

äußerst selten im Pflanzenreich nachgewiesen wurde — von van der Haar¹⁷⁾ im Kastaniensamen-Saponin, von Tschirch und Gauchmann¹⁸⁾ bei der Hydrolyse der Glycyrrhizinsäure —, in einem so verbreiteten pflanzlichen Produkt, wie es das Stroh darstellt, vorkommt.

Eberswalde, im Mai 1925.

282. C. Paal und Hans Boeters: Über kolloides Kobaltihydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Die Darstellung von kolloidem Kobaltihydroxyd aus primär entstehendem Kobaltohydroxyd unter Verwendung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium¹⁾ als Schutzkolloide nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren ist bisher nur in der Patentliteratur kurz beschrieben worden. In der Folge wurde Kobaltohydroxyd, frei von Schutzkolloiden als sehr verdünntes, unbeständiges Hydrosol von Arthur Müller²⁾ erhalten. Im Anschlusse an eine schon vor längerer Zeit erschienene Mitteilung über kolloides Nickelhydroxyd⁴⁾ berichten wir nachstehend über die Gewinnung von kolloidem Kobalto- und Kobaltihydroxyd.

Werden wäßrige Lösungen der vorgenannten Schutzkolloide abwechselnd in kleinen Anteilen mit verdünnter Kobaltchlorür-Lösung und Natronlauge versetzt, so entsteht zuerst ein rötlicher Niederschlag, der auf Zusatz des Alkalis mit im durchfallenden Licht grüner, im reflektierten Licht rotbrauner Farbe als Kobaltohydroxyd-Hydrosol in Lösung geht. Wie bei den entsprechenden Nickelhydroxydul-Hydrosolen (l. c.), ist die Schutzwirkung der Salze der beiden Eiweiß-Spaltprodukte im Vergleich zu der gegenüber anderen anorganischen Hydrosolen, insbesondere von Metall-Kolloiden, nur gering. Schon nach Zugabe einer 10% Kobalt entsprechenden Menge an Kobaltsalz macht sich Trübung bemerkbar, die durch Natronlauge nicht mehr kolloid gelöst wird. Die so erhaltenen Kobalthydroxydul-Hydrosole wurden durch Dialyse gereinigt, die ungefähr 3—4 Tage Zeit beansprucht. Hierbei tritt durch den Luft-Sauerstoff Oxydation zum Kobaltihydroxyd-Hydrosol, $\text{Co}(\text{OH})_3$, ein, die sich durch einen allmählich vor sich gehenden Farbenwechsel von Grün in Rotbraun im durchfallenden Licht und von Rotbraun in Schwarz im auffallenden Licht kund gab. Das durch Dialyse von Elektrolyten befreite Hydrosol ließ sich ohne Schwierigkeit durch Eindunsten in feste, viele Jahre kolloidlöslich bleibende Form überführen, deren Kobalt-Gehalt jedoch 10% nicht überstieg.

Ein Versuch, durch Vorbehandlung der beiden Schutzkolloide mit Natronlauge eine Steigerung der Schutzwirkung zu erreichen, wie dies mit Erfolg bei der Darstellung hochprozentiger Kupferhydroxyd-Hydrosole gelungen war⁵⁾, führte nicht zum Ziel. Als wir jedoch, um unmittelbar zum Kobaltihydroxyd-Sol zu gelangen, die Umsetzung des Kobaltchlorürs mit Natronlauge in Gegenwart der Schutzkolloide unter Zusatz von Hydro-

¹⁷⁾ R. 42, 1082 [1923]. ¹⁸⁾ Ar. 246, 545—558 [1908].

¹⁾ B. 35, 2195 [1902]. ²⁾ D. R. P. 180729, C. 1907, I 856.

³⁾ Z. a. Ch. 57, 315. ⁴⁾ B. 47, 2200 [1914].

⁵⁾ Kolloid-Zeitschr. 30, I [1922].

peroxyd ausführten, entstanden Hydrosole, die in fester, kolloid-löslicher Form einen Gehalt von über 20% Kobalt aufwiesen. Die so erhaltenen Präparate zeigten im übrigen dieselben Eigenschaften wie die vorerwähnten Kobaltihydroxyd-Hydrosole mit niedrigem Kobalt-Gehalt. Unerwarteterweise üben also die beiden Schutzkolloide gegenüber dem Kobaltihydroxyd eine mehr als doppelt so starke Schutzwirkung aus als gegenüber dem Kobaltihydroxydul.

Beschreibung der Versuche.

Kolloides Kobaltihydroxyd.

a) Oxydation mit Luft-Sauerstoff.

Für die Darstellung der nachfolgend zu beschreibenden Präparate von Kobaltihydroxyd-Hydrosolen aus primär entstehendem Kobaltihydroxydul-Hydrosol kamen eine 1% Kobalt enthaltende wäßrige Kobaltchlorür-Lösung und *n*-Natronlauge zur Anwendung.

Mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid.

I. 1 g protalbinsaures Natrium, in 25 ccm Wasser gelöst, wurde abwechselnd in kleinen Anteilen mit Kobaltchlorür-Lösung und *n*-Natronlauge versetzt. Der zuerst entstandene rötliche Niederschlag von Kobaltprotalbinat ging auf Zusatz von Natronlauge als Kobaltihydroxyd-Hydrosol in Lösung. Die abwechselnde Zugabe von Kobaltsalz-Lösung und Natronlauge wurde bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung fortgesetzt, die sich schon nach Zugabe von 9 ccm der Kobalt-Lösung (= 0.09 g Co) bemerkbar machte. Das im durchfallenden Licht tiefgrüne, im auffallenden Licht rotbraune Kobaltihydroxydul-Sol wurde hierauf zwecks Befreiung von entstandenem Chlornatrium und überschüssiger Lauge der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis sich das Diffusat frei von Chlor-Ion erwies, was bei täglich 2-maligem Wechsel des Außenwassers nach 3–4 Tagen der Fall ist. Schon nach einem Tage war infolge von Oxydation durch den Luft-Sauerstoff die Umwandlung in das Kobaltihydroxyd-Hydrosol eingetreten; denn der Dialysator-Inhalt zeigte nun im durchfallenden Licht rotbraune Farbe, während er im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz erschien.

Nach Abfiltrieren von einer geringen flockigen Ausscheidung geschah die Überführung des Hydrosols in feste Form durch Einengen im luftverdünnten Raum (25 mm Druck) bei 50–60° und schließliches Verdunsten des konz. Sols im evakuierten Exsiccator zur Trockne.

Das Präparat bildete spröde, glänzende Lamellen, die in dünner Schicht im durchfallenden Licht rotbraune, im reflektierten Licht tiefschwarzbraune Farbe zeigten und sich in Wasser leicht, auch nach längerem Aufbewahren wieder zum Hydrosol lösten. Ausbeute 0.87 g.

Die Bestimmung des Kobalts und Natriums geschah bei allen Präparaten durch vorsichtiges Verkohlen, Auslaugen des Alkalis mit Wasser und Überführung in Natriumsulfat. Das Kobalt wurde dem Rückstand mit Salzsäure entzogen und elektrolytisch bestimmt.

0.1376 g Subst.: 0.0121 g Co, 0.0161 g Na₂SO₄. — Gef. Co 8.78, Na 3.78; Co(OH)₂ 16.87%.

Mit lysalbinsaurem Natrium.

II. 1 g lysalbinsaures Natrium, in 25 ccm Wasser gelöst, wurde, wie vorstehend angegeben, mit Kobaltchlorür-Lösung und *n*-Natronlauge behandelt. Nach Zugabe von 10 ccm der Kobaltsalz-Lösung trat bleibende

Trübung ein. Die weitere Behandlung des Hydrosols und die dabei auftretenden Erscheinungen waren dieselben wie bei Präparat I. Das in feste Form übergeführte Hydrosol besaß die schon angeführten Eigenschaften. Ausbeute 0.89 g.

0.1536 g Sbst.: 0.015 g Co, 0.0215 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 9.76, Na 4.53; $\text{Co}(\text{OH})_3 = 18.22\%$.

b) Oxydation mit Hydroperoxyd.

Die Darstellung geschah in der oben beschriebenen Weise, nur wurde vor dem Zusatz der Kobaltsalz-Lösung und der Natronlauge der Lösung des Schutzkolloids verd. Perhydrol-Lösung im Überschuß zugefügt. Die Umwandlung des Kobalthydroxyduls in Kobaltihydroxyd findet sofort statt unter Bildung seines Hydrosols. Die Grenze der Schutzwirkung des organischen Kolloids machte sich im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen erst nach Zusatz von 25–30 ccm der Kobaltsalz-Lösung, auf 1 g Schutzkolloid bezogen, durch beginnende Ausflockung bemerkbar. Die unter Verwendung der beiden Schutzkolloide nach Reinigung durch Dialyse und Überführung in feste Form gewonnenen Präparate erwiesen sich als in Wasser schwer löslich. Wie frühere Erfahrungen bei der Darstellung anderer Kolloid-Präparate gelehrt hatten, hängt die Schwerlöslichkeit mit einer Verarmung der organischen Komponente an Alkali zusammen, das infolge hydrolytischer Spaltung bei länger dauernder Hydrolyse in das Diffusat übergeht. Durch Zusatz einer kleinen Menge Natronlauge nach beendeter Dialyse und vor Überführung der Hydrosole in feste Form gelang es, leicht in Wasser lösliche Produkte zu erhalten.

Mit protalbinsaurem Natrium.

III. 2 g protalbinsaures Natrium wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm 3-proz. Hydroperoxyd und hierauf abwechselnd Kobaltsalz-Lösung und *n*-Natronlauge bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung zugegeben. Während des Zusatzes der beiden Lösungen machte sich Sauerstoff-Entwicklung bemerkbar, die auf katalytischer Zersetzung des überschüssigen Hydroperoxyds durch das Hydrosol beruht. Die Reinigung und Überführung des Kobaltihydroxyd-Hydrosols in feste Form geschah in bekannter Weise, nur wurden vor dem Einengen der Flüssigkeit 5 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge zugegeben.

Das Präparat bildete spröde, schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser leicht wieder zum Hydrosol lösten.

0.1544 g Sbst.: 0.0354 g Co, 0.0201 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 22.95, Na 4.21; $\text{Co}(\text{OH})_3 = 42.84\%$.

Mit lysalbinsaurem Natrium.

IV. Die Darstellung geschah, wie vorstehend angegeben. Das in feste Form gebrachte Hydrosol besaß dieselben Eigenschaften wie das Präparat III.

0.1482 g Sbst.: 0.0344 g Co, 0.0266 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 23.24, Na 5.81; $\text{Co}(\text{OH})_3 = 48.28\%$.

Die so erhaltenen Hydrosole waren kochbeständig und wurden durch Zusatz von *n*-NaCl- und *n*- CaCl_2 -Lösung in der Kälte nicht verändert. Erst beim Kochen fand Ausflockung statt. Die festen Präparate lassen sich bei 100° trocknen, ohne ihre Kolloid-Löslichkeit zu verlieren.