

Ammoniak in der Kälte erhalten wird. Zur Ausführung der Muthmann'schen Methode schüttelt man die vermeintliche Lösung mit gelöstem Gummi und versetzt dann mit Alkohol. Bei Anwesenheit von feinst vertheilten Körpern lagern sich dieselben im ausgeschiedenen Gummi ab und vertheilen sich mit Wasser geschüttelt, in dem ursprünglichen Farbbenton.

73. L. Vanino: Ueber Goldhydrosole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar 1905.)

Vor einiger Zeit berichtete ich im Verein mit F. Hartl über die Bildung eines Goldhydrosols mittels des *Aspergillus oryzae*¹⁾ und desjenigen Pilzes, welcher in verdünnten Oxalsäurelösungen entsteht. Ohne Zweifel giebt es noch eine Reihe von anderen Pilzen, welche eine derartige Wirkung hervorrufen. Da mir aber das betreffende Ausgangsmaterial zu fern liegt, so begnüge ich mich mit dem Hinweis, dass eine systematische Untersuchung nach dieser Richtung hin noch nicht durchgeführt wurde. Weit zurück datirt bekanntlich der erste Versuch, derartige Lösungen herzustellen. Es war im Jahre 1857, als Faraday uns zeigte, dass der elementare Phosphor sich hierzu eignet. Später dienten hierzu verschiedene andere Reductionsmittel anorganischer wie organischer Natur²⁾. Eine exceptionelle Stellung in der Art der Darstellung nimmt Bredig's³⁾ interessante Herstellung durch elektrische Zerstäubung ein.

Der gewöhnliche Alkohol ohne Alkali ist bis jetzt noch niemals zur Bildung von Goldhydrosolen verwendet worden. Der Grund mag wohl darauf zurückzuführen sein, dass derselbe an sich überhaupt geringe Anwendung als reducirendes Agens gefunden hat und als brauchbares Reductionsmittel sich meist erst bei Gegenwart von starken Basen erweist. Wie ich nun fand, lässt sich auch der gewöhnliche Alkohol als Colloïdator in Anwendung bringen. Absoluter Alkohol wirkt nicht auf Goldchlorid ein; giesst man jedoch z. B. eine alkoholische Goldlösung in Wasser, so erfolgt die Bildung eines Gold-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3620 [1904].

²⁾ Notices of the meetings of the Roy. Inst. 2, 308; Pogg. Annal. 101, 316.

³⁾ s. a. Ann. d. Chem. 301, 29.

⁴⁾ Naturwissensch. Rundschau 14, No. 11, S. 132 [1899].

hydrosols in den verschiedenartigsten Farbennuancen. Die Untersuchung hat ferner ergeben, dass zum Gelingen der Reaction der eine Umstand von Bedeutung ist, dass Goldchlorid vorliegt; Goldchlornatrium reagirt nur in ganz verdünnten Lösungen, in concentrirten Lösungen bleibt die Reaction aus. Dass im übrigen Goldchlornatrium sich gegen Reductionsmittel anders verhält als das Goldchlorid, tritt hier nicht zum ersten Male in Erscheinung. Schon bei der Bestimmung des Goldes mit Wasserstoffdioxyd bei Gegenwart starker Basen habe ich die Beobachtung gemacht, dass man mit Goldchlornatrium nicht den gewünschten Erfolg erzielt. Aehnlich verhält sich die Oxalsäure¹⁾.

Das zu den Reactionen verwendete Goldchlorid wurde von der Firma C. A. F. Kahlbäum bezogen, der hierzu verwendete Alkohol nach den Vorschriften des deutschen Arzneibuches geprüft und endlich das destillirte Wasser nochmals destillirt und die Reinheit desselben festgestellt. Die Resultate der Untersuchung sind im Folgenden zusammengestellt.

Will man z. B. zu einem blauen bezw. violettfarbenen Hydrosol gelangen, so nimmt man z. B. 5 ccm einer Goldlösung von 0.1921 pCt. Goldgehalt, mischt mit 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Drahtnetz. Nach ungefähr 15 Minuten tritt eine intensive blaue bezw. violette Farbe auf. Im auffallenden Lichte zeigte die Flüssigkeit einen kupferfarbenen Oberflächenschimmer. Mittels des Pukal'schen Thonfilters konnte der Flüssigkeit die färbende Substanz entzogen werden. Nimmt man nun 3 ccm genannter Goldlösung zu 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit meist zunächst rosafarben. Später entsteht eine tiefblaue bezw. violette Färbung und plötzlich tritt merkwürdigerweise nach längerem Erhitzen bei etwa 94° ein Farbenumschlag in roth ein. Entfernt man die Flüssigkeit nach dem erwähnten Farbenumschlag von der Flamme, so erhält man eine schön rubinroth gefärbte Flüssigkeit ohne Oberflächenschimmer, erhitzt man jedoch noch längere Zeit, so tritt ein kupferfarbener Oberflächenschimmer auf. Die Lösung ist sehr beständig gegen hohe Temperatur; durch Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in violett um, ebenso mit Natronlauge, gegen Ammoniak zeigt sie sich widerstandsfähig.

Erwärmt man nun 2 ccm, 0.003842 g Gold enthaltend, so tritt auch hier zunächst eine Blaufärbung ein, welche in roth umschlägt. Auch diese Lösung ist von grosser Haltbarkeit. Führt man endlich diese Reaction mit 3 Tropfen der Goldlösung aus, so tritt ebenfalls noch eine deutliche Rothfärbung ein.

Es schien vor allem auch wichtig, den Nachweis zu führen, ob der Alkohol in der Kälte befähigt ist, mit Gold Hydrosole zu bilden, und es war mir daran gelegen, zu constatiren, ob bei Anwendung von grösseren Mengen Alkohol wesentliche Farbenunterschiede eintreten.

¹⁾ Fresenius. Quantitative Analyse I. S. 351.

Nimmt man nun die Reaction in der Kälte vor, so vollzieht sich dieselbe sehr langsam. Die drei verdünnteren Lösungen mit 3 Tropfen. 2 ccm bezw. 3 ccm waren in etwa 15 Stunden gefärbt, die zwei concentrirteren färbten sich dagegen erst nach 18 Stunden. Nach 24 Stunden ergab sich folgendes Bild.

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	blau mit Oberflächenschimmer
5 »	150 »	10 »	violett bezw. lila
3 »	150 »	10 »	lila
2	150 »	10 »	himbeerroth
3 Tropfen	150 »	10 »	rosa

Verwendet man nun statt 10 ccm 20 ccm Alkohol, so zeigt sich folgende Farbenscala (die Versuche wurden in der Wärme ausgeführt):

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	20 ccm	blau mit Oberflächenschimmer
5 »	150 »	20 »	anfanglich rosa, später blau, nach etwa 11 Min. trat hier und da plötzliche Rothfärbung ein mit Oberflächenschimmer
3 »	150 »	20 »	
2 »	150 »	20 »	roth
3 Tropfen	150 »	20 »	rosa

Etwas abweichende Erscheinungen ergeben sich bei der Behandlung der verdünnten Goldlösungen bei Wasserbadtemperatur. Im allgemeinen zeigte sich, dass bei concentrirteren Lösungen nicht immer die gleichen Farbenreactionen auftreten. So erscheint z. B. die Farbe bei 10 ccm hie und da grün, manchmal violett bezw. blau. Unter den vielen Versuchen ist beim Aethylalkohol fast nie der merkwürdige Umschlag in rubinroth bei 3 ccm ausgeblieben: fast immer tritt der plötzlich erwähnte Farbumschlag ein, und man erhält meist eine prächtig rubinroth gefärbte Flüssigkeit. Die verdünnteren Lösungen zeichnen sich durch grosse Haltbarkeit aus, die concentrirteren Lösungen setzen ab und verfärben sich. Einfaches Schütteln stellt die ursprüngliche Farbe wieder her.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass auch Methylalkohol derartige Colloidlösungen zu bilden im Stande ist. Die Herstellung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Aethylalkohol. Das Resultat war folgendes:

Goldchlorid	Wasser	Methylalkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	grün bezw. stahlblau
5 »	150 »	10 »	blau
3 »	150 »	10 »	lila bezw. violett
2 »	150 »	10 »	lila bezw. violett
3 Tropfen	150 »	10 »	rosa

Ein zweiter Versuch ergab bei 5 ccm und 3 ccm die gleichen Resultate, ebenfalls bei 2 Tropfen, bei 10 ccm eine dunkelgrüne Färbung von grosser Beständigkeit, bei 2 ccm eine schwache lila-Farbe, welche in roth überging.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden noch folgende Experimente mit elementarem Wasserstoff ausgeführt. Wasserstoff wird bekanntlich

bei niedriger Temperatur sehr wenig von Wasser aufgenommen, etwas mehr nimmt Alkohol auf. Leitet man nun Wasserstoff in 150 ccm stark gekühltes Wasser, welches 1.5 ccm einer Goldchloridlösung von 0.436 pCt. Goldgehalt enthält, so tritt nach langem Stehen in der fest verkorkten Flasche Rosafärbung ein. Bei der Lösung von Wasserstoff in absolutem Alkohol blieb bei verschiedenen Versuchen eine Färbung aus.

**74. Jakob Meisenheimer und Friedrich Heim:
Ueber das Verhalten des Phenyl-nitro-äthylens gegen Alkali.**

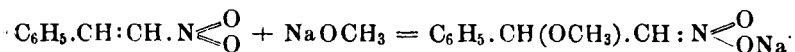
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1905.)

Das charakteristische Verhalten gewisser aromatischer Nitrokörper, z. B. des Nitro-anthracens¹⁾, 2-Nitro-naphtalins²⁾ und 1-Nitro-cumarons³⁾ gegen alkoholische Alkalien (Umwandlung in die isomeren Chinon-oxime) regte uns zu dem Versuche an, auch ungesättigte Nitroverbindungen mit aliphatisch gebundener Nitrogruppe in analoger Weise zu behandeln. Als äusserst leicht beschaffbares Material kam für eine derartige Untersuchung in erster Linie Phenyl-nitro-äthylen in Frage; allerdings war bei diesem von vornherein zu bedenken, dass das neben der Nitrogruppe stehende Wasserstoffatom eventuell die Reaction stören und in andere Bahnen lenken könnte.

Unsere Versuche sind noch nicht abgeschlossen; doch veranlassen uns eine kürzlich erschienene Abhandlung von M. Holleman über die Einwirkung von Cyankalium auf Phenyl-nitro-äthylen⁴⁾ und eine kurze Notiz desselben Autors über das Phenyl-nitro-äthanol⁵⁾ schon jetzt die wichtigsten, bisher gewonnenen Resultate in aller Kürze mitzuthellen.

Phenyl-nitro-äthylen addirt in methyl- bzw. äthyl-alkoholischer Lösung Natrium-(Kalium-)Methylat, bzw. -Aethylat bereits in der Kälte momentan:



¹⁾ J. Meisenheimer, Ann. d. Chem. 323, 205 ff [1902].

²⁾ J. Meisenheimer und Kl. Witte, diese Berichte 36, 4164 [1903].

³⁾ R. Stoermer und B. Kahlert, diese Berichte 35, 1640 [1902].

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 283 ff [1904].

⁵⁾ ibid. 23. 298 ff [1904].