

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 Silberoxyd¹⁾ und Quecksilberoxyd²⁾ 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

¹⁾ Diese Berichte 35, 2206 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2219 [1902].

gleichen dadurch den ebenfalls schon beschriebenen, analogen Quecksilberoxydhydrosolen, welche bei ihrer Reinigung mittels Dialyse anfänglich Spuren von Quecksilber diffundiren lassen. Auf welchen Ursachen diese minimale Diffusibilität der Kupferlösungen beruht, liess sich bis jetzt nicht mit Sicherheit entscheiden. Vielleicht handelt es sich dabei um die Bildung geringer Mengen complexer Kupferverbindungen oder um diffusibles Kupferoxydammoniak, dessen Entstehung sich aus der Einwirkung der überschüssigen Natronlauge auf die Eiweisspaltungsproducte erklären liesse, wobei etwas Ammoniak abgespalten werden kann, das dann Kupferhydroxyd löst.

Während der Dialyse verändern die ursprünglich tief blau bis blauviolett gefärbten, colloidalen Flüssigkeiten ihre Farbe. Sie erscheinen schliesslich im reflectirten Licht schmutzig blau bis violett, im durchfallenden Licht braunviolett bis tief braun. Wahrscheinlich ist diese Farbenveränderung durch eine mehr oder minder vollständige Dehydratation des ursprünglichen Kupferhydroxyds bedingt. H. Ley¹⁾, welcher kürzlich colloidales Kupferoxyd durch hydrolytische Spaltung des Succinimidkupfers erhielt, giebt an, dass das flüssige Hydrosol tief dunkelbraun gefärbt ist. Wahrscheinlich liegt auch hier ein theilweise entwässertes Kupferhydroxyd vor.

Die von uns erhaltenen, mittels Dialyse gegen Wasser gereinigten, flüssigen Hydrosole zeigen in Folge der Schutzwirkung des protalbin- resp. lysalbin-sauren Alkalins grosse Beständigkeit gegen Wärme und gegen Elektrolyte. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade, schliesslich im luftverdünnten Raum, erhält man die Colloide in fester, unbegrenzt haltbarer, mit den ursprünglichen Eigenschaften in Wasser löslicher Form als spröde, glänzende, schwarze bis schwarzblaue Lamellen.

Gegen Ammoniak verhalten sich die flüssigen Kupferoxydhydrosole wie die des Silberoxyds (l. c.). Werden die ammoniakalischen Lösungen gegen Wasser dialysirt, so färben sich die Diffusate blau, und es ist schon nach kurzer Zeit Kupfer darin nachzuweisen. Aus dem colloidalen Kupfer-Oxyd resp. -Hydroxyd ist eine echte, diffusible Lösung von Kupferoxydammoniak entstanden.

Versetzt man die flüssigen Kupferoxydhydrosole vorsichtig mit verdünnten Säuren, so fallen die Adsorptionsverbindungen des festen Kupferoxydhydrosols mit den betreffenden freien Eiweisspaltungsproducten aus. Auf Zusatz von Alkali werden die ursprünglichen Hydrosole zurückgebildet. Ein Ueberschuss von Säure ist bei der Fällung zu vermeiden, da dieser das gefällte colloïdale Kupferoxyd unter Salzbildung löst.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2199 [1905].

Durch Reduktionsmittel wird das flüssige Kupferoxydhydrosol zu Kupferoxydul resp. zu elementarem, colloïdalem Kupfer reducirt. Hydroxylamin reducirt nur zum Kupferoxydul, während bei Anwendung von Hydrazinhydrat zuerst die charakteristische Färbung des Kupferoxyduls auftritt, das bei weiterer Einwirkung zum Kupferhydrosol reducirt wird (s. die folgende Abhandlung).

Colloïdales Kupferoxyd,

a) mit protalbinsaurem Natrium.

I. 6 g protalbinsaures Natrium (mit 3.0 pCt. Na) werden in 100 cm Wasser gelöst, die ca. 40° warme Lösung mit der dem Natriumgehalt äquivalenten Menge Kupfersulfat (0.98 g CuSO₄·5H₂O) gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit etwas Wasser ausgewaschen und dann in verdünnter Natronlauge gelöst. Die tiefblaue Lösung dialysirt man so lange gegen Wasser, bis im Diffusat Sulfat nicht mehr nachzuweisen ist.

Das Hydrosol, dessen Farbe während der Dialyse in ein unreines Blau übergeht, engte man auf dem Wasserbade ein und trocknete es schliesslich in vacuo über Schwefelsäure.

Das Präparat bildet schwarze, spröde, glänzende Lamellen. Im gepulverten Zustand ist es grau gefärbt. Es löst sich vollständig und leicht in kaltem Wasser zu einer im reflectirten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht braunen Flüssigkeit. Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo bewirkt keine Veränderung.

0.3862 g Sbst.: 0.0242 g CuO. Gef. Cu 5.05.

Die wässrige Lösung des Präparats färbt sich auf Zusatz von wenig Natronlauge roth.

10-prozentige und gesättigte Kochsalzlösung, im Verhältniss von 2:1 zum flüssigen Hydrosol gegeben, rufen weder in der Kälte noch beim Aufkochen Fällung hervor. 10-prozentige Chlorcalciumlösung verhält sich in der Kälte ebenso, beim Kochen scheidet sich das Gel in hellgraulblauen Flocken aus.

II. 5 g protalbinsaures Natrium (3.37 pCt. Na), in Wasser gelöst, wurden so lange mit Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Fällung eintrat, diese abfiltrirt, in etwas Natronlauge wieder gelöst und nochmals Kupfersulfat zugegeben, bis eben zur Bildung eines bleibenden Niederschlag, der durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht wurde. Die so erhaltene blaue Flüssigkeit wurde durch Dialyse gereinigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Schwarzblaue Lamellen, die sich in Wasser zu einer im reflectirten Licht unrein blauvioletten, im durchfallenden Licht braunen Flüssigkeit lösen. Durch Erhitzen auf 100° in vacuo wird das Product nicht verändert.

0.788 g Sbst.: 0.084 g CuO. Gef. Cu 8.51.

Aus der Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Säuren die Adsorptionsverbindung des Kupferoxydhydrosols mit freier Protalbinsäure ausgefällt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst das Kupfer aus dem Niederschlag heraus. Die durch Säuren erzeugte Fällung löst sich in ätzendem Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften. Mit Ammoniak erhält man dagegen eine echte Lösung.

Die verdünnte, wässrige Lösung des Präparats giebt mit 10-proc. Kochsalzlösung erst beim Erwärmen violette Opalescenz, mit gesättigter Chlor-natriumlösung schon in der Kälte; beim Erwärmen scheiden sich graue Flocken des Gels ab. 10-proc. Chlorcalciumlösung verhält sich ebenso.

III. 6 g protalbinsaures Natrium (3.0 pCt. Na), in 100 g Wasser gelöst, wurden abwechselnd mit Natronlauge und Kupfersulfat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag aufzutreten begann. Die Reioigung und Ueberführung der Lösung in feste Form geschah in der oben angegebenen Weise.

Das Präparat bildete schwarze Lamellen, das Pulver war rothbraun. Die wässrige Lösung erschien im reflectirten Licht als graubraune Milch, im durchfallenden Licht dunkelbraun.

0.454 g Sbst.: 0.068 g CuO. Gef. Cu 11.96.

Gegen 10-proc. und gesättigte Chlor-natriumlösung und 10-proc. Chlorcalciumlösung verhielt sich die Substanz wie Präparat II. Das Gel schied sich in Gestalt graubrauner Flocken aus.

b) Mit lysalbinsaurem Natrium.

IV. 2 g lysalbinsaures Natrium (6.94 pCt. Na) wurden in 50 g Wasser gelöst, mit der dem Natriumgehalt entsprechenden Menge Kupfersulfat (1.15 g) gefällt und dann etwas mehr als die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Natronlauge zugegeben. Die blauviolette Lösung wurde mittels Dialyse gereinigt. Gegen Ende der Dialyse war vorübergehend eine sehr geringe Menge Kupfer im Diffusat nachweisbar. Die Farbe des Hydrosols ging während der Diffusion in schmutzig blauviolett über.

Das feste Hydrosol bildete schwarze, spröde Lamellen. Die Lösung war im reflectirten Licht schwarz, im durchfallenden Licht unrein blauviolett. Das Präparat veränderte sich nicht beim Erhitzen auf 100° in vacuo.

0.238 g Sbst.: 0.032 g CuO. Gef. Cu 10.74.

V. 3 g lysalbinsaures Natrium wurden in der vorstehend angegebenen Weise mit 2.3 g Kupfersulfat gefällt und weiter verarbeitet.

Das Präparat glich in seinen Eigenschaften dem vorhergehenden, nur war die Lösung des festen Hydrosols im durchfallenden Licht von unrein braunvioletter Farbe.

0.2688 g Sbst.: 0.0388 g CuO, 0.053 g Na₂SO₄. Gef. Cu 11.53, Na 6.39.

Die Lösungen der beiden Präparate IV und V färben sich auf Zusatz von etwas Natronlauge rothviolett. Auf Zusatz verdünnter Essigsäure scheiden sie hellgrünlichblaue Flocken ab, die sich in Natronlauge mit violetter Farbe lösen.

10-proc., überschüssige Chlornatriumlösung wirkt auf das flüssige Hydrosol in der Kälte nicht ein. Beim Aufkochen bleibt die Flüssigkeit anfangs unverändert, nach einigem Stehen tritt Opalescenz ein.

Mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wird die Mischung opalisirend und beim Erhitzen scheiden sich graublaue Flocken des Gels ab. Ebenso wirkt auch 10-proc. Chlorcalciumlösung.

VI. Das Präparat wurde aus 5 g lysalbinsaurem Natrium (5.04 pCt. Na) wie V (s. o.) gewonnen. Nach beendigter Dialyse war die Lösung indigoblau.

Schwarze, glänzende, in Wasser leicht lösliche Lamellen, die in dünner Schicht grünliche Farbe besessen. Die wässrige Lösung war durch das Eindampfen olivfarbig geworden und ging auf Zusatz von wenig Alkali in violett über.

0.23 g Sbst.: 0.046 g CuO. Gef. Cu 15.98.

Gegen Elektrolyte verhielt sich die Substanz wie Präparat V.

VII. Wurde wie das weiter oben beschriebene Präparat III aus lysalbinsaurem Natrium (5.96 pCt. Na) dargestellt.

Glänzende, schwarze Lamellen, deren wässrige Lösung im durchfallenden Licht eine röthlichbraune, im auffallenden eine unrein schwarzblaue Farbe besitzt. Zusatz von Alkali bewirkte keine Farbenänderung.

0.478 g Sbst.: 0.1238 g CuO. Gef. Cu 20.91.

VIII. Darstellung wie bei VII.

Glänzend schwarzblaue Kruste, deren Pulver blaugrüne Farbe zeigt. Die wässrige Lösung erscheint im auffallenden Licht als blaue Milch, im durchfallenden ist sie klar und tiefbraun. Auf Zusatz von ein paar Tropfen Natronlauge wird die Lösung im reflectirten Licht tiefer blau, im durchfallenden Licht ist keine Veränderung zu bemerken.

0.2842 g Sbst.: 0.0832 g CuO, 0.0228 g Na₂SO₄. Gef. Cu 23.39, Na 2.60.

In der wässrigen Lösung des Hydrosols erhält man auf Zusatz verdünnter Säure eine hellgrüne, flockige Fällung, die sich in Natronlauge zu einer dunkelblauen Milch löst. Das 2-fache Volumen 10-proc. Chlornatriumlösung bewirkt im flüssigen Hydrosol weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Veränderung. Gesättigte Chlornatriumlösung und 10-proc. Chlorcalciumlösung (1:1 Vol.) sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung, beim Kochen fällen sie das Gel in graublauen Flocken.

Hrn. E. Weidenkaff sind wir für die Ausführung einiger Analysen zu bestem Danke verpflichtet.