

272. Wilhelm Traube und Bernhard Loewe:
Über das Verhalten einiger Metall-oxyde und -hydroxyde
zu Äthylendiamin-Lösungen.

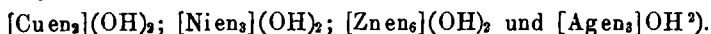
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1914.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ gezeigt, daß Äthylendiamin und andre 1.2-Diamine die Fähigkeit besitzen, die Hydroxyde des Kupfers, Nickels und Zinks, sowie auch Silberoxyd, in solchen Mengen aufzunehmen, daß in den an Metallhydroxyd bezw. -oxyd gesättigten Lösungen, unabhängig von der gewählten Konzentration des Diamins, dieses letztere in einem konstanten molekularen Verhältnis zu dem gelösten Metall steht.

Die Alkylendiamine unterscheiden sich in dieser Beziehung sehr erheblich von den Monaminen und dem Ammoniak, welche letzteren Verbindungen die genannten Metallhydroxyde bekanntlich nur in relativ sehr geringer Menge und, ohne daß in der entstehenden Lösung ein bestimmtes molekulares Verhältnis zwischen Base und Metallhydroxyd direkt sich einstellt, in Lösung zu bringen vermögen.

Durch die oben erwähnten Versuche war die Existenz der folgenden Metall-Äthylendiamin-Hydroxyde — in wäßriger Lösung wenigstens — erwiesen:



Wir haben jetzt gefunden, daß man die zweite von diesen Verbindungen, das Tri-Äthylendiamin-Nickelhydroxydul, unschwer auch in reiner krystallisierter Form isolieren kann, und zwar sehr einfach durch Eindampfen seiner Lösung unter vermindertem Druck. Die sich bei einer gewissen Konzentration der Lösung ausscheidenden Krystalle besitzen nach dem Trocknen die Zusammensetzung $[\text{Ni en}_2](\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, reagieren stark alkalisch und lösen sich sehr leicht wieder in Wasser auf.

Wie weiterhin gefunden wurde, kann man dasselbe krystallisierte Nickel-Äthylendiamin-Hydroxydul auch aus den von Werner²⁾ und Spruck dargestellten Nickel-Äthylendiaminsalzen, z. B. dem Sulfat $[\text{Ni en}_2]\text{SO}_4$, dadurch gewinnen, daß man aus dessen Lösung die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryt ausfällt und das Filtrat vom Bariumsulfat einengt.

¹⁾ B. 44, 3319 [1911].

²⁾ en = Äthylendiamin.

³⁾ Z. a. Ch. 21, 212 [1899].

Bringt man andererseits das Hydroxyd mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zusammen, so erhält man das Nickel-Äthylendiamin-Sulfat von Werner und Spruck. Das Nickel-Äthylendiamin-Hydroxydul ist hiernach zweifellos die den Salzen von Werner und Spruck zugrunde liegende Base und gehört zu den sehr wenig zahlreichen Metall-Ammoniak- bzw. Metall-Amin-Hydroxyden, welche in reinem kristallisierten Zustande isoliert werden können. Weitaus die meisten der hierher gehörenden Verbindungen existieren bekanntlich nur in verdünnter, wäßriger Lösung.

Beim Trocknen verliert das Tri-Äthylendiamin-Nickelhydroxydul zunächst sechs Moleküle Wasser und geht bei sehr langem Verweilen im Hochvakuum über Schwefelsäure, oder auch durch vorsichtiges Erhitzen unter Verlust von noch mehr Wasser und zugleich Äthylendiamin in ein hellgrünes, stickstoffhaltiges Pulver über, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Das Nickel-Äthylendiamin-Hydroxydul ist das einzige der oben erwähnten Metall-Äthylendiamin-Hydroxyde, das bisher in fester Form erhalten werden konnte; die andren Basen zersetzten sich bei den Versuchen zu ihrer Isolierung. Dampfte man z. B. eine Auflösung des Di-Äthylendiamin-Kupferhydroxyds auch noch so vorsichtig ein, so ging der größte Teil des Diamins fort und es verblieb ein pulverförmiger, schwarzer, stickstoffhaltiger Rückstand, der sich in Wasser nur zum Teil wieder löste.

Die von dem schwarzen Körper ausgeführten Analysen ergaben, daß er seinen gesamten Stickstoff noch in der Form des Äthylendiamins enthält, sowie ferner, daß in ihm auf ein Atom Stickstoff mehr als ein Atom Kupfer vorhanden ist. Hieraus muß geschlossen werden, daß die schwarze Substanz aus einem in seinen Amidgruppen völlig durch Kupfer substituierten Äthylendiamin, $C_2H_4(NCu)_2$, besteht, dem Kupferoxyd beigemischt ist.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Silber-Äthylendiamin-Hydroxyd. Auch hier erhält man durch Eindunstenlassen der wäßrigen Lösung nicht die Base selber, sondern an ihrer Stelle ein schwarzes Pulver, welches seine Zugehörigkeit zur Klasse der Silber-Stickstoff-Verbindungen schon durch seine sehr große Zersetzlichkeit dokumentiert. Es zerfällt unter Feuererscheinung, doch ohne eigentliche Detonation, bereits durch gelinden Schlag oder Reiben mit einem Metallspatel. Die Analysen ergaben auch hier, daß die Substanz keine einheitliche Verbindung ist; sie lassen aber mit Sicherheit darauf schließen, daß in ihr ein zweifach durch Silber substi-

tuiertes Äthylendiamin, $C_2H_6N_2 Ag_2$, enthalten ist, im Gemisch mit Silberoxyd bzw. metallischem Silber.

Das Silberoxyd verhält sich hiernach zu Äthylendiamin ganz ähnlich wie zu Ammoniak, mit welchem das Metalloxyd bekanntlich zunächst unter Bildung einer komplexen, löslichen Base und darauf unter Abscheidung einer unlöslichen Silber-Stickstoff-Verbindung, des Bertholletschen Knallsilbers, reagiert. Dieser letzteren explosiven Verbindung, die nach den Untersuchungen von Raschig fast nie ganz einheitlich zusammengesetzt ist, sondern neben Silbernitrid meist einen Gehalt von Silberoxyd und Silber aufweist, entspricht das obige, ebenfalls so leicht explosionsartig zerfallende Silberäthylendiamin, das sich erst allmählich aus dem primär entstehenden leicht löslichen Tri-Äthylendiamin-Silberhydroxyd bildet.

In seinem Verhalten zu Quecksilberoxyd unterscheidet sich das Äthylendiamin vom Ammoniak zunächst dadurch, daß es das Metalloxyd leicht auflöst, während Ammoniak, wie bekannt, mit demselben unter Bildung der in Wasser nicht löslichen Millonschen Base, $HO.NH_2(HgOH)_2$, reagiert.

Um ein Molekulargewicht Quecksilberoxyd direkt in Lösung zu bringen, sind etwa 7—10 Molekulargewichte Diamin erforderlich; auf indirektem Wege lassen sich aber, wie weiter unten erwähnt ist, Lösungen gewinnen, bei denen das Verhältnis des Metalls zum Diamin kleiner, nämlich etwa 1:4 ist. Ein bestimmtes molekulares Verhältnis, wie man es bei der Auflösung des Nickel- und Kupferhydroxydes in den Diaminlösungen beobachten kann, stellt sich hiernach beim Quecksilberoxyd nicht ein.

Bringt man eine Quecksilberoxyd-Äthylendiamin-Lösung bei niederer Temperatur zur Trockne, so hinterbleibt eine schön citronengelbe, stickstoffhaltige Substanz. Dieselbe ist so wenig stabil, daß schon Reiben mit einem Holzspan, Drücken mit einem Metallspatel oder Berühren mit einem heißen Glasstab genügt, um die Zersetzung der gesamten Substanz herbeizuführen. Es tritt hierbei, ohne daß es zu einer Detonation kommt, starke Rauchbildung ein, und es hinterbleibt metallisches Quecksilber. Den Analysen nach kommen für die Substanz die beiden sich durch den Gehalt der Elemente eines Moleküles Wasser unterscheidenden Formeln: $C_2H_4(NH.HgOH)_2$ und $C_2H_4(NH.Hg)_2O$ in Betracht, von denen die erstere, die eine gewisse Analogie mit derjenigen der Millonschen Base aufweist, die wahrscheinlichere ist. Die Verbindung ist hiernach als Dihydroxymercuri-Äthylendiamin zu bezeichnen.

Die neue Verbindung wird durch Wasser zersetzt; es entsteht neben einer schwarzen, unlöslichen, stickstoffhaltigen Metallverbindung

eine Quecksilberoxyd-Äthylendiamin-Lösung, in welcher das Verhältnis von Metall zu Amin etwa wie 1:4 ist, also kleiner als in den, wie erwähnt, direkt aus den Komponenten darstellbaren Lösungen.

Durch Salzsäure wird das Dihydroxymercuri-Äthylendiamin unter Zersetzung gelöst, indem neben freiem Sublimat Äthylendiamin-mercurichlorid, $(C_2H_8N_2, 2HCl)_2, HgCl_2$, entsteht, eine Verbindung, die man auch durch Zusammenbringen der berechneten Mengen von Sublimat und Äthylendiamin-chlorhydrat in konzentrierter wäßriger Lösung erhält.

Ein Anlagerungsprodukt von freiem Äthylendiamin an Sublimat, $Hg(C_2H_8N_2)Cl_2$, also eine Verbindung vom Typus des schmelzbaren Präzipitates, gewinnt man durch Fällern einer alkoholischen Sublimatlösung mit freiem Äthylendiamin.

Ebensowenig wie Quecksilberoxyd in bestimmtem molekularem Verhältnis von Äthylendiamin-Lösung aufgenommen wird, ist dies beim Cadmiumhydroxyd der Fall. Je nach der Konzentration der Aminlösung sind zur Auflösung eines Molekulargewichtes Cadmium etwa 7—9 Molekulargewichte des Amins erforderlich.

Wir haben ferner Kobalt-Äthylendiamin-Lösungen dargestellt und zwar zunächst dadurch, daß Kobaltmetall bei Gegenwart von Sauerstoff mit Diaminlösungen geschüttelt wurde.

Man erhielt hierbei dunkelbordeauxrot gefärbte Lösungen, in welchen auf ein Molekül Metall genau zwei Moleküle Diamin enthalten sind. In diesen Lösungen ist das Metall in der dreiwertigen Stufe enthalten.

Auf folgendem Wege gelang es aber auch, Äthylendiamin-Lösungen des zweiwertigen Kobalts zu gewinnen.

Man stellt zunächst eine Auflösung von Kupferhydroxyd in Äthylendiamin dar und behandelt diese bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff mit gepulvertem metallischem Kobalt, welches alsbald unter Abscheidung der äquivalenten Menge Kupfer in Lösung geht. Man erhält in diesem Falle eine hellrosenrote Lösung, die bei Zutritt von Sauerstoff sehr bald in die dunkelgefärbte, dreiwertige Kobalt enthaltende Lösung übergeht.

Bei der quantitativen Durchführung dieses letzteren Versuches zeigte es sich, daß die aufgenommene Sauerstoffmenge genau der für den Übergang des zweiwertigen Kobalts in die dreiwertige Form berechneten Menge entspricht.

Die Kobalto-Äthylendiamin-Hydroxyd-Lösung besitzt wie die entsprechende Nickel-Äthylendiamin-Lösung und bekanntlich auch die ammoniakalische Lösung des Nickelhydroxyds die Fähigkeit, Seide aufzulösen.

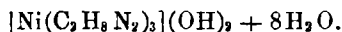
Experimentelles¹⁾.

Tri-Äthylendiamin-Nickelhydroxydul.

Man schüttelt in einer geräumigen Flasche, welche mit kohlen-säure-freiem Sauerstoff gefüllt ist, eine etwa 20-prozentige Äthylendiamin-Lösung mit fein gepulvertem, metallischem Nickel, indem man dafür Sorge trägt, daß der bei der Auflösung des Metalles verbrauchte Sauerstoff immer wieder ergänzt wird. Die nach Verlauf einiger Stunden entstandene dunkelviolette Lösung wird darauf filtriert und bei einem Druck von etwa 12 mm aus einem Bade bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur eingeengt.

Hat die Flüssigkeit dickliche Konsistenz angenommen, so läßt man erkalten. Das Tri-Äthylendiamin-Nickelhydroxydul scheidet sich dann in langen, dunkelvioletten Krystallnadeln aus, die auf einem Gooch-Neubauer-Tiegel abgesaugt und darauf auf Ton im Exsiccator belassen werden, bis die anhaftende Mutterlauge vom Ton aufgenommen ist.

Die Krystalle besitzen dann die Zusammensetzung:



Die direkt aus der wäßrigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle besitzen vielleicht einen noch höheren Wassergehalt, worauf die Tatsache hinzuweisen scheint, daß der lebhaft glänzende, den die frisch abgesaugten Krystalle zeigen, bei der oben angegebenen Trocknung im Exsiccator etwas verblaßt.

0.3140 g Subst.: 0.2052 g CO₂, 0.2809 g H₂O. — 0.3716 g Subst.: 64.2 ccm N (19°, 778 mm). — 0.3866 g Subst.: 0.0696 g NiO.

$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 17.30, H 10.11, N 20.13, Ni 14.11.

Gef. » 17.81, » 10.03, » 20.43, » 14.15.

Beläßt man die Krystalle 24 Stunden im Hochvakuum über Schwefelsäure, so geben sie sechs von den acht Molekülen Wasser ab und zeigen dann eine heller violette Färbung.

0.5512 g Subst. verloren 0.1356 g an Gewicht.

6H₂O. Ber. 25.89. Gef. 24.61.

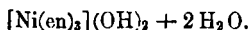
Das nur zwei Moleküle Krystallwasser enthaltende Nickel-Äthylendiamin-Hydroxydul erhält man auch dadurch, daß man die Nickel-Äthylendiamin-Lösung im gut evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure direkt zur Trockne bringt.

¹⁾ Hinsichtlich vieler Einzelheiten bei der Ausführung der Versuche und Analysen sei auf die Inaugural-Dissertation des einen von uns verwiesen: Über das Verhalten der Oxyde bzw. Hydroxyde des Nickels, Quecksilbers, Kupfers, Silbers, Cadmiums und Kobalts zu Äthylendiamin-Lösungen; von B. Loewe, Berlin 1914.

I. 0.2389 g Sbst.: 0.2031 g CO₂, 0.2133 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 754 mm). — 0.2740 g Sbst.: 0.0665 g NiO.

II. 0.2638 g Sbst.: 0.2264 g CO₂, 0.2182 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 34.3 ccm N (19°, 754 mm). — 0.2437 g Sbst.: 0.0586 g NiO.

III.¹⁾ 0.1906 g Sbst.: 44.0 ccm N (21°, 778 mm). — 0.6149 g Sbst.: 0.1540 g NiO.



Ber. C 23.30, H 9.79, N 27.20, Ni 18.99.

Gef. » 23.19, 23.40, » 9.99, 9.26, » 27.46, 26.51, 27.16, » 19.08, 18.99, 19.70.

Das Tri-Äthylendiamin-Nickelhydroxydul zieht aus der Luft mit großer Begierde Wasser und Kohlensäure an und zerfließt. In Wasser löst es sich sehr leicht mit dunkelvioletter Farbe zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit wieder auf. Bringt man äquimolekulare Mengen der Base und verdünnte, etwa 5-proz. Schwefelsäure zusammen, so krystallisiert das schon früher von Werner und Spruck aus Nickelsulfat und Äthylendiamin dargestellte Tri-Äthylendiamin-Nickelsulfat aus.

Kupferhydroxyd und Äthylendiamin.

Dampfte man eine Auflösung von Kupferhydroxyd in Äthylendiamin bei 100° ein, so verflüchtigte sich alles Diamin. Entfernte man das Wasser dagegen bei gewöhnlicher Temperatur im Hochvakuum, so hinterblieb eine schwarze, teils pulverige, teils blättrige, stickstoffhaltige Substanz, die direkt analysiert wurde.

I. 0.2900 g Sbst.: 0.2401 g CuO. — 0.0968 g Sbst.: 4 ccm N (23°, 761 mm).

II. 0.1977 g Sbst.: 0.1628 g CuO. — 0.2757 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2478 g Sbst.: 0.0445 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

Gef. Cu 66.15, 65.79, N 4.67, 4.22, C 4.90, H 2.34.

Nimmt man an, daß in jeder Aminogruppe des Diamins die beiden Wasserstoffatome durch ein Kupferatom ersetzt werden, so muß, wenn bei der Analyse das Verhältnis von Kupfer zu Stickstoff größer als 1:1 gefunden wird, der Überschuß des Metalls als Kupferoxyd vorhanden sein. Die Analysen ergaben nun in der Tat ein Verhältnis von Kupfer zu Stickstoff, welches größer ist als 1:1, nämlich mindestens wie 3:1. Die analysierte Substanz stellt somit keine einheitliche Verbindung dar, sondern ein Gemisch von Kupfer-Äthylendiamin mit Kupferoxyd.

Beim Erhitzen im Glühröhrchen zersetzt sich das Kupfer-Äthylendiamin unter Verglimmen und Sprühen. Es hinterbleibt zunächst

¹⁾ Die für diese Analyse verwendete Substanz war aus Nickel-Äthylendiamin-Sulfat durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt und Eindampfen des Filtrats vom Bariumsulfat gewonnen worden.

rotes Kupfer, das sich aber sehr schnell wieder oxydiert. In kaltem Wasser löst sich die schwarze Substanz nur teilweise zu einer blauen Flüssigkeit auf; der Rückstand ist schwarzes Kupferoxyd. Der Vorgang ist so zu deuten, daß das Kupfer-Äthylendiamin zunächst hydrolytisch in Kupferoxyd bezw. -hydroxyd und Äthylendiamin gespalten wird. Das letztere löst dann so viel des ersteren auf, als einer gesättigten Kupfer-Äthylendiamin-Lösung entspricht. In einer hinreichenden Menge von Äthylendiamin ist die schwarze Substanz glatt löslich.

Silberoxyd und Äthylendiamin.

Eine 20-prozentige, an Silberoxyd fast gesättigte Äthylendiamin-Lösung wurde in einer flachen Krystallisierschale im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure im Dunklen stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden war sie eingetrocknet und hatte eine schwarzgraue Substanz hinterlassen, die direkt analysiert wurde.

I. 0.2717 g Sbst.: 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₄.CNS. -- 0.2077 g Sbst.: 11.9 ccm N (22°, 761 mm).

II. 0.4136 g Sbst.: 29.6 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₄.CNS. -- 0.3492 g Sbst.: 30.0 ccm N (21°, 760 mm).

III. 0.4415 g Sbst.: 35.1 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₄.CNS. -- 0.3538 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 760 mm).

Gef. Ag 80.20, 77.21, 85.77, N 6.51, 9.79, 5.35.

Diesen Analysen nach liegt ein Gemisch von Metall bezw. Metall-oxyd mit einer Silber-Äthylendiamin-Verbindung vor.

Als solche kommen die folgenden beiden in Betracht: C₂H₄(NHAg)₂, für welche sich berechnet: Ag 78.75, N 10.22 %, und C₂H₄(NAg₂)₂, für welche sich berechnet: Ag 88.51, N 5.74 %. Ein Vergleich mit den gefundenen Prozentzahlen ergibt, daß für die erste Verbindung zu viel Silber, für die zweite zu wenig vorhanden ist. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Disilber-Äthylendiamin, C₂H₄(NHAg)₂, mit freiem Silber bezw. Silberoxyd vor.

Daß der Stickstoff noch in der Form des Äthylendiamins in der Verbindung enthalten ist, wurde durch folgenden Versuch erwiesen. Eine kleine Substanzmenge wurde mit verdünnter Salzsäure digeriert, darauf wurde von den unlöslichen Silberverbindungen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und aus dem wieder aufgelösten krystallinischen Rückstand durch Pikrinsäure das bei 232° schmelzende Äthylendiamin-Pikrat gefällt.

Quecksilberoxyd und Äthylendiamin.

Quecksilberoxyd wird, wie in der Einleitung bereits erwähnt ist, vom Äthylendiamin nicht in bestimmtem molekularen Verhältnis gelöst.

Zur Darstellung des festen Dihydroxymercuri-Äthylendiamins aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in Äthylendiamin verfährt man folgendermaßen.

Man dampft zunächst eine in einem Destillierkolben befindliche etwa 5-prozentige mit Quecksilberoxyd gesättigte Äthylendiamin-Lösung unter vermindertem Luftdruck aus einem Bade bei 35—40° ein, indem man dafür Sorge trägt, daß der Wasserspiegel des Heizbades nicht höher steht als derjenige im Destillierkolben¹⁾. Ist die Flüssigkeit zum größten Teil verdampft, so gießt man sie in eine flache Schale und stellt diese in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, der bis auf etwa 1 mm evakuiert und im Dunkelraum belassen wird. Nach Verlauf eines Tages ist dann die Lösung meist vollständig zu einer rein citronengelben Substanz eingetrocknet. Da diese sehr lichtempfindlich ist, so mußten die für die nachstehenden Analysen nötigen Wägungen bei rotem Licht vorgenommen werden.

I. 0.2630 g Sbst.: 0.2050 g Hg (elektrol.). — 0.1312 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 759 mm).

II. 1.4115 g Sbst.: 1.3417 g HgS. — 0.2756 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 763 mm).

III. 0.5885 g Sbst.: 0.5753 g HgS. — 0.2400 g Sbst.: 10.7 ccm N (21°, 763 mm).

Nach diesen Analysen kommen die beiden, sich von einander nur durch den Gehalt von einem Wassermolekül unterscheidenden Formeln $C_2H_4(NH.HgOH)_2$ und $C_2H_4(NHHg)_2O$ in Betracht. Die Analysen stimmen für keine von beiden genau.

Ber. Hg I. 81.92, II. 84.34, N I. 5.69, II. 5.91.

Gef. » 77.95, 81.91, 84.23, » 6.31, 6.45, 5.11.

Wahrscheinlich hat die erste Formel Gültigkeit, weil die Substanz für die zweite Analyse auch schon äußerlich am reinsten war, während sich der geringe Stickstoffgehalt bei Analyse 3 durch den erhöhten Quecksilbergehalt erklären läßt.

Gestützt wird die Auffassung, daß die Gruppe HgOH in der Verbindung enthalten ist, noch dadurch, daß auch die Millonsche Base diese Gruppe enthält. Unter den Eigenschaften des Dihydroxymercuri-Äthylendiamins ist besonders die schon in der Einleitung geschilderte Zersetzlichkeit bemerkenswert. Läßt man die Verbindung einige Stunden an der Luft stehen, so zieht sie Wasser an und ist dann durch Schlag nicht mehr zur Zersetzung zu bringen.

Wird das im Dunklen hergestellte trockne gelbe Dihydroxymercuri-Äthylendiamin in einem geschlossenen Röhrchen dem Tageslicht

¹⁾ Vernachlässigt man diese Vorschrift, so scheidet sich an den Wänden des Destillierkolbens immer eine gewisse Menge einer schwarzen Substanz ab.

ausgesetzt, so färbt es sich in kurzer Zeit über grün dunkel bis schwarz, indem alkalische Dämpfe fortgehen.

Übergießt man Dihydroxymercuri-Äthylendiamin mit fünffachnormaler Salzsäure, so tritt schwache Gasentwicklung und Geruch nach Blausäure auf. Es war aber nicht möglich, die offenbar nur geringen Mengen der letzteren durch eine Reaktion nachzuweisen. Die entstehende Lösung enthält neben Sublimat das Äthylendiamin-Mercurichlorid, $(C_2H_8N_2, 2HCl)_2, HgCl_2$, welches man einfacher durch Ansäuern einer Quecksilberoxyd-Äthylendiamin-Lösung mit Salzsäure oder aber durch Zusammenbringen seiner Komponenten, Sublimat und Äthylendiamin-chlorhydrat, erhält. Das Salz scheidet sich bei genügender Konzentration der Lösung in glänzenden Nadeln ab, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen.

0.1201 g Sbst.: 0.0520 g HgS. — 0.1641 g Sbst.: 14.8 ccm N (25°, 765 mm).
— 0.4060 g Sbst.: 0.1274 g CO₂, 0.1431 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: 0.3269 g AgCl.

HgCl₂, (C₂H₈N₂, 2HCl)₂. Ber. Hg 37.25, N 10.43, C 8.90, H 3.70, Cl 39.62.
Gef. » 37.34, » 10.20, » 8.56, » 3.94, » 39.78.

Auf analogem Wege wurde das Äthylendiamin-Mercuribromid dargestellt.

0.2101 g Sbst.: 0.0612 g HgS. — 0.3953 g Sbst.: 22.2 ccm N (26°, 753 mm).

HgBr₂, (C₂H₈N₂, 2HBr)₂. Ber. Hg 24.91, N 6.90.
Gef. » 25.19, » 6.49.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Sublimat eine ebensolche von Äthylendiamin, so entsteht ein so voluminöser Niederschlag, daß die Flüssigkeit zum Gestehen kommt. Nach kurzer Zeit wird der Niederschlag aber pulverig und setzt sich dann rasch ab. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und darauf im Exsiccator getrocknet.

0.1693 g Sbst.: 0.1026 g Hg (elektrolytisch). — 0.1967 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 754 mm).

Hg(C₂H₈N₂)Cl₂. Ber. Hg 60.43, N 8.46.
Gef. » 60.60, » 8.62.

Kobalt und Äthylendiamin.

Schüttelte man eine 25-prozentige Ammoniakflüssigkeit mit Kobaltpulver in einer von Kohlensäure freien Sauerstoff-Atmosphäre, so entstand eine braune Lösung. Nach 24-stündigem Schütteln war die Flüssigkeit an Kobalt gesättigt und enthielt dann 1.25 % Kobalt. Dies entspricht einem Verhältnis von 1 Atomgewicht Kobalt auf etwa 70 Molekulargewichte Ammoniak.

Schüttelte man in gleicher Weise eine wäßrige, etwa 10-prozentige Lösung von Äthylendiamin mit Kobaltpulver, so löste sich das Metall in solcher Menge, daß schließlich in der Flüssigkeit auf zwei Molekulargewichte der Base ein Atomgewicht Metall enthalten war.

5.5674 g gesättigte Kobalt-Äthylendiamin-Lösung enthielten 0.3012 g Co. — 0.3385 g derselben Lösung gaben 14.9 ccm N (18°, 755 mm).

Gef. Co 5.4, N 5.06, entsprechend 10.84% Äthylendiamin.

Berechnet man aus dem gefundenen Prozentgehalt Kobalt, wieviel Prozent Amin erforderlich sind, wenn auf 1 Atom Kobalt in der Lösung 2 Mol. Amin kommen, so erhält man:

Äthylendiamin. Ber. 10.99. Gef. 10.84.

Das Kobalt geht bei diesen Versuchen nicht als Oxydul, sondern als Oxyd in Lösung; denn sowohl die Ammoniak- als auch die Äthylendiamin-Kobalt-Lösung hinterläßt beim Eindampfen eine braunschwarze Substanz, die sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöst. Die Lösung des Di-Äthylendiamin-Kobaltihydroxyds, $[\text{Coen}_2](\text{OH})_3$ ist tief bordeauxrot gefärbt.

Kobalt-Äthylendiamin-Lösungen, die das Metall in der zweiwertigen Form enthalten, gewinnt man folgendermaßen:

1. Man gibt unter Ausschluß von Sauerstoff zu einer Kobaltsulfat-Lösung ein Gemisch von Äthylendiamin und der berechneten Menge Barytwasser und verschließt das Reaktionsgefäß. Das durch den Baryt ausgefällte Kobaltohydroxyd löst sich dann in dem Amin zu einer hellrosa gefärbten Flüssigkeit, während Bariumsulfat sich absetzt.

2) Besser und schneller erhält man die Kobalto-Diaminlösung durch Ersetzen bzw. Ausfällen des Kupfers aus einer Kupfer-Äthylendiamin-Lösung durch metallisches Kobalt. Da die entstehende Kobaltlösung aber außerordentlich leicht Luftsauerstoff absorbiert, bedarf es gewisser Vorsichtsmaßregeln, um zum Ziele zu kommen. Am besten läßt man die Reaktion, d. h. das Ausfällen des Kupfers aus der Diaminlösung durch Kobalt, sowie das darauf folgende notwendige Filtrieren in einer Wasserstoff-Atmosphäre vor sich gehen¹⁾.

Die Reduktion der Kupferlösung durch Kobalt findet auch bei andauerndem Schütteln nicht statt, wenn die Kupfer-Äthylendiamin-Lösung an Metall gesättigt ist, d. h. wenn sie auf 2 Mol. Diamin 1 Atom Kupfer enthält. Erst wenn durch Zugabe einer neuen Menge Diamin das Verhältnis von Amin zu Metall etwa wie 4:1 wird, erfolgt rasche Ersetzung von Kupfer durch Kobalt.

¹⁾ Die für diese Versuche benutzte Apparatur ist ausführlich in der oben erwähnten Dissertation des einen von uns beschrieben.

Die filtrierte Lösung stellt eine hellrosenrote, durchsichtige Flüssigkeit dar, die an der Luft durch Sauerstoff-Aufnahme sich sehr bald dunkel färbt.

Der Beweis, daß in der auf dem eben angegebenen Wege erhaltenen Lösung wirklich zweiwertiges Kobalt enthalten ist, konnte durch die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs erbracht werden, welcher von der Lösung freiwillig absorbiert wird. Diese Bestimmung wurde in einem mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschickten Azotometer vorgenommen. Zunächst wurde in dem letzteren ein genügendes¹⁾ Quantum feuchten, kohlen säure-freien Sauerstoffs abgesperrt und Volumen, Druck und Temperatur notiert. Man ließ darauf aus einer, in einer Wasserstoffatmosphäre mit Kobalto-Äthylendiamin-Hydroxyd gefüllten Pipette, die mittels eines Gummischlauches auf das obere Ende des Azotometers aufgesetzt war, genau 5 ccm dieser Lösung in das Azotometer treten. Dieses wurde darauf verschlossen und sich selbst überlassen, bis das Gasvolumen sich nicht mehr verringerte. Bei der Ablesung des Volumens des unverbrauchten Sauerstoffs wurde zur Einstellung auf den Außendruck in die Niveaugugel auf das Quecksilber Wasser gegossen, bis es so hoch stand, wie die wäßrige Flüssigkeit im Azotometerrohr, und dann die beiden Quecksilber-Menisken eingestellt. Das abgelesene Volumen, sowie Druck und Temperatur wurden notiert. Die Berechnung der Menge des verbrauchten Sauerstoffs erfolgte in der Weise, daß unter Berücksichtigung aller Korrekturen das Gewicht des anfänglich vorhandenen sowie des übrig gebliebenen Sauerstoffs ermittelt wurde. Die Differenz ergab das Gewicht des absorbierten Sauerstoffs.

I. Sauerstoff vor der Absorption 60.4 ccm (23°, 760 mm, feucht) = 0.0770 g O. Sauerstoff nach der Absorption 51.2 ccm (21°, 761 mm, feucht) = 0.0661 g O. Verbrauchter Sauerstoff 0.0109 g.

II. Sauerstoff vor der Absorption 35.5 ccm (24°, 761 mm) = 0.0451 g O. Sauerstoff nach der Absorption 25.4 ccm (21°, 761 mm) = 0.0328 g O. Verbrauchter Sauerstoff 0.0123 g O.

Für beide Versuche waren je 5 ccm der gleichen Kobalto-Äthylendiamin-Lösung verwendet worden, welche 0.0917 g Kobalt enthielten.

Nach der Oxydationsgleichung: $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3$ erfordern 58.97 g Kobalt 8 g Sauerstoff zur Oxydation. Daraus berechnet sich, daß die angewendeten 0.0917 g Co zur Oxydation

¹⁾ Um einen Anhalt zu haben, wieviel Sauerstoff verbraucht werden würde, wurde zunächst der Kobaltgehalt der Lösung festgestellt, indem eine abgewogene Menge der Flüssigkeit durch Eindampfen für sich und dann vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure in Kobaltsulfat übergeführt wurde, welches man zur Wägung brachte.

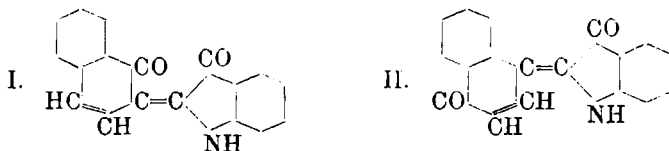
0.0124 g O erfordern, während bei den Versuchen 0.0109 g bzw. 0.0123 g O verbraucht wurden.

Hierdurch dürfte erwiesen sein, daß in der hellrosa gefärbten Lösung, die durch Reduktion der Lösung des Di-Äthylendiamin-Kupferhydroxyds mittels metallischen Kobalts entsteht, dieses letztere in der zweiwertigen Form enthalten ist.

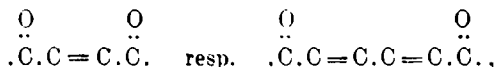
273. P. Friedländer und F. Risse: Über indigo-ähnliche Farbstoffe.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laborator. d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]
(Eingegangen am 18. Mai 1914.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α -Naphthol neben dem Naphthalin-indol-indigo I sich ein isomerer Farbstoff II bildet:



Beide unterscheiden sich nur durch die Länge der Kette konjugierter Doppelbindungen:



ohne in den typischen Eigenschaften wesentlich zu differieren. Diese Erscheinung ist auch auf andren Gebieten der Farbstoffchemie beobachtet worden. Wir erinnern hier an verschiedene Cyanin-Farbstoffe, die sich ebenfalls nur durch die Einschlebung von $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ zwischen die chromophoren Gruppen des Moleküls von einander unterscheiden, ferner an die Ähnlichkeit der Azofarbstoffe aus Benzidin einerseits und *p,p*-Diaminostilben andererseits, während die analogen Derivate des Diaminodibenzyls bekanntlich einen ganz andren Charakter besitzen. Danach war es nicht unwahrscheinlich, daß auch ein Farbstoff, der sich vom Indigblau durch eine Einschlebung von $\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot$ zwischen die beiden symmetrischen Hälften des Moleküls ableitet, noch die typischen Farbstoffeigenschaften der Muttersubstanz besitzen würde. Wir konnten ihn (III) leicht erhalten durch Kondensation von Indoxyl mit Glyoxal und gewannen nach derselben

¹⁾ A. Bezdik und B. Friedländer, M. 29, 359.