

47. Fritz Ephraim: Über Ammoniakate von Salzen der Pikrinsäure und der *p*-Dichlor-benzol-sulfonsäure.

(4. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.)

(Eingegangen am 29. November 1920.)

Über den Zweck der Darstellung und Untersuchung der folgenden Verbindungen vergleiche man die erste Abhandlung.

Ammoniakate der Pikrinsäure.

Die Niederschläge, welche Pikrinsäure mit Ammoniakaten gibt, sind ganz besonders charakteristisch, dick, dabei krystallisiert, zuweilen von prächtigem Aussehen. Sie fallen vielfach schon in sehr verdünnter Lösung aus und lassen nur wenig des Ammoniakats in der Mutterlauge.

Hexammin-kobaltichlorid gibt einen dicken, aus feinen Nadeln bestehenden gelben Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisierbar ist.

Chloro-pentammin-kobaltichlorid gibt gleichfalls sofort einen schweren Niederschlag, aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

Carbonato-tetrammin-kobaltinitrat gibt nach kurzer Zeit einen aus sehr feinen Nadelbüscheln bestehenden Niederschlag.

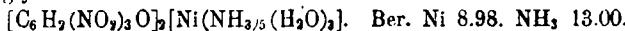
Dinitro-tetrammin-kobaltichlorid (*trans*) gibt auch hier wieder keine Fällungsreaktion.

Auf die Analyse der Verbindungen wurde verzichtet, da es sich zweifellos um die normalen Pikrate handelt. Dagegen wurden die Pikrate von Ammoniakaten ein- und zweiwertiger Metalle etwas genauer untersucht, weil hier der Ammoniakgehalt sich nicht voraussehen ließ. Auch diese fallen z. T. schon aus sehr verdünnten Lösungen aus, sind schön krystallisiert und meist luftbeständig. Der Glanz der flimmernden Krystallchen ist oft prächtig. Eine genauere Bestimmung der Löslichkeit wird später mitgeteilt werden. Das Silbersalz enthält 2 Mol. Ammoniak, von denen es eines leicht abgibt, und ist wasserfrei. Die Verbindungen mit zweiwertigen Metallen enthalten meist 4 Mol. Ammoniak und 4 Mol. Wasser, besonders beim Nickelsalz kann noch etwas Wasser gegen Ammoniak vertaucht werden. Einige der Fällungen wurden bereits früher beobachtet¹⁾, die Kupfersfällung sogar zum mikrochemischen Nachweis des Kupfers benutzt. Die Zusammensetzung derselben ist jedoch bisher nicht oder unrichtig ermittelt worden.

¹⁾ Carey Lea, Sill. Am. [2] 31, 78; Auszug: J. pr. [1] 81, 451 [1861].

Nickelsalz. Zu einer heißen Lösung von 10 g Pikrinsäure in $\frac{3}{4}$, 1 Wasser wird Ammoniak und darauf eine ammoniakalische Lösung von 5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Es fällt ein gelber, grünstichiger Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen noch vermehrt und der unter dem Mikroskop Nadelform zeigt. Diese wie die folgenden Substanzen wurden auf Ton abgepreßt und über Nacht an der Luft liegen gelassen.

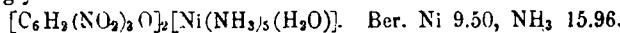
0.3142 g Sbst.: 26.05 ccm $\text{"/}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3818 g Sbst.: 0.1685 g Ni-Dimethyl-glyoxim.



Gef. • 8.96, • 14.08.

Erhitzt man die Substanz im Ammoniakstrom auf 110°, so destilliert Wasser ab. Behandelt man sie dann weiter im Ammoniakstrom bei Zimmertemperatur, so bleibt die bei 110° erreichte Gewichtsabnahme bestehen. Die Verbindung entspricht nunmehr der Formel $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$.

0.4127 g Sbst.: 39.5 ccm $\text{"/}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.4552 g Sbst.: 0.2070 g Ni-Dimethyl-glyoxim.

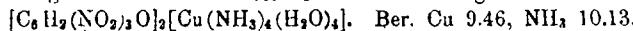


Gef. • 9.24, • 16.29.

Erhitzt man die Verbindung im offenen Gefäß im Trockenschrank, so ist sie bei 100° bereits nach einer halben Stunde rein braungelb geworden und hat etwa 4% an Gewicht verloren. Läßt man sie dann wieder eine halbe Stunde an der Luft stehen, so ist die gelbgrüne Farbe wieder zurückgekehrt, das Gewicht hat das Anfangsgewicht fast vollkommen wieder erreicht und nach etwas längerem Stehen ist der gesamte Gewichtsverlust wieder ausgeglichen.

Kupfersalz. Diese Verbindung, die in analoger Weise wie die vorige entsteht, bildet einen sehr voluminösen, goldglänzenden Niederschlag, der aus flimmernden, äußerst dünnen Blättchen besteht. Im Mikroskop zeigen dieselben keinen scharfen Umriß. Sie sind, getrocknet, grünlichbraun, von fast metallischem Glanz.

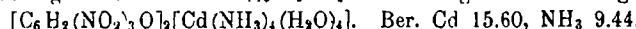
0.4840 g Sbst.: 27.85 ccm $\text{"/}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.4728 g Sbst.: 0.0585 g Cu O.



Gef. • 9.84, • 9.78.

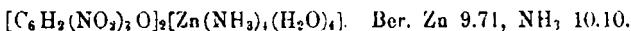
Cadmiumsalz. Schöne, gelbe Nadeln, ähnlich dem Nickelsalz, Bei langsamem Abkühlen der Lösung erhält man mehrere Millimeter lange Individuen. Die Ausfällung geschieht so reichlich, daß in der abgekühlten und dann filtrierten Flüssigkeit durch Schwefelammonium kein Niederschlag von Cadmiumsulfid mehr hervorgebracht wird. In warmem verdünntem Ammoniak ist das Salz etwas löslich.

0.3875 g Sbst.: 17.4 ccm $\text{"/}_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.4953 g Sbst.: 0.1474 g CdSO₄.



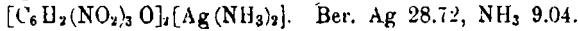
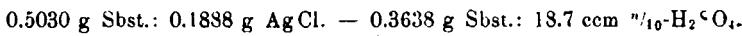
Gef. • 16.05, • 8.77.

Zinksalz. Glänzend eigelbe, schöne Nadelchen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich.



Gef. » 9.82, » 9.74.

Silbersalz. Das Silbersalz, das in der Hitze ziemlich löslich ist, fällt beim Innehalten der beim Nickelsalz entsprechend angegebenen Konzentrationen von Ammoniumpikrat und ammoniakalischem Silbernitrat erst während der Abkühlung der Lösung aus. Bei ruhigem Stehen erscheint es in Nadeln wie das Nickel- und Cadmiumsalz, beim Rühren während der Krystallisation in flimmernden Blättchen wie das Kupfersalz, an denen sich unter dem Mikroskop rechteckiger Umriß erkennen läßt. Die Verbindung ist etwas leichter löslich als die vorigen, in der Kälte immerhin noch recht schwer löslich. Sie bildet, abgesaugt, prächtig hochglänzende, gelbe Schuppen, die kaum lichtempfindlich sind. Beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen verwittert sie unter Abgabe eines Ammoniummoleküls und nimmt dabei ungefähr die Farbe des Bichromats an. Bei höherem Erhitzen schmilzt sie zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die Gas entwickelt, aber erst ziemlich weit oberhalb des Schmelzpunktes mit großer Heftigkeit explodiert.



Gef. » 28.78, » 8.74.

0.4856 g Sbst. verloren bei 100° 0.0238 g $\text{NH}_3 = 4.98\%$. Ber. für 1 Mol. NH_3 : 4.52%.

Die Bariumverbindung ist noch leichter löslich, als das Silbersalz. Stellt man sie nach der für die anderen Salze angewandten Methode dar, so erhält man sie untermischt mit Ammoniumpikrat. Bei Versuchen, die Magnesium-, Mangan- und Calciumverbindung zu erhalten, erstere beiden unter Beigabe von Ammoniumchlorid, um das Ausfallen der Hydroxyde zu verhindern, krystallisiert nur Ammoniumpikrat. Ein Kobaltsalz ist dagegen darstellbar.

Die Niederschläge, welche Pikrolonsäure mit den Kobaltiaken liefert, sind in höchstem Grade voluminös, derjenige mit Luteo- und Purpureosalz ist gallertartig. Hier liefert auch das Croceosalz nach kurzer Zeit eine amorphe Fällung.

Ammoniakate der *p*-Dichlor-benzol-sulfensäure.

Alle vier durch Fällung aus wäßriger Lösung erhaltenen Salze waren Tetrammine, die noch 2 Mol. Wasser enthielten. Beim Nickelsalz gelingt leicht der Ersatz dieser beiden Wassermoleküle gegen zwei weitere Ammoniummoleküle, so daß hier ein Hexammin erhältlich ist.

Nickelsalz. 5 g des Natriumsalzes der Sulfonsäure (2 Mol.) wurden in 50 g Wasser gelöst. Hierzu wurde eine 20 ccm betragende Lösung gesetzt, die 2.5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2 Mol.) und 10 ccm NH_3 von 25 % (12 Mol.) enthielt. Beim Vermischen fiel sofort ein dicker, alsbald feiner werdender Niederschlag aus. Er zeigt unter dem Mikroskop kleine Krystallkörper, bei langsamer Ausbildung größere Platten und Prismen. Filtriert man ihn ab, so besitzt er die hell-violette Farbe der Nickel-hexamminsalze, verliert diese aber bei Fortnahme der Mutterlauge auf Ton sehr schnell und nimmt unter Entwicklung von Ammoniak hellblaue Färbung an. Die so erhaltene Substanz besitzt keinen Krystallglanz. Die Ausbeute an hellblauer Substanz betrug 4.7 g.

0.5723 g Sbst.: 37.85 ccm $\frac{\text{v}}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.4603 g Sbst.: 0.2116 g Ni-Dimethyl-glyoxim. 0.2073 g Sbst.: 0.1938 g Ag Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Ni}, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 9.52, Cl 23.03, NH_3 11.08.

Gef. » 9.34, » 23.14, » 11.28.

3.13 g Sbst. wurden im NH_3 -Strom auf 100° erhitzt. Dabei destillierte reichlich Wasser ab. Nunmehr wurde bei Zimmertemperatur weiter im Ammoniakstrom behandelt. Bei Ersatz sämtlichen Wassers durch NH_3 hätte das Gewicht sich von 3.13 auf 3.12 g verringern sollen. In Wirklichkeit verringerte es sich auf 3.10 g. Die Substanz hatte nunmehr die violette Farbe der Nickelhexaminsalze angenommen.

Kupfersalz. Das Salz wurde wie die Nickelverbindung aus 5 g (1 Mol.) Natriumsalz in 50 ccm Wasser, der dort angegebenen Ammoniakmenge (12 Mol.) und 1.15 Mol. kryst. Kupferchlorid (2 g) in 20 ccm Wasser dargestellt. Die Ausbeute betrug 4.3 g. Das Kupfersalz fällt sofort in kleinen Prismen von tief smaltblauer Farbe aus, die nach dem Abfiltrieren als stark krystallglänzendes Pulver erscheinen und sich an der Luft nicht rasch verändern.

0.4512 g Sbst.: 26.10 ccm $\frac{\text{v}}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.1866 g Sbst.: 0.1730 g Ag Cl, 0.1180 g BaSO_4 . — 0.6517 g Sbst.: 0.0845 g Cu_2S .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Cu}, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cu 10.23, NH_3 10.62, Cl 22.84, S 10.36.

Gef. » 10.35, » 9.84, » 22.94, » 9.86.

Cadmiumsalz. Wurde dargestellt wie das Nickelsalz, jedoch unter Verwendung von nur 8 ccm (10 Mol.) der 25 proz. Ammoniakflüssigkeit. Krystallisiert wenige Augenblicke nach Zusammengießen; die Krystallisation ist innerhalb einiger Sekunden beendet, die Ausbeute beträgt 4.6 g. Das Salz bildet Prismen, die oft fast 1 cm lang sind. Sie sind dünn, und unter dem Mikroskop erkennt man, daß sie an beiden Enden durch je zwei Flächen zugespitzt sind. Nach dem Abfiltrieren erscheinen sie seidenglänzend und bewahren, auf

Ton getrocknet, diesen Glanz längere Zeit, indem sie kaum nach Ammoniak riechen.

0.4332 g Sbst.: 0.1331 g CdSO₄. — 0.3438 g Sbst.: 19.30 ccm $\frac{v}{10}$ -H₂SO₄,
— 0.4429 g Sbst.: 24.20 ccm $\frac{v}{10}$ H₂SO₄.

C₁₂H₆O₆S₂Cl₄Cd, 4NH₃, 2H₂O. Ber. Cd 16.82, NH₃ 9.83.

Gef. » 16.56, » 9.57, 9.35.

Zinksalz. Das Zinksalz wurde genau entsprechend dem Cadmiumsalz erhalten. Die Krystallisation beginnt etwas später und dauert etwas länger. Die Ausbeute betrug hier nur 2.3 g. Das Salz bildet Nadeln, die z. T. nicht frei ausgebildet sind, sondern von einem Krystallisationszentrum ausgehen.

0.5065 g Sbst.: 0.1542 g Zn(NH₃)PO₄. — 0.4575 g Sbst.: 27.0 ccm $\frac{v}{10}$ -H₂SO₄.

C₁₂H₆O₆S₂Cl₄Zn, 4NH₃, 2H₂O. Ber. Zn 10.49, NH₃ 10.91.

Gef. » 11.16, » 10.01.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

48. Oskar Baudisch: Zur Kenntnis der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes: Reduktion von Alkalinitrat.

[Vorläufige Mitteilung.]

Eingegangen am 4. Dezember 1920.

An anderer Stelle¹⁾ wurde durch ausführliche experimentelle Tatsachen der Beweis erbracht, daß Ferrohydrat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nicht imstande ist, Nitrate zu Nitriten zu reduzieren, sondern daß diese altbekannte Reduktion lediglich der Mitwirkung von Sauerstoff zu verdanken ist²⁾. Die Frage, welche Rolle der im Wasser gelöste oder der vom gefällten Ferrohydrat nachträglich aus der Luft aufgenommene Sauerstoff spielt, ist bis heute eine Streitfrage geblieben.

Meine ursprüngliche Annahme, die Reduktion würde auf einer Peroxyd-Entladung beruhen, ähnlich wie Permanganat von Wasserstoffsuperoxyd reduziert wird, hat sich durch weitere Experimente nicht bestätigt. Von anderer Seite³⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß nur das in Wasser gelöste Ferrohydrat Nitrate reduziere und Sauerstoff die Löslichkeit desselben bedinge.

¹⁾ Bio. Z. 107, 1 [1920]; Inaug.-Dissertat. Paul Mayer, Techn. Hochschule, Zürich.

²⁾ Im experimentellen Teil dieser Abhandlung werden lediglich sauerstoff-freie Versuche bei Zimmertemperatur angeführt, die bisher noch fehlten.

³⁾ Privat-Mitteilung.