Farbe und intensiver blaugrüner Fluorescenz gelöst werden. Fügt man zu dieser Lösung einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird sie dunkler, und die Fluorescenz verschwindet. Verdünnte Essigsäure und Eisessig nehmen bei gewöhnlicher Temperatur wenig, reichliche Mengen in der Siedehitze auf. Kochender Alkohol löst wenig, auf Zusatz von starker Lauge findet sofort Lösung statt, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe und schwache blaugrüne Fluorescenz annimmt. Chloroform, Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze sehr schwer, Anilin dagegen leicht auf.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

266. L. Vanino und F. Hartl: Ueber die Bildung colloïdaler Goldlösungen mittels ätherischer Oele.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. April 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gezeigt, dass Alkohol ein ausgezeichneter Colloïdator ist. Wir haben nun auch gefunden, dass mehrere ätherische Oele sich zur Herstellung von Goldhydrosolen in vorzüglicher Weise eignen. Unter verschiedenen Bedingungen gelingt es, aus den gelben Goldchloridlösungen farbige Hydrosole herzustellen, und wir gestatten uns, hier einige Beispiele anzuführen.

Terpentinöl, mit Goldlösungen schwach erwärmt, führt zu rothen, violetten, bzw. rosafarbenen Lösungen. Nimmt man z. B. 250 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und eine Goldchloridlösung, welche 0.00905 g Gold enthält, so entsteht eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, bei 0.0045 g eine rothviolette, bei 0.0027 g eine grünblaue. Diese Versuche wurden in der Wärme ausgeführt, aber auch in der Kälte erhält man ähnliche Resultate. Bei 500 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0.0181 g Gold entsteht in der Kälte eine schwache Blaufärbung, bei 0.00905 g eine grünblaue, bei 0.00543 g eine hellblaue Farbe. In beiden Fällen besitzen die Flüssigkeiten Oberflächenschimmer. Weit schönere Farbeffecte lassen sich aber mit grösseren Wassermengen erzielen. Bei 3 L Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0.0181 g Gold erhält man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit, die in der Wärme eine dunkelviolette Farbe annimmt; 0.00905 g Gold

reagiren in der Kälte unter rothvioletter Färbung. Kurz, es lassen sich mit dem Terpentinöl und ebenso mit dem wirksamen Principe desselben, dem Pinen, colloïdale Goldlösungen herstellen, die von grosser Beständigkeit sind und im übrigen sich wie wirkliche colloïdale Lösungen verhalten. Beim Kochen am Rückflusskühler scheidet sich kein Metall ab, ebenso kann man sie durch ein gehärtetes Filter ohne Verfärbung giessen. Durch das Pukal-Filter lässt sich denselben dagegen das färbende Princip entziehen und auch durch den Muthmann'schen Gummiversuch wird das Metall abgeschieden. Baryumsulfat wirkt ebenso.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die vorgenommenen Versuche.

5 ccm Terpentinöl, 3 L Wasser:		
	In der Kälte	In der Wärme
0.0181 g Au	schön roth	dunkelrothviolett
0.00905 g »	rothviolett	rothviolett
10 ccm Terpentinöl, 3 L Wasser:		
0.0362 g Au	blauviolett	rothviolett
5 ccm Terpentinöl, 3 L Wasser:		
0.0362 g Au	{ blau, mit schwachem Oberflächenschimmer	hellblau, mit starkem Oberflächenschimmer
10 ccm Terpentinöl, 3 L Wasser:		
0.06516 g Au	blau	tiefblau
0.0543 g »	hellblau	{ roth, mit Oberflächen- schimmer
0.04344 g »	grünblau	{ roth, mit Oberflächen- schimmer.

Wie Terpentinöl beziehungsweise Pinen wirkt auch das als Arzneimittel verwendete Rosmarinöl. Dasselbe war früher ein beliebtes Mittel, Goldchlorid in Lösung zu bringen. In den alten Apothekerbüchern und chemischen Publicationen finden wir dasselbe oft erwähnt zur Herstellung des Aurum potabile, des trinkbaren Goldes. So lesen wir eine Vorschrift, welche darin besteht, »dass man 16 Theile wesentliches Rosmarinöl mit einem Theile des in dem Königswasser aufgelösten Goldes vermischt und schüttelt, hierauf das von dem Golde entblösste Königswasser von dem mit dem Golde angefüllten wesentlichen Oele genau scheidet und dieses letztere in 5-mal so viel dem Gewichte von rectificirtem Weingeiste auflöst«. Diese Bereitungsweise, schreibt Macquer, ist mit derjenigen einerlei, welche in der Ausgabe von Lemery's Chymie unter dem Namen »Trinkbares Gold« beschrieben worden ist.

Verfährt man nun nach dieser Vorschrift oder benutzt man das käufliche Goldchlorid, was zweckmässiger ist, so erhält man mit dem Rosmarin eine Lösung, welche, mit der fünffachen Menge Alkohol gemischt, eine gelb gefärbte Lösung giebt. Dieselbe scheidet in der Kälte nach einiger Zeit Gold ab; beim Erwärmen entsteht jene eigenthümliche grüne Farbe mit Oberflächenschimmer, welche den concentrirteren Colloïdlösungen des Goldes eigen ist. Mit Wasser gemischt, entstehen die verschiedenfarbigsten Goldhydrosole.

Beispiele:

500 ccm Wasser, 5 ccm Rosmarinöl:

	In der Kälte	In der Wärme
0.0181 g Au . . .	{ bläulich, mit Oberflächenschimmer keine Einwirkung » »	{ rosa
0.00905 g » . . .		{ schwach rosa
0.00543 g » . . .		{ keine Einwirkung

3 L Wasser, 10 ccm Rosmarinöl:

	In der Kälte	In der Wärme
0.06516 g Au . . .	{ Gold schlägt sich z. Th. in blauer Farbe an die Wandung des Glases	{ röthliche Färbung, theilweise Abscheidung von Gold
0.0543 g » . . .		{ violett
0.0129 g » . . .		{ schwach violett.

Die Versuche ergaben, dass reines Terpentinöl bezw. Pinen sich besser eignet als Rosmarinöl, und dass Lösungen, welche mehr Gold enthielten als 0.0181 pCt, zur Herstellung derartiger Lösungen nicht zweckmässig sind.

Zum Schlusse möchten wir noch auf einige weitere Versuche hinweisen. Zsigmondy gelang bekanntlich seiner Zeit die Herstellung einer hervorragend schönen rubinrothen Lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Wir versuchten nun unter gleichen Bedingungen die Herstellung einer derartigen Lösung, indem wir an Stelle des Formaldehyds Pinen bezw. Terpentinöl benutzten. Dabei machten wir die Beobachtung, dass die von uns verwendete Pottasche ohne Zusatz eines Reductionsmittels eine Rothfärbung hervorrief. Die Untersuchung des Kaliumcarbonates ergab die Anwesenheit einer reducirenden Substanz, und diese war die Ursache der Erscheinung. Ausserdem zeigte sich, dass etwas concentrirtere Lösungen als die Zsigmondy'schen ebenfalls Colloïdlösungen von ganz prächtiger Schönheit liefern.

Die einzelnen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

I. Zsigmondy-Lösung.

125 ccm Wasser, 0.0078 g Au, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3 -Lösung,
Formaldehyd nach Vorschrift.

In der Kälte	In der Wärme
Giebt alle Nuancen von	} roth.
Blau und Roth	

An Stelle von Formaldehyd Pinen:

— dunkelviolett.

II. 0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3 -Lösung
und Formaldehyd.

In der Kälte	In der Wärme
tiefblau	roth.

An Stelle von Formaldehyd Pinen, sonst wie oben:

	In der Kälte	In der Wärme
10 ccm Pinen	—	blau
5 » »	—	blau
1 » »	—	tiefroth
$\frac{1}{2}$ » »	—	tiefroth.

An Stelle von Formaldehyd Terpentinöl:

	In der Kälte	In der Wärme
10 ccm Terpentinöl	} . . keine Einwirkung	rothviolett.
5 » »		
1 » »		
$\frac{1}{2}$ » »		

An Stelle von Formaldehyd kleine Stücke element. Phosphors

keine Einwirkung   dunkelroth.

Noch möchten wir darauf hinweisen, dass die Bildung derartiger Lösungen, wie wir gefunden haben, durch das sogenannte »Impfen« unterstützt wird. Unter dem Impfen verstehen wir die Hinzugabe einiger Tropfen einer fertigen Colloïdlösung zu einer Goldchloridlösung behufs Herstellung von Goldhydrosolen. Dieses Verfahren, welches gewissermaassen eine Analogie bildet zu dem Verfahren, welches man anwendet, um die Abscheidung fester Körper zu beschleunigen, indem man z. B. in die Lösung eines Salzes einen fertigen Krystall gleicher Provenienz einführt, zeigte, dass die Bildung der schön gefärbten Lösungen bei Zusatz einer schon fertigen Lösung bedeutend rascher vor sich geht, als ohne Impfung. Aber es zeigte sich auch, dass hierdurch die Farbe der Lösung hier und da eine Einbusse erleidet. Versetzt man z. B. eine sogenannte Zsigmondy-Lösung (0.0078 g Gold und 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Pottasche) mit 5 Tropfen einer schon fertigen Zsigmondy-Lösung, so wurde die Lösung meist nicht roth, sondern in der Wärme stahlblau; in der Kälte resultirte eine tiefrothe Färbung. Die folgende Tabelle giebt hierüber Aufschluss.

I. Zsigmondy-Lösung.

		Ohne Impfung	Mit Impfung
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	purpurroth, mit Oberflächen- schimmer	stahlblau, mit Oberflächenschimmer (rascher)
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3 , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Kälte} \end{array} \right\}$	tiefroth	tief rothviolett (rascher)
0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, ohne K_2CO_3 , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	iolett	rubinroth.

II. Concentrirtere Lösung.

0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	tiefviolett, mit Oberflächen- schimmer	violett, mit Oberflächen- schimmer (sehr rasch, aber baldige Abscheidung)
0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $\frac{1}{5}$ -n. K_2CO_3 , $\frac{1}{2}$ ccm H.CO.H, 35 pCt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Kälte} \end{array} \right\}$	blau	rubinroth

Alkohol an Stelle von Formaldehyd.

0.0078 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	grünblau	tiefviolett (bedeutend rascher)
0.00868 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in der} \\ \text{Wärme} \end{array} \right\}$	tiefviolett, mit Oberflächen- schimmer	tiefviolett (bedeutend rascher).

267. J. Houben: Ueber die Darstellung von Borneol und Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1906.)

In meiner letzten Mittheilung über Synthesen von Carbonsäuren aus Alkylmagnesiumhaloiden habe ich bereits angegeben, dass sich aus der entsprechenden Metallverbindung des Pinenchlorhydrats durch Einwirkung des Luftsauerstoffs ein Borneolat bilde, aus dem durch Säuren Borneol in nicht unerheblichen Mengen zu gewinnen sei¹⁾. Zuerst erhielt ich diesen Alkohol bei der Darstellung der Hydropinen-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3801 [1905].