

Die Imidodicarbonsäure, deren Thioester ich auf diese Weise in die Hand bekommen habe, ist bisher unbekannt. Sie ist die Muttersubstanz der Allophanester, die ihre Amide sind, und des Biurets, welches ihr Diamid darstellt.

Freiburg im Brag., Laboratorium des Hrn. Prof. E. Baumann,  
im März 1892.

### 185. E. A. Schneider: Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols.

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der ersten Mittbeilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde das eigenthümliche Verhalten der Lösungen des colloidalen Silbers oder, um Graham's Terminologie anzuwenden, des Silberhydrosols gegenüber Chlorwasserstoff besprochen. Die Thatsache wurde mitgetheilt, dass auf Zusatz wachsender Mengen Chlorwasserstoffs wachsende Mengen Chlorsilbers gebildet wurden und dass hierbei eigenthümlicher Weise weder das Auftreten von frei werdendem Sauerstoff, noch von Wasserstoff constatirt werden konnte. Um nun eine befriedigende Erklärung für diese Thatsachen zu finden, musste vor Allem zur

#### Reindarstellung des Hydrosols

geschritten werden.

Weder Carey Lea<sup>2)</sup>, noch Prange<sup>3)</sup> haben das reine Silberhydrosol in Händen gehabt; auch ich habe bei meinen früheren Versuchen unreine Lösungen angewendet. Nach langwierigem Experimentiren ist es mir jedoch gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher es gelingt, leicht und schnell Lösungen herzustellen, die einen Grad von Reinheit besitzen, wie man ihn für Hydrosole nicht besser erwarten kann. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass es nicht möglich ist, die letzten Reste der Krystalloide aus colloidalen Lösungen zu entfernen. Namentlich gilt dieses für die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3370.

<sup>2)</sup> Am. Journ. of Science 37, 481, 1839.

<sup>3)</sup> Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

Hydrosole der Kieselsäure und des Eisenoxydhydrates, wie es schon Graham<sup>1)</sup> und andere Beobachter<sup>2)</sup> bemerkt haben.

Meine Methode gründet sich der Hauptsache nach auf die Anwendung des Pasteur'schen Filters aus unglasirtem Porzellan und auf das Verhalten des Silberhydrosols gegenüber Alkohol.

Das Ausgangsmaterial wird nach der trefflichen Vorschrift von Carey Lea folgendermaassen dargestellt: Man bereitet sich 1) 500 ccm einer 10procentigen Silbernitratlösung, 2) 500 ccm einer 30procentigen Eisenvitriollösung (150 g krystallisirtes Eisenvitriol in 500 ccm Flüssigkeit), 3) 700 ccm einer Natriumcitratlösung, die durch Auflösen von 280 g krystallisirten Natriumcitrats<sup>3)</sup> in der nöthigen Menge Wassers erhalten werden. Weicht man irgendwie erheblich von dieser Vorschrift ab, so erhält man sehr ungenügende Resultate.

Die Eisenvitriollösung wird mit der Citratlösung vermischt und die resultirende Flüssigkeit sodann in die Silbernitratlösung gegossen, wobei gut gerührt werden muss. Abschluss des Tageslichtes, wie es Prange empfiehlt, ist gar nicht nöthig. Rathsam ist es, die Lösungen, welche das Ausgangsmaterial bilden, in je fünf gleiche Portionen zu vertheilen, weil sich mit kleineren Mengen rascher und leichter arbeiten lässt.

Nach halbstündigem Stehen hat sich gewöhnlich das colloïdale Silber gut abgesetzt. Man decantirt von der überstehenden Flüssigkeit, so weit es nur angeht, am besten vermittelt einer Pipette, und wirft das Colloïd auf's Filter. Durch geschickte Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe und mit Benutzung der richtigen Filtersorte (Schleicher & Schüll, 590) gelingt es, den grössten Theil der Mutterlauge, ohne irgendwie nennenswerthe Verluste an Colloïd zu erleiden (ein kleiner Antheil des Silbers geht unvermeidlich durch's Filter), zu entfernen. Das prächtig blau-violett schillernde Colloïd wird vermittelt eines Wasserstrahles vom Filter abgespült, wobei es sofort in Lösung geht. Bei sparsamer Anwendung von Wasser gelingt es leicht Lösungen darzustellen, die im Liter 20 g Silber halten. Die Farbe derselben ist dunkelbraunroth. Im auffallenden Lichte erscheinen sie getrübt, im durchfallenden in dünnen Schichten oder bei grosser Verdünnung vollkommen klar. Man bringt

<sup>1)</sup> Das Hydrosol des Eisenoxydhydrates, welches Graham darstellte, enthielt 1 Aeq. Salzsäure auf 30.3 Aeq. Eisenoxyd. Ann. Chem. Pharm. 121, 46.

<sup>2)</sup> Becquerel unterwarf einige Hydrosole der Elektrolyse. Er bemerkt: »Während des Versuchs entwickelt sich eine ziemlich reichliche Menge unterchloriger Säure, namentlich aus der Kieselsäurelösung, was beweist, dass diese Lösungen, obgleich neutral, doch noch Chlor enthalten.« Ann. Chem. Pharm. 126, 303. Compt. rend. 56, 237.

<sup>3)</sup> Ich benutzte das oberhalb 60° mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Salz.

nun das auf diese Weise erhaltene, unreine Hydrosol in einen Kolben und fügt langsam unter fortwährendem Umschwenken absoluten Alkohol hinzu, bis eine Coagulation der Silber-Theilchen deutlich wahrnehmbar wird. Man wartet nicht das Absitzen des Niederschlages ab (was mitunter mehrere Tage in Anspruch nimmt), sondern filtrirt sofort mit Hülfe einer Pasteur-Filterröhre aus unglasirtem Porzellan. Die Filterröhre wird mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe, die ein Vacuum von 10 bis 20 mm zu liefern im Stande ist, verbunden und sodann in einen Glascylinder getaucht, der von Zeit zu Zeit mit der zu filtrirenden Lösung aufgefüllt wird. Das reine Colloïd setzt sich nun in prächtig schillernder Kruste an der Aussenwand des Filters ab. Nach einiger Zeit wird die Wirksamkeit des Filters beeinträchtigt wegen eintretender Verstopfung der Poren desselben, und es wird nöthig, die Kruste mittelst eines Wasserstrahles abzuspülen. Dieses geschieht, nachdem man die Filterröhre aus dem Cylinder genommen hat und die Saugpumpe noch einige Minuten hat arbeiten lassen, bis die Kruste ganz trocken erscheint. Das Auswaschen des Colloïdes mit verdünntem Alkohol ist leider nicht thunlich. Ebenso wie andere Colloïde beim Auswaschen mit Wasser nach Entfernung des grössten Theiles der Krystalloïde in Lösung übergehen (vor Allem die Metallsulfide); ebenso geht das colloïdale Silber, wenn nahezu frei von andern Verunreinigungen, in alkoholische Lösung über<sup>1)</sup>.

Bemerkt muss noch werden, dass man statt der Pasteur-Filterröhre auch Papierfilter benutzen kann. Doch geht in diesem Falle das Filtriren ungemein langsam vor sich, da man keinen Druck anwenden darf; ein Arbeiten mit grösseren Substanzmengen ist mithin unthunlich. —

Was die Erklärung der Wirksamkeit dieser Methode anbetrifft, so genügt ein Hinweis auf die sehr bedeutende Löslichkeit des schwefelsauren Eisenoxyds und des citronensauren Eisenoxyds in Alkohol und die Unlöslichkeit des colloïdalen Silbers in Alkohol, welcher noch gewisse Mengen dieser Salze gelöst enthält. Die nun folgenden analytischen Daten erläutern die Wirksamkeit dieser Reinigungsmethode.

I. Ein Hydrosol, welches im Liter 17.034 g Silber nebst 0.362 g Eisen enthielt, welch' letzteres an Schwefelsäure und Citronensäure gebunden war, wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt.

Es resultirte ein Hydrosol, welches im Liter 12.248 g Silber und 0.038 g Eisen enthielt. Mithin ist der Eisengehalt von 2.12 pCt. auf 0.31 pCt., auf die Gesamtmenge des Silbers bezogen, herabgemindert worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1164.

II. Nach demselben Verfahren, jedoch mit Anwendung gewöhnlicher Papierfilter, wurde in einem Hydrosol einer anderen Darstellung das ursprüngliche Verhältniss von 100 Ag : 2.7 Fe zu 100 Ag : 0.33 Fe verändert.

Bei einer Anzahl weiterer Darstellungen konnten stets Lösungen erhalten werden, deren Eisengehalt zwischen 0.3 und 0.5 pCt. (auf das vorhandene Silber bezogen) schwankte und selten die letztere Zahl um ein Geringes überschritt.

Nachdem der Weg gefunden war, das Silberhydrosol in nahezu reiner Form darzustellen, lag die Möglichkeit vor, das eigenthümliche Verhalten desselben Chlorwasserstoff gegenüber zu erklären.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington D. C.,  
im März 1892.

### 186. W. N. Nagai: Ueber das Dehydrodiacetylpeonol.

[Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Peonol entstehen je nach der Menge desselben und je nach der Behandlungsweise drei Acetylderivate. Ueber das Monoacetylderivat,  $C_6H_3CO\overset{1}{C}H_3$  .  $O(CO\overset{2}{C}H_3)$  .  $(O\overset{4}{C}H_3)$ , habe ich schon in meiner Abhandlung über das Peonol<sup>1)</sup> ausführlich berichtet. Die beiden anderen bilden sich bei der Digestion des Peonols mit einem sehr grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat.

#### Dehydrodiacetylpeonol.

20 g Peonol, 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g frisch geschmolzenes Natriumacetat wurden in einem Kolben mit einem aufgesetzten Rückflusskühler bei der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrides während 16 Stunden digerirt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde in den Kolben warmes Wasser vorsichtig gegossen und umgerührt, wobei das Reactionsproduct zu einer schmierigen braunen Masse erstarrte. Dasselbe wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf übergoss ich es in einer Porzellan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2847.