

Antwort geben können. Man kann daher annehmen, daß bei den Peptisationserscheinungen hier nicht die freien Ionen, sondern die assoziierten Salzkomplexe die stärkste Wirkung ausüben.

Zusammenfassung.

1. Koaguliert man Hämoglobin mit KCl und $MgCl_2$, so wirken: a) Äthylenglykol sensibilisierend und b) Glycerin meist stabilisierend.

2. Die Viskosität von Wasser-Alkoholgemischen in Gegenwart von KCl und $MgCl_2$ und Gemischen aus koagulierendem Hämoglobin + Alkohol wurde gemessen.

3. Die Peptisationsversuche zeigten, daß in einem Gemisch von viel C_3H_7OH und hoher

$MgCl_2$ -Konzentration Hämoglobin sich leichter löst als in Gegenwart von wenig $MgCl_2$ und Alkohol.

Aus diesen sowie den früheren (loc. cit.) Versuchsergebnissen wurde der Schluß gezogen, daß die Stabilisation ihren Grund in der peptisierenden Wirkung der Salze hat; diese kommt aber zustande in Gegenwart von solchen Alkoholen, die die Viskosität des Mediums stark erhöhen und die Dielektrizitätskonstante desselben stark vermindern.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Riga, im September 1927.

Universität, Dispersoidologisches Laboratorium.

Ueber die blaue Farbe der Kupfer-Ammoniumkomplexe.

Von S. S. Bhatnagar, Dina Nath Goyle und Mata Prasad¹⁾.

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

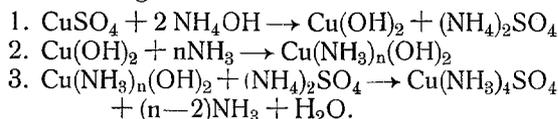
Einleitung.

Die Bildung einer tief blau gefärbten Lösung bei der Zugabe von Ammoniak zur Lösung eines Kuprisalzes ist eine durchaus bekannte Erscheinung. Sie ist schon vielfach untersucht worden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse machten es wahrscheinlich, daß das Kupri-Ion der Lösung bei der Zugabe von Ammoniak in das intensiv blau gefärbte komplexe Ion $Cu(NH_3)_4^{++}$ übergeht.

Diese Ansicht ist von Reychler²⁾ vertreten worden, der fand, daß bei Zugabe von Ammoniak zu einer Kupfersulfatlösung der Gefrierpunkt dieser Lösung nur sehr wenig verändert wird. Die Bildung eines Komplexions in einer ammoniakalischen Kuprisalzlösung wurde ferner von Gauß durch Dampfdruckmessungen erwiesen³⁾, von Dawson und McGrae durch Bestimmung des Teilungskoeffizienten⁴⁾, von Bouzat⁵⁾ durch thermische Messungen und von Blanchard⁶⁾ durch Viskositätsmessungen.

Locke und Forsal⁷⁾ fanden, daß das Verhältnis zwischen Kupfer und Ammoniak bei

diesem Komplex in keinem Falle von 1:4 abweicht. Eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat enthält also nur das eine komplexe Salz $Cu(NH_3)_4SO_4$. Von Dawson⁸⁾ wurde dies nicht anerkannt. Er zeigte, daß die Reaktion zwischen Kuprisalz und Ammoniak durch Dissoziationserscheinungen kompliziert wird, für die er etwa folgendes Schema aufstellte:



Eine ammoniakalische Lösung eines Kuprisalzes enthielte also dann folgende Kationen: $Cu(NH_3)_4^{++}$, $Cu(NH_3)_n^{++}$, Cu^{++} . Das Verhältnis der Mengen dieser Ionen variiert mit der Konzentration des Kupfersalzes und mit dem Verhältnis von Ammoniak zu Kupfersalz.

Bei der Reaktion zwischen Kupfersalz und Ammoniak entsteht zunächst vor dem Erscheinen der blauen Farbe ein grünlicher gallertartiger Niederschlag, der bei Zugabe weiterer Mengen von Ammoniak verschwindet. Diese Erscheinung ist offenbar ganz analog den Vorgängen, die bei der Zugabe von Natronlauge zu einer mit Zucker⁹⁾, Gummiarabikum¹⁰⁾, Weinsäure, Gelatine usw. gemischten Lösung eines Kupfersalzes eintreten, wo auch zunächst ein grünlicher Niederschlag entsteht, der sich dann auf-

¹⁾ Uebersetzt von R. Köhler (Leipzig).

²⁾ Reychler, Bull. Soc. Chim. 3, 13, 387 (1895).

³⁾ Gauß, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 259 (1900).

⁴⁾ Dawson u. McGrae, Journ. Chem. Soc. 77, 1239 (1900); 79, 1072 (1901).

⁵⁾ Bouzat, Ann. Chim. Phys. 7, 29, 372 (1903).

⁶⁾ Blanchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1315 (1904).

⁷⁾ Locke u. Forsal, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 268 (1904).

⁸⁾ Dawson, Journ. Chem. Soc. 89, 1668 (1906).

⁹⁾ Vgl. Th. Graham, Phil. Trans. 151, 183 (1861).

¹⁰⁾ Vgl. Ludwig, Brandos. Archiv. 82, 157 (1855).

löst. Hier ist es überall erwiesen, daß die blaue Flüssigkeit eine kolloide Lösung von Kupferhydroxyd ist, die infolge der peptisierenden Wirkung der genannten Substanzen gebildet wird. Die Verfasser kamen daher zu der Meinung, daß die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen ebenfalls auf die Anwesenheit von kolloidem Kupferhydroxyd zurückzuführen sei, das in diesem Falle durch Ammoniak peptisiert wäre.

Die Arbeiten von Zsigmondy, Faraday, Mie, Wo. Ostwald, Westgren, Porter, Raman und Lord Rayleigh u. a.¹¹⁾ zeigen, daß die Teilchengröße für die Farbe der Lösung ein sehr wichtiger Faktor ist. Dies geht ganz besonders schön aus den Beobachtungen Zsigmondy's an seinen Goldsolen hervor. Er fand, daß sich deren Farbe bei einer Verminderung der Teilchengröße von 75 auf $6\mu\mu$ von rot zu schwach gelb verändert. In ähnlicher Weise können Kupferhydroxydsol von grüner bis tief blauer Farbe erhalten werden, je nach dem angewandten Peptisationsmittel. Ja Martin H. Fischer und M. O. Hooker¹²⁾ führen die starken Variationen der Farbe der Fehling'schen Zuckerprobe bei klinischen Versuchen (zwischen gelb und blaugrün) auf eine solche Aenderung der Teilchengröße des Kupferoxydes und auf die entsprechende Farbe-Dispersitätsgrad-Regel von Wo. Ostwald zurück. Da also eine enge Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und Farbe besteht¹³⁾, so erschien es als durchaus wahrscheinlich, daß die Farbe der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen zum großen Teil auf kolloidgelöstes Kupferhydroxyd zurückzuführen sei.

Experimenteller Teil.

Die Untersuchung war in der Hauptsache ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Kupfer-Ammoniakverbindungen und der kolloiden Kupferhydroxydlösungen.

Herstellung der Kupferhydroxydsol. Die Kupferhydroxydsol wurden durch Elektrolyse einer Kaliumchloridlösung mit 1,5 Proz. Gelatine unter Verwendung von Kupferkathoden dargestellt. Die Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis sich eine genügend konzentrierte Lösung von intensiv blauer Farbe gebildet hatte. Die Lösung wurde dann durch einen Gooch-

¹¹⁾ Siehe z. B.: Lord Rayleigh, Phil. Mag. 37, 98 (1918).

¹²⁾ M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Journ. Lab. Clin. Medicine 3, Nr. 6 (1918).

¹³⁾ Vgl. die Monographie über diesen Gegenstand von Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 409 (1911); speziell S. 474.

tiegel filtriert und so lange dialysiert, bis Chlorid und Alkali nicht mehr nachzuweisen waren.

Herstellung des Kupferammoniumsulfats. Die Kupfersulfatlösung wurde durch Auflösen von reinstem Kupfersulfat und Zugabe von reinem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des zunächst gebildeten grünlichen Niederschlags hergestellt.

In den Lösungen wurde der Gehalt an Kupfer nach den üblichen maß- und gewichtsanalytischen Methoden bestimmt. Danach wurden die Lösungen so verdünnt, daß der Gehalt an Kupfer in der Kupferammoniumsulfatlösung und in dem Kupferhydroxydsol 0,0067 g Kupfer auf 1 ccm war. Es wurden die Absorptionsspektren dieser Lösungen aufgenommen und Kataphorese, Dialyse und Elektrolytfällung untersucht.

a) Absorptionsspektren.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Quarzspektrographen von A. Hilgers, Größe E4 aufgenommen. Die Lichtquelle war ein Eisenlichtbogen. Die zu untersuchende Lösung befand sich in einem Baly-Rohr, so daß verschiedene Schichtdicken untersucht werden konnten. Um etwaige Fehlschlüsse zu vermeiden, wurden zunächst folgende Spektren photographiert: Eisenlichtbogen, Eisenlichtbogen mit leerem Baly-Rohr, 1,5 prozentige Gelatine-lösung, Ammoniak, Ammoniumsulfat; die Schicht betrug 6 cm. In Fig. 1 sind diese Spektren dargestellt. Fig. 2 und 3 zeigen die Spektren der beiden zu untersuchenden Lösungen in verschiedenen Schichtdicken.

Die große Ähnlichkeit der in Fig. 2 und 3 dargestellten Spektren zeigt deutlich, daß die blaue Farbe in beiden Fällen auf die gleichen Ursachen zurückzuführen ist. Da beim Kupferhydroxydsol die kolloiden Teilchen für die Farbe verantwortlich sind, so ist es höchst wahrscheinlich, daß die Farbe der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen denselben Grund hat, daß also in ihnen kolloide, durch Ammoniak peptisierte Kupferhydroxydteilchen vorhanden sind.

b) Kataphorese.

Bei der Kataphorese der ammoniakalischen Kupfersalzlösung schied sich an der Anode ein grünlicher Niederschlag ab, die Teilchen haben also negative Ladung. Genau dasselbe ergab sich bei der Kataphorese des Kupferhydroxydsols.

c) Dialyse.

Die ammoniakalische Kupfersulfatlösung wurde sodann der Dialyse unterworfen. Das

Außenwasser wurde täglich gewechselt. Die Dialyse wurde fortgesetzt, bis die Flüssigkeit elektrolytfrei war. Das Kupfer konnte nicht vollständig aus der blauen Lösung herausdialysiert werden, ein Teil blieb immer als grünlicher Niederschlag am Boden des Dialysators liegen. Dies deutet darauf hin, daß die ammoniakalische Kupferlösung kolloide Teilchen enthält, die nicht dialysieren. Derartige Teilchen sind wahrscheinlich schon von Anfang an in geringer Menge

in der Lösung vorhanden. Während der mit starker Verdünnung verbundenen Dialyse steigt dann ihre Konzentration entsprechend folgenden Gleichungen:

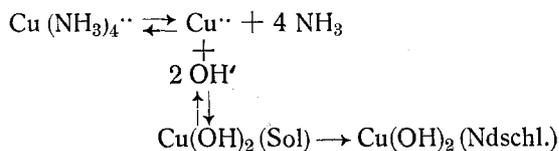


Fig. 1

- | | | | | | |
|----|--------------------------------|---|---|-------------------|---|
| 1. | 1,5 prozentige Gelatinelösung. | | | | |
| 2. | Spektrum des Eisenlichtbogens. | | | | |
| 3. | " " | " | + | leeres Baly-Rohr. | |
| 4. | " " | " | + | " " | Ammoniak. |
| 5. | " " | " | + | " " | Gemisch von NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. |
| 6. | " " | " | + | " " | Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. |

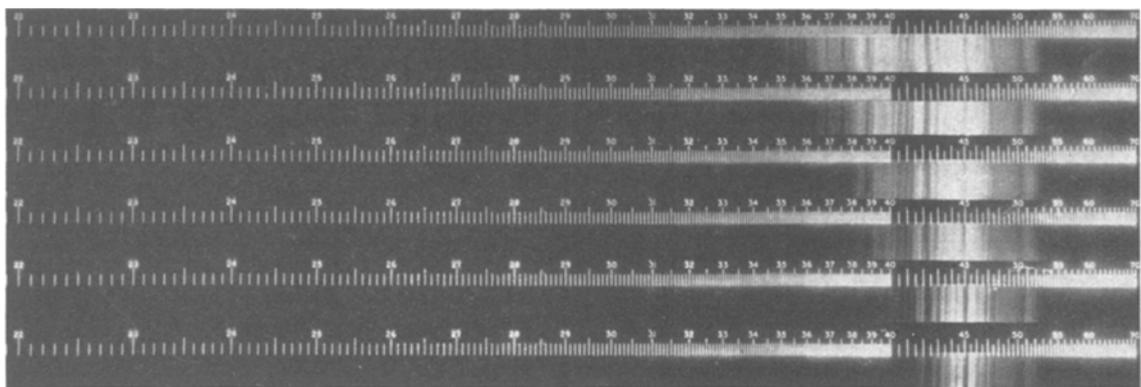


Fig. 2

- | | |
|----|--|
| 1. | Kupferhydroxydsol mit 1,5 Proz. Gelatine, Schichtdicke 1 cm. |
| 2. | " " " 1,5 " " " 2 " |
| 3. | " " " 1,5 " " " 3 " |
| 4. | " " " 1,5 " " " 4 " |
| 5. | " " " 1,5 " " " 5 " |
| 6. | " " " 1,5 " " " 6 " |

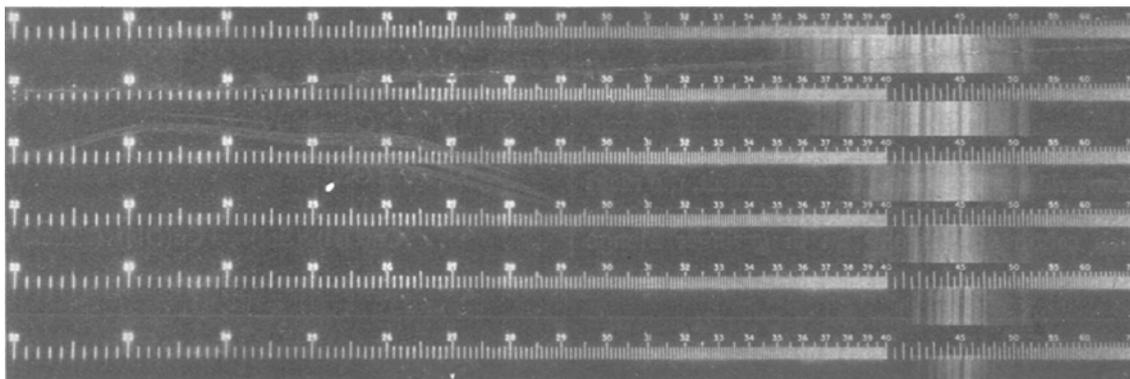


Fig. 3

1.	Ammoniakalische Kupfersulfatlösung	mit	1,5	Proz. Gelatine,	Schichtdicke	1	cm.
2.	"	"	1,5	"	"	2	"
3.	"	"	1,5	"	"	3	"
4.	"	"	1,5	"	"	4	"
5.	"	"	1,5	"	"	5	"
6.	"	"	1,5	"	"	6	"

Schließlich sind keine molekulardispersen Kupferammoniumverbindungen in der Lösung vorhanden, die herausdialysieren können.

Die Ergebnisse der kataphoretischen und dialytischen Versuche machen es wahrscheinlich, daß in den ammoniakalischen Kupfersalzlösungen kolloides Kupferhydroxyd vorhanden ist, wobei Ammoniak als Peptisator wirkt. Die ammoniakalische Kupfersulfatlösung verhält sich allerdings nicht ganz wie eine kolloide Kupferhydroxydlösung, da eine vollständige Peptisation des Kupferhydroxyds nicht stattfindet infolge der geringen Adsorbierbarkeit des Ammoniaks und anderer Alkalien. Zu demselben Ergebnis, also der Annahme, daß eine ammoniakalische Kupfersalzlösung immer etwas kolloid gelöstes Kupferhydroxyd enthält, kamen früher Prudhomme¹⁴⁾, Peligot¹⁵⁾ und Grignet¹⁶⁾.

d) Elektrolytflockung.

Die Untersuchung der Elektrolytwirkung stieß auf Schwierigkeiten, da die meisten Elektrolyte mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak oder Sulfat reagieren. Bei den wenigen Elektrolyten, deren Untersuchung möglich war, ließ sich eine koagulierende Wirkung beobachten. Die Intensität der Farbe war merklich geringer geworden. Dies ist wieder ein Beweis dafür,

daß die Farbe auf die Anwesenheit von kolloidem Kupferhydroxyd zurückzuführen ist, das durch Elektrolyte koaguliert wird. Die koagulierende Wirkung war am stärksten bei Kalium- und Natriumsulfat.

e) Schlußfolgerungen.

N. R. Dhar¹⁷⁾ bemerkt zu vorliegender Frage folgendes: „Die Erklärung dafür, daß ammoniakalische Kupfersalzlösungen und Fehling'sche Lösung oder die durch Zugabe von Alkali zu Kupfersalzen in Gegenwart von Zucker oder Glycerin hergestellten blauen Lösungen dieselbe Farbe haben, scheint mir in der Tatsache begründet zu sein, daß wir in allen diesen Lösungen negativ geladenes Kupferoxyd annehmen können, das der Träger der blauen Farbe ist.“

In der vorliegenden Untersuchung ist durch Aufnahme der Absorptionsspektren der Beweis erbracht worden, daß die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen zum großen Teil auf das darin vorhandene Kupferhydroxyd zurückzuführen ist. Daß dieses Kupferhydroxyd sich in kolloidem Zustande befindet, ist durch dialytische und kataphoretische Versuche erwiesen worden.

*Chem. Laboratorium der Punjab-Universität
Lahore, Indien.*

¹⁴⁾ Prudhomme, Journ. Chem. Soc. **25**, 672 (1872).

¹⁵⁾ Peligot, Ann. Chim. Phys. **3**, 63, 343 (1861).

¹⁶⁾ Grignet, Compt. rend. **55**, 741 (1762).

¹⁷⁾ N. R. Dhar, Journ. Phys. Chem. **29**, 1394 (1925).