

Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magniumgruppe;

von

H. Schjerning.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Neu-Carlsberg.)

Bei Untersuchungen von ganz anderer Natur, als den nachfolgenden hat es sich gezeigt, dass eine wässrige Zinksulfatlösung nach Zusatz von ganz wenig Phenylhydrazin einen reichlichen, flockigen Niederschlag erzeugt, der beim Kochen mit der Mutterlauge theilweise gelöst wird, um nach dem Abkühlen sich wieder krystallinisch abzusetzen. Ganz dasselbe Verhältniss zeigen andere Sulfate von zweiwerthigen Metallen. In der Litteratur findet man nichts bezüglich solcher Phenylhydrazinverbindungen, und daher untersuchte ich die erwähnten Fällungen näher. Uebrigens liegt die Vermuthung nahe, dass diese Verbindungen analog seien mit mehreren früher bekannten Salzen von ähnlichen, mit Phenylhydrazin verwandten Basen. So ist es zu erwähnen, dass Schiff¹⁾ früher einige Anilindoppolverbindungen von ZnCl_2 , SnCl_2 , HgCl_2 u. a. hergestellt hat, wie auch Lippmann und Vortmann²⁾ ähnliche Verbindungen von Nickel- und Kobalt-Salzen mit Anilin, Paratoluidin und (für Nickel) Xylidin dargestellt haben. Auch vom Pyridin sind ähnliche Salze bekannt, indem S. M. Jörgensen³⁾ die zwei isomeren Platopyridinchloride und Foerster⁴⁾ ein entsprechendes Bromid erwähnen. Hierzu kommt, dass man mehrere Salze kennt, theils mit Ammoniak⁵⁾, theils mit Hydroxylamin⁶⁾ als divalenten Radicalen. Alle die hier erwähnten

¹⁾ Compt. red. 56. Siehe auch Aronheim, Ber. 1878, 2286 und 1879, 509.

²⁾ Ber. 1879, 79.

³⁾ Dies. Journ. [2] 33, 504.

⁴⁾ Ber. 1891, 3762.

⁵⁾ G. Andréé, Comp. rend. 94, 903; 96, 703; R. Varet das. 105, 1070; K. Kraut, Ber. 1888, 469 Ref.; Soret u. Robineau, Bull. [3] 1, 138.

⁶⁾ Grismer, Bull. [3] 2, 114.

Salze sind mit der Formel $M(\overset{II}{R})_2\overset{I}{A}_2$ zu schreiben, worin M ein zweiwerthiges Metall, R ein zweiwerthiges Ammoniakderivat oder Ammoniak selbst und A einen monovalenten Säurerest bezeichnet.

Bekanntlich existiren mehrere Salze mit einer noch grösseren Anzahl Radicale R als hier erwähnt, aber sie werden nicht näher besprochen, weil den von mir dargestellten Phenylhydrazinsalzen, so wie ich vermuthete, die oben angeführte Zusammensetzung zukommt.

Die im Nachfolgenden erwähnten Salze sind alle bei langem Aufbewahren, auch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig.

Zinkphenylhydrazinsulfat: $Zn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$.

Um dieses Salz darzustellen, wurden 5 Grm. krystallisirtes Zinksulfat in 600 Ccm. kochendem Wasser gelöst, und nach und nach — unter stetigem Umrühren — 5 Grm. Phenylhydrazin zugesetzt. Nachdem alles Phenylhydrazin zugefügt war, wurde die übrigens schwach getrübe Lösung noch einige Minuten gekocht und darauf noch heiss filtrirt. Das Filtrat wurde bis auf ca. 150 Ccm. eingeengt und zum Abkühlen hingestellt. Während des Verdampfens scheidet sich das Salz zum Theil aus, weshalb es nothwendig ist, umzurühren. Das krystallinische Salz sammelt man auf einem Filter und wäscht es zwei bis drei Mal mit kaltem Wasser, darauf zwei Mal mit Weingeist (96 procent.) und schliesslich mit Aether aus. Zuletzt wurde es bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute ca. 70 %.

Bei der Darstellung einer anderen Portion benutzte ich einen Ueberschuss von Zinksulfat (5 Thle. $ZnSO_4 + 7H_2O$ und 1 Thl. $C_6H_5N_2H_3$). Uebrigens wurde alles wie oben ausgeführt.

Bei einer dritten Portion war das Verhältniss: 10 Thle. $ZnSO_4 + 7H_2O$ und 1 Thl. $C_6H_5N_2H_3$ u. s. w.

Die Analyse von den drei verschiedenen Portionen gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

1. 0,487 Grm. Salz verloren beim Trocknen bei 105° bis zu constantem Gewicht 0,02 Grm. oder 4,11 % Wasser.

0,245 Grm. lieferten 0,146 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,44 % SO_4 .

0,252 Grm. lieferten 0,051 Grm. oder 20,24 % ZnO .

82 Schjerning: Einige Phenylhydrazinverbindungen etc.

0,2075 Grm. lieferten 0,276 Grm. Kohlensäure¹⁾, entsprechend 54,44 % Phenylhydrazin.

2. 0,544 Grm. Salz lieferten 0,325 Grm. BaSO₄, entspr. 20,51 % SO₃.
0,573 Grm. lieferten 0,121 Grm. oder 21,12 % ZnO.

3. 0,607 Grm. Salz verloren 0,021 Grm. oder 3,46 % Wasser.

0,318 Grm. lieferten 0,190 Grm. BaSO₄, entspr. 20,49 % SO₃.

0,607 Grm. lieferten 0,127 Grm. oder 20,92 % ZnO.

0,184 Grm. lieferten 0,245 Grm. Kohlensäure, entspr. 54,48 % Phenylhydrazin.

	Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.	3.
SO ₃	20,25	20,44	20,51	20,49 %
ZnO	20,51	20,24	21,21	20,92 „
H ₂ O	4,56	4,11	—	3,46 „
C ₆ H ₅ N ₂ H ₃	54,68	54,44	—	54,48 „

Das Salz ist farblos oder nur ganz schwach gelblich, wird aber an der Luft leicht röthlich, besonders wenn es nicht durch Auswaschen mit Weingeist von anhängendem freien Phenylhydrazin befreit worden ist. Dieses Rothfärben ist Folge der Oxydation des Phenylhydrazins. Ein Theil Salz löst sich bei 19,5° in 185 Thln. Wasser auf, während es in kochendem Wasser bedeutend leichter löslich ist. In Weingeist und Aether ist es unlöslich. Mittelst verdünnter Säuren löst es sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt in zu Tafeln vereinten Nadeln, welche nach der mikroskopischen Beobachtung wohl als monokline bezeichnet werden müssen. Bei sehr langsamem Auskrystallisiren gelingt es manchmal, das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Beim Erhitzen auf 105° giebt das Salz Krystallwasser ab, ohne Zersetzung zu erleiden; ja selbst nach 44stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur war es nicht möglich, eine Spaltung des Moleküls zu constatiren. Bei Erhöhung der Temperatur auf 170° bemerkt man nach einigen Minuten eine

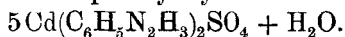
¹⁾ Die Kohlenstoffbestimmungen wurden hier wie auch später nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführt (siehe Meddeleser fru Carlsberglaboratoriet 3, 110). Nur ist zu bemerken, dass conc. Schwefelsäure nicht verwendbar war, weil die Wirkung dann allzu stürmisch verlief. Dagegen sind die Kohlenstoffbestimmungen sehr gut ausgefallen bei Verwendung eines abgekühlten Gemisches von 2 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser und bei äusserst schwachem Erhitzen. Wenn auf diese Weise die erste stürmische Wirkung vorüber ist, setzt man conc. Schwefelsäure hinzu und arbeitet weiter nach Kjeldahl.

Abspaltung von Phenylhydrazin. Erhitzt man das Salz in einem Reagensglas über 170°, so findet eine kleine Detonation statt, indem es unter theilweisem Verkohlen Ammoniak entwickelt und ein gelbliches, öliges Destillat liefert.

Das Salz zeigt hauptsächlich die Eigenschaften der Componenten, das heisst, mit Schwefelammonium giebt es, ganz wie das reine Zinksulfat, Schwefelzink und mit Fehling'scher Lösung erfolgt schon in der Kälte eine ganz ähnliche Reduction, wie mit freiem Phenylhydrazin. Ebenfalls giebt es beim Kochen mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung, Ammoniak im Ueberschuss und ca. $\frac{1}{5}$ Vol. Weingeist (96procent.) eine gelbliche, ganz klare Lösung; setzt man aber hierzu nicht zu wenig Fehling'sche Lösung, so tritt fast sofort eine kräftige Reduction ein.

Erhitzt man das Salz mit concentrirter Schwefelsäure bis zu beginnender Entwicklung von schwefliger Säure, so entsteht eine blauviolette Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, eine hübsche rothe Farbe annimmt.¹⁾ Uebrigens ist noch beachtenswerth, dass die wässrige Lösung des Salzes im Stande ist, bei gewöhnlicher Temperatur einige in der Bierwürze befindliche Proteinstoffe zu fällen, und zwar einige Proteinstoffe, welche nicht von einer Zinksulfatlösung bei Zimmertemperatur fällbar sind. Proteine werden zwar von einer kochenden Zinksulfatlösung gefällt, aber beim Abkühlen wieder gelöst.

Kadmiumphenylhydrazinsulfat:



Die Darstellung des Kadmiumsalzes ist in der Hauptsache analog mit der des Zinksalzes, indem 8 Grm. krystallisiertes Kadmiumsulfat in 900 Ccm. kochendem Wasser gelöst und nach und nach — unter stetigem Umrühren — 6 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin zugesetzt werden. Das hierbei Ausgeschiedene löst sich während des Kochens wieder auf. Die Lösung wurde noch kochend filtrirt, und das Filtrat bis auf ca. 400 Ccm. unter Umrühren eingengt und zum Abkühlen hingestellt. Das krystallinische Salz wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wie das Zinksalz.

¹⁾ Ann. Chem. 236, 195.

84 Schjerning: Einige Phenylhydrazinverbindungen etc.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,396 Grm. Salz lieferten 0,2152 Grm. BaSO_4 , entspr. 18,66% SO_3 .
 0,3545 Grm. lieferten 0,1205 Grm. CdS , entspr. 30,22% CdO .
 0,4435 Grm. lieferten 0,54 Grm. Kohlensäure, entspr. 49,82% Phenylhydrazin.

1,552 Grm. verloren beim Trocknen bei 105° bis zu constantem Gewicht 0,014 Grm. oder 0,90% Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
SO_3	18,71	18,66 %
CdO	29,93	30,22 „
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$	50,51	49,82 „
H_2O	0,84	0,90 „

Das Salz ist ganz farblos, nimmt jedoch in Berührung mit der Luft eine gelbliche Schattirung an. Bei 17° löst es sich in 312 Thln. Wasser auf, wogegen es in kochendem Wasser viel leichter löslich ist. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich. Verdünnte Säuren lösen es sehr leicht. Es krystallisirt gut, weicht aber in der Form nicht allein vom Zinksalz, sondern auch von den nachfolgenden Salzen ab. Unter dem Mikroskop erscheint es in Rhomboëdern, die sich Würfeln nähern.

Bei ca. 150° wird das Salz zerlegt, während es bei 105° sogar nach 48stündigem Erhitzen nur Krystallwasser verloren hat. Bei stärkerem Erhitzen ist das Verhalten ganz wie bei dem Zinksalz. Schwefelwasserstoff gegenüber verhält sich das Kadmiumpenylhydrazin wie reines Kadmiumsulfat, und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, Fehling'scher Lösung und concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid treten dieselben Reactionen ein, wie bei dem Zinkphenylhydrazinsalz.

Nickelphenylhydrazinsulfat: $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes verwendet man, wie bei den früher erwähnten, das berechnete Verhältniss von den Componenten. So löst man 10 Grm. krystallisirtes Nickelsulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf und setzt nach und nach 8 Grm. Phenylhydrazin zu. Das Filtrat wurde zu ca. 300 Ccm. eingeeengt und zum Abkühlen hingestellt. Das krystallinische Salz wurde ausgewaschen und getrocknet.

Die Analyse gab Resultate, welche der oben angeführten Formel entsprechen:

0,227 Grm. Salz lieferten 0,31 Grm. Kohlensäure, entspr. 55,86 % Phenylhydrazin.

0,46 Grm. lieferten 0,273 Grm. BaSO_4 , entspr. 20,36 % SO_3 .

0,49 Grm. lieferten 0,095 Grm. oder 19,39 % NiO .

0,732 Grm. verloren bei 105° 0,031 Grm. oder 4,24 % Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
NiO	19,20	19,39 %
SO_3	20,59	20,36 „
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$	55,58	55,86 „
H_2O	4,63	4,23 „

Das Salz hat eine hellgrüne Farbe, krystallisirt wahrscheinlich monoklinisch und zeigt analoge Eigenschaften, wie das Zinksalz, nur mit solchen Abweichungen, die durch Nickel statt des Zinks hervorgerufen sind. Bei 17° löst es sich in 862 Thln. Wasser auf, wogegen die Löslichkeit in kochendem Wasser viel grösser ist. Bei ca. 180° wird es zerlegt. Im wasserfreien Zustande hat das Salz eine gelbliche Schattirung.

Cobaltphenylhydrazinsulfat: $\overset{11}{\text{Co}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Dieses Salz wurde aus Cobaltcarbonat dargestellt, indem 10 Grm. in der eben nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, gekocht und filtrirt wurde. Dem Filtrat wurde eben so viel kohlensaures Natron zugesetzt, dass die Lösung sich noch klar halten konnte und darauf so viel Wasser, dass das Volum 500 Ccm. ausmachte. Zu dieser kochenden Lösung giesst man nach und nach 18 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin. Das hierbei gebildete breiige Gemisch wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibenden hellrothen Reste löst man in ca. 1000 Ccm. kochendem Wasser auf und filtrirt die Lösung noch heiss. Das röthliche Filtrat dampft man zum halben Volum ein und kühlt ab. Das Auswaschen und Trocknen bewerkstelligt man so, wie früher erwähnt.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,819 Grm. Salz verloren bei 105° 0,04 Grm. oder 4,88 % Wasser.

0,115 Grm. lieferten 0,1575 Grm. Kohlensäure, entspr. 56,03 % Phenylhydrazin.

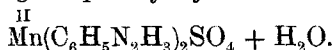
0,557 Grm. lieferten 0,1198 Grm. Co_2O_3 , entspr. 19,43 % CoO .

0,45 Grm. lieferten 0,272 Grm. BaSO_4 , entspr. 20,58 % SO_3 .

	Berechnet:	Gefunden:
CoO	19,20	19,43 %
SO ₃	20,59	20,58 „
C ₆ H ₅ N ₂ H ₃	55,58	56,03 „
H ₂ O	4,63	4,88 „ .

Das Salz bildet ein hellrothes, krystallinisches Pulver, welches in Eigenschaften und Reactionen den obigen Salzen gleicht. Nur ist zu bemerken, dass ein Theil des Salzes sich bei 17° in 270 Thln. Wasser löst und dass es bei ca. 160° zerlegt wird.

Manganophenylhydrazinsulfat:



Löst man 10 Grm. krystallisirtes Manganosulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf und setzt 9 Grm. (berechnet) Phenylhydrazin so, zu bekommt man eine wässrige, ganz klare Lösung, die nach dem Filtriren und Einengen auf etwa 150 Ccm. beim Abkühlen ein krystallinisches Salz bildet. Das Salz sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus und trocknet es ganz wie oben.

Die Analyse gab folgende Resultate, der Formel entsprechend:

0,508 Grm. Salz verloren bei 100° 0,021 Grm. oder 4,13% Wasser.
0,327 Grm. lieferten, nach Gibb's Verfahren¹⁾ mit Correction nach Fresenius, 0,121 Grm. Mn₂P₂O₇, entspr. 18,50% MnO.

0,468 Grm. lieferten 0,286 Grm. BaSO₄, entspr. 20,96% SO₃.

0,223 Grm. lieferten 0,31 Grm. Kohlensäure, entspr. 56,87% Phenylhydrazin.

	Berechnet:	Gefunden:
MnO	18,44	18,50 %
SO ₃	20,78	20,96 „
C ₆ H ₅ N ₂ H ₃	56,10	56,87 „
H ₂ O	4,68	4,13 „ .

Das Salz ist farblos oder ganz schwach gelblich, krystallinisch und weniger beständig, als die früher erwähnten. Bei eiligem Erhitzen auf 150° oder bei längerem auf 110° erleidet es die gewöhnliche Zersetzung. Bei 100° hält es sich dagegen unverändert. Es löst sich bei 16° in 55 Thln. Wasser, aber die Lösung ist an der Luft sehr unbeständig. Uebrigens findet

¹⁾ Anleit. z. quantitat. Analyse 1875, 1, 259.

man hier dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie bei dem Zinksalz; nur ist zu bemerken, dass die dabei angeführte Reaction mit Ammoniak und Kupfersulfat hier nicht stattfindet, weil das Manganhydroxyd in Ammoniak unlöslich ist.

Ferrophenylhydrazinsulfat: $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Bezüglich der Darstellung dieses Salzes muss die leichte Oxydirbarkeit der Ferroverbindungen beachtet werden. Man löst 10 Grm. krystallisirtes Ferrosulfat in 500 Ccm. kochendem Wasser auf, setzt nach und nach 8 Grm. Phenylhydrazin zu (berechnet) und kocht, bis die hierbei gebildeten Flocken wieder gelöst sind. Die kochende Lösung filtrirt man, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und engt im luftverdünnten Raume auf ca. 150 Ccm. ein, oder bis sich eine beträchtliche Menge Salz gebildet hat. Dasselbe sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und die vollständige Krystallisation erfolgt beinahe momentan bei einer bestimmten Concentration. Aehnliches findet man bei mehreren der früher erwähnten Salze. Nach beendigtem Abdampfen kühlt man den Kolben mit der Flüssigkeit in einem Wasserstoffstrom ab, sammelt das Salz auf einem Filter, wäscht und trocknet es wie früher, nur unter Abschluss der Luft.

Die Analyse gab folgende Resultate, der oben angeführten Formel entsprechend:

0,154 Grm. Salz lieferten 0,0325 Grm. Fe_2O_3 , entspr. 18,99% FeO .

0,311 Grm. lieferten 0,189 Grm. BaSO_4 , entspr. 20,85% SO_3 .

0,1575 Grm. lieferten 0,214 Grm. Kohlensäure, entspr. 55,59% Phenylhydrazin.

	Berechnet:	Gefunden:
FeO	18,65	18,99 %
SO_3	20,73	20,85 „
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$	55,96	55,59 „
H_2O	4,66	—

Das Wasser wurde nicht bestimmt, weil das Salz schon bei einstündigem Erhitzen auf 70° Phenylhydrazin abgiebt.

Das Salz ist farblos, nimmt aber nach kurzer Zeit eine graue, später schwarze Farbe an und wird zuletzt ganz braunroth. Unter dem Mikroskop scheint es monoklinisch zu krystallisiren. Die einzelnen Krystalle sind wie beim Zinksalz zu

88 Schjerning: Einige Phenylhydrazinverbindungen etc.

Tafeln vereint. Bei 18° löst es sich in 240 Theilen Wasser, wogegen die Löslichkeit in kochendem Wasser viel grösser ist. In Weingeist und Aether ist es unlöslich. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Dieses Salz ist viel weniger beständig, als die früher erwähnten; so beginnt es schon Phenylhydrazin bei ca. 70° abzugeben. Schwefelammonium gegenüber verhält es sich wie das reine Ferrosulfat, und es zeigt dieselbe Reaction mit Fehling'scher Lösung als das Zinksalz. Die Reaction mit Ammoniak und Kupfersulfat ist nicht verwendbar, weil das Ferrohydroxyd in Ammoniak unlöslich ist. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zu eben beginnender Entwicklung von schwefliger Säure entsteht nicht — wie bei dem Zinksalz — eine blauviolette, sondern eine grau- oder grünschwärze Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, nur eine ganz schwach rothe Farbe annimmt. Wie alle die früher erwähnten Phenylhydrazinsalze entwickelt auch das Ferrosalz beim stärkeren Erhitzen Ammoniak.

Ohne Zweifel existiren ähnliche Phenylhydrazinsalze von mehreren Metallen, als die hier erwähnten, doch nicht von solchen Oxyden, welche sich leicht reduciren lassen, z. B. HgO , PtO_2 u. s. w. So giebt Phenylhydrazin mit einer ziemlich starken Lösung von SnCl_2 eine krystallinische Verbindung, welche nicht allein sehr leicht löslich in Wasser, sondern auch unbeständig dem Wasser gegenüber ist.

Bezüglich der Bestimmung des Stickstoffes kann ich nur anführen, dass weder Kjeldahl's noch Gunning's¹⁾ Methoden übereinstimmende Resultate lieferten.

Kopenhagen, im October 1892.

¹⁾ Z. anal. Chem. 28, 188.