

Gehalt im Liter in Grammen					Zeit in Stunden	Tem- peratur	Ab- nahme in Pro- centen	No. des Ver- suchs
Diazover- bindung	Freie Salzsäure	Freie HNO ₂	Natrium- acetat	Salz				
25	2	—	—	—	24	ca. 19 ^o	0.1	1a
25	2	—	—	90	24	19 ^o	0.45	1b
18	1.2	—	30	—	24	19 ^o	9.3	2a
18	1.2	—	30	60	24	19 ^o	4.1	2b
24.2	1.6	—	—	—	24	19 ^o	0.3	3a
24.2	1.6	0.19	—	—	24	19 ^o	1.0	3b
18	1.2	—	30	—	24	19 ^o	8.0	4a
18	1.2	0.19	30	—	24	19 ^o	15.8	4b
18	1.2	0.19	30	—	24	19 ^o	18.1	5a
18	1.2	0.19	30	60	24	19 ^o	11.8	5b
18	1.2	0.19	30	—	24	20 ^o	19.9	6a
18	1.2	0.38	30	—	24	20 ^o	31.1	6b

Zum Schlusse möchte ich nochmals hervorheben, dass alle Zahlenwerthe sich auf das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid beziehen, und dass eine Verallgemeinerung der gewonnenen Ergebnisse, ihre Anwendung auch auf andere aromatische Diazolösungen, wohl höchst wahrscheinlich zulässig, experimentell aber weder durchgeführt noch beabsichtigt ist.

Darmstadt, 30. Mai 1905.

385. H. Ley: Ueber colloïdales Kupferoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Mai 1905.)

Colloïdale Hydroxyde bezw. Oxyde mehrwerthiger z. B. drei- und vier-werthiger Metalle sind durch Dialyse der Metallchloride oder besser der Metallnitrate¹⁾ in einigen Fällen leicht darstellbar. Dieses Verfahren setzt voraus, dass die Salze selbst in relativ concentrirter Lösung eine merkliche Hydrolyse in Säure und Base oder Säure und basisches Salz aufweisen. Da nun im allgemeinen die Hydrolyse der Salze niederwerthiger Metalle geringer ist als die höherwerthiger, so werden (mit einigen Ausnahmen) nach dieser Methode die colloïdalen Hydroxyde ein- und zwei-werthiger Metalle in einigermaassen grösseren Concentrationen schwierig herstellbar sein.

Derartige Verhältnisse scheinen bei Cuprisalzen vorzuliegen; wenn auch die Methoden zur Messung der Hydrolyse bei Cuprisalzen starker Säuren keine genauen Resultate geben, so weisen doch qualitative

¹⁾ Siehe besonders W. Biltz, diese Berichte 35, 4431 [1902].

Beobachtungen darauf hin, dass die Hydrolyse derartiger Salze, wie Kupferchlorid, selbst bei höheren Temperaturen nicht beträchtlich sein kann¹⁾.

In derartigen Fällen wird man zwecks Darstellung der colloidalen Hydroxyde häufig durch Anwendung von Salzen zum Ziele kommen, deren saurer Bestandtheil sehr schwach ist. Diese naheliegende und wohl auch von anderer Seite geäußerte Schlussfolgerung wurde durch die Untersuchung des

Kupfer-succinimids

bestätigt gefunden, welches für einen anderen Zweck schon vor längerer Zeit dargestellt wurde²⁾.

Versuche zur Darstellung des normalen Kupfersalzes dieser äusserst schwachen Säure sind schon von Landsberg³⁾, allerdings ohne Erfolg, angestellt worden, welcher durch Einwirkung von Kupferacetat auf Natriumsuccinimid stets nur ein basisches Salz erhielt, dem er die Formel $3(\text{CuC}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{OH})_2$ zuschreibt.

Das normale Salz konnte nun nach einer zwar nicht neuen, aber doch verhältnissmässig wenig benutzten Methode dargestellt werden, nämlich durch Behandlung von Quecksilbersuccinimid mit überschüssigem Kupferamalgam⁴⁾. Wie Versuche ergaben, ist ein Ueberschuss des Kupfers nothwendig, da anscheinend die Reaction:



zu einem Gleichgewichte führt.

12 g reducirtes Kupferpulver wurden bei gelinder Wärme (etwa 50°) mit Essigsäure behandelt, um Spuren des Oxyds zu entfernen, und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von 0.4 g Mercuriacetat versetzt, wodurch das sich ausscheidende Quecksilber eine theilweise Amalgamation des Kupferpulvers bewirkt. Der so erhaltene braunrothe Schlamm wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und in einem Stöpselglase mit einer Suspension von 15 g Quecksilber-Succinimid in 40 ccm Wasser ca. 20—25 Minuten ge-

¹⁾ H. Ley, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 200.

²⁾ Siehe Dissert. von Dr. E. Holzweissig, Würzburg 1903, worin das Salz, nicht aber die Hydrolyse desselben, zuerst beschrieben wurde. Complexe Ammoniakate des Kupfersuccinimids sind inzwischen von Tschugaeff, diese Berichte 37, 1479 [1904], dargestellt worden.

³⁾ Ann. d. Chem. 215, 210.

⁴⁾ Mit Hilfe dieser Methode sind, von den betr. Mercurisalzen ausgehend, auch andere normale Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren darstellbar, welche unter anderen Bedingungen nur in Form basischer, wenig definirter Salze erhalten werden. Ueber diese Versuche werde ich später berichten.

schüttelt. Nach dieser Zeit ist in der Lösung nur noch sehr wenig Quecksilber nachzuweisen. Dieselbe wird jetzt filtrirt und in einer möglichst flachen Schale im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach etwa zwei Stunden hat sich der grösste Theil des Salzes in analysenreinem Zustande ausgeschieden.

Die neue Verbindung bildet kornblumenblaue Blättchen und Nadelchen. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich das Salz bei etwa 120° grün und schmilzt unter Wasserverlust zwischen 160° und 165° zu einer Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen unter Blasenbildung zersetzt. Nach der Analyse enthält das Salz 6 Mol. Krystallwasser, von denen etwa $\frac{5}{6}$ nach längerem Stehen über Phosphorpentoxyd entweichen.

0.3111 g Sbst.: 0.0661 g CuO. — 0.6596 g Sbst. (anderes Präparat): 0.1436 g CuO und 0.1566 g H₂O (nach 8-tägigem Stehen über P₂O₅).

Cu(NC₄O₄H₄)₂ + 6H₂O. Ber. Cu 17.30. Gef. Cu 16.99, 17.40.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die Lösungen reagiren neutral, sind blaugrün gefärbt und geben mit Natroulauge und Ammoniak die charakteristischen Reactionen des Kupferions. Die elektrolytische Dissociation des Salzes ist nur gering, wie aus folgender Leitfähigkeitsmessung hervorgeht:

Aequiv. Leitfähigkeit des Kupfer-Succinimids bei 25° ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

<i>v</i>	<i>Λ</i>
92	0.94
184	1.10
368	1.60

Danach ist die Leitfähigkeit etwas grösser als die des Kupfer-salzes des Glykocolls¹⁾, einer gleichfalls sehr schwachen Säure.

Auffällig sind die mit der Hydrolyse des Salzes verknüpften Erscheinungen: Lässt man die wässrige Lösung der Kupferverbindung einige Tage stehen, so färbt sich diese zunächst dunkelgrün und darauf gelbbraun bis braun. Dieselbe Farbenveränderung kann man in kurzer Zeit durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit hervorrufen. Eine 0.1 g Salz in 50 ccm enthaltende Lösung wurde etwa 20 Minuten lang auf 70° erwärmt; nach dieser Zeit ist dieselbe, ohne dass die geringste Ausscheidung oder Trübung zu bemerken ist, tief dunkelbraun geworden und zeigte auch nach mehrwöchentlichem Stehen keine sichtbare Veränderung. Auch kurzes Erhitzen bis zum Sieden verträgt die Lösung, ohne dass Ausscheidung eintritt. Die mikroskopische Untersuchung der Lösung ergab, dass auch bei ca. 1200-fach lin. Vergrösserung keinerlei Anzeichen für eine Inhomogenität vorhanden waren.

¹⁾ H. Ley, Zeitschr. für Elektrochem. 1904, 954.

Durch Zusatz von Elektrolyten wie den Chloriden und Nitraten des Kaliums, Baryums etc. tritt je nach der Concentration des Zusatzes mehr oder weniger rasch Ausflockung von braunem, hydratischem Kupferoxyd ein, das man so in sehr fein zertheilter, schwer filtrirbarer Form, also wohl als Hydrogel, gewinnt¹⁾.

Das Fortschreiten der Hydrolyse mit der Zeit lässt sich bei diesem Salz sehr gut kryoskopisch verfolgen. Zu diesen Versuchen diente eine Lösung von 0.9668 g Kupfersuccinimid in 100 ccm Wasser; die Gefrierpunktserniedrigung wurde zu $\Delta_1 = 0.063^0$ gefunden. Nach 12 Minuten langem Erwärmen auf 70^0 war der Werth $\Delta_2 = 0.08^0$, eine 30 Minuten erwärmte Lösung gab $\Delta_3 = 0.103^0$ (ca.).

Aus Δ_1 berechnet sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 24; da elektrolytische Dissociation in grösserem Masse ausgeschlossen ist, kann der hohe Δ_1 -Werth nur so gedeutet werden, dass unter den Versuchsbedingungen schon eine theilweise Spaltung in Säure und basisches Salz stattgefunden hat. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen scheint die hydrolytische Dissociation vollständig verlaufen zu sein, denn bei weiterem Erhitzen war keine Vertiefung des braunen Farbentons zu erkennen. Unter der Annahme einer glatten Spaltung in Säure und Base, welche letztere als Colloid nur eine äusserst geringe Depression erzeugen wird, folgt $\Delta_3 = 0.099^0$. Auch hier übertrifft der beobachtete den unter den gemachten Annahmen berechneten Werth. Die Abweichung rührt wohl daher, dass das Succinimid unter den Versuchsbedingungen geringe Zersetzung erlitten hat, bei der sich Elektrolyte (Succinaminsäure, bernteinsaures Ammonium) gebildet hatten.

Die braunen Lösungen enthalten demnach das Kupferoxyd in colloïdalem Zustande in wesentlichen neben unverändertem Succinimid, dass sich, wie besonders angestellte Versuche ergaben, weitgehend durch Dialyse entfernen lässt. Die dialysirten Lösungen erweisen sich als beträchtlich weniger beständig; es hat den Anschein, als ob Succinimid auf das Colloid eine »Schutzwirkung« auszuüben im Stande ist, doch bedarf diese Annahme noch einer genaueren Prüfung.

Schliesslich soll noch erwähnt werden, dass bei der elektrischen Ueberführung das Colloid zur Kathode wandert, dasselbe also wie die meisten Metallhydroxydcolloïde positiv ist.

¹⁾ Sehr eigenartige Erscheinungen beobachtete ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. K. Schaefer, der mich bei den mikroskopischen Untersuchungen freundlichst unterstützte, als wir die Ausflockung in engen Capillaren vor sich gehen liessen. Die vorhin erhaltene, braune Lösung wurde mit Chlorkalium versetzt und in feinen Capillaren (mit Hilfe von Schmelzpunktsröhrchen hergestellt) aufsteigen gelassen. Nach einiger Zeit beginnt die Ausflockung und zwar zeigt das mikroskopische Bild, dass die Theilchen in Linien zusammengetreten sind, die sich in ungefähr gleichen Abständen senkrecht zur Capillarenwand anordnen. Diese Erscheinungen werden weiter verfolgt.

Der glatte Verlauf der Hydrolyse unter Bildung des neuen Hydrosols ist bemerkenswerth, da die anderen, bis jetzt einigermaassen genauer untersuchten Metallsalze dieser äusserst schwachen Säure ein wesentlich anderes Verhalten zeigen. Auf Grund anderer Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass Kupfersuccinimid eine Metall-Stickstoff-Bindung besitzt. Nun ist bekannt, dass Kupfer im Gegensatz z. B. zum Quecksilber eine nur geringe Atomaffinität zum Stickstoff bekundet, was durch das Fehlen charakteristischer Kupfer-substituierter Ammoniakke, die etwa dem Präcipitat analog zusammengesetzt sind, durchaus plausibel erscheint. Die geringe, zwischen Kupfer und Stickstoff bestehende Atomaffinität erklärt vielleicht auch zum Theil die Erscheinungen bei der hydrolytischen Dissociation, d. h. den glatten Zerfall des Salzes unter Umgehung unlöslicher basischer Salze, die Abscheidung der Base als Colloïd, was durch die gleichzeitige Anwesenheit des fast neutralen Succinimids, dem keine ausflockende Eigenschaften zukommen, noch begünstigt werden dürfte.

Der Reactionsverlauf bei der Hydrolyse des Kupfersuccinimids, sowie die Eigenschaften des neuen Colloids werden noch eingehender untersucht, ferner laden die gemachten Beobachtungen zu einem genaueren Studium der Hydrolyse von Schwermetallsalzen äusserst schwacher Säuren vom Typus des Acetamids und Succinimids ein, das vielleicht einiges Licht auf die bis jetzt wenig untersuchte Frage nach den Bedingungen zur Entstehung von Metallhydroxydcolloïden bei der Hydrolyse der Salze werfen könnte.

386. J. v. Braun und C. Müller: Synthese des Hexamethyldiamins und Heptamethyldiamins aus Piperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Juni 1905.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns ein Verfahren mit¹⁾, welches gestattet, in bequemer Weise vom Piperidin zum Pentamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, zu gelangen. Mit derselben Leichtigkeit lassen sich nun, gleichfalls unter Benutzung von Piperidin als Ausgangsmaterial, auch die beiden, bis jetzt ungemein schwer zugänglichen Homologen des Pentamethyldiamins, das Hexamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, und das Heptamethyldiamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{NH}_2$, bereiten. Das Erstere, welches aus Korksäure von Solonina²⁾ (nach der Hofmann'schen Amid-Abbaumethode), sowie von Curtius und

¹⁾ Diese Berichte 37, 3583 [1904].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 28, 558.