

Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}N_2O_3)_2PtCl_6$, wird als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid gefällt; es zersetzt sich bei 174° .

Ber. Pt 21.32. Gef. Pt 21.31.

Das Gold doppelsalz, $C_{14}H_{11}N_2O_3 \cdot AuCl_4$, fällt aus salzsaurer Lösung als dunkelgelber, sammetartiger Niederschlag aus.

Ber. Au 33.27. Gef. Au 33.32.

Das Phenylhydrazon, gelbe, bei 137° schmelzende Krystalle, entsteht aus Keton (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.); es ist aus Alkohol umzukrystallisiren.

Das Bromid, wahrscheinlich ein Tetrabromid, erhält man in Eisessig mit Brom und durch Umkrystallisiren aus Alkohol als grünlich schimmernde, weisse Nadelchen, die sich bei 112° dunkler färben und bei 120° schmelzen.

Das Pikrat, aus ätherischer Lösung, zersetzt sich bei 152° . Auch das salzsaure (Schmp. 163°) und schwefelsaure Salz, sowie die Quecksilberverbindung wurden dargestellt¹⁾.

662. Franz Küspert: Colloïdales Silber.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. November 1902.)

In diesen Berichten²⁾ wurde vor Kurzem ein Verfahren zur bequemen Darstellung colloïdaler Silberlösungen für Demonstrationen zwecks mitgetheilt, bei welchem es sich um die Reaction von concentrirtem, formalinhaltigem Wasserglas mit Silbernitrat handelte.

Die dort beschriebenen grünen Colloïdlösungen können, wie sich aus einer Reihe neuer Versuche ergeben hat, nur mit concentrirten Silicatlösungen erhalten werden, und sind jedenfalls die wenigsten beständigen³⁾.

Bei Verwendung einer im Verhältniss 1:10 mit gewöhnlichem Wasser verdünnten, braunen Wasserglaslösung jedoch hindern die vorhandenen Verunreinigungen die Bildung klarer Solutionen von braunrother oder braungelber Farbe durchaus nicht.

¹⁾ Die vorstehende Mittheilung bildet die Ergänzung und Fortsetzung einer von J. Siks im hiesigen Laboratorium früher ausgeführten Arbeit. E.

²⁾ Diese Berichte 35, 2815 und 2816 [1902].

³⁾ Gutbier's (Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 350) olivengrünes Silbersalz ist sehr empfindlich und wenig haltbar.

Dagegen ist zutretender Staub und insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser von entschiedenem Einfluss. Sobald diese mit wasserunlöslichen Stoffen behaftet, angeätzt oder sonstwie oberflächlich verändert sind, setzt sich an den betreffenden Stellen festhaftendes, pulveriges Silber von schwarzer Farbe ab. Daher vermeidet man am besten die Anwendung alter Glasgefässe. Es scheinen hierbei Wirkungen ähnlicher Art in Betracht zu kommen, wie bei der Ausscheidung gelöster Gase oder bei den bekannten Krystallisationsvorgängen an rauen Flächen.

Die Geschwindigkeit der Reactionen, welche zur Bildung der colloidalen Silberlösungen führen, hängt ausser von der Concentration des Reductionsmittels (Formalin, verdünnt im Verhältniss 1 : 60) noch ab von der Einwirkung des Lichtes und, selbstverständlich, von der Temperatur.

Dies wird aus folgenden Tabellen (Tab. I, S. 4068) ersichtlich.

Bei diesen Versuchen hatte man gebrauchte Gläser angewendet, welcher Umstand zur Sedimentation führte, sodass nur ein kleiner Theil Silber colloidal gelöst blieb; die Hauptmenge haftete den Gefässwänden an. Während bei gewöhnlicher Temperatur für die angegebenen Concentrationen des Formalins die Reaction auch nach 3 Stdn. noch nicht beendet ist, ist dies bei 46° mit 10 ccm Formalin ($\frac{1}{60}$) nach 30 Min., mit 8 ccm nach 40 Min. und mit 6 ccm nach 65 Min. der Fall.

Für die Temperatur von 85° stellen sich die Verhältnisse wie folgt (Tab. II, S. 4069).

Zwischen den bei 46° und 85° reducirten Silberlösungen besteht insofern ein Unterschied, als die Letzteren, honigbraun gefärbt, beim Verdünnen rein goldgelb werden, während die Ersteren, deren Farbe schön rothbraun ist, ein rothstichiges Gelb liefern. Die Färbekraft des Silbers wurde, da ein Colorimeter nicht zur Verfügung stand, annähernd bestimmt durch Prüfung der successive verdünnten Lösungen in zwei gleich grossen Filterwägegläschen in 4 cm hoher Schicht, wobei sich ergab, dass 0.0675 mg Silber eben noch im Liter sichtbar waren.

Diese Zahl wurde zur Bestimmung des Reduktionsgrades verwendet. Ob sich die Methode für quantitative colorimetrische Bestimmungen des Silbers eignet, müssen erst noch eingehendere Untersuchungen lehren, bei deren Controlle vielleicht das von Vanino¹⁾ angegebene Verfahren zur Isolation colloïdaler Körper aus Lösungen mittels Baryumsulfat dienen kann.

¹⁾ Diese Berichte 35, 662 und 663 [1902].

Tabelle I. Einwirkung des Lichtes bei Zimmertemperatur.

Lösungen: 1 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃ 25 cem Wasserglas (1:10) u.	nach 1 Stunde		nach 1 1/2 Stunden		nach 3 Stunden		nach 20 Stunden	
	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht
22 cem Wasser, 2 cem Formalin (1:60)	—	—	—	—	—	?	gelbbraun	braun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	—	—	—	—	—	2—3 cem	3—4 cem
20 cem Wasser, 4 cem Formalin (1:60)	—	—	—	gelblich	gelblich	bräunlich gelb	braun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	—	—	—	—	—	50 cem	100 cem
			gelblich	bräunlich	bräunlich.	gelbbraun	schwarz mit Sediment	schwarz mit Sediment
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	—	—	—	—	—	100 cem	200 cem
16 cem Wasser, 8 cem Formalin (1:60)	—	—	bräunlich gelb	gelbbraun	schwach braun	braun	schwarz mit Sediment	schwarz mit Sediment
	—	—	—	—	—	—	100 cem	200 cem
	—	schwach gelbbraun	hellbraun	braun	braun	sattbraun	schwarz mit Sediment	schwarz mit Sediment

Tabelle des Einflusses der Temperatur: 46° und 85°.

Lösungen: 1 cem $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ 25 cem Wasserglas (1:10) u.	nach 5 Minuten		nach 25 Minuten		nach 50 Minuten	
	46°	85°	46°	85°	46°	85°
22 cem Wasser, 2 cem Formalin	—	weingelb (reduc. Ag 0.41 pCt.)	bräunlich weingelb	dunkelbraun	rothbraun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	5 cem	10 cem	1600 cem	100 cem	1600 cem
20 cem Wasser, 4 cem Formalin	—	rothbraun (reduc. Ag 8.33 pCt.)	hell- rothbraun	dunkelbraun	dunkel- rothbraun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	100 cem	50 cem	1600 cem	200 cem	1600 cem
18 cem Wasser, 6 cem Formalin	weingelb	dunkelbraun (reduc. Ag 16.66 pCt.)	braun	dunkelbraun	dunkel- rothbraun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	200 cem	200 cem	1600 cem	800 cem	1600 cem
16 cem Wasser, 8 cem Formalin	bräunlich gelb	dunkelbraun (reduc. Ag 100 pCt.)	sattbraun	dunkelbraun	dunkel- rothbraun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	1600 cem	400 cem	1600 cem	1600 cem	1600 cem
14 cem Wasser, 10 cem Formalin	hell- gelbbraun	dunkelbraun (reduc. Ag 100 pCt.)	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkel- rothbraun	dunkelbraun
0.5 cem dieser Lösung wurden farblos mit cem Wasser	—	1600 cem	800 cem	1600 cem	1600 cem	1600 cem

Weitere Versuche mit grösseren Silbermengen haben immer rothbraune Lösungen ergeben, deren Beständigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Sucht man jedoch durch freiwilliges Eindunsten dünnerer Lösungen zu grösseren Concentrationen zu gelangen, so tritt meist eine Zersetzung ein, derart, dass die Flüssigkeiten schwarz werden. Die Quantitäten abgesetzten schwarzen Silbers sind aber äusserst gering, die Hauptmenge bleibt dauernd suspendirt; schliesslich gerinnt das Ganze zu einer zitternden, glänzend schwarzen, wasserunlöslichen Gallerte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade beobachtet man dieselbe Erscheinung. Aus stärkeren Lösungen (0.0216 pCt. Silber z. B.) entstanden, ohne Farbumschlag in Schwarz, gleichfalls in Wasser nicht lösliche Gele.

Chemisches Laboratorium der kgl. Kreisrealschule.
Nürnberg, 5. November 1902.

663. Franz Küspert: Colloïdales Silber und Gold.

[Nachtrag zur II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. November 1902.)

Die Fortsetzung der in vorstehender Abhandlung kurz berührten Versuche zur Concentrirung colloïdaler Silberlösungen ergab beim Verdunsten einer aus 150 ccm Wasserglas (1:10), 6 ccm Formalin (1:60) und 6 ccm $\frac{1}{10}$ = Silbernitrat hergestellten Lösung eine dilut gefärbte, braunrothe Gallerte, die sich ohne Weiteres in Wasser mit der alten Farbe klar auflöste.

Ein Theil der Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft, gelatinirte ebenfalls, das Product war in Wasser nur theilweise löslich. Demnach war Gelbildung eingetreten.

Die in den früher genannten schwarzen Lösungen abgeschiedenen compacten Silbertheilchen müssen ungemein klein sein, denn auch nach mehrwöchentlichem Stehen hatte in ihnen keine wesentliche Sedimentbildung stattgefunden. Die schwarzen Gallerten liessen unter dem Mikroskop bei 1160-facher Vergrösserung in einer gleichmässig grau-gefärbten Grundmasse nur winzige, farblose Tröpfchen erkennen. Diese können weiter nichts sein, als Wassertröpfchen, somit sind die Gallerten nur scheinbar homogen, eine Annahme, die an Wahrscheinlichkeit dadurch wesentlich gewinnt, dass dieselben (auch die braunen, wasserunlöslichen Gele) beim Schütteln eine von schwarzen (bzw. braunen) Flöckchen durchsetzte Flüssigkeit liefern.