

daß in dem in Chloroform unlöslichen Teil Isobutyl-essigsäure vorhanden ist, die ja auch durch einen Schweißgeruch charakteristisch ist.

Wir haben auch versucht, den sauerstoff-haltigen, höher siedenden Anteil des Öles mit alkalischer Permanganat-Lösung zu oxydieren, und haben auch in diesem Falle die Bildung des schon erwähnten, in Chloroform unlöslichen Körpers beobachtet. Auch dieser zeigte die Eigenschaft, zu sublimieren, ohne vorher zu schmelzen, und konnte nur in geringer Menge erhalten werden, trotzdem ein erheblicher Überschuß von Oxydationsmittel verwendet worden war. Wir haben auch hier aus dem Chloroform-Auszuge den wachsartigen Rückstand erhalten, der Schweißgeruch zeigte. Er ist in heißem Wasser schwer löslich, und wir haben durch Neutralisation und Kochen der wäßrigen Lösung mit Bariumcarbonat ein Bariumsalz dargestellt.

Das experimentelle Material soll nach genauer Überprüfung in der nächsten Mitteilung gebracht werden. Ebenso sollen die biologischen Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

### **205. Walter Halle und Ernst Pribram: Chemische und physikalisch-chemische Beobachtungen bei der Herstellung kolloider Goldlösungen.**

[Aus dem k. k. Serotherapeutischen Institut, Chemische Abteilung, in Wien.]  
(Eingegangen am 15. April 1914.)

Zu einer Untersuchung über den Einfluß der Elektrolyt-Konzentration auf die Teilchengröße (gemessen am Farbumschlag) benötigten wir einer sehr empfindlichen, roten, kolloiden Goldlösung von möglichst gleichem Dispersitätsgrad, die ohne Zusatz eines Schutzkolloids für die Dauer jedes Versuches beständig blieb<sup>1)</sup>. Wir hofften, eine solche nach dem Verfahren zu erhalten, das J. Donau auf dem Kongreß Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien (September 1913) demonstrierte. Man läßt eine Wasserstoff-Flamme über die Oberfläche einer wäßrigen Goldlösung streichen, deren Konzentration 1 : 50000 — 100000 beträgt. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt von der Stelle aus, wo die Wasserstoff-Flamme die Oberfläche des Wassers be-

<sup>1)</sup> Bei Bredigs Darstellung kolloider Goldlösungen durch Zerstäuben eines Golddrahtes unter Wasser mittels eines Lichtbogens erhält man wohl elektrolyt-freie Goldlösungen; diese sind jedoch von blauer oder blauvioletter Färbung.

rührt, die Bildung von Schlieren roten, kolloiden Goldes, und nach einigen Minuten hat die ganze Lösung eine einheitliche Farbe angenommen. Der Farbton schwankt zwischen rot und rotviolett. Trotz vieler Versuche war es uns auf diese Weise nicht möglich, Goldlösungen mit gleichem Farbton und gleicher Sensibilität gegen ein und dieselbe Kochsalzlösung herzustellen; sie waren mehr oder weniger stabil, manchmal erst gegen sehr hohe Elektrolyt-Konzentrationen empfindlich. Längere Behandlung mit der Wasserstoff-Flamme erhöhte meistens die Stabilität.

Wir prüften, wie andren Orts mitgeteilt werden soll, die Goldlösungen gegen verschiedene Elektrolytgruppen. Bei der Untersuchung der Jodide erhielten wir statt des erwarteten Farbumschlages nach blau deutliche gelbe oder rotgelbe Farbtöne. Durch diese Abweichung aufmerksam gemacht, prüften wir die Goldlösung genauer und konnten feststellen, daß sie Jod aus Jodiden in Freiheit setzte, was durch die Bildung von blauer Jodstärke nachgewiesen werden konnte. Diese Eigenschaft, Jod aus wäßrigen Lösungen von Jodiden in Freiheit zu setzen, zeigte bei näherer Untersuchung bereits das mit der Wasserstoff-Flamme behandelte reine Wasser, selbst dann, wenn man es zur Entfernung des darin gelösten Wasserstoffes längere Zeit kochte. Es lag die Vermutung nahe, daß bei der hohen Temperatur der Wasserstoff-Stichflamme und der Kompression der angrenzenden Luftteilchen der Stickstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Stickoxyden (salpetrige Säure) oxydiert worden war. Tatsächlich konnten wir die salpetrige Säure mittels Sulfanilsäure- $\alpha$ -Naphthylamin<sup>1)</sup> nachweisen. Durch die Arbeiten von Haber und seinen Schülern und andren wissen wir, daß die Verbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff sowohl bei der Benutzung der Wasserstoff-Flamme<sup>2)</sup>, wie auch bei Benutzung einer Kohlenoxyd-Flamme<sup>3)</sup> stattfindet; auch die Methan-Flamme liefert, wie Hermann<sup>4)</sup> gezeigt hat, dasselbe Resultat, das wir auch mit der Leuchtgas-Flamme erzielten.

Auffallend groß war in unseren Versuchen die Menge Jod, welche durch ein kleines Quantum des mit der Wasserstoff-Flamme behandelten Wassers in Freiheit gesetzt wurde. Dies erklärt sich durch die Tatsache, daß der Prozeß ein katalytisch verlaufender ist, in dem

<sup>1)</sup> Angeführt bei E. H. Riesenfeld, Anorganisch-chemisch. Praktikum, S. 279, III. Aufl.

<sup>2)</sup> A. Wolokitin, Z. El. Ch. 16, 814—826 [1910].

<sup>3)</sup> Haber und Coates, Ph. Ch. 69, Arrhenius-Festband, S. 337—388 [1909].

<sup>4)</sup> D. R.-P. Anmeldung H 62205 [1913].

NO die Rolle des Katalysators zu spielen scheint. Eine geringe Menge NO vermag ein relativ großes Quantum Jod in Freiheit zu setzen.

Die Bildung des roten Goldes führt Donau<sup>1)</sup> auf die starke Reduktionswirkung der Wasserstoff-Flamme zurück; wie unsere Versuche zeigen, ist diese Wirkung nur ein Teil der Ursache. Man beobachtet zwar auch beim Einleiten von Wasserstoff in der Kälte eine schwache Rosafärbung der Goldlösung, die aber auch nicht stärker wird, wenn man längere Zeit und in kochendes Wasser einleitet. Die Entstehung des roten, kolloiden Goldes ist unserer Meinung nach zum Teil eine Folge der stark reduzierenden Wirkung der bei der Verbrennung von Wasserstoff entstehenden Stickoxyde. Zum Beweise haben wir eine wäßrige, verdünnte Goldlösung mit wechselnden Konzentrationen salpetriger Säure reduziert und erhielten je nach der Konzentration blaue, violette und rote Lösungen:

0.1 g reines  $\text{NaNO}_2$  wurde in 285.5 ccm Wasser aufgelöst und die salpetrige Säure mit der berechneten Menge  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (14.5 ccm) in Freiheit gesetzt. Von dieser Lösung wurden je 5 ccm mit

145 ccm Wasser und 3 Tropfen Goldchloridlösung (1:100)	0.00087 %	
AuCl <sub>3</sub> . . . . .		1.
195 ccm Wasser und 4 Tropfen Goldchloridlösung (1:100)	0.00087 %	
AuCl <sub>3</sub> . . . . .		2.
245 ccm Wasser und 5 Tropfen Goldchloridlösung (1:100)	0.00087 %	
AuCl <sub>3</sub> . . . . .		3.
	1. enthielt 0.00075 % $\text{HNO}_2$	
	2. » 0.000565 » »	
	3. » 0.000452 » »	

versetzt.

Nach kurzer Zeit war die Lösung 1 blau, die Lösung 2 violett, die Lösung 3 rot. Dabei war es wichtig, auf die verwendete Glasorte zu achten, weil Gläser, die Spuren von Alkali an das Wasser abgeben, immer blaue oder blauviolette Lösungen erzeugen<sup>2)</sup>. Um zu entscheiden, ob eine Glassorte brauchbar war oder nicht, haben wir uns des Farbstoffes aus Methylrot<sup>3)</sup> bedient, den Sörensen uns als empfindlichsten Indicator für schwache Basen empfohlen hat. Zu je 10 ccm Wasser fügten wir 2 Tropfen einer 0.2-proz. alkoholischen

<sup>1)</sup> J. Donau, M. 34, 335 [1913].

<sup>2)</sup> Das scheint im Widerspruche mit der Mitteilung Bredigs zu stehen, daß die nach seiner Methode dargestellten Goldlösungen nur nach Zusatz von Alkalien eine rote Farbe annehmen. Wahrscheinlich wird die außerordentlich geringe Goldkonzentration (s. oben) unserer Lösungen dieses gegensätzliche Verhalten bedingen. (G. Bredig, Anorganische Fermente.)

<sup>3)</sup> Rupp und Loose, B. 41, 3905 [1908].

Methylrotlösung, schüttelten kräftig um und beobachteten nach längstens 24 Stunden einen Farbumschlag nach Gelb, wenn das Glas Alkali abgab. Solche Gläser sind aus den Versuchen auszuschalten. Obwohl diese Tatsache bekannt ist (Zsigmondy, Mylius), glauben wir mit Rücksicht auf die einfache Prüfung des Glases mit Methylrot die Methode hier anführen zu können, da sie leichter ausführbar ist, als die von Mylius angegebene, durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers, welches mit dem gepulverten Glas behandelt wurde.

Die auf diese Weise hergestellten Goldlösungen sind so sensibel, daß Umschläge nach Blau zuweilen in Gläsern beobachtet wurden, die die Farbe des Methylrots innerhalb 24 Stunden unverändert ließen. Es ist selbstverständlich, daß wir in allen Versuchen peinlichst gereinigte, ausgedämpfte Gläser verwendet haben. Auf die Bedeutung der hier erwähnten Prüfungsmethode zur Feststellung der Brauchbarkeit eines Glases speziell für biologische Zwecke (z. B. Toxin-Bereitung) kommen wir andren Orts zurück.

Diese Methode der Darstellung kolloiden Goldes durch Zusatz salpetriger Säure reiht sich den bisherigen, auf Reduktionswirkungen beruhenden an, hat zwar den Nachteil, daß Spuren von Elektrolyten in der Lösung sind, die aber praktisch wohl kaum in Betracht kommen können. Der große Vorteil der Methode liegt aber darin, daß man mit Sicherheit Goldlösungen mit gleich großen Goldteilchen herstellen kann, eine Forderung, deren Erfüllung The Svedberg<sup>1)</sup> als für die Kolloidforschung notwendig hält. Wir glauben hier einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke gebracht zu haben.

## 206. J. Lifschitz:

### **Umlagerung und Salzbildung bei Hydrazo-ketonen.**

(Eingegangen am 26. März 1914.)

Wie ich vor einiger Zeit<sup>2)</sup> an neuem experimentellen Material zeigte, läßt sich die Polychromie der Oximido-keton-Salze im Einklange mit der von A. Hantzsch entwickelten Auffassung auf Umlagerung und Nebenvalenz-Betätigung innerhalb der Gruppe X.C(NOMe).CO. zurückführen. Hierbei tritt im sichtbaren Teil des Spektrums das

<sup>1)</sup> The Svedberg, B. **47**, 21 [1914].

<sup>2)</sup> B. **46**, 3233 [1913].