

## 114. Ferd. Henrich: Ueber eine Methode zur Herstellung colloïdaler Metalllösungen.

(Eingegangen am 2. Februar 1903.)

In den letzten Jahren hat das Studium sogenannter colloïdaler Lösungen wesentliche Fortschritte gemacht. Eine grosse Anzahl zum Theil ausgezeichnete Untersuchungen<sup>1)</sup> vermehrte einerseits die Kenntnisse über diese merkwürdigen Gebilde, andererseits die Methoden ihrer Herstellung. Mit Ausnahme von Bredig's Verfahren der Zerstäubung durch Elektrizität, werden colloïdale Metalllösungen durch Reduction gewisser Metallsalze in sehr grosser Verdünnung gewonnen. Viele Reducionsmittel sind bereits erfolgreich verwendet worden. Ich nenne nur: Phosphor, schweflige Säure, Ferrosulfat, unterphosphorige Säure, Hydrazinhydrat<sup>2)</sup>, salzsaures Hydroxylamin, Zinnchlorür, Oxalsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Aldehyde, besonders Formaldehyd und auch Traubenzucker etc., endlich die Protalbinsäure und Lysalbinsäure, deren merkwürdige Eigenschaften uns C. Paal<sup>3)</sup> vor Kurzem kennen lehrte. Es war vorauszusehen, dass von den zahlreichen reducirenden Substanzen der organischen Chemie sich noch viele zur Herstellung colloïdaler Metalllösungen eignen würden.

Ferner liegende Versuche führten zu der Beobachtung, dass gewisse mehrwerthige Phenole, die auch als photographische Entwickler Verwendung finden<sup>4)</sup>, sehr leicht jene Pseudolösungen zu erzeugen vermögen. Da die mehrwerthigen Phenole bisher selten zu diesem Zweck verwendet wurden<sup>5)</sup>, so habe ich eine Anzahl colloïdaler Lösungen mit ihnen hergestellt und erlaube mir, über die erhaltenen Resultate kurz zu berichten.

Die reducirende Kraft der mehrwerthigen Phenole nimmt mit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül zu. Ausserdem ist deren Stellung im Benzolkern von Einfluss. Wenn sich die Hydroxylgruppen in *o*- und *p*-Stellung befinden, ist die reducirende Kraft am inten-

<sup>1)</sup> Vergl. die ausgezeichneten Monographien: Bredig, »Anorganische Fermente«, Leipzig, Engelmann 1901, Lottermoser »Ueber anorganische Colloïde«, Stuttgart, Enke; ferner Zsigmondy, Ann. d. Chem. 301. Hier findet man auch die ältere Literatur ausführlich zusammengestellt.

<sup>2)</sup> A. Gutbier, Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 448; 37, 31, 91 u. ff.

<sup>3)</sup> C. Paal, diese Berichte 35, 2195, 2206, 2219, 2224, 2236 [1902].

<sup>4)</sup> Auch andere photographische Entwickler, z. B. Eikonogen, eignen sich zur Herstellung colloïdaler Lösungen.

<sup>5)</sup> Ich fand nur eine gelegentliche Bemerkung von Stöckl und Vanino, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 99, dass sie u. a. auch Resorcin und Pyrogallol zur Herstellung sogen. colloïdaler Goldlösungen benutzten.

sivsten. Deshalb reduciren Hydrochinon und Brenzcatechin stärker als Resorcin, und Pyrogallol mehr als die beiden Ersteren. Bisher wurden nur Versuche mit Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol gemacht. Oxyhydrochinon und höherwerthige Phenole sollen gelegentlich geprüft werden.

Vorbedingung für die Haltbarkeit der colloidalen Lösungen ist bekanntlich grösste Reinheit der Gefässe, des Wassers und der Reagentien. Das Wasser wurde darum doppelt destillirt, die Gefässe ausgedämpft.

### I. Colloïdales Gold.

Aus Lösungen der Goldchlorwasserstoffsäure habe ich mit jenen drei Phenolen grün, blau, rosa, violet und roth gefärbte Goldsole erhalten. In der Regel entstehen in saurer Lösung blaue, hier und da auch grüne und rosa gefärbte, in alkalischer violette und rothe Sole. Erstere sind relativ unbeständig, Letztere erwiesen sich oft als sehr beständig.

Die Menge des Reductionsmittels darf man bei der Herstellung colloïdaler Goldlösungen nicht zu gering und nicht zu gross bemessen, sonst erhält man grünliche oder wenig beständige Lösungen.

Was den Einfluss des Neutralisationsmittels anbetrifft, so erwiesen sich schwache Alkalien als am geeignetsten. Will man rothe Lösungen erhalten, so ist eine mit empfindlicher Lakmустinctur deutlich nachweisbare alkalische Reaction erforderlich. Soda- und Pottasche-Lösungen gaben gute Resultate. Natriumacetat liefert in Gemeinschaft mit Hydrochinon und Brenzcatechin meistens unschöne, schmutzig blaue und grüne Lösungen, während Natriumphosphat sich in seinem Verhalten der Soda nähert.

Die meisten colloïdalen Goldlösungen wurden mit Brenzcatechin dargestellt, das sich bei der Dialyse leicht durch die grüne Färbung nachweisen lässt, die es mit Eisenchlorid giebt. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Meist war bei der Dialyse von ca. 200 ccm colloïdaler Goldlösung gegen je 2—3 L Wasser nach zweimaligem Wasserwechsel kein Brenzcatechin mehr nachzuweisen.

Was nun die geeignetste Concentration der Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure anbetrifft, so wurden systematische Versuche darüber angestellt. Ich bereitete mir eine  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure (Kahlbaum'sches Präparat) in doppelt destillirtem Wasser, aus der dann stets durch entsprechende Verdünnung die gewünschte Concentration hergestellt wurde.

Die hier besprochenen Versuche wurden mit Hydrochinon und Brenzcatechin als Reductionsmittel in saurer oder schwach alkalischer Lösung gemacht.

Bereits mit  $\frac{1}{200}$ -n.-Goldlösungen entstehen blaue und rothe colloïdale Goldlösungen, aber sei es, dass die grösseren Concentrationen der Beimengungen oder des Metalles selbst die Ursache sind, die Lösungen scheiden bereits nach einem Tage das Metall als blaues oder purpurnes Pulver ab.  $\frac{1}{600}$ - und  $\frac{1}{800}$ -n.-Goldchloridlösungen geben schon haltbarere Goldsole, besonders wenn man sie bald nach der Herstellung dialysirt. Die beständigsten Hydrosole erhielt ich aber, als ich von  $\frac{1}{1000}$ -n.-Goldchloridlösungen ausging. In der Regel entstehen in saurer Flüssigkeit — schon in der Kälte — grüne und blaue, in schwach alkalischer violette bis rothe colloïdale Lösungen von metallischem Gold. Zuweilen erhält man in saurer Lösung auch prachtvoll rosa gefärbte, stark fluorescirende Flüssigkeiten. Die grünen und blauen Lösungen sind stets klar durchsichtig, zeigen aber sehr oft im auffallenden Licht rothen oder goldigen, metallischen Glanz. Hier und da wurden auch rein indigoblaue Lösungen, ohne diesen Glanz beobachtet. Die violetten und rothen Goldlösungen zeigen diesen Glanz im auffallenden Licht zuweilen, meist fehlt er.

Was die Beständigkeit der reinen, dialysirten Lösungen anbelangt, so ist dieselbe bei den grünen und blauen relativ gering, bei den violetten und rothen wesentlich grösser, und am grössten, wenn letztere keinen Metallglanz besitzen.

Dass hier wirklich colloïdale Lösungen vorliegen, ergibt sich aus ihrem Verhalten. Man kann sie beliebig oft durch ein gehärtetes Filter giessen, ohne dass Metall zurückbleibt. Kocht man die Lösungen unter Rückfluss, so scheidet sich kein Metall ab. Im elektrischen Stromgefälle werden die Metalltheilchen zum positiven Pol getrieben und sammeln sich dort an, während um den negativen Pol eine wasserklare Zone entsteht. Wird der Strom nach nicht zu langer Zeit unterbrochen, so genügt es, die Flüssigkeit durchzurühren, um den ursprünglichen colloïdalen Charakter wiederherzustellen. Als die rein rothen, nicht fluorescirenden Lösungen auf dem Wasserbade verdampft wurden, gaben sie ein goldglänzendes, in dünner Schicht durchsichtiges, festes Sol, das nach nunmehr mehr als zwei Monaten sich noch colloïdal in Wasser löst. Ja als diese Lösungen eine Viertelstunde lang vollkommen gefroren waren, hatte ihr colloïdaler Charakter sich nach dem Aufthauen in keiner Weise geändert.

Auch das bekannte Verhalten gegen Elektrolyte, wie Lösungen von Säuren, Basen und Salze, zeigten diese Flüssigkeiten in höchst charakteristischer Weise. Am empfindlichsten erwiesen sie sich gegen Chlorbaryum und Chlorzink. Es genügte ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$  n.-Lösung dieser Salze, um in 5 ccm Goldlösung jenen charakteristischen an die Lakmusreaction erinnernden Farbumschlag und damit Auf

hebung des colloidalen Charakters hervorzurufen. In voller Uebereinstimmung mit Bredig's Resultaten<sup>1)</sup> zeigte es sich, dass ein Zusatz von Gelatine zu rothem Goldsol die Coagulirbarkeit durch Elektrolytzusätze aufzuheben vermag. Auf Zusatz von Alkohol zu einer solchen Mischung wird aber mit der Gelatine auch das Gold niedergelassen<sup>2)</sup>, während Zusatz von Alkohol zu einer nicht mit Gelatine vermischten Goldlösung keine Coagulirung hervorbringt.

Endlich wurde festgestellt, dass auch die Katalyse von Wasserstoffsperoxyd mit diesen Lösungen genau so eintritt, wie es Bredig bei den seinen beschreibt.

1. Blaue colloïdale Goldlösung, hergestellt mit Hydrochinon. 50 ccm einer  $\frac{1}{1000}$ -n.-Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure wurden zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm heisser  $\frac{1}{100}$ -n.-Hydrochinonlösung unter Umrühren rasch versetzt. Alsbald war die Flüssigkeit mit tiefblauer Farbe durchsichtig und zeigte im auffallenden Lichte rothen, kupferartigen Metallglanz. Nach zehn Minuten langem Stehen wurde dialysirt und die Lösung durch Niveaudifferenz concentrirt. Hierbei setzte sich bereits etwas blaues Gold nieder, von dem abfiltrirt wurde. So blieben 35 ccm blauer Goldlösung, die beliebig oft durch ein gehärtetes Filter gegossen werden konnte, ohne einen Rückstand auf demselben zu hinterlassen. Auch bei nicht zu langem Kochen unter Rückfluss bewahrte diese Flüssigkeit ihren colloidalen Charakter. Sehr rasch war aber der Zusammenhang der Theilchen gelöst, als die Lösung eingedampft oder mit gewissen Säuren, Basen und Salzen versetzt wurde. Zu den Fällungsversuchen wurde obige Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Als 5 ccm dieser Lösung mit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure vermischt wurden, trat ein Blasswerden der Flüssigkeit und Abscheidung des Goldes ein. — 2 ccm obiger Lösung, mit 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.-Chlorbaryumlösung versetzt, liessen das Gold sehr bald unlöslich niederfallen. Chlornatrium wirkt viel gelinder. 1 Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung vermag in 2 ccm keine Abscheidung zu bewirken. 1 Tropfen einer  $\frac{1}{1}$ -n.-Kochsalzlösung verursacht zwar allmähliches Niederfallen des Goldes, aber der Process geht viel langsamer vor sich als mit der zehnmal verdünnteren Chlorbaryumlösung.

[2. Rosa gefärbte colloïdale Goldlösung. Sie wurde hier und da erhalten als 50 ccm  $\frac{1}{1000}$ -n.-Chlorgoldwasserstofflösung mit 10 ccm 0.015-n.-Hydrochinonlösung versetzt wurden. Die Flüssigkeit war im durchfallenden Licht leuchtend rosa gefärbt, im auffallenden zeigte sie intensiven Metallglanz. Nach dem Dialysiren vertrug sie ohne Veränderung häufiges Filtriren, Kochen unter Rückfluss und längeres Stehen. Gegen Säuren und Salze verhält sie sich ähnlich wie Lösung No. 1. Länger als einen Monat hat sich indessen noch keine dieser Lösungen gehalten.]

3. Rothe, metallglänzende, colloïdale Goldlösung. 150 ccm einer  $\frac{1}{500}$ -n.-Chlorgoldlösung wurden zum Sieden erhitzt, mit 40 Tropfen

<sup>1)</sup> Anorgan. Fermente S. 29.

<sup>2)</sup> Zur Erklärung dieser Erscheinung s. Bredig, l. c. S. 19.

Sodalösung (23 pCt. Natriumcarbonat) versetzt und heiss mit einer heissen Lösung von 45 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.-Brenzcatechinelösung versetzt. Die Flüssigkeit nimmt eine immer intensiver roth werdende Farbe an. Nach einviertelstündigem Stehen wurde begonnen, gegen ca. 2 L Wasser zu dialysiren, wobei nach jedesmaligem Wasserwechsel das äussere Niveau etwas niedriger gestellt wurde, als das der Goldlösung. Die Brenzcatechinreaction mit Eisenchlorid war bereits nach zweimaligem Wasserwechsel nicht mehr nachweisbar. Zuletzt begannen sich purpurfarbige, goldglänzende Flocken auf der Oberfläche der Goldlösung abzuscheiden, die sich als in Wasser löslich erwiesen. Als das Volumen der Goldlösung nur noch 125 ccm betrug, wurde filtrirt. 100 ccm dieser Flüssigkeit enthielten 0.047 g Gold.

Diese Goldlösung lässt sich beliebig verdünnen und häufig filtriren, ohne ihren colloidalen Charakter einzubüssen. Auch ein festes purpurfarbiges Sol lässt sich erhalten, wenn man vorsichtig auf dem Wasserbade eindampft und Ueberhitzung vermeidet. Sowie aber die feste Masse ihre Purpurfarbe verliert und schwarz wird, löst sie sich nicht mehr in Wasser. Eine etwas verdünnte Goldlösung wurde sieben Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dann filtrirt. Sie hatte nichts von ihrem colloidalen Charakter eingebüsst. Ja, als sie in einer Kältemischung bei  $-20^{\circ}$  völlig gefroren wurde und eine Viertelstunde in diesem Zustand verblieb, war sie nach dem Aufthauen noch ebenso haltbar wie vorher.

Ueber das Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze wurden folgende Erfahrungen gesammelt. Auf Zusatz vieler derselben erfolgt der Menge entsprechend ein Farbenumschlag und damit Aufhebung des colloidalen Zustandes. Die Salze wirken ganz wesentlich intensiver als die Säuren und Basen. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure und Salzsäure, zu 5 ccm der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Goldlösung gesetzt, war nicht im Stande, die Abscheidung zu bewirken, während die gleichen Mengen gleich concentrirter Lösungen von Chloriden des Calciums, Baryums und Zinks sehr baldiges Niederfallen des Metalls bewirkten. Von den Salzen wirken am intensivsten die oben genannten Chloride, und von diesen scheinen Chlorbaryum und Chlorzink das Chlorcalcium in Wirksamkeit noch zu übertreffen. Ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung dieser Salze verursacht in 5 ccm obiger Goldlösung bereits deutlichen Farbenumschlag und Absetzen des Goldes. Bei Chlorbaryum und Chlorzink geschieht dies rascher als bei Chlorcalcium. Chlornatrium wirkt weit gelinder. Nach Zusatz von 1 ccm  $\frac{1}{1}$ -n.-Kochsalzlösung war zwar deutlicher Farbenumschlag, aber nach einem Tage noch keine Klärung der Flüssigkeit eingetreten. Letztere erfolgte erst auf Zusatz weiterer 0.5 ccm. Ebenfalls ziemlich gelinde wirkt Quecksilberchlorid. Von Natriumacetat musste man viel zusetzen, um Gelbbildung hervorzurufen. Verdünnte Lösungen gewisser Basen wirken viel gelinder als die Salze und auch die Säuren. Die Erfahrung von Bredig, dass Wasserstoff-Ionen bei gleicher Con-

centration schneller coagulirend wirken als Hydroxyl-Ionen (Anorgan. Ferm. S. 28 und 29) konnte bestätigt werden. Je 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Soda- und Aetzkali-Lösung, zu je 5 ccm Goldlösung gegeben, hatten auch nach zwanzig Stunden kein Metall niedergeschlagen. Erst ein grosser Ueberschuss bewirkte dies. Noch beständiger ist die Goldlösung gegen Ammoniak und Essigsäure. 1 ccm Eisessig, zu 5 ccm Hydrosol gegeben, brachte nach zwanzig Stunden keine Aenderung hervor. Als diese Lösung zu schwach alkalischem Wasserstoffsperoxyd gesetzt wurde, begann nach kurzer Zeit eine stets lebhafter werdende Sauerstoffentwicklung.

4. Rothe, verdünntere Goldlösung. 100 ccm  $\frac{1}{1000}$ -n.-Chlorgoldlösung wurden zum Sieden erhitzt, mit zwölf Tropfen Sodalösung (23 pCt. Soda) schwach alkalisch gemacht und heiss unter Umrühren mit 10 ccm einer  $\frac{1}{100}$ -n.-Brenzcatechinelösung versetzt. Nach kurzem Stehen wurde die rothe Flüssigkeit durch drei Tage bei täglich zweimaligem Wasserwechsel dialysirt und dabei durch Niveaudifferenz concentrirt. Die so entstehende schön rothe, nicht metallisch glänzende Lösung ist überaus beständig. Auch sie verträgt eine Viertelstunde lang den gefrorenen Zustand, ohne den colloidalen Charakter einzubüssen.

Vor allem liefert sie aber beim Eindampfen ein beständiges festes Sol. Als kleine Mengen in Glasschälchen auf dem Wasserbade eingedampft wurden, hinterblieb ein goldglänzendes Häutchen, das im durchfallenden Licht blaugrün erschien. Beim Uebergiessen mit Wasser geht es wieder vollkommen in Lösung, und diese zeigt den alten colloidalen Charakter. Auch eine Probe, die über zwei Monate aufbewahrt wurde, löste sich vollkommen und klar wieder in Wasser auf<sup>1)</sup>. Im Uebrigen zeigt diese Lösung dasselbe Verhalten wie die Nr. 3. Vom Spectrum absorbirte die Lösung alles bis auf rothes und etwas orangefarbiges Licht.

Dass sich mit diesen Reductionsmitteln auch Organosole des Goldes herstellen lassen müssten, war vorauszusehen. In der That wurden solche in Aether, Aceton und besonders auch in Alkohol erhalten. Letztere sind meist prachtvoll blau.

Die weiteren Colloïde konnten bisher noch nicht sehr eingehend untersucht werden.

## II. Colloïdales Platin.

50 ccm einer  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure wurden mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und heiss mit 7.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Brenzcatechinelösung versetzt. Es trat dunkelbraungelbe Färbung ein.

<sup>1)</sup> Inzwischen wurde festgestellt, dass sich in dem festen Goldsol noch geringe Mengen Kohlenstoff befinden. Es soll noch eingehender untersucht werden.

Nach kurzem Stehen wurde dialysirt. Auch diese Lösung zeigte ausgesprochenen colloidalen Charakter. Sie liess sich unverändert filtriren und kochen. Beim Gefrieren freilich trat Gelbbildung ein. Das Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze war ähnlich wie das der Goldlösungen. Auch hier zeigte es sich, dass zur Aufhebung des colloidalen Zustandes mindestens ebenso viele Cubikcentimeter von  $\frac{1}{10}$ -n.-Mineralsäuren und Basen nöthig sind, als Tropfen von  $\frac{1}{10}$ -n.-Chlorbaryum und -Chlorzink. Kochsalzlösung wirkt wesentlich gelinder als die genannten Chloride. — Wasserstoffsuroxyd wird schon in saurer Lösung durch dieses Platinsol zerlegt.

Durch Einwirkung von Brenzcatechin auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure wurde ein tiefbraunes Organosol erhalten.

Mit Pyrogallol wurden sodann noch Hydrosole von Silber und Quecksilber hergestellt, die indessen noch nicht sehr eingehend studirt sind.

### III. Colloïdales Silber.

Zu 70 ccm einer  $\frac{1}{200}$ -n.-Silbernitratlösung wurden einige Tropfen Natriumacetatlösung und 1—2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Pyrogallollösung gegeben. Es entstand eine klar durchsichtige, hell braunrothe Lösung, die im auffallenden Licht stark getrübt erschien. Nach kurzem Stehen wurde sie dialysirt. Auch diese Flüssigkeit, obwohl sie nur wenige Wochen haltbar ist, zeigt das beschriebene Verhalten colloïdaler Lösungen. Im elektrischen Potentialgefälle wandern die Metalltheilchen zum positiven Pol, während sich um die Kathode eine farblose Schicht bildet.

### IV. Colloïdales Quecksilber.

Quecksilber ist eines der Metalle, die bisher nur schwer in den colloidalen Zustand überzuführen waren. Zuerst erhielt Lottermoser<sup>1)</sup> colloïdales Quecksilber durch Reduction von Quecksilberoxydulnitrat mit Zinnoxidulsalzen. Sein Präparat war aber zinnhaltig. Vor Kurzem gelang es dann J. Billitzer<sup>2)</sup>, auf elektrischem Wege ein Hydrosol des Quecksilbers zu erhalten.

Zu meinen Versuchen verwendete ich eine wässrige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, die nur so viel freie Salpetersäure enthielt, als zur Lösung des Nitrats nöthig war. Diese, mit Natriumacetat und Pyrogallol versetzt, liefert colloïdales Quecksilber. Sollen die Hydrosole einigermaassen haltbar sein, so muss man von Lösungen ausgehen, die nicht viel concentrirter sind als  $\frac{1}{1000}$  n. und muss bald und ausgiebig dialysiren.

150 ccm einer  $\frac{1}{1000}$ -n.-Quecksilberoxydulnitratlösung wurden mit zehn Tropfen concentrirter Natriumacetatlösung und zehn Cubikcentimetern einer  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung von Pyrogallol versetzt. Alsbald entsteht

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 57, 484.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1929 [1902].

eine Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht dunkelbraungelb durchsichtig ist, im auffallenden Licht aber grauweiss erscheint. Sie wurde dreimal gegen je drei Liter Wasser dialysirt und war dann relativ beständig. Freilich bewahrten diese Lösungen ihren colloidalen Charakter selten länger als einen halben Monat. — Man kann diese Lösungen beliebig oft durch dasselbe Filter giessen, ohne dass ein Rückstand hinterbleibt. Auch beim Kochen unter Rückfluss trat keine Gelbildung ein. Dagegen wurde das Metall beim Gefrieren und durch Salze leicht abgeschieden. Es genügen zwei Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -n.-Chlorcalcium-, Chlorbaryum- oder Chlorzink-Lösung, um 5 ccm Quecksilberhydrosol rasch und vollständig zu klären. Zwei Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.-Sublimatlösung wirken langsamer, während fünf Tropfen  $\frac{1}{1}$ -n.-Kochsalzlösung auch nach zehnstündigem Stehen keine Gelbildung hervorgerufen hatten. Je 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefel- und Salz-Säure, sowie Kalilauge und Soda, zu 5 ccm Quecksilberlösung gesetzt, hatten diese nach zehn Stunden nicht verändert.

#### 115. Hans Meyer: Ueber eine Darstellungsmethode für Betaïne.

(Eingegangen am 10. Februar 1903).

Wie ich an anderer Stelle gezeigt habe<sup>1)</sup>, lassen sich die homologen Alkylanthranilsäuren ganz glatt durch Erhitzen von anthranilsaurem Kalium mit der berechneten Menge Jodalkyl und Wasser erhalten. Bei der weiteren Ausarbeitung dieser Methode hat es sich gezeigt, dass bei ortho-substituirten *o*-Aminobenzoësäuren sterische Behinderung der Alkylierbarkeit des Stickstoffs auftritt, was, namentlich im Hinblick auf ähnliche Beobachtungen von Salkowski<sup>2)</sup>, Zacharias<sup>3)</sup> und Anderen, nicht befremden kann.

Es lag nun nahe, die erwähnte Reaction auf die Pyridincarbon-säuren zu übertragen, bei welchen, ähnlich wie bei den aromatischen Aminosäuren, die Einwirkung von Jodalkyl in verschiedener Weise erfolgen kann: entweder entsteht durch Anlagerung des Reagens an den Stickstoff das Jodalkylat der Säure, resp. ein Betaïn; oder es findet Esterificirung statt, und das Resultat der Reaction ist ein Säure-ester; oder endlich, beide Processe verlaufen nebeneinander oder combinirt.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. **21**, 930 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **163**, 11 [1872].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **43**, 437 [1891].