

**460. V. Kohlschütter: Notiz über die Einwirkung von
Stickoxyd auf Chromosalze.**

(Eingegangen am 28. Juli 1904.)

Wie zuerst Peligot fand und nach ihm von Anderen bestätigt wurde, löst sich Stickoxyd in Lösungen von Chromosalzen auf. Die hellblaue Farbe der Chromoverbindungen geht dabei über in ein tiefes Roth, ähnlich der Farbe von Portwein. Diese Reaction ist von Chesneau¹⁾ näher studirt worden. Er fand, dass auf je drei Moleküle CrCl_2 , unabhängig von der Concentration, 1 Molekül Stickoxyd absorbirt wird; doch schwankt der genaue Werth zwischen 1.2 und 0.87 Molekülen, je nachdem die Absorption in saurer oder neutraler Lösung erfolgt, je nachdem sie rasch oder langsam bewirkt wird. Hiernach wird die rothe Farbe der Lösung einer Verbindung $(\text{CrCl}_2)_3\text{NO}$ zugeschrieben; die Verbindung selbst ist sehr beständig, ihre Lösung absorbirt keinen Sauerstoff mehr, und von den Ferro-nitrosoverbindungen unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Erhitzen oder im Vacuum keine Spur einer Stickoxyd-Entwickelung giebt.

Eine Verbindung, der bei der angegebenen Zusammensetzung die beschriebenen Eigenarten zukämen, verdiente mit Rücksicht auf das abweichende Verhalten sonstiger Metallnitrosoverbindungen einerseits (vergl. die voranstehende Mittheilung), die bekannte Oxydirbarkeit der Chromosalze andererseits das grösste Interesse.

Es hat sich aber weder ein Beweis erbringen lassen, dass man es mit einer Chromoverbindung, noch dass man es mit einer Nitrosoverbindung zu thun hat. Die Annahme von Chromonitrosoverbindungen beruht daher wohl auf einem Irrthum.

Von neutralen Chromosalzlösungen, die in einem mit langem Ausflussrohr versehenen Absorptionsgefäß mit Stickoxyd gesättigt und prachtvoll roth gefärbt waren, liess man sofort einzelne Proben unter Ligroin in Reagensgläser ausfliessen. Das Ligroin schützte sonst Chromlösungen lange vor der Oxydation. Diese Proben gaben sofort nur Chromireaktionen, und es konnte nichts beobachtet werden, was auf das Vorhandensein einer NO-Gruppe hätte schliessen lassen. Der Zutritt von Luft ändert übrigens nichts an dem Aussehen der Lösung. Die neutrale, rothe Lösung nimmt unter allen Umständen in der Kälte langsam, beim Erwärmten oder durch Säurezusatz rasch eine Mischfarbe zwischen Olivgrün und Braunroth an. Enthält die Lösung bei der Sättigung mit Stickoxyd freie Säure, so tritt sofort diese Farbe auf.

¹⁾ Compt. rend. 129, 100—103. — Chem. Centralblatt 1899, II, 360.

Chesneau giebt an, dass die neutralen Lösungen beim Kochen mit Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul, sondern nur Ammoniak geben; umgekehrt erhält man in sauren Lösungen kein Ammoniak, aber die Abscheidung von Kupferoxydul zeigt die Gegenwart von Hydroxylamin an. Nach ihm zersetzt sich die Verbindung $(\text{CrCl}_2)_3\text{NO}$ mit Wasser unter Fixirung des Sauerstoffs aus dem Stickoxyd durch das Chromosalz im ersten Fall zu Ammoniak, im zweiten zu Hydroxylamin. Ich konnte zwar bei allen Versuchen sowohl mit Fehling'scher Lösung wie mit Vanadinschwefelsäure Hydroxylamin nachweisen, die sauren Lösungen enthielten aber entschieden mehr.

Um zu entscheiden, ob tatsächlich in der rothen Lösung eine Verbindung vorhanden ist, die je nach den Bedingungen im einen oder anderen Sinn zerfällt, habe ich gleiche Mengen einer ganz frisch bereiteten, tiefrothen Lösung

1. direct,
2. nach vorherigem Erwärmen mit Salzsäure mit alkalischer Permanganatlösung destillirt.

Das übergegangene Ammoniak wurde titrimetrisch bestimmt. Durch alkalisches Permanganat wird Hydroxylamin zerstört. Die im zweiten Fall entwickelte Ammoniakmenge müsste geringer sein, wenn beim Ansäuern die Verbindung vorwiegend Hydroxylamin giebt. Aus beiden Proben wurde gleich viel Ammoniak erhalten.

Eine blaue CrCl_2 -Lösung hatte in 30 ccm absorbirt: 49.3 ccm NO; je 10 ccm gaben:

1. ohne vorheriges Erwärmen mit Salzsäure 0.0119 g NH_3
2. nach vorherigem » » 0.0119 g NH_3
 $(= 7.0 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-HCl}).$

Das entspricht 15.2 ccm NO in 10 ccm
 45.6 » NO » 30 ccm.

Die Differenz $(49.3 - 45.6) = 3.7$ ccm NO war zu Hydroxylamin reducirt.

Daraus folgt, dass die Farbenänderung durch Säurezusatz nicht den je nach den Bedingungen verschiedenartigen Zerfall einer Stickoxyd-Verbindung anzeigen, sondern dass Ammoniak und Hydroxylamin in bestimmten Mengen schon in der rothen Lösung vorliegen.

Die Absorption von Stickoxyd durch Chromosalz beruht also darauf, dass Ersteres zu löslichen Verbindungen reducirt wird: entweder zu Ammoniak — in neutralen Lösungen, oder zu Hydroxylamin — in saurer Lösung. Die Reduction zu Hydroxylamin wird bei genügender Säureconcentration quantitativ.

Eine saure Chromosulfatlösung, die in 30 ccm 31.4 ccm NO aufgenommen hatte, gab beim Kochen mit Vanadinschwefelsäure (Hofmann und Küspert, diese Berichte 31, 64 [1898]) aus 20 ccm 10.4 ccm Stickstoff. Das entspricht (1 Vol. $\text{N}_2 = 2$ Vol. NO) 20.8 ccm NO oder 31.2 ccm NO aus 30 ccm.

Es ist mehr CrCl_3 erforderlich, um eine bestimmte Menge Stickoxyd in Ammoniak als in Hydroxylamin überzuführen; so erklärt sich die von Chesneau constatirte geringere Absorption von Stickoxyd in neutraler als in saurer Lösung mit gleichem Chromgehalt.

Ueber die Natur der rothen Lösung kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Wahrscheinlich hat man es in ihr mit einem basischen Aquo chromisalz zu thun, das ähnlich wie Chromi-Chlorid oder -Sulfat in andere Hydratformen übergehen oder mit solchen in ein Gleichgewicht treten kann.

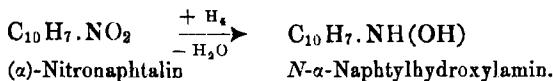
461. Johannes Scheiber:

Ueber das N - α -Naphthyl-hydroxylamin.

[Mittheilung aus dem Lab. f. angew. Chem. des Prof. E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 21. Juli 1904.)

Ueber das N - α -Naphthylhydroxylamin liegen im Gegensatz zu anderen N substituirten Hydroxylaminen bisher nur sehr wenige Angaben vor. Die erste Erwähnung geschieht in der Patentschrift No. 84138 von A. Wohl¹⁾, wo es in Beispiel V als ein in undentlich krystallinischen Warzen erhältlicher Körper beschrieben wird, der sich sehr leicht unter Bildung brauner, harziger Producte zersetzt. Die nächste Angabe stammt von Bretschneider²⁾, der aber das Naphthylhydroxylamin nicht isolirte, sondern nur mit einer durch Nebenproducte aller Art verunreinigten Lösung desselben arbeitete. Eine ausführliche Anleitung zur Darstellung aus Nitronaphthalin durch Reduction mit Zinkstaub gab erst Wacker³⁾, der das Naphthylhydroxylamin in Form weisser, glänzender Krystallblättchen vom Schmp. 72° erhielt. Die Analyse der aus Wasser umkristallirten Substanz lieferte ihm Werthe, die auf die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$ hindeuten, sodass also der Reactionsverlauf in der gleichen Weise wie bei anderen aromatischen Nitroverbindungen zu formuliren wäre:



Bevor mir die Wacker'sche Arbeit bekannt wurde, hatte ich eine Untersuchung über das Naphthylhydroxylamin zum Abschluss ge-

¹⁾ Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylamino-Verbindungen. D. R.-P. vom 13/7. 1893.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 299 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 317, 379 [1901].