

das Gewicht nur 0.1775 g, es blieb dann bei weiterem Trocknen konstant. Das Schiffchen mit der Einwage wurde alsdann in das Verbrennungsrohr gebracht und nochmals  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 100° durch Hindurchleiten eines trocknen Luftstromes getrocknet. Die Verbrennung lieferte 0.3516 g CO<sub>2</sub> und 0.0520 g H<sub>2</sub>O.

Werden diese Werte, wie ersichtlich, auf eine Einwage von 0.1817 g bezogen, so resultieren C = 52.77 % und H = 3.18 %. Bei der Einwage von 0.1775 g Substanz werden C = 54.02 % und H = 3.25 % erhalten.

Es wäre recht wünschenswert, wenn die HHrn. W. Steinkopf und I. Sargarian mitteilen wollten, ob diese von mir beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei den von ihnen ausgeführten Analysen berücksichtigt worden sind. Zu einer genaueren Beurteilung der erhaltenen Resultate wäre außerdem die Kenntnis des Verhaltens der von ihnen gereinigten und untersuchten Tannin-Muster gegen polarisiertes Licht erwünscht.

#### 448. Wilhelm Traube: Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiamin-Lösungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Kupferhydroxyd löst sich bekanntlich in wäßrigem Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit, dem sogenannten Schweizerischen Reagens, doch ist diese Löslichkeit des Metallhydroxyds nur eine recht beschränkte.

Auch mit hoch konzentriertem, z. B. 25-proz., Ammoniak gelingt es nicht, mehr als 2—3 % Kupferhydrat in Lösung zu bringen.

Nach Bonsdorf<sup>1)</sup> ist die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniakflüssigkeit überhaupt keine konstante, sondern wird sehr beeinflusst von der Beschaffenheit bzw. der Darstellungsweise des Metallhydrats.

Um die Zusammensetzung der Verbindung von Kupferhydrat und Ammoniak, die in der Schweizerischen Lösung unzweifelhaft enthalten ist, festzustellen, hat man sich physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden bedient und hat auf verschiedenen Wegen<sup>2)</sup> ermit-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 41, 132 [1904].

<sup>2)</sup> Dawson und Mac Crae, Soc. 77, 2139 [1900]; Bouzat, C. r. 134, 1216.

tern können, daß es sich dabei wahrscheinlich um ein Cupri-Ammoniak-Hydroxyd der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  handelt, neben welchem in Lösung indessen gleichzeitig — außer freiem Ammoniak — auch noch Kupferverbindungen mit einem anderen Ammoniakgehalt existieren.

Die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in wäßrigen Lösungen primärer, aliphatischer Amine ist, wie ich fand, noch geringer als in Ammoniak. und in den Lösungen sekundärer aliphatischer Amine, z. B. in Dimethylaminlösung, ist Kupferhydrat überhaupt nicht löslich.

100 ccm einer 33-proz. wäßrigen Methylaminlösung lösten 0.86 g Kupferhydrat; von 100 ccm einer 33-proz. Äthylaminlösung wurden 0.59 g des Hydroxydes aufgenommen.

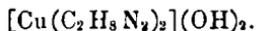
Ein Molekulargewicht Kupferhydroxyd bedarf also, um in Lösung zu geben, annähernd 50—60 Molekulargewichte Ammoniak (in 25-proz. Ammoniaklösung) und etwa 120 Molekulargewichte Methyl- oder Äthylamin (in 33-proz. Aminlösung).

Nach diesen bei den primären aliphatischen Aminen beobachteten geringen Löslichkeiten ist es um so überraschender, daß die wäßrigen Lösungen der, zwei primäre Amino-Gruppen enthaltenden, aliphatischen 1.2-Diamine ausgezeichnete Lösungsmittel für Kupferhydrat sind, mit welchen ohne Schwierigkeit Lösungen gewonnen werden können, die 14 % und mehr des Metallhydroxyds enthalten.

Die Auflösung des Metallhydroxyds in den Diaminlösungen, die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitet ist, erfolgt stets in dem gleichen molekularen Verhältnis, gleichgültig, ob es sich um konzentrierte oder verdünnte Lösungen handelt. Auch die Bereitungsweise des Kupferhydrates spielt keine Rolle.

Auf zwei in Lösung befindliche Molekulargewichte Diamin wird immer ein Molekulargewicht Kupfer aufgenommen.

Hieraus darf ohne weiteres geschlossen werden, daß in den Diaminlösungen, z. B. in einer Äthylendiaminlösung, bei den verschiedensten Konzentrationen eine einzige, innerhalb gewisser Temperatur- und Druckgrenzen beständige Verbindung, ein Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd<sup>1)</sup>, sich bildet von der Zusammensetzung



Es gelang nicht, diese Verbindung als solche zu isolieren, indem sich die Lösungen beim Eindampfen unter Verflüchtigung des Dia-

<sup>1)</sup> Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß die Verbindung als ein inneres Komplexsalz aufzufassen ist. Darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

mins und Abscheidung von Kupferhydrat zersetzten. Vielleicht wird es indessen möglich sein, aus schwerer flüchtigen Diaminen, z. B. aus Diphenyl-äthylendiamin, entsprechende Verbindungen zu gewinnen, die beständiger sind und möglicherweise kristallisieren.

Die Löslichkeit des Kupferhydrats in wäßrigen Lösungen der Homologen des Äthylendiamins, wie z. B. des Propylendiamins, entspricht völlig den beim Äthylendiamin beobachteten Verhältnissen.

Für die im Folgenden mitgeteilten analytischen Bestimmungen wurde, wo es sich um konzentriertere Diaminlösungen handelte, die Lösung der Base mit überschüssigem Kupferhydrat versetzt, die Mischung einige Zeit geschüttelt und in einem abgewogenen Teile der vom Ungelösten getrennten Flüssigkeit durch eine volumetrische Stickstoff-Bestimmung der Stickstoff- und damit der Diamingehalt der Lösung festgestellt. Durch Abdampfen eines ebenfalls abgewogenen Teiles derselben Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes von Kupferoxyd bis zur Gewichtskonstanz ermittelte man sodann den Kupfergehalt der Flüssigkeit.

Aus dem, wie erwähnt, festgestellten Prozentgehalt der Lösung an Diamin konnte andererseits der Prozentgehalt an Kupferhydroxyd berechnet werden, der in der Flüssigkeit vorhanden sein mußte, wenn entsprechend der Formel  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2](\text{OH})_2$  auf zwei Molekulargewichte Diamin ein Molekulargewicht Kupferhydrat in Lösung gegangen war. Die so für das Kupferhydrat berechneten Prozentzahlen stimmen mit den gefundenen gut überein.

Bei verdünnten Lösungen konnte ohne erheblichen Fehler eine Äthylendiamin-Lösung von bestimmtem Gehalt durch Mischen abgewogener Mengen von reinem Äthylendiaminhydrat und Wasser dargestellt werden, die sodann ebenfalls mit Kupferhydroxyd gesättigt wurde. Für die Kupferbestimmung wurde dieser, bezüglich ihres Gehaltes an Base bekannten, Lösung ein abgemessenes Volumen entnommen.

1. 1.1110 g einer mit Kupferhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 81 ccm N (23°, 767 mm), entsprechend 8.26 % N und 23.02 % Äthylendiaminhydrat. — 1.1840 g derselben Lösung gaben 0.1341 g CuO.

Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>. Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 14.40. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 14.03.

2. 0.9796 g einer mit Kupferhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 36.3 ccm N (20°, 746 mm), entsprechend 4.16 % N und 11.61 % Diaminhydrat. — 1.1076 g gaben 0.0674 g CuO.

Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 7.25. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 7.46.

3. 1.1606 g einer gesättigten Kupfer-Äthylendiamin-Lösung gaben 28.7 ccm N (21°, 753 mm), entsprechend 2.79 % N und 7.78 % Diaminhydrat. — 2.3926 g gaben 0.0982 g CuO.

Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 4.86. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 5.03.

4. 12 ccm einer 2-proz. Äthylendiamin-Lösung gaben 0.1287 g CuO.  
Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 1.25. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 1.15.
5. 25 ccm einer 0.5-proz. Äthylendiamin-Lösung gaben 0.0647 g CuO.  
Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 0.31. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 0.31.
6. 10 ccm einer 2-proz. Propylendiamin-Lösung gaben 0.1064 g CuO.  
Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 1.15. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 1.30.
7. 15 ccm einer 0.5-proz. Propylendiamin-Lösung gaben 0.0404 g CuO.  
Ber. Cu(OH)<sub>2</sub> 0.28. Gef. Cu(OH)<sub>2</sub> 0.28.

Die Farbe der Kupferoxyd-Äthylendiamin-Lösung ist dunkelblauviolett, während die Auflösung des Metalles in Ammoniak bekanntlich rein blau gefärbt ist.

Die Kupferoxyd-Äthylendiamin-Lösung besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, Cellulose aufzulösen<sup>1)</sup>, und übertrifft in dieser Beziehung die Schweizerische Flüssigkeit.

Schon eine 6-prozentige, d. h. etwa 1.5-fach normale, mit Kupferhydrat gesättigte Äthylendiamin-Lösung löst beträchtliche Mengen Cellulose, während der Prozentgehalt an Ammoniak in der Schweizerischen Lösung ein viel höherer sein muß, sofern sie zur Auflösung von Cellulose dienen soll.

Aus den Lösungen in Kupferoxyd-Äthylendiamin wird die Cellulose durch Säuren, Alkalien, eventuell unter Zusatz von Zucker und ähnlichen Stoffen, in der Wärme oder Kälte in der Form irgend welcher Gebilde wieder gefällt.

Die Kupferhydrat-Äthylendiamin-Lösung scheidet beim längeren Stehen kleine Mengen Kupferoxydul ab. Andererseits ist sie, wie die ähnlichen komplexen Kupferverbindungen<sup>2)</sup>, imstande, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

Gleich dem Kupferhydroxyd werden auch die Hydrate des Nickels, Kobalts, Zinks, Cadmiums, sowie die Oxyde des Silbers und Quecksilbers von Alkylendiamin-Lösungen aufgelöst.

Näher untersucht wurden bisher die Lösungen des Nickels, Zinks und Silbers, bei welchen sich, wie beim Kupfer ergab, daß die Auflösung in bestimmten molekularen Verhältnissen erfolgt.

In den betreffenden Lösungen liegen offenbar die Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_6](\text{OH})_2$  und  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{OH}$  vor, indem zur Lösung eines Molekulargewichtes Metallhydroxyd beim Nickel und Silber je drei, beim Zink sechs Molekulargewichte Diamin erforderlich sind.

<sup>1)</sup> Für die Auflösung der Cellulose ist es zweckmäßig, die letztere zuerst mit der Diamin-Lösung zu durchtränken und dann erst das nötige Kupferhydroxyd hinzuzufügen.

<sup>2)</sup> W. Traube, B. 43, 763 [1910]; 44, 3141 [1911].

Die Silber-Lösungen wurden durch Schütteln von wäßrigen Äthylendiaminhydrat-Lösungen mit überschüssigem, reinem Silberoxyd gewonnen. Für die Nickel- und Zink-Lösungen wurde wegen der umständlichen Darstellung der reinen Hydroxyde meist ein anderes Verfahren eingeschlagen. Es wurden die reinen Metalle mit Äthylendiamin-Lösungen in einer von Kohlensäure freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt, wobei die Metalle mehr oder weniger rasch angegriffen und gelöst wurden. Man erhält beim Nickel je nach der Konzentration der Diaminlösungen klare, heller oder tief dunkelviolett gefärbte Lösungen, während beim Zink farblose, von ungelöstem Zinkhydroxyd getrübe Flüssigkeit resultierten. Wenn der Metallgehalt der Lösungen sich nicht weiter vermehrte, wurde das Schütteln unterbrochen.

Für die unter Nr. 12 und 13 mitgeteilten Analysen wurden die Nickel-Lösungen nach dem folgenden Verfahren dargestellt. Eine konzentrierte Lösung von reinem Nickelsulfat wurde mit überschüssigem, heißem Barytwasser und einer zur Lösung des sich hierbei ausscheidenden Nickelhydrates ungenügenden Menge Äthylendiamin zusammengebracht und die Mischung einige Stunden geschüttelt. Die von dem aus Bariumsulfat und ungelöstem Nickelhydroxyd bestehenden Niederschlag abfiltrierte violette Flüssigkeit enthielt neben der Nickelbase nur Bariumhydroxyd, das vor der Nickelbestimmung durch Ammoniumcarbonat ausgefällt wurde.

Die für die Analyse Nr. 11 dienende Nickellösung wurde unter Verwendung reinen gefällten Nickelhydroxyds hergestellt.

In den nach den vorstehenden drei Methoden dargestellten Nickelösungen ergab sich das gleiche molekulare Verhältnis zwischen Metall und Base.

Während auch starkes Ammoniak nur etwa 1% Nickelhydroxyd auflöst, können mit Äthylendiamin ohne Schwierigkeit Lösungen erhalten werden, die mehr als 6% Nickelhydrat enthalten, ohne daß damit die oberste Grenze der Konzentration erreicht wäre.

8. 5 ccm einer 15.6% (2 Molekulargewichte) Äthylendiaminhydrat enthaltenden, mit Nickelhydrat gesättigten Lösung ergaben 0.2588 g NiO.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{OH})_2$ . Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 6.10. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 6.30.

9. 2 ccm einer 15.6% (2 Molekulargewichte) Äthylendiaminhydrat enthaltenden, mit Nickelhydrat gesättigten Lösung ergaben 0.0900 g NiO.

Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 6.06. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 5.58.

10. 2 ccm einer 7.8-prozentigen, mit Nickelhydrat gesättigten Diamin-Lösung gaben 0.0526 g NiO.

Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 3.07. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 3.26.

11. 1.1498 g einer mit Nickelhydrat gesättigten Diamin-Lösung gaben 30.4 ccm N (22°, 753 mm), entsprechend 2.95 % N und 8.07 % Äthylendiaminhydrat. 2.7045 g gaben 0.0680 g NiO.

Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 3.13. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 3.06.

12. 0.8654 g einer mit Nickelhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 20 ccm N (24°, 768 mm), entsprechend 2.60 % N und 7.24 % Diaminhydrat. 5.1241 g gaben 0.1133 g NiO.

Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 2.86. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 2.62.

13. 0.7951 g einer Nickel-Äthylendiamin-Lösung gaben 11.1 ccm N (24°, 761 mm), entsprechend 1.55 % N und 4.32 % Diaminhydrat. 7.0111 g gaben 0.1000 g NiO.

Ber. Ni(OH)<sub>2</sub> 1.71. Gef. Ni(OH)<sub>2</sub> 1.77.

14. 0.6249 g einer gesättigten Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 47.8 ccm N (28°, 761 mm), entsprechend 8.35 % N und 23.20 % Diaminhydrat. 5.3801 g gaben 0.2181 g ZnO.

Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ber. Zn(OH)<sub>2</sub> 4.91. Gef. Zn(OH)<sub>2</sub> 4.95.

15. 0.5470 g einer gesättigten Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 32.6 ccm N (29°, 763 mm), entsprechend 6.51 % N und 18.13 % Diaminhydrat. 1.5306 g gaben 0.0446 g Zn.

Ber. Zn(OH)<sub>2</sub> 3.84. Gef. Zn(OH)<sub>2</sub> 3.55.

16. 0.8546 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 42.4 ccm N (20°, 754 mm), entsprechend 5.60 % N und 15.60 % Diaminhydrat. 3.2580 g gaben 0.0858 g ZnO.

Ber. Zn(OH)<sub>2</sub> 2.97. Gef. Zn(OH)<sub>2</sub> 3.20.

17. 0.7548 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 18.6 ccm N (28°, 765 mm), entsprechend 2.71 % N und 7.54 % Diaminhydrat. 8.8070 g gaben 0.1212 g ZnO.

Ber. Zn(OH)<sub>2</sub> 1.59. Gef. Zn(OH)<sub>2</sub> 1.67.

18. 1.0187 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 15 ccm N (25°, 762 mm), entsprechend 1.63 % N und 4.40 % Diaminhydrat. 5.8625 g gaben 0.0466 g ZnO.

Ber. Zn(OH)<sub>2</sub> 0.97. Gef. Zn(OH)<sub>2</sub> 0.96.

19. 0.7276 g einer gesättigten Silberoxyd-Äthylendiamin-Lösung gaben 19.6 ccm N (28°, 762 mm), entsprechend 2.95 % N und 8.19 % Diaminhydrat. 3.9521 g gaben 0.2204 g AgCl.

Ag(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. Ag 3.78. Gef. Ag 4.18.

20. 3.7000 g einer 7.8-prozentigen Äthylendiaminhydrat-Lösung gaben 0.1900 g AgCl.

Ber. Ag 3.59. Gef. Ag 3.87.

Die Untersuchungen über die Lösungen der Metallhydrate in Alkylendiaminen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Hrn. Dr. Seib sage ich für die mir bei den vorstehenden Versuchen geleistete wertvolle Hilfe besten Dank.