

Liste zuerst Hr. W. Ostwald in Betracht. Derselbe hat sich bereit erklärt, in den Ausschuss einzutreten, und ferner ist seitens des Hrn. F. W. Clarke die Zustimmung zu dieser Anordnung ausgesprochen worden. Demzufolge wird künftig die engere internationale Atomgewichts-Commission aus den HHrn.:

F. W. Clarke, Vorsitzender,
Th. E. Thorpe,

H. Moissan,
W. Ostwald

bestehen.

342. H. Ley und F. Werner: Ueber Schwermetallsalze sehr schwacher Säuren und Versuche zur Darstellung colloïdaler Metalloxyde.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1906.)

Wie kürzlich mitgetheilt wurde¹⁾, wird das normale Kupfersalz des Succinimids bei der Hydrolyse unter Umständen in glatter Reaction in Säure und Base gespalten, welch' letztere dabei in colloïdalem Zustande auftritt. Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit der Absicht unternommen, eine einfachere Darstellungsmethode für das Kupfersuccinimid aufzusuchen, sowie andere Schwermetallsalze des Succinimids und verwandter schwacher Säuren darzustellen, um auf analogem Wege zu anderen Metalloxydhydrosolen zu kommen.

Es gelang uns, ein Kobalt- und Nickel-Salz des Succinimids zu erhalten; ein Versuch, das Kupfersalz des in vielen Punkten dem Succinimid ähnlichen Camphersäureimids darzustellen, führte zu einer, ausser Kupfer noch Alkali enthaltenden Verbindung, die als das Natriumsalz eines complexen Kupfercamphersäureimids anzusprechen ist.

Die unter 1, 2 und 4 genauer beschriebenen Verbindungen sind geradezu typische Vertreter äusserst leicht hydrolysirbarer Salze, die in Lösung bei Gegenwart eines Ueberschusses der freien, schwachen Säure durchaus beständig, in rein wässriger Lösung jedoch schon in der Kälte einer völligen hydrolytischen Spaltung anheimfallen. Das Nickelsalz des Succinimids ist zum Unterschied vom Kobaltsalz wesentlich beständiger, auch sind bei erstgenanntem Salz deutliche Anzeichen vorhanden, dass bei der Hydrolyse das Nickelhydroxyd in Form des allerdings wenig beständigen Hydrosols erscheint.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2199 [1905].

1. Kupfersuccinimid, $\text{Cu}(\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2$, wird einfacher als früher beschrieben unter Umgehung des Quecksilbersuccinimids auf folgende Weise dargestellt:

In eine Lösung von 2 g Kupferacetat in 20 g Wasser werden unter schwachem Erwärmen 4 g festes Succinimid (ca. 4 Mole) eingetragen und tropfenweise eine Lösung von 0.8 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser zugegeben. Bei jedem Tropfen erfolgt tiefe Blaufärbung unter Bildung eines heller gefärbten Niederschlages, der sich jedoch beim Schütteln wieder löst. Wird die Flüssigkeit in einer flachen Krystallisirschale im Vacuumexsiccator zur Krystallisation hingestellt, so scheidet sich innerhalb einiger Stunden der grösste Theil des gebildeten Salzes in reinem Zustande aus.

0.500 g Sbst.: 0.1091 g CuO .

$\text{Cu}(\text{NC}_4\text{O}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 17.30. Gef. Cu 17.44.

Uebrigens kann man zur Darstellung des Salzes auch grössere Mengen in Angriff nehmen.

Wie schon früher erwähnt, lässt sich durch Dialyse der hydrolysirten Lösungen des Salzes das Succinimid weitgehend entfernen; wir erhielten unter geeigneten, später genauer mitzutheilenden Versuchsbedingungen Lösungen des Colloids, die nur wenige Zehntel Procente an Succinimid enthielten¹⁾.

Entsprechend der tiefbraunen Farbe dieser Colloïdlösungen ist jedenfalls nicht Cuprihydroxyd in Lösung, sondern — wie das auch schon in der früheren Mittheilung angedeutet, aber nicht besonders betont wurde — Kupferoxyd resp. ein weniger wasserhaltiges Product als Kupferoxydhydrat. Zu der gleichen Ansicht sind kürzlich auch Paal und Lenze²⁾ gekommen.

Die Hydrolyse des Kupfersuccinimids verläuft höchst wahrscheinlich primär unter Bildung des normalen Hydroxyds $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das, ebenfalls als Hydrosol vorhanden, leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser abgibt und in ein hydratisches Kupferoxyd, vielleicht $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Bekanntlich haben die Versuche von Spring und Lucion³⁾, sowie von van Bemmelen⁴⁾ gezeigt, dass das blaue Hydrogel des Kupferhydroxyds schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch äusserst langsam eine Dehydratation erleidet und dass Zusätze von Salzen den letzten Vorgang beträchtlich beschleunigen. Auch in

¹⁾ Die in der ersten Mittheilung erwähnten mikroskopischen Beobachtungen über die Ausflockung in Capillaren bedürfen noch der weiteren Prüfung. Vielleicht ist das mikroskopische Bild theilweise durch eine Linsenwirkung der Capillaren zu Stande gekommen.

²⁾ Diese Berichte 39, 1546 [1906].

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 2, 195 [1892].

⁴⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 5, 466 [1894].

dem vorliegenden Falle dürfte die Anwesenheit des Succinimids katalytisch beschleunigend auf die Entwässerung des zuerst entstehenden normalen Hydroxyds wirken.

2. Kobaltsuccinimid, $\text{Co}(\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2$, haben wir ebenfalls vom Acetat ausgehend dargestellt, und zwar kamen 2.3 g krystallisiertes Kobaltacetat, 6 g Succinimid und 0.8 g Natriumhydroxyd in möglichst concentrirter Lösung in Anwendung. Bei allmählichem Zusatz des Natrons zu der mit Succinimid versetzten Acetatlösung entsteht zuerst tiefe Violettfärbung, dann Rückbildung der rothen Farbe unter Abscheidung eines deutlich krystallisirten, lachsfarbigten Niederschlages, der das gesuchte Salz darstellt. Die Analyse eines an der Luft getrockneten Präparates ergab einen Gehalt von 6 Mol. Krystallwasser.

0.3100 g Sbst.: 0.0513 g Co. — 0.2405 g Sbst.: 0.0390 g Co.

$\text{Co}(\text{NC}_4\text{O}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ Ber. Co 16.25. Gef. Co 16.55, 16.22.

Das Salz löst sich in Alkohol mit violetter Farbe; diese Lösung scheint recht beständig zu sein. Mit Wasser tritt fast momentan Hydrolyse ein, schon beim Uebergiessen des festen Salzes mit Wasser tritt in der Kälte Abscheidung von blauem Kobalhydroxyd resp. von basischem Salz ein. Die Hydrolyse scheint in rein wässriger Lösung nicht unter Bildung eines Sols zu verlaufen.

3. Nickelsuccinimid, $\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2$, erhielten wir in folgender Weise: Eine Lösung von 5 g krystallisiertem Nickelacetat und 6 g Succinimid in ca. 75 ccm Wasser [1 Mol $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ auf 3 Mole $\text{NC}_4\text{H}_3\text{O}_2$] wurde mit 8 ccm einer 20-proc. Natronlauge möglichst rasch versetzt. Das zunächst sich abscheidende Nickelhydroxyd löst sich beim Schütteln wieder auf und aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich bald ein hellblauer Krystallhrei ab. Das lufttrockne Präparat enthält nach der Analyse 8 Mol. Krystallwasser.

0.3080 g Sbst.: 0.0565 g NiO. — 0.2072 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 741 mm).

$\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 14.72, N 7.03.

Gef. » 14.42, » 7.06.

Das hellblaue, bei 110—111° schmelzende, krystallinische Salz ist gegen Wasser wesentlich beständiger als die anderen Verbindungen. Bei niederer Temperatur (ca. 30°) geht eine geringe Menge des Salzes mit grünlicher Farbe in Lösung, bei höherer Temperatur tritt ein Punkt ein, wo die Lösung eine charakteristische, bläuliche Opal-

¹⁾ Nach einer mit einem anderen Präparat vorgenommenen Stickstoffbestimmung scheint noch ein anderes Hydrat, vielleicht mit 8 Mol. Krystallwasser, zu existiren. Da uns diese Frage vorläufig nicht mehr interessirte, haben wir keine weiteren Versuche nach dieser Richtung hin gemacht.

escenz (oder Fluorescenz?) annimmt, ohne dass jedoch eine Abscheidung erfolgt. Salze bewirken in diesen Lösungen Ausfällung von Nickelhydroxyd. Die hydrolysierten Lösungen sind bei Luftabschluss längere Zeit haltbar, auch lässt sich das Succinimid theilweise durch Dialyse entfernen. In den grünlichen Lösungen dürfte somit wohl sicher das Hydrosol des Nickelhydroxyds vorliegen.

4. Kupfercamphersäureimid. Camphersäureimid, das nach den Angaben von Tafel und Eckstein¹⁾ dargestellt wurde, ist wie Succinimid eine sehr schwache Säure, was schon aus der fast neutralen Reaction der wässrigen Lösung dieses Stoffes folgt. Wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes des Imids mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Kupferacetat versetzt, sodass ersteres im Ueberschuss verbleibt (etwa 2 Mole Natriumsalz auf $\frac{1}{4}$ Mol Kupferacetat), so fällt unter vorübergehender Abscheidung von Kupferhydroxyd ein krystallinischer Niederschlag aus, der zufolge der Analyse das Natriumsalz eines complexen Kupfercamphersäureimids, $\text{H}_2\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_4$, darstellt; die Analysenzahlen stimmen am besten auf die Formel: $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NNa} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

1.0042 g Subst.: 0.0742 g CuO, 0.1308 g Na_2SO_4 . — 0.9975 g Subst.: 0.0745 g CuO, 0.1383 g Na_2SO_4 . — 1.0075 g Subst.: 0.0777 g Cu_2S . — 0.9910 g Subst.: 0.0777 g Cu_2S .

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 6.29, Na 4.55.
Gef. » 5.91, 5.97, 6.16, 6.26, » 4.22, 4.49.

Das Salz bildet rothviolette Blättchen; wird es mit kaltem Wasser übergossen, so scheidet sich nach kurzer Zeit blaues Kupferhydroxyd ab, Erwärmen der Lösung hat die Bildung des braunen, hydratischen Oxyds im Gefolge. Daes die Hydrolyse nicht unter Bildung des Colloïds verläuft, erklärt sich ohne weiteres dadurch, dass das bei Zersetzung des Complexsalzes entstehende, hydrolytisch gespaltene Natriumsalz des Camphersäureimids die Abscheidung des Kupferhydroxyds begünstigt. Mit verdünnter Essigsäure wird das Salz sofort zersetzt unter Bildung des Imids, das durch den Schmelzpunkt erkannt wurde.

Die Versuche, die wir als vorläufige betrachten, sollen auf verschiedene andere Salze von Säureamiden und Säureimiden ausgedehnt werden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3274 [1901].