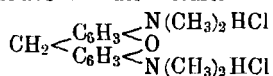


schien uns von Interesse, auch die Amidophenole derselben Reaction zu unterwerfen; unsere Versuche haben aber nur negative Resultate ergeben. Wenn man Anthrachinon mit Dimethyl-*m*-amidophenol und concentrirter Schwefelsäure in einem Oelbade etwa 4 Stunden auf 180° erhitzt, so erhält man allerdings einen basischen Farbstoff, der auf tannirter Baumwolle eine sehr echte, fuchsinähnliche Färbung erzeugt. Dieser Farbstoff ist aber nicht neu, sondern stellt ein längst bekanntes Pyronin dar. Wir haben auch wirklich seine Leukobase in Gestalt des, wie es scheint, bis jetzt noch nicht analysirten Dichlorhydrats von der Formel



isolirt. Die Verbindung bildet farblose Tafeln, die bei 223° unter Zersetzung schmelzen, in Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind und aus letzterem Lösungsmittel sich umkrystallisiren lassen. Durch Wasser wird das Dichlorhydrat zersetzt.

0.2079 g Sbst.: 0.1740 g AgCl. — 0.24097 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 767 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OCl}_2$. Ber. Cl 20.78, N 8.23.

Gef. » 20.69, » 8.26.

Statt also mit dem Anthrachinon in Reaction zu treten, condensirt sich das Amidophenol mit sich selbst unter Mitwirkung vielleicht einer abgespaltenen Methylgruppe, wie es in ähnlichen Fällen immer angenommen wird. Das Gleiche geschieht, wenn man das Anthrachinon mit Dimethylanilin zu condensiren versucht. Erhitzt man ein Gemisch beider Substanzen unter Zusatz von Chlorzink etwa 4 Stunden auf 140–150°, so bleibt das ganze Anthrachinon unberührt, das Dimethylanilin condensirt sich aber mit sich selbst und bildet Tetramethyldiamido-diphenylmethan.

Moskau, Laboratorium der Technischen Hochschule.

572. L. Vanino und F. Hartl: Ueber neue Bildungsweisen colloïdaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat.

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

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Gelegentlich einiger Versuche mit dem *Aspergillus oryzae* machten wir die Beobachtung, dass dieser Pilz eine grosse Reductions-fähigkeit besitzt und sich unter anderem zur Bildung colloïdaler Metallösungen eignet. Genannter Pilz, welcher bei der Bereitung des japanischen Reisbieres unentbehrlich ist, gehört bekanntlich in die Klasse der Ascomyceten.

Zur Darstellung der Goldlösung versetzt man am zweckmässigsten eine Lösung von 0.01 g Goldchlorid in 100 ccm Wasser mit einigen Reiskörnern, auf welchen der Pilz gezüchtet wurde. Nach einigen Tagen tritt, ohne Anwendung von Wärme, Blaufärbung ein. In einer Lösung von 0.001 pCt. trat keine Farbenveränderung ein, während in Lösungen von etwa 0.1 pCt. sich das Gold als braunrothes Pulver, manchmal auch als glänzender Goldspiegel abschied. In sämtlichen Lösungen zeigt der Pilz ein grosses Wachsthum, sowohl in den verdünnten wie den concentrirten; es ist daher zweckmässig, nach eingetretener Blaufärbung die Flüssigkeit zu filtriren, da sonst unter Färbung des Pilzlagers eine vollständige Entfärbung eintritt. Auch der Pilz, welcher sich in den Oxalsäurelösungen bildet, reducirt prompt verdünnte Goldlösungen. Es war uns nun auch daran gelegen, eine für die Vorlesung geeignete Methode zur Darstellung colloïdaler Goldlösungen ohne Wärmezufuhr ausfindig zu machen, und es hat sich ergeben, dass der schon von Faraday angewandte Phosphor »in alkoholischer Lösung« sich hierzu vorzüglich eignet. Verwendet man Phosphor in fester Form, so bilden sich bekanntlich um das Phosphorstückchen nach und nach blau oder roth gefärbte Spähne, welche sich durch Schütteln vertheilen lassen; giesst man aber in eine Goldchloridlösung von etwa 0.0095 g Goldgehalt 1.5 g einer alkoholischen Phosphorlösung, so färbt sich die Flüssigkeit momentan röthlich, und man erhält nach kurzer Zeit jene tiefrothe, manchmal in's Bläuliche spielende Farbe, welche derartige Lösungen auszeichnet. Die Haltbarkeit scheint unbegrenzt zu sein, wenigstens veränderte sich eine derartige Lösung, im Laboratorium aufbewahrt, innerhalb 3 Monate nicht.

Es hat nun vor einigen Jahren der Eine von uns in einer kurzen Mittheilung darauf hingewiesen, dass man durch Schütteln mit Baryumsulfat leicht erkennen kann, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einer gelösten oder suspendirten Substanz herrührt. Dieser Versuch wurde vorzugsweise bei colloïdalen Goldlösungen und unter anderem auch bei dem colloïdalen Arsentrisulfid ausgeführt. Nun unterzogen wir jüngst das Verhalten des Baryumsulfates unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse einer eingehenderen Prüfung gegenüber verschiedenen Colloïden, und wir theilen hiermit die hierbei gemachten Beobachtungen mit.

Gleich hier möchten wir bemerken, dass zum Gelingen der Reaction vollkommen reines Baryumsulfat nothwendig ist. Das käufliche Sulfat ist meist zu genanntem Zweck unbrauchbar, da dasselbe oft ganz beträchtliche Mengen Baryumcarbonat enthält, eine Verunreinigung, welche z. B. den Erfolg bei dem colloïdalen Arsentrisulfid vollkommen vereiteln kann, da Baryumcarbonat das Arsentrisulfid, besonders das feinst vertheilte, nahezu quantitativ in Lösung bringt. Bei

der Darstellung des Baryumsulfates gingen wir von einer concentrirten Baryumchloridlösung aus und versetzten dieselbe langsam mit concentrirter Säure. Das erhaltene Product wurde dann mit Wasser versetzt, nach häufiger Decantation auf der Nutsche gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausschüttelungsversuche wurden mit Arsentrisulfid, Antimonsulfid, Cadmiumsulfid, Kupfersulfid, Schwefelsilber und colloïdalem Silber ausgeführt. Bevor wir jedoch auf diese Versuche näher eingehen, möchten wir hiermit auf die verschiedenen, zum Theil neuen Bildungsweisen der erwähnten Lösungen hinweisen.

Arsentrisulfid stellten wir nach der Methode von Schulze dar. Schulze war der Erste, welcher uns die Darstellung einer solchen Lösung zeigte. Später beschäftigte sich damit Küster und erbrachte einen eleganten Beweis, dass die arsenige Säure in wässriger Lösung von Schwefelwasserstoff vollständig in Trisulfid übergeführt wird. Ersterer Autor beschreibt seine auf obengenannte Weise erhaltene Säure als trübe. Wenn man zur Darstellung eine Lösung von 0.0297 g arseniger Säure in 100 ccm Wasser verwendet, so erhält man eine tiefgelb gefärbte, klare Flüssigkeit, welche, unter Paraffin aufbewahrt, lange Zeit sich hält. Ohne Paraffinschicht wird dieselbe von der Oberfläche aus mit der Zeit trübe. Zur Darstellung von Antimontrisulfid bedienten wir uns ebenfalls der Schulze'schen Methode.

Cadmiumsulfid erhielt E. Proust durch Behandeln von ausgewaschenem Cadmiumsulfid mit erneuten Mengen Schwefelwasserstoff. Als zweckmässiger erschien uns eine von uns erprobte neue Bildungsweise, welche darin besteht, dass man eine Cadmiumcyanidecyanalkiumlösung in entsprechender Verdünnung (0.2 g Cadmiumsulfat auf 1000 ccm Wasser) mit Schwefelwasserstoff behandelt. Diese Methode ist einfach, und man erhält so eine goldgelbe, klare Flüssigkeit. Es hat sich gezeigt, dass die Cyanidlösungen von Schwermetallen sich überhaupt gut eignen zur Darstellung von Colloïdsulfidlösungen. Diese Methode ist neu; weder in Lottermoser's erschöpfender Monographie über Colloïde, noch in der übrigen Literatur finden wir eine derartige Angabe. Wir versuchten auf diese Weise auch die Darstellung von Silbersulfid- und Kupfersulfid-Lösungen. Zur Darstellung des Silbersulfids benutzten wir 1.5 ccm einer Zehntelsilberlösung, versetzten mit einer genügenden Menge Cyanidlösung und verdünnten auf 1000 ccm. In derselben Weise gelangten wir zur Kupferlösung. Das Sulfid des Silbers stellt stark verdünnt eine röthlichbraune Flüssigkeit dar, die Schwefelverbindung des Kupfers besitzt eine grünlichbraune Farbe. Mit diesen Flüssigkeiten sowie mit einer Lösung von 0.34 g metallischem Silber (Collargol) auf einen

Liter wurden die Ausschüttelungsversuche vorgenommen. Wir lassen nachstehend eine Tabelle unserer Versuche folgen.

| | | | |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| 100 ccm | As_2S_3 | Sb_2S_3 | CdS |
| dargest. aus | 0.0297 g As_2O_3 , | 0.43 g Sb_2O_3 , | 0.02 g CdSO_4 , |
| mit 5 g BaSO_4 | farbl. Filtrat, | do., | do., |
| » 3 » » | — | farbl. Filtrat, | farbl. Filtrat, |
| » 1.5 g | — | — | — |
| 100 ccm | Ag_2S | Ag | Cu_2S |
| dargest. aus | 0.0255 g AgNO_3 , | 0.034 g Ag , | 0.02 g CuSO_4 , |
| mit 5 g BaSO_4 | do., | do., | do., |
| » 3 » » | farbl. Filtrat, | — | farbl. Filtrat, |
| » 1.5 g | — | — | — |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Ausschüttelung mit Baryumsulfat bei grösseren Quantitäten Sulfat zum Ziele führt, und ohne Zweifel verdient dieses einfache Mittel Beachtung. Die Wirkung ist, wie ich schon in der ersten Notiz über diesen Gegenstand betonte, eine rein mechanische, ebenso wie bei der Kieselguhr, welche ebenfalls in dieser Weise, wie auch andere feste Körper, prompt reagirt. Von einer »Gel«-Wirkung kann unserer Ansicht nach nicht die Rede sein.

Noch bemerken möchten wir, dass einfaches Filtriren durch Kieselguhr schon manchmal zum Ziele führt, und wie unsere Versuche zeigten, kann eine colloïdale Goldlösung schon durch andauerndes Schütteln in der elektrischen Schüttelmaschine entfärbt werden. Hierbei sind die Uebergänge in die verschiedenen Farbennuancen, welche bekanntlich von der Grösse der einzelnen Theilchen abhängig sind, schön zu beobachten. So wird z. B. eine rubinrothe Lösung zuerst blau, nach weiterem Schütteln erhält sie einen ausgesprochen metallischen Oberflächenschimmer, und endlich erfolgt unter Abscheidung des elementaren Goldes die vollständige Entfärbung. In diesem verschiedenen Verhalten erblicken wir ein weiteres Argument, dass diese Colloïdlösungen, wie die sogenannten wässrigen Lösungen von Gold, als Suspensionen zu betrachten sind, eine Ansicht, welche jetzt auch von den früheren Gegnern dieser Anschauung getheilt wird.