometrischem Wege das Verhältnis der Komplexsalze in der Lösung zu ermitteln.

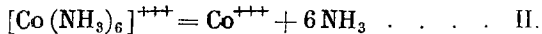
Aus diesem allgemeinen Befunde ergibt sich zunächst, daß unter dem Einfluß eines stark oberflächen-aktiven Stoffes wie

Kohle das Hexammin-kobaltichlorid in Lösung katalytisch gemäß der Gleichung:



zum Chloro-pentammin-chlorid abgebaut wird, wobei dem Katalysator die Aufgabe zufällt, das 1 Mol Ammoniak zunächst an seiner Oberfläche zu binden. Unter dem Einfluß des Katalysators vollzieht sich die Reaktion gemäß Gleichung I schon bei Zimmertemperatur, während bei der thermischen Zersetzung<sup>1)</sup> eine Temperatur von 220° dazu erforderlich ist.

Weiterhin ergibt sich aus dem Umstand, daß an der Kohle auch Kobalt in beträchtlicher Menge gefunden wird, ein zweiter, andersartig verlaufender Zersetzungsprozeß. Da die Menge des Ammoniaks an der Kohle stets klein im Vergleich zum Kobalt ist — sie erreicht auch in den ersten Stunden des Versuchs noch nicht das Verhältnis 1 Mol : 1 Co (vergl. Tabelle 2) —, so erscheint von vornherein eine Adsorption unzersetzter  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ -Ionen unwahrscheinlich. Recht wahrscheinlich dagegen ist, daß das ja bei jedem, auch dem stärksten Komplex vorliegende Gleichgewicht zwischen den Komponenten unter dem Einfluß der Kohle beeinträchtigt wird, und zwar dadurch, daß sich dem nach der Gleichung:



erfolgenden Auftreten von Kobalt-Ionen die Bildung von unlöslichem (kolloidem) Kobalthehydroxyd anschließen muß, das von dem Adsorbens leicht aufgenommen zu werden vermag.

Daß das an der Kohle befindliche Ammoniak in freiem Zustande vorliegen kann und es nicht notwendig ist, eine Adsorption von Hexamminsalz anzunehmen, geht daraus hervor, daß aus einer reinen wäßrigen Ammoniak-Lösung ebenfalls  $\text{NH}_3$ , und zwar in ganz entsprechenden Mengen adsorbiert wird:

200 ccm einer 1-proz. Luteosalz-Lösung enthalten rund 0.4 g  $\text{NH}_3$ . Dementsprechend wurden 50 ccm 0.5-n.  $\text{NH}_3$  (= 0.4 g  $\text{NH}_3$ ) mit 2 g Kohle A 94 Stdn. geschüttelt. Die abfiltrierte Kohle wurde mit 100 ccm 50-proz. Alkohol und 100 ccm Ather gewaschen und ohne weitere Trocknung der Analyse unterworfen; 1.2018 g Subst. ergaben 0.0039 g  $\text{NH}_3$  = 0.32%  $\text{NH}_3$ . Dieser Gehalt entspricht dem einer Kohle, die 4½ Stdn. mit 1-proz. Luteosalz-Lösung geschüttelt worden war (0.32%).

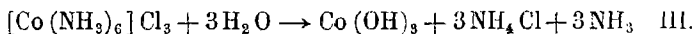
Auch die Schwierigkeit, das Ammoniak aus der Kohle im Vakuum wieder herauszubekommen (siehe Versuchsteil), braucht nicht durch die Annahme der Adsorption von komplex gebundenem  $\text{NH}_3$  erklärt zu werden, da auch freies  $\text{NH}_3$  sehr hartnäckig festgehalten wird.

<sup>1)</sup> W. Biltz, Z. a. Ch. 83, 177 [1913].

0.7178 g Subst. wurden 4 Stdn. in der Vakuumtrockenpistole im Anilindampf (184°) belassen. Gewichtsverlust: 0.2767 g. Die  $\text{NH}_3$ -Bestimmung ergab: 0.4325 g Subst. enthielten 0.0016 g  $\text{NH}_3$ , d. i. auf die Ursubstanz berechnet 0.23%. Die obenerwähnte, mit Luteochlorid geschüttelte Kohle hatte nach 3-stdg. Verweilen im Vakuum bei 184° noch einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 0.19%.

Das nach Gleichung II bestehende Gleichgewicht ist durch Katalysatoren leicht beeinflussbar, wie auch eine Untersuchung über die photochemische Zersetzung wäßriger Luteochlorid-Lösungen zeigte: Nach 1-stündiger Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilberlampe (die Lösung befand sich in einem Quarzglasgefäß in einem Abstand von 12 cm von der Lampe) ist die Lösung schmutzig braun getrübt und besitzt eine Haut von schwarzem Hydroxyd, das sich in verd. Salzsäure unter Chlor-Entwicklung löst, somit also als Kobaltihydroxyd anzusprechen ist. Chloropentammin tritt bei dieser katalytischen Zersetzung als Zwischenstufe nicht in Erscheinung, was leicht erklärlich ist, da auch die Lösung dieses Salzes im ultravioletten Licht eine analoge Spaltung unter Abscheidung von Kobaltihydroxyd erleidet.

Nach diesem Befunde ist die Annahme gerechtfertigt, daß das an der Kohle adsorbierte Kobalt durch die Zersetzung des Komplexsalzes gemäß der Gleichung:



entsteht und als Hydroxyd vorliegt. In Übereinstimmung mit den Reaktionen nach Gleichung I und III steht, daß schon in sehr schwach salzsaurer Lösung jegliche katalytische Zersetzung ausfällt.

Was die quantitative Seite des Vorgangs betrifft, so ergibt sich zunächst für die Reaktion nach Gleichung I eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der ursprünglichen Luteosalz-Lösung. Die in Tabelle 1 (Reihe 1—3) wiedergegebenen Werte zeigen, daß die Versuche rekonstruierbar sind und lassen erkennen, daß das Bildungsmaximum des Purpureochlorids in 1-proz. Lösung liegt, seine Menge mit zunehmender Konzentration abnimmt, jedoch auch in sehr verd. Lösung (0.5-proz.) kleinere Purpureosalz-Mengen gebildet werden. Der erste Befund ist ohne weiteres verständlich, da der Zusammenhalt des Komplexkerns mit zunehmender Konzentration der Lösung stärker werden muß. Die Anomalie in 0.5-proz. Lösung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß mit wachsender Verdünnung die absoluten Mengen des nach Gleichung III entstehenden, an der Kohle adsorbierten Kobalts wachsen und mithin hier der Katalysator am stärksten durch die Nebenreaktion verunreinigt wird.

Steigert man unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der Kohle (von 2 auf 5 g), oder verwendet man die gleiche Menge einer aktiveren Kohle, so werden 0.5-proz. Lösungen völlig entfärbt, man erhält rein wäßrige Ammoniak-Lösungen, und sämtliches Kobalt ist an der Kohle fixiert. In höheren Konzentrationen bleibt das Verhältnis Luteo- zu Purpureosalz das gleiche wie früher (vergl. Reihe 4 der Tabelle 1), es ist mit anderen Worten der Verlauf der Reaktion nur abhängig von der Konzentration der Lösung, unabhängig von der Menge der Kohle.

Der Reaktionsverlauf gemäß Gleichung III wurde durch Untersuchung der an der Kohle nach Ablauf bestimmter Zeiten adsorbierten Kobalt- und Ammoniak-Mengen verfolgt. Diese steigen mit der Zeit ziemlich schnell an und erreichen den Gleichgewichtszustand bei einer Schütteldauer von ca. 90 Stdn. Die Ergebnisse bei einer 1-proz. Lösung ergeben sich aus Tabelle 2.

Von der Konzentration der Lösung hängen die Mengen der Adsorbenden, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, in der Weise ab, daß mit zunehmender Konzentration die Kobalt-Mengen sinken, die Ammoniak-Mengen sehr bald konstant werden. Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Adsorptionsvorgang werden hier also aus verdünnteren Lösungen absolut größere Mengen adsorbiert, was dadurch zu erklären ist, daß das Hydrolysen-Gleichgewicht gemäß Gleichung III in verd. Lösungen an sich schon zugunsten des Kobalt-hydroxyds verschoben ist.

Schließlich seien noch einige Versuche erwähnt, welche die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schüttelprodukte von dem Mengenverhältnis Luteochlorid zu Kohle zu verfolgen gestatten. Aus Tabelle 4 ergibt sich, daß der Adsorptionsvorgang im Sinne der üblichen Gesetzmäßigkeit Abhängigkeit von der Menge des Adsorbens und der Adsorbenden zeigt. Bei gleichbleibender Kohle-Menge und wachsenden Mengen Luteochlorid — unter Einhaltung der gleichen Konzentration der Lösung — ergeben sich für beide Adsorbenden (Kobalt und Ammoniak) die üblichen Adsorptions-Isothermen, womit in Übereinstimmung steht, daß die prozentualen Mengen der aus der Lösung adsorbierten Stoffe sinken, je kleiner das Verhältnis Kohle zu Luteosalz wird. Schaltet man somit den Einfluß der die Hydrolyse beeinflussenden Verdünnung aus, so ergibt sich für den Mechanismus der Adsorption die für alle Adsorptionsvorgänge geltende Gesetzmäßigkeit.

### Beschreibung der Versuche.

Als Kohle wurde Kohle »A«, Bayer, in einigen Fällen das Präparat »Sanasorben« der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof verwendet. Die Reaktion wurde auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach Ablauf der gewünschten Zeit wurde die Kohle auf dem Büchner-Trichter abfiltriert, mit 100 ccm 50-proz. Alkohol und 100 ccm Äther gewaschen.

Die Untersuchung des Filtrats auf Kobaltosalz wurde in folgender Weise angestellt: Nach Dakin<sup>1)</sup> kann Kobalt in 2-wertiger Form durch Fällung mit Diammoniumphosphat quantitativ als  $\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  abgeschieden werden. Wie wir feststellten, werden komplexe Kobaltisalze durch dieses Reagens nicht berührt. Kontrollversuche an Gemischen bekannter Zusammensetzung ergaben die Zuverlässigkeit dieser Trennungsmethode.

In den Filtraten der Reaktionslösung konnte auf diese Weise keine Spur eines Kobaltosalzes gefunden werden. Daß die Lösung nur Luteo- und Purpureochlorid, nicht aber auch andere Abbauprodukte wie Monoquo- oder Diaquo-ammin-komplexe enthielt, wurde durch die spezifischen Reaktionen dieser Verbindungen (mit Mercurichlorid, Natriumphosphat und Kaliumchromat) nachgewiesen.

Die colorimetrische Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Hexammin- und Chloro-pentammin-Salz wurde in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge einer bekannten Purpureochlorid-Lösung mit einer Luteochlorid-Lösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette versetzt wurde, bis der Farbton der zu untersuchenden Lösung, die sich in einem Rohre gleichen Durchmessers befand, erreicht war.

Zur Bestimmung der an der Kohle adsorbierten Mengen Kobalt und Ammoniak wurde die nach dem Waschen mit Äther nicht weiter getrocknete Substanz in zwei Teile geteilt, in dem ersten Co und  $\text{NH}_3$ , in dem zweiten die flüchtigen Substanzen (Ammoniak, Wasser, Alkohol usw.) bei  $300^\circ$  im Vakuum entfernt und so der Gehalt an trockner Kohle (+Kobalt) ermittelt. Die gefundenen Kobalt- und Ammoniak-Werte wurden auf 1g trockne Kohle umgerechnet. Das Erhitzen im Vakuum auf  $300^\circ$  ist notwendig, da Versuche zeigten, daß selbst bei der Temperatur des siedenden Anilins ( $184^\circ$ ) noch Reste von Ammoniak an der Kohle verbleiben.

Zur Bestimmung des Kobalts und Ammoniaks wurde die Substanz zunächst mit 10-proz. NaOH versetzt und das Ammoniak abdestilliert, der Rückstand darauf mit Schwefelsäure übersättigt, gekocht, das Kobaltsulfat von der Kohle abfiltriert und im Filtrat das Kobalt nach Versetzen mit Ammoniumsulfat, Ammoniak und Hydroperoxyd elektrolytisch abgeschieden.

1) Fr. 39. 784 [1900].

Was den eingangs erwähnten Analysenfehler anlangt, so sei kurz bemerkt, daß die Kobalt-Werte durchgehend etwas zu hoch ausgefallen waren, da selbst trotz kräftigen Auslaugens des geglähten Kobaltoxyds eine geringe Menge von  $\text{SiO}_2$  eingeschlossen bleibt. Die elektrolytische Bestimmung des Kobalts klärte diesen Fehler auf.

Tabelle 1.

Konzentration %	2 g Luteochlorid mit 2 g Kohle (A) 100 Stdn. geschüttelt			2 g Luteochlorid + 5 g Kohle (A)	2 g Luteochlorid + 2 g Kohle (Sanasorben)
	Molverhältnis Luteo- zu Purpureochlorid			Molverhältnis	Molverhältnis
	Reihe 1	2	3	4	5
0.5	1:0.37	1:0.30	1:0.32	0:0	0:0
1.0	1:1.05	1:1.19	1:1.05	1:1.07	1:1.53
2.0	1:0.52	1:0.48	1:0.53	1:0.53	1:1.07
3.0	1:0.31	—	—	—	—
5.0	1:0.45	1:0.71	1:0.30	1:0.43	1:0.43

Tabelle 2.

200 ccm 1-proz. Luteochlorid-Lösung + 2 g Kohle.

Zeit in Stdn. . .	4 <sup>30</sup>	13	22 <sup>30</sup>	47	71 <sup>30</sup>	94 <sup>30</sup>	166	190	238 <sup>30</sup>
von 1 g Kohle adsorb. g Co . .	0.0198	0.0781	0.1078	0.1539	0.1680	0.1740	0.1860	0.1860	0.1940
g $\text{NH}_3$ adsorb. . .	0.0067	0.0104	0.0103	0.0165	0.0174	0.0179	0.0155	0.0184	0.0197
Molverhältnis . . .	0.83	0.45	0.33	0.37	0.36	0.36	0.29	0.34	0.35
Co : $\text{NH}_3$ . . . . .									

Tabelle 3.

2 g Luteochlorid mit 2 g Kohle (A) 94 Stdn. geschüttelt.

Konzentration in % . . . . .	0.5	1	2	5
Von 1 g Kohle adsorb. g Co . . . . .	0.1880	0.1740	0.1211	0.0609
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.0156	0.0179	0.0196	0.0177
Molverhältnis Co : $\text{NH}_3$ . . . . .	0.29	0.36	0.56	1.00

Tabelle 4.

1-proz. Luteochlorid-Lösung + 2 g Kohle, 94 Stdn. geschüttelt.

g Luteochlorid . . . . .	0.5	1	2	5
Von 1 g Kohle adsorb. g Co . . . . .	0.0472	0.0944	0.1740	0.2347
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.0117	0.0146	0.0179	0.0235
Molverhältnis Co : $\text{NH}_3$ . . . . .	0.86	0.54	0.36	0.30
An 2 g Kohle adsorb. Proz. des angew. Co des angew. $\text{NH}_3$	85.80 12.27	85.50 7.66	79.10 4.69	42.60 1.64