

Ann. Chem. **307**, 332-334 (1899)

Ueber eine Verbindung von Nickelsulfat mit
Hydroxylamin;

von *Rudolf Uhlenthuth*.

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung von Kohlschütter und Hofmann möchte ich einige Beobachtungen über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin mittheilen.

Für die Darstellung von Verbindungen des Hydroxylamins mit Salzen sind bisher immer wässrige oder alkoholische Lösungen verwendet worden, wie sie erhalten werden, wenn man die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit der berechneten Menge ätzenden oder kohlensauren Alkalis zersetzt.

So stellte Lossen¹⁾ die Halb- und Zweidrittel-Chlorhydrate des Hydroxylamins dar. Auf analoge Weise gewann Alexander²⁾ Platidioxammin- und Platosooxamminsalze. Crismer³⁾ und auch Lobry de Bruijn⁴⁾ berichteten über Verbindungen des Hydroxylamins mit den Chloriden des Zinks, Cadmiums und Baryums; Goldschmidt und Syngros⁵⁾ über solche mit den Carbonaten des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels und mit Cadmiumchlorid. Es sind dies alles Salze, in denen die flüchtige Base das Krystallwasser theilweise zu vertreten scheint, ähnlich wie dies bei den von Woldemar Feld⁶⁾ beschriebenen Derivaten mit Kobaltsulfat, Kobaltoxychlorid, Kobaltrichlorid, Manganchlorür und Mangansulfat der Fall ist.

Ich habe das reine Hydroxylamin angewendet, wie man es nach der Methode von Lobry de Bruyn⁷⁾ erhält, also ohne Lösungsmittel oder Beimischungen, nur im geschmolzenen Zustande.

Wenn man diese reine Base einer kalt gesättigten Lösung von Nickelsulfat zusetzt, so geht die grüne Farbe des Nickelsalzes allmählich über in ein azurnes Blau, das mehr und mehr Roth durchscheinen lässt und endlich vollständig in ein Roth umgewandelt wird, wie es dem Eisenrhodanat eigen ist. Aus dieser Lösung scheidet sich gewöhnlich nach einem Tage, sicherer bei Zusatz *nur weniger* Tropfen Alkohol, ein Nickelsalz

¹⁾ Diese Annalen **160**, 242.

²⁾ Diese Annalen **246**, 239.

³⁾ Bull. soc. chim. III, **3**, 114.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 968 (Anm.).

⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, **5**, 129.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 401.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, Ref. 684; vergl. a. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2508.

in schönen *rothen* Krystallen ab, die dem quadratischen System anzugehören scheinen, doch steht die krystallographische Untersuchung noch aus.

Ist die Nickelsalzlösung nicht concentrirt genug, so entsteht mit Hydroxylamin nur eine weisse Fällung. Setzt man der wie oben erhaltenen rothen Lösung zu viel Alkohol zu, so sind die ausgeschiedenen Krystalle mit einer rothbraunen Kruste überzogen, von der sie nicht befreit werden können, da man das Salz nicht umkrystallisiren kann. Beim Benetzen mit Wasser oder Alkohol erleidet es Zersetzung unter Abscheidung eines weissen Pulvers, das noch näher untersucht werden soll.

Den gleichen Farbenwechsel wie bei der Bildung des Nickelsalzes beobachtet man in umgekehrter Reihenfolge bei dessen Zersetzung durch Erhitzen. Es bläht sich ausserordentlich stark auf, färbt sich erst blau, dann grün und wird zuletzt beim Glühen fast ganz weiss. Die blaue Verbindung wird wohl ein Nickelsalz mit weniger Krystallhydroxylamin sein.

Zur Feststellung der in dem rothen Salz enthaltenen Hydroxylaminmenge wurde der Stickstoffgehalt nach Dumas bestimmt.

Dass ein Ammoniumdoppelsalz beigemengt sei, ist nicht anzunehmen, da absolut reines Hydroxylamin angewendet und während der Reaction keine Ammoniakentwicklung wahrgenommen war.

I.	0,2966 g	gaben 58,0 ccm Stickgas bei 10,5° und 764,8 mm Druck.
	0,2376 g	„ 0,0511 Ni ₂ O ₂ , entsprechend 0,0402 Ni ₂ .
	0,4248 g	„ 0,2843 BaSO ₄ , „ 0,1174 SO ₄ .
II.	0,4414 g	„ 0,2948 BaSO ₄ , „ 0,1215 SO ₄ .

Diese Zahlen führen zur Formel NiSO₄ + 6 NH₂OH.

	Berechnet für	Gefunden	
	NiSO ₄ + 6 NH ₂ OH	I.	II.
Ni	16,71	16,92	—
SO ₄	27,19	27,57	27,53
NH ₂ OH	56,09 [N = 23,8]	55,56	— [N = 23,57]

Wasser zersetzt das Salz, wie schon erwähnt; die wässrige Lösung reducirt die Fehling'sche Lösung stark.