

viel höheren Schmelzpunkt<sup>1)</sup>) als gewöhnliche Pikrinsäure, doch ist letzterer, wie auch die anderen Eigenschaften dieser Substanz, bisher noch nicht genau ermittelt worden. Ich halte es aber jetzt schon für möglich, dass wir es hier mit einer gefärbten Form der Pikrinsäure zu thun haben.

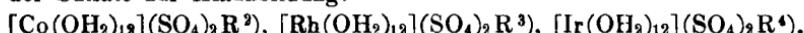
Ich behalte mir weitere Mittheilungen über die geschilderte Erscheinung vor.

Prag, chemisches Laboratorium für Technologie organischer Stoffe der deutschen technischen Hochschule.

**236. A. Werner und R. Weenstra: Ueber Dichlorotetrapyridinkobaltsalze.**

(Eingegangen am 29. März 1906.)

Das Kobalt zeigt in seinen gewöhnlichen Salzen, in denen es vorwiegend zweierthig ist, nur wenig Anklänge an die ihm homologen Elemente: Rhodium und Iridium. Betrachten wir dagegen Verbindungen des dreiwerthigen Kobalts, so treten auffallende Analogien zu Tage. Dies ergiebt sich z. B. aus der übereinstimmenden Fähigkeit der Sulfate zur Alaunbildung:



Ferner kennt man eine ganze Anzahl sich entsprechender Metalliaksalzreihen, so z. B. Hexamminsalze:  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ , Acidopen-tamminsalze,  $[\text{MeX}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ , u. s. w. Im Folgenden beschreiben wir nun eine Verbindungsreihe von dreiwerthigen Kobaltsalzen mit Pyridin, welche die Analogie zwischen Kobalt- und Rhodium-Salzen an einem neuen Beispiel zu Tage treten lässt.

Vom Rhodium kennt man eine gut charakterisierte Verbindungsreihe:  $[\text{RhCl}_4\text{Py}_4]\text{X}$ , die S. M. Jörgensen<sup>5)</sup> eingehend untersucht hat, während entsprechende Verbindungen des Kobalts bis jetzt unbekannt sind. Diese können aber, wie im Folgenden gezeigt wird, leicht dargestellt werden. Wir haben die Bildung der Dichlorotetrapyridinkobaltsalze

<sup>1)</sup> Ueber 200° im Capillarröhrchen erhitzt, färbte sich die Substanz dunkler und war beim Erhitzen bis gegen 230° noch nicht geschmolzen.

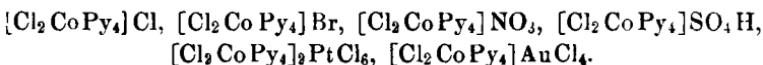
<sup>2)</sup> H. Marshall, Journ. chem. Soc. 1891, I, 760—771.

<sup>3)</sup> A. Piccini und L. Marino, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 62 [1901].

<sup>4)</sup> L. Marino, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 429 [1904].

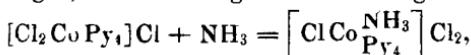
<sup>5)</sup> S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 478 [1883].

zuerst bei der Einwirkung von Pyridin auf Dichlorodiaquodiammin-kobaltbisulfat  $\left[ \text{Cl}_2\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \right] \text{SO}_4\text{H}$ , beobachtet. Lässt man nämlich letzteres Salz während 24 Stunden mit wässrigem Pyridin stehen, so scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus. Beim Absaugen erhält man eine grüne, blättrige Krystallmasse, die durch Umfällen mit Salzsäure aus wässriger Lösung gereinigt werden kann. Die Darstellung grösserer Mengen von Substanz ist jedoch nach dieser Methode in Folge der schwierigen Gewinnung des Ausgangsmaterials umständlich, und wir suchten deshalb nach einer bequemerem Methode. Eine solche hat uns die Oxydation pyridinhaltiger, wässriger Kobaltchloridlösungen ergeben. Durch Sauerstoff oder Luft lässt sich diese Oxydation zwar nicht durchführen, dagegen gelingt sie leicht durch Einleiten von Chlor. Das nach diesen Methoden gewonnene Dichlorotetrapyridinkobaltchlorid diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze von der Formel  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{X}$ , von denen wir die folgenden erhalten haben:

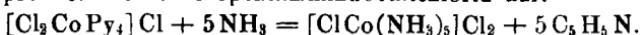


Die Salze sind, mit Ausnahme des Bromids und des Chloroaurats, von graugrüner Farbe; das Bromid ist intensiv blattgrün, das Chloroaurat gelbgrün gefärbt. Durch ihre grüne Farbe stellen sich die Dichlorotetrapyridinkobaltisalze den Dichloro- und Dibromo-Tetramminkobaltisalzen und den Dichloro- und Dibromo-Diäthylendiaminkobaltisalzen:  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ ,  $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ ,  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}$  und  $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{X}$ , die ebenfalls grün sind, an die Seite.

Die Dichlorotetrapyridinkobaltisalze zeichnen sich durch die ausserordentlich feste Bindung der intraradikalen Chloratome aus. Man kann wässrige Lösungen der betreffenden Salze stundenlang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, ohne dass eine Dissociation der intraradikalalen Chloratome erfolgt, während bekanntlich bei Dichlorotetramminkobaltisalzen schon bei  $0^\circ$  sehr bald Dissociation eintritt und Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze zwar bei  $0^\circ$  längere Zeit haltbar sind, sich aber bei Zimmertemperatur schnell in Folge der Ionisation intraradikalaler Chloratome verändern. Mit dieser festen Bindung der an Kobalt gebundenen Chloratome der Dichlorotetrapyridinkobaltisalze steht jedenfalls ihre grosse Indifferenz gegen chemische Reagentien in Zusammenhang. Ein Ersatz der Chloratome durch Nitrito- oder Rhodan-Gruppen, wie er in der Ammoniak- und Aethylendiamin Reihe leicht durchführbar ist, gelingt nicht. Auch war es nicht möglich, durch Einwirkung von Ammoniak ein Chloratom in indirekte Bindung zu drängen, im Sinne folgender Gleichung:



was bei den äthylendiaminhaltigen Verbindungen sehr leicht durchführbar ist. Bei der Einwirkung von Ammoniak wird nämlich sofort sämmtliches Pyridin aus dem Molekül entfernt, und als einziges Reactionsprodukt tritt Chloropentamminkobaltchlorid auf:



Gegenüber Säuren sind die Dichlorotetrapyridinkobaltisalze in der Hitze unbeständig. Sie werden unter diesen Bedingungen, z. B. durch Kochen mit Salzsäure, glatt in Kobaltosalz übergeführt. In Folge dieser Eigenschaft werden sich diese Verbindungen sehr gut zur Darstellung vollkommen reiner Kobaltsalze eignen, denn die Bereitung der Dichlorotetrapyridinkobaltisalze ist eine so einfache Operation, dass man in wenigen Stunden beliebige Mengen derselben erhalten kann.

Die hervorragende Bindefestigkeit der intraradicalen Chloratome, der leichte Ersatz des Pyridins durch Ammoniak und auch der leichte Uebergang in Verbindungen des zweiwerthigen Kobalts weisen darauf hin, dass im complexen Radical  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]$  der Dichlorotetrapyridinkobaltalsalze die Affinität des Kobalts fast bis zum Grenzwert in Anspruch genommen wird, sodass intraradicale Umformungen nur dann möglich sind, wenn tiefgreifende Veränderungen des ganzen Moleküll-complexes Platz greifen.

#### Experimenteller Theil.

##### 1. Dichloro-tetrapyridin-kobaltchlorid, $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4]\text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

###### a) Darstellung aus Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-bisulfat.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieses Salzes diente das von A. Werner beschriebene Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid<sup>1)</sup>. Die Darstellung dieses Salzes haben wir wesentlich verbessert. Statt von Kalium-Tetraniitritodiamminkobaltat auszugehen und dieses Salz mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure zu behandeln, verwendeten wir als Ausgangsmaterial das entsprechende Ammoniumsalz, welches leichter zugänglich ist, und behandelten dieses mit concentrirter Salzsäure und Chlorwasserstoffgas.

50g Ammonium-Tetraniitritodiamminkobaltat, nach der von S. M. Jörgensen<sup>2)</sup> angegebenen Methode dargestellt, werden in einem Cylinder-glas mit 250 ccm concentrirter Salzsäure überschichtet; dann wird in das Gemisch während 1—1½ Stunden ein kräftiger Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Man sorge dafür, mit Eiswasser abzukühlen. Nachdem der Process beendigt ist, hat sich ein hellgrüner, krystalli-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 172.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 466.

nischer Niederschlag gebildet, während die darüber stehende Lösung durch Kobaltchlorid blau gefärbt ist. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol einige Mal nachgewaschen, in nicht zuviel Wasser von 40—50° gelöst und die filtrirte Lösung unter Kühlung mit Schwefelsäure versetzt. Nachdem man das gleiche Volumen Schwefelsäure hinzugefügt hat, lässt man das Gemisch einige Stunden stehen und filtrirt dann das gebildete Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat ab. Es besteht aus schönen, blaugrünen, seideglänzenden Krystallen und wird mit Alkohol säuresfrei gewaschen. Die Ausbeute beträgt 21—28 g.

Zur Darstellung des Dichlorotetrapyridinkobaltichlorids wird das Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat im gleichen Gewicht Wasser aufgeschlämmt und mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin versetzt. Das Gemisch, welches zuerst blaugrün ist, ändert seine Farbe durch violett nach röthlich und wird etwa 48 Stunden sich selbst überlassen. Die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit sehr wenig kaltem Wasser und Alkohol nachgewaschen. Hierauf löst man sie in warmem, schwach essigsäurem Wasser auf und fällt durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Chlorid aus. Dieses wird abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus schwach salzsäurehaltigem Wasser von 50—60° umkristallisiert. Zur Analyse wurden die flimmernden, grünen Krystallblättchen auf Thon abgepresst und an der Luft getrocknet.

b) Darstellung durch Einwirkung von Chlor auf eine pyridinhaltige Lösung von Kobaltchlorid.

Da die Darstellung der Dichlorotetrapyridinkobaltichlorids aus Dichlorodiaquodiamminkobaltibisulfat eine umständliche ist und eine schlechte Ausbeute giebt, so wurde versucht, dasselbe durch Oxydation pyridinhaltiger Lösungen von Kobaltchlorid zu gewinnen. Da sich die Oxydation mit Luft nicht durchführen liess, gingen wir zur Oxydation mit Chlor über. Nach folgender Vorschrift kann man in wenigen Stunden beliebige Mengen Dichlorotetrapyridinkobaltichlorid darstellen. Man löse 20 g Kobaltchlorid in 30 g Wasser und füge 30 g Pyridin hinzu, wodurch eine tiefdunkelblaue Lösung erhalten wird. In diese leite man einen kräftigen Chlorstrom ein, sorge aber dafür (durch Kühlung), dass sich die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über 40° steigere. Die Farbe wird nach und nach braun, und nach 15—20 Minuten ist die Masse durch abgeschiedenes Dichlortetrapyridinkobaltichlorid dickflüssig geworden.

Das Gemisch lässt man einige Stunden stehen, saugt dann das feste Salz ab und wäscht es mit etwas Eiswasser, Alkohol und Aether. Durch zweimaliges Umfällen aus der wässrigen Lösung mit Salzsäure und nachheriges Umkristallisiren wird die Verbindung rein erhalten.

Ausbeute ca. 10 g. Bei einigen Darstellungen schied sich aus der Mutterlauge noch ein nickelhaltiger Pyridinkörper und einmal auch eine anscheinend heller gefärbte Kobaltverbindung aus. Die entstandenen Mengen waren aber sehr klein.

In lufttrocknem Zustande enthält das Chlorid, wie aus der Analyse hervorgeht, 6 Mol. Wasser, die es beim Trocknen verliert. Die Farbe des wasserfreien Salzes ist blaugrün.

0.1760 g Sbst.: 0.0414 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1062 g Sbst.: 0.0279 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.0636 g Sbst.: 5.8 ccm N (25°, 720 mm). — 0.1204 g Sbst.: 11.1 ccm N (24°, 719 mm). — 0.0818 g Sbst.: 0.123 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.0861 g Sbst.: 0.1286 g CO<sub>2</sub>, 0.0431 g H<sub>2</sub>O. — 0.0724 g Sbst.: 0.0182 g AgCl. — Im Phosphorsäureanhydrid-Exsiccator verloren 0.2368 g Sbst.: 0.0422 g an Gewicht.



Ber. Co 10.01, N 9.50, C 40.70, H 5.42.

Gef. » 10.25, 10.0, » 9.56, 9.7, » 40.90, 40.7, » 5.49, 5.55.

Ber. Cl 18.01, H<sub>2</sub>O 18.32.

Gef. » 18.00, » 17.80.

Eine 5-proc. Lösung des Dichlorotetrapyridinkobaltichlorids zeigte folgende Reactionen:

Kobalticyankalium giebt einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag, der sich aber bald unter Rothfärbung verändert;  
 Kaliumbichromat giebt eine gelbbraune Färbung,  
 Ferrocyanikalium » eine tief smaragdgrüne Färbung,  
 Nitroprussidnatrium » hellgrünen, krystallinischen Niederschlag,  
 Eisenalaun » schmutziggrünen Niederschlag,  
 Platinchlorür » krystallinischen Niederschlag,  
 Erdmann'sches Salz » einen gelbgrünen Niederschlag;  
 Natriumphosphat, Kobaltnitrat, blaues, oxalsaures Chromkalium, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und Eisenchlorid erzeugten keine Niederschläge.

#### Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dichloro-tetra-pyridin-kobaltichlorid.

Ueberschichtet man Dichlorotetrapyridinkobaltichlorid mit concentrirtem Ammoniak, so verwandelt es sich fast momentan in ein purpurrothes Salz, welches aus schwach essigsaurem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Analyse zeigte, dass Chlоро-pentammin-kobaltichlorid entstanden war.

0.0741 g Sbst.: 0.0436 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1420 g Sbst.: 36.0 ccm N (22°, 718 mm). — 0.1232 g Sbst.: 0 g CO<sub>2</sub>, 0.123 g H<sub>2</sub>O.

CoH<sub>15</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Co 22.7, N 26.99, C 0, H 5.98.

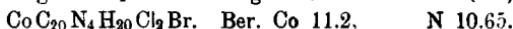
Gef. » 22.4, » 27.00, » 0, » 6.10.

Versuche, durch Anwendung von verdünnter Ammoniaklösung oder mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak nur einen Theil des Pyridins durch Ammoniak zu ersetzen, führten nicht zum Ziel. Trat Reaction ein, so war das Endproduct immer Purpureosalz; nur die Geschwindigkeit, mit der die Umsetzung erfolgte, war verschieden, je nach der Concentration der Ammoniaklösung.

#### Dichloro-tetrapyridin-kobaltibromid, $[Cl_2CoPy_4]Br$ .

Wird eine verdünnte Lösung des Chlorids mit einer Lösung von Bromkalium versetzt, so fällt das Bromid sofort aus. In Folge seiner Schwerlöslichkeit lässt es sich aus Wasser nur schwierig umkristallisiren. Analysenreines Material wurde in folgender Weise erhalten: In eine Lösung von 5 g reinem Chlorid in 50 g Wasser von 50° wurde eine auf 50° erwärmte Bromkaliumlösung (5:20) langsam hinzugefügt. Das Bromid fiel in blassgrünen, sehr kleinen, glänzenden Krystallen aus, die auf der Thonplatte zu einer homogenen Masse eingetrockneten.

0.0721 g Sbst.: 0.0207 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1026 g Sbst. (auf gleiche Weise behandelt): 0.0296 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1246 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 718 mm).



Gef. » 10.9, 11.0, » 10.60.

Das Bromid ist, wenn es nicht längere Zeit im Exsiccator getrocknet wird, wasserhaltig. Aus Alkohol kann das Bromid in blassgelben Nadeln erhalten werden, deren Analysenwerthe jedoch auf eine Veränderung des Salzes hinweisen.

#### Versuche zur Darstellung des Jodids und des Rhodanids.

Ein Dichlorotetrapyridinkobaltijodid lässt sich nicht darstellen. Wenn man eine kalte, fast gesättigte Lösung des Chlorids mit einem Tropfen Ammoniak versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt, so erhält man zwar einen flockigen, braunen Niederschlag, der sich aber auf der Thonplatte sofort unter Jodabscheidung zersetzt.

Wird eine 10-proc. Chloridlösung mit einer 10-proc. Rhodankalium-Lösung versetzt, so fällt im ersten Augenblick anscheinend normales Rhodanid aus. Die Farbe desselben verändert sich aber sofort und geht in tief dunkelgrün über. Diese dunkelgrüne Verbindung lässt sich weder aus Alkohol, mit dem sie sich langsam unter Bildung von Kobaltosalz zersetzt, noch aus lauwarmem Wasser umkristallisiren. Ohne weitere Reinigung getrocknet und analysirt, konnten keine brauchbaren Analysendaten erhalten werden.

#### Dichloro-tetrapyridin-kobaltinitrat, $[Cl_2CoPy_4]NO_3 + 1 H_2O$ .

Zur Darstellung des Nitrats wird eine wässrige Lösung des Chlorids mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens concentrirter Salpetersäure versetzt. Das abgeschiedene Nitrat wird in Wasser von 40—50° gelöst und noch einmal mit concentrirter Salpetersäure gefällt. Durch Umkristallisiren aus schwach essigsaurem

Wasser erhält man feine, grüne Nadelchen, die, an der Luft getrocknet, der Analyse unterworfen wurden.

0.1136 g Sbst.: 0.0344 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.0814 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1176 g Sbst.: 0.1907 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O.

CoC<sub>20</sub>N<sub>5</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. Co 11.2, N 10.64, C 45.6, H 4.16.  
Gef. » 11.1, » 10.7, » 45.4, » 4.08.

Das analysirte Salz verlor im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid Wasser:

0.7188 g Sbst.: 0.0236 g H<sub>2</sub>O.

1 Mol. H<sub>2</sub>O. Ber. 3.6. Gef. 3.3.

Das wasserfreie Salz, der Verbrennung unterworfen, ergab:

0.1238 g Sbst.: 0.2206 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O.

CoC<sub>20</sub>N<sub>5</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.1, H 3.9.  
Gef. » 46.9, » 4.1.

#### Dichloro-tetrapyridin-kobaltibisulfat, [Cl<sub>2</sub>CoPy<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>H + 2H<sub>2</sub>O.

Setzt man zu einer Lösung des Chlorids Schwefelsäure, so fällt das Bisulfat in Form schöner Krystallchen aus. Zur Analyse wurde das Salz folgendermaassen dargestellt: 5 g Chlorid wurden in 50 g lauwarmem, schwach saurem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten allmählich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde aus Wasser von 50° umkristallisiert und dabei in Form kleiner Blättchen und Nadelchen erhalten. Das lufttrockne Salz ergab folgende Analyserwerthe:

0.0661 g Sbst.: 0.0176 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1830 g Sbst.: 0.0492 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1020 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 718 mm). — 0.1076 g Sbst.: 0.1632 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.0635 g BaSO<sub>4</sub>.

CoC<sub>20</sub>N<sub>4</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Ber. Co 10.20, N 9.70. C 41.4, H 4.3, SO<sub>4</sub> 16.6.

Gef. » 10.14, 10.1, » 9.97, » 41.3, » 4.5, » 16.0.

Der Wasserverlust über Phosphorpentoxyd:

0.643 g Sbst.: 0.0373 g H<sub>2</sub>O.

2 Mol. H<sub>2</sub>O. Ber. 4.2. Gef. 5.8.

#### Chloroplatinat, [Cl<sub>2</sub>CoPy<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>].

Vermischt man eine warme (50°) Lösung von 2 g Dichlorotetrapyridinkobaltichlorid in 25 g Wasser mit einer warmen Lösung von 1 g Platinchlorid in 20 g Wasser, so fällt ein kleinkristallinischer, grüner Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.2012 g Sbst.: 0.0084 g CoSO<sub>4</sub> + Pt.

Beim Auslaugen mit warmem, angesäuertem Wasser blieben 0.022 g Pt ungelöst.

CoC<sub>40</sub>H<sub>40</sub>NPtCl<sub>6</sub>. Ber. Co 16.2, Pt 9.84.

Gef. » 16.0, » 9.60.

Chloroaurat,  $[\text{Cl}_2\text{CoPy}_4](\text{AuCl}_4)$ .

Eine lauwarme Lösung von Dichlorotetrapyridiokobaltichlorid (2:30) wurde mit einer warmen Lösung von Goldchlorid (1:20) versetzt, wobei sich das Goldsalz als äusserst kleinkristallinischer, gelbgrüner Niederschlag ausschied. Es wurde abfiltrirt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0.0781 g Sbst.: 0.032 g  $\text{CoSO}_4 + \text{Au}$ .

Beim Auslaugen des Kobaltsulfats mit warmem Wasser blieben ungelöst: 0.0174 g.

0.1010 g Sbst.: 0.0812 g  $\text{Au} + \text{CoSO}_4$ , wovon 0.0443 g Au.

$\text{CoC}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Au}$ . Ber. Co 7.51, Au 22.2.

Gef. » 7.10, 7.7, » 22.3, 22.4.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1906.

237. C. Paal und Wilhelm Leuze: Ueber colloïdales Kupferoxyd.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingeg. am 9. April 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

In den Mittheilungen des Einen von uns über colloïdales Silberoxyd<sup>1)</sup> und Quecksilberoxyd<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass die durch Fällung von protalbin- und lysalbin-saurem Natrium mit Silbernitrat bzw. Quecksilberchlorid erhaltenen Silber- und Quecksilber-Salze der beiden Eiweissspaltungsproducte durch ätzende Alkalien wieder gelöst werden, wobei die betreffenden Schwermetallsalze in die Hydrosole des Silber- bzw. Quecksilber-Oxyds und protalbin- resp. lysalbin-saures Alkali gespalten werden. Dasselbe Verhalten zeigen nun auch die durch Fällung der Alkalosalze der beiden Eiweissspaltungsproducte mit löslichen Kupfersalzen erhaltenen Niederschläge von protalbin- und lysalbin-saurem Kupfer. Sie lösen sich in wässriger Kali- und Natron-Lauge zu tief blauvioletten, colloïdalen Flüssigkeiten. Durch weiteren, abwechselnden Zusatz von Kupfersalz und Alkali bis zur beginnenden Bildung eines bleibenden Niederschlages lassen sich Lösungen mit relativ hohem Gehalt an Kupferhydroxyd-Hydrosol gewinnen. Während die schon beschriebenen Adsorptionsverbindungen von colloïdalem Silberoxyd mit den Alkalosalzen der Eiweissspaltungsproducte (l. c.) bei der Dialyse gegen Wasser kein diffusibles Silber abgeben, enthalten die nach der gleichen Methode gewonnenen colloïdalen Kupferhydroxydlösungen wechselnde, aber stets nur äusserst geringe Mengen von diffusiblen Kupferverbindungen und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2206 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2219 [1902].