

schaften hinterblieben auch, wenn man die Fällung von Chinolinjodmethylatlösungen mit schwacher Natronlauge nach einigen Tagen in Säuren löste. Die 4 Analysen-Präparate enthielten ebenfalls in Säuren unlösliche Substanzen.

In der Natronlauge von der Destillation mit Wasserdämpfen findet sich reichlich Methylchinolon gelöst, während der unlösliche Theil sich zu einem feinen Pulver am Boden des Kolbens abgesetzt hat. Dasselbe stellt mikroskopische, gleich grosse, durchsichtig gelbe Harzkügelchen dar, die mit einer dünnen Oxydationsschicht eines rothen Farbstoffes überdeckt sind. Die Lösung in concentrirter Salzsäure lässt mit Wasser reichlich unlösliche Producte ausfallen. Das Methylchinolon konnte bei unserem Versuche in einer Menge von 20 pCt. des angewandten Jodmethylats nachgewiesen werden, während das Dihydrochinolon in bedeutend kleineren Mengen zu constatiren war; es musste also in diesem Körper ein Gemisch von Reductionsproducten vermuthet werden. Die Analyse dieses Gemisches giebt Zahlen, die auf Gemenge von Carbinolbase und Hydromethylchinolin oder weiteren Umwandlungsproducten derselben ebenso gut stimmt, wie natürlich auch auf La Coste's Oxydformel.

$C_{20}H_{20}N_2O$. Ber. C 78.96, H 6.57.
Gef. » 79.45, 79.04, » 6.64, 6.59.

Genf, Universitätslaboratorium.

236. Ludwik Garbowski: Anwendung höherwerthiger Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber.

[Landwirthschaftliche Versuchsstation Dublany bei Lemberg.]

(Eingegangen am 8. April 1903.)

Vor Kurzem wurde eine »Methode zur Herstellung colloïdaler Metalllösungen«¹⁾ mittels zwei- und drei-werthiger Phenole beschrieben. Da ich eine beiläufige Beobachtung gemacht habe, dass Tannin gegen Gold sich ebenfalls als Colloïdator verhält, so stellte ich mehrere Versuche mit einigen organischen Verbindungen an, um sie einerseits auf die Eigenschaft der Hydrosolbildung zu prüfen, andererseits den Einfluss verschiedener Atomgruppen auf die genannte Eigenschaft zu erkennen.

Was die allgemeinen Schlüsse anbetrifft, welche sich in Bezug auf das Verhalten der Salzlösungen von Gold, Platin und Silber gegen

¹⁾ Ferd. Heurich, diese Berichte 36, 609 [1903].

die verschiedenen organischen Verbindungen ziehen lassen, so tritt vor allem ein verschiedenes Colloidbildungsvermögen der genannten Metalle hervor: Goldchlorid giebt meist momentan und zwar schon in einer Verdünnung von 0.0001-Normallösung die bekannten, tiefroth gefärbten Lösungen; auch Platinchlorid vermag charakteristisch gefärbte Sol-lösungen ziemlich rasch zu bilden, während bei Silber die Reaction meist langsamer stattfindet und zuweilen dazu erst ein grösserer Concentrationsgrad erforderlich ist. Die Wärme wirkt in dieser Beziehung allgemein beschleunigend. Im ersten Moment der Solbildung wurde oft eine vorübergehende, ganz schwache Rosafärbung beobachtet, ein Farbenton, welcher meist rasch in die mehr oder weniger charakteristischen, später eintretenden, tieferen Töne übergeht, im ersten Moment aber, besonders in den höchst verdünnten Lösungen, zur Verwechslung der einen Lösung mit der anderen Anlass geben kann. Uebrigens ist solche Verwechslung später — bei Einstellung der Solfarbe, namentlich zwischen einigen Gold- und Platin-Lösungen auch nicht ausgeschlossen. In der von Heurich (loc. cit.) gemachten Beobachtung betreffs der Abhängigkeit der reducirenden Eigenschaft der Phenole von der Anzahl der Hydroxylgruppen und von ihrer Stellung lässt sich zugeben, dass diese Abhängigkeit jedenfalls mehr in erster, als in zweiter Hinsicht zu Tage tritt, sodass Phloroglucin (3 Hydroxylgruppen in *m*-Stellung) viel activer ist als Brenzcatechin (2 Hydroxyle in *o*-Stellung). Eine Carboxylgruppe schwächt zwar die reducirende Eigenschaft eines Phenols, hebt sie aber nicht auf, wobei zwischen den verschiedenen Phenolsäuren eine analoge Reihenfolge wie zwischen den Phenolen sich einstellt. Den Aldehyden der Fettreihe scheint die Eigenschaft, vorübergehende, zuweilen auch beständigere Sol-lösungen zu geben, gemeinschaftlich zu sein. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt ihr Wirkungsvermögen, wie es ja auch vorauszusehen war, ab. Die Methoxylgruppe schwächt die Wirkung eines Phenols wie die eines Aldehyds.

Phenole.

Schon Phenol selbst bringt in der neutralisirten 0.001-norm. Goldchloridlösung nach einiger Zeit eine Dunkelrosafärbung hervor. Die Platin- und Silber-Salzlösungen verhalten sich träger. Steigt die Anzahl der Hydroxylgruppen, so vergrössert sich auch das Colloidbildungsvermögen in der oben angedeuteten Weise. Oxyhydrochinon, Tetraoxy- und Hexaoxy-Benzol sind nicht untersucht worden.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Es sind $\frac{1}{10000}$ - resp. $\frac{1}{100000}$ -Normallösungen von Goldchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat dargestellt und zu je 50 ccm davon die betreffenden Reagentien in $\frac{1}{100}$ - resp. $\frac{1}{1000}$ -Normallösung in verschiedenen Mengen

zugegeben worden, wobei meist in der Kälte gearbeitet wurde, um die Temperaturverhältnisse möglichst gleich zu halten. Es hat sich nach einigen Vorprüfungen ergeben, dass sich die Unterschiede in der Wirkung bei einer Concentration von 0.0001-Normalsalzlösung sehr deutlich erkennen lassen, obwohl damit keineswegs die grösste Verdünnung erreicht wird, in welcher die Solbildung sich nach der Farbe kennzeichnet, da noch in 0.00001-norm. Gold- und Platin-Lösung bei Pyrogallol und Gallussäure ein sehr deutlicher Farbenumschlag, besonders beim Erwärmen, wahrzunehmen ist.

Gold. Zu je 50 ccm einer 0.0001-norm. Goldchloridlösung wurden kalt und ohne vorherige Neutralisation 0.2—0.3, 0.5 u. s. w. bis 10 ccm 0.001-norm. Resorcinlösung und parallel damit einer gleichnormalen Brenzcatechin- und Hydrochinon-Lösung zugegeben und nach Vermischen die eintretenden Farbenunterschiede beobachtet. Nach einiger Zeit, wenn sich keine Zunahme in der Farbentiefe mehr zeigte, war zu sehen, dass sich diese drei Reagentien in Bezug auf ihre Wirksamkeit verhältnissmässig wenig von einander unterscheiden: bei Resorcin trat eine ganz schwache, grünliche Färbung bei 1 ccm, während Brenzcatechin und Hydrochinon bei 0.75 ccm eine Spur Fluorescenz zeigten. Eine deutliche Färbung im durchfallenden Licht wiesen 2 ccm Resorcin und 1.5 ccm Brenzcatechin und Hydrochinon auf. Was die Farbe selbst anbetrifft, so ist sie nicht constant und bei Resorcin und Hydrochinon in's Blaue, bei Brenzcatechin in's Grüne neigend, hier und da stark fluorescirend. Neutralisirt man die Goldlösung mit ein paar Tropfen verdünnter Kaliumcarbonatlösung und erwärmt sie, dann erhält man violet-rosa gefärbte Flüssigkeiten.

Eine Reihe ähnlicher Versuche mit 0.001-norm. Pyrogallol- und Phloroglucin-Lösung liess die eintretende, ganz schwache Färbung bei 0.2—0.5 ccm des betreffenden Reagens erkennen, wobei Pyrogallol etwas rascher das Zustandekommen der Färbung hervorbringt als Phloroglucin. Gleichzeitig aber scheint Pyrogallol eine grössere Neigung zur Fluorescenz aufzuweisen als Phloroglucin, mit welchem vortrefflich haltbare und fast garnicht fluorescirende, hochrothe Goldsole zu erhalten sind, wenn man zu der neutralisirten 0.0001- oder 0.001-norm. Goldchloridlösung 3—4 ccm 0.01-norm. Phloroglucin unter stetem Umrühren heiss zugiebt. Pyrogallol weist ebenso wie Brenzcatechin eine Tendenz zur Bildung grün gefärbter Goldsole auf, 1—3 ccm 0.01-Normallösung rufen in der 0.0001-norm. Goldlösung momentan eine tiefblaue Färbung hervor, welche durch blaugrün rasch in grün übergeht. Phloroglucin, auf dieselbe Weise verwendet, führt von einer anfangs ebenfalls blauen Lösung durch violet zu violetterothen Flüssigkeiten, welche erheblich weniger fluoresciren als die entsprechenden, mit Pyrogallol erhaltenen Lösungen. Mit Phloroglucin lassen sich auch viel concentrirtere, z. B. 0.01-norm., Goldlösungen verhältnissmässig leicht in den colloidalen Zustand überführen. Eine solche Probe wurde dialysirt und nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das entsprechenden Sol in fester Form erhalten. Unter Zurücklassen einer Spur ausgeschiedenen Goldpulvers löste es sich mit derselben schönen, rothen Farbe im Wasser. Beim Versuch eines langsamen Verdunstens über Schwefelsäure im Vacuum schied sich allmählich Gold aus.

Platin. Deutlicher als bei Gold tritt der Unterschied in der Wirkung von Brenzcatechin, Hydrochinon und Resorcin bei Platin auf. Da die nicht neutralisirte Platinchloridlösung sich als sehr widerstandsfähig gegen Solbildung erwiesen hat, so beziehen sich hier sämtliche Angaben auf alkalische, mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung versetzte Lösungen. 2—3 ccm 0.001-norm. Brenzcatechidlösung rufen nach einigen Stunden in der 0.0001-norm. Platinchloridlösung eine bräunliche Färbung hervor, welche an Intensität allmählich zunimmt; Resorcin wirkte in derselben Zeit bis zu 5 ccm 0.01-Normallösung nicht; Hydrochinon nähert sich seinem Verhalten nach dem Brenzcatechin, nur ist hier die anfängliche Färbung mehr röthlich. Bei geringeren Mengen der Reactionsmittel wurde auch beim Erwärmen keine Wirkung beobachtet.

Die dreiwertigen Phenole stehen ihrem Verhalten nach einander näher: 0.5—1 ccm 0.001-norm. Pyrogallol rufen etwa nach 2 Stunden eine grünliche, 5—7 ccm 0.001-norm. Phloroglucin eine röthlichbraune Färbung hervor.

Silber. Der Unterschied in der Wirksamkeit von Brenzcatechin und Hydrochinon einerseits und Resorcin andererseits ist hier am augenfälligsten. Brenzcatechin ertheilt erst in der Menge von 5 ccm 0.01-Normallösung eine weisse, Hydrochinon in derselben Menge eine violettgraue Fluorescenz der 0.0001-norm. Silbernitratlösung. Bei Anwendung von 0.001-norm. Silbernitratlösung nimmt die Flüssigkeit eine olivgrüne Farbe sofort an, während bei Resorcin auch in diesem Falle keine Wirkung zu constatiren war und die Solbildung sich nicht einmal beim Erwärmen zeigte.

Pyrogallol wirkte schon in der Menge von 3—5 ccm 0.001-n. Lösung, indem es die Lösung zuerst rosa, dann bräunlich und nach einiger Zeit dunkelbraun färbte. Aehnlich wirkt Phloroglucin, nur geht hier bei 0.001-n. Lösung die Solbildung sehr langsam vor sich. Bei 10 ccm wurde auch nach 2 Stunden kein Farbenwechsel bemerkt: durch Erwärmen aber lässt sich schon die Wirkung von 5 ccm Phloroglucin wahrnehmen.

Phenolsäuren.

Es wurden untersucht: Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Tannin und Chinasäure. Die erste Stelle in Bezug auf die Eigenschaft der Solbildung nimmt Gallussäure ein, wobei sie manchmal, z. B. bei Platin, noch activer ist als Pyrogallol. Dann folgen Tannin und die anderen Phenolsäuren; bei Chinasäure ist die Activität, trotz der vier Hydroxylgruppen, schon sehr abgeschwächt. Zu bemerken ist die Eigenschaft der Gallussäure, grüne Gold- und Platin-Sole zu geben.

Gold. 0.2—0.5 ccm 0.001-n. Gallussäure färben die Goldlösung anfangs violett, später bläulich; bei grösseren Mengen findet der Farbenwechsel rascher statt, wobei schliesslich eine grünliche Farbe mit starker Fluorescenz sich einstellt. Tannin (0.001-n.) wirkt allmählich in der Menge von 0.3—0.5 ccm, rascher beim Erwärmen; die Goldlösung wird roth-violett. Ganz ähnlich ist die Wirkung von Protocatechusäure, nur dass hier die Goldlösung schön himmelblau mit bräunlicher Fluorescenz gefärbt wird. Bei Salicylsäure wurde

die Wirkung von 10 ccm 0.01-*n.* Lösung erst nach 24 Stunden constatirt. Die Goldlösung färbte sich bläulich. Es lassen sich aber auch hier die gewöhnlichen rothen Hydrosole herstellen, wenn man zu der neutralisirten 0.0001-*n.* Goldchloridlösung nach dem Aufkochen 10–20 ccm Salicylsäurelösung unter Umrühren zugiebt. Beim Erkalten bläut sich die Flüssigkeit allmählich. 10 ccm 0.001-*n.* Chinasäure reducirten ebenfalls eine neutrale 0.0001-*n.* Goldchloridlösung. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erwärmen schwach rothviolett.

Alle diese verschiedenen, auf die mannigfachste Weise gefärbten Goldsole sind im durchfallenden Lichte vollkommen klar und lassen sich unverändert filtriren, ohne dass auf diese Weise die feinste Suspension von der Lösung getrennt werden könnte. Nach längerem Stehen setzen sie aber einen ganz feinen, dunklen Bodensatz ab, sodass sie eigentlich ein Uebergangsstadium von der wahren colloidalen Lösung zur coagulirten darstellen. Es ist jedoch immer möglich, die haltbare, rothgefärbte Hydrosollösung zu erhalten, indem man erstens die Goldchloridlösung neutralisirt und zweitens die Reduction heiss vornimmt.

Platin. Bei Platin erwies sich Gallussäure ebenfalls als stärkstes Reductionsmittel, wobei sie in dieser Beziehung sogar die Wirkung von Pyrogallol übertraf. 0.2–0.5 ccm 0.001-*n.* Lösung färben verhältnissmässig rasch die 0.0001-*n.* neutralisirte Platinchloridlösung grün; bei grösseren Mengen ist die Färbung intensiver. Mit concentrirteren Lösungen, etwa 0.001-*n.* Platinchlorid und 0.01-*n.* Gallussäure, erhält man anscheinend undurchsichtige, fast schwarze Lösungen, welche in dünner Schicht vollkommen durchsichtig sind, eine hübsche, smaragdgrüne Farbe aufweisen und fast garnicht fluoresciren. Tannin, dessen Wirksamkeit derjenigen von Pyrogallol gleichkommt, wirkt in der Menge von 0.5–1 ccm und bildet olivgrüne Sollösungen. Mit 0.001-*n.* Protocatechusäure erhält man braun gefärbte Lösungen, doch beginnt die Wirkung bei 1–2 ccm erst unter Erwärmen. Salicylsäure wirkte sogar in einer Menge von 40 ccm 0.01-*n.* Lösung nicht, ebensowenig Chinasäure.

Silber. Die Wirkung von Tannin steht hier auf gleicher Stufe mit derjenigen von Gallussäure; 0.2–0.5 ccm 0.001-*n.* Lösung färben nach einiger Zeit die Silbernitratlösung gelblich; Gallussäure bringt eine stärkere Fluorescenz hervor. Giebt man mehr vom Reductionsmittel zu, etwa 1–3 ccm 0.01-*n.* Lösung, so werden die mit Gallussäure versetzten Portionen mehr grau, fast undurchsichtig, bläulich fluorescirend, die mit Tannin versetzten dunkel, fast schwarz; an der Oberfläche der Letzteren entsteht nach einiger Zeit ein Silberspiegel, von einem Häutchen ausgeschiedenen Metalls gebildet. Orange gelbe, ganz klare Silbersollösungen erhält man durch Zugabe zu der erwärmten 0.0001-*n.* Salzlösung von 0.5–1 ccm 0.01-*n.* Gallussäure- oder Tanninlösung; auch hier weisen die mit Gallussäure erhaltenen Sole eine stärkere, grünlich-blaue Fluorescenz auf. Tannin, in einer Menge von 5 ccm 0.001-*n.* Lösung kalt zugesetzt, färbt die Silberlösung röthlich-braun. Wird die Flüssigkeit erwärmt, so hellt sich die Färbung auf, wird mehr gelblich und geht beim Erkalten in eine dunkelbraune Hydrosollösung ohne Metallausscheidung über. 1–2 ccm 0.001-*n.* Protocatechusäure geben etwas dunkelroth gefärbte, weiss-grau fluorescirende Lösungen. Beim Erwärmen erhält man auch hier röthliche, fluorescirende Lösungen. Salicylsäure und Chinasäure wirkten nicht.

Aldehyde und Phenolaldehyde.

Formaldehyd wurde schon öfters zur Herstellung von Metallhydrosollösungen angewandt (Zsigmondy u. A.). Diese Eigenschaft besitzen auch die höheren Homologen der Fettreihe: Acet-, Propyl- und Valer-Aldehyd. Mit Goldchloridlösung geben sie rothe bis rothviolet gefärbte Sole. Bei Platin und Silber war die Wirkung von Valeraldehyd nicht mehr zu erkennen, die anderen färbten die Platinlösung bräunlich, die Silberlösung schmutzig-grau opalisirend. Unvorsichtiges Erwärmen der Gold- und Silber-Lösungen führt oft zu Spiegelbildung.

Mit Benzaldehyd ist es mir nicht gelungen, eine Solbildung zu Stande zu bringen, wohl aber mit Salicylaldehyd, mit welchem grünliche Goldlösungen und gelbe Platin- und Silber-Lösungen erhalten worden sind.

Vanillin wirkte nur auf Goldchlorid unter Bildung bläulich gefärbter Flüssigkeiten, in welchen aber eine theilweise Metallausscheidung nicht zu vermeiden war. Gegen Platin- und Silber-Lösungen war es indifferent.

Im Anschluss hieran sei noch kurz über die Versuche mit Guajacol berichtet. Die alkoholischen Gold- und Platin-Chlorid-Lösungen werden damit momentan tiefblau gefärbt, und unter successivem Farbenwechsel stellt sich nach einiger Zeit eine grüne Farbe ein, welche längere Zeit bestehen bleibt. Bei richtig bemessener Menge des Reduktionsmittels sollte es hier gelingen, haltbare Organosole dieser Metalle darzustellen.

237. J. Herzig u. J. Pollak: Notiz über Trimethylbrasilon.

(Eingegangen am 6. April 1903.)

Das Trimethylbrasilon haben wir¹⁾ auf einem anderen Wege erhalten, nachdem es bereits von Gilbody und Perkin beschrieben war. Wir haben eine grosse Differenz im Schmelz- resp. Zersetzungspunkt constatiren können, und ausserdem war unser Präparat immer rein weiss, während Gilbody und Perkin von gelben Nadeln sprechen. Obwohl nun sonst kein chemischer Unterschied wahrnehmbar war, konnten wir uns nicht entschliessen, die Identität beider Verbindungen sicher auszusprechen, und nannten unser Präparat demzufolge β -Trimethylbrasilon.

Kostanecki und Lampe²⁾ haben dann bald nachher dieselben Beobachtungen gemacht und sich darüber folgendermaassen geäußert.

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 23, 165 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1667 [1902].