man nun so weit ab, daß die Flüssigkeitsmenge genau 50 ccm beträgt und gibt dann 50 ccm absoluten Alkohol hinzu. Durch den Zusatz von Alkohol werden gewisse Bestandteile des Wollfettes und mit ihnen gleichzeitig das adsorbierte Gold gefällt. Es entsteht ein körniger, blaugefärbter Niederschlag, der außerordentlich leicht absetzt, so daß die überstehende schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nahezu vollständig von dem Sediment abgossen werden kann. Im Filtrat konnte Gold nicht nachgewiesen werden, die Fällung war also eine vollständige. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig 96prozentigem Alkohol der Petroläther entfernt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das abfließende Wasser vollkommen chlorfrei ist.

Jetzt wird der Filterinhalt noch feucht möglichst quantitativ vom Filter abgelöst und im evakuierten Exsikkator auf einem Uhrglas über Schwefelsäure getrocknet. Im trockenen Zustand bildet das Präparat nahezu feste, braun-

goldne Körner, die sich in Petroläther und Aether nur noch schwer, dagegen leicht in Chloroform, fetten Oelen und Paraffin lösen. Die Farbe dieser Lösung war in auffallendem Lichte braunrot undurchsichtig, im durchfallenden Lichte verteilt

Sbst.: 0,0384. Gef. Au = 0,026 g.
Proz. Au = 68,4.

III. Ein noch höherprozentiges Präparat wurde dadurch gewonnen, daß unter sonstiger genauer Einhaltung der unter II angegebenen Bedingungen die Alkoholfällung nicht aus 50 ccm Petrolätherlösung vorgenommen wurde, sondern daß erst Alkohol zugegeben wurde, nachdem die Petrolätherlösung in einem größeren Zylinder auf 100 ccm ergänzt war. Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen wie die des vorstehend beschriebenen Präparates.

Sbst.: 0,1426. Gef. Au = 0,1196.
Proz. Au = 83,8 Proz.

Die Viskosität von Kasein-Solen. (Eingegangen am 6. August 1912)

Von Harriette Chick und Charles J. Martin (London)¹⁾.

Das zu den vorliegenden Untersuchungen verwendete Material wurde aus einem Muster von käuflichem Kasein hergestellt, welches alkalisch reagierte und aus Natriumkaseinogenat bestand. Eine verdünnte Lösung wurde durch Auslaugen mit Wasser hergestellt, und zur Entfernung von Fett durch ein Berkefeld-Filter filtriert; das Kasein wurde weiter gereinigt durch Ausfällung mit Säure, Abfiltrieren, Waschen und Pressen des Niederschlags, welcher dann in verdünnter Natronlauge gelöst wurde. Die so erhaltene Lösung wurde durch Erhitzen im siedenden Wasserbade sterilisiert und enthielt 9,39 Proz. Natriumkaseinogenat (Trockengewicht).

Aenderung der Viskosität mit der Konzentration. Eine Reihe von verdünnten Lösungen wurde aus der oben erwähnten konzentrierten Ausgangslösung durch Zusatz verschiedener Mengen von destilliertem Wasser hergestellt; die hierbei örigen Messungen wurden sämtlich durch Wägung ausgeführt.

Die Viskosität der verschiedenen Verdünnungen, verglichen mit der des Wassers, wurde in üblicher Weise durch Bestimmung der

Durchflußzeit für ein konstantes Volumen im Ostwald'schen Viskosimeter gemessen. Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei einer Temperatur von 25°C ausgeführt. Die Dichten der verschiedenen Lösungen wurden ebenfalls bestimmt, und die entsprechenden Korrekturen bei Berechnung der auf Wasser bezogenen Viskositäten angebracht. Die Resultate sind numerisch in Tabelle I und graphisch in Fig. 1 dargestellt: die Kurven I und II in letzterer stellen die Aenderung in der Dichte, resp. der Viskosität, bei verschiedenem Gehalte an Kasein dar. In zwei Fällen, in welchen keine der Viskositätsbestimmung direkt entsprechende Dichtemessung ausgeführt worden war, wurde die letztere aus der abgerundeten Kurve I interpoliert.

Die Kurve II zeigt den raschen Anstieg der Viskosität bei zunehmendem Gehalt an Kasein, im scharfen Gegensatz zu dem annähernd linearen Anwachsen, welches bei wahren Lösungen auftritt. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses raschen Anstieges im vorliegenden Falle ist wohl die, daß eine Verschiebung des Phasenverhältnisses eintritt, wenn wachsende Mengen von Kasein in das Sol eingeführt

¹⁾ Deutsch von E. Hatschek, London.

Fig. 1

Tabelle I

Aenderung der Viskosität des Natriumkaseinogenat-Sols mit der Konzentration.
Temperatur konstant 25° C

Gehalt an Na-Kaseinogenat in Proz.	Durchflußzeit in Sekunden	Dichte des Sols ²⁾	Viskositäts-Koeffizient ⁴⁾
9,39	625,2	1,0283	23,72
8,49	360,6	1,0257 ³⁾	13,66
7,06	225,0	1,0218 ³⁾	8,48
6,05	162,8	1,0190	6,12
4,35	90,0	1,0140	3,37
2,17	48,9	1,0070	1,82

werden. Wie E. Hatschek⁵⁾ gezeigt hat, ist die Viskosität einer Suspension unabhängig von der Teilchengröße und wächst einfach linear mit dem Verhältnisse disperse Phase: Gesamtvolumen. Kasein ist als ein hydrophiles Kolloid anzusehen, welches Wasser in einer, wahrscheinlich der Quellung analogen Weise, an sich bindet. Unter dieser Voraussetzung würde, bei zunehmendem Gehalte an Kasein, sowohl das relative wie das absolute Volumen von ungebundenem Wasser, daß ist von geschlossener

Phase, schneller abnehmen, und die Viskosität demnach auch rascher anwachsen, als im linearen Verhältnisse zum Kaseingehalt. Ein Anstieg auf den 13, resp. 23fachen Wert schließt den Suspensoidcharakter überhaupt aus: hier müssen die — deformierbaren — Teilchen der dispersen Phase bereits in gegenseitiger Berührung sein, was den üblichen Vorstellungen über die Struktur der Emulsoide entspricht.

Die Kurve II, Fig. 1, welche die Aenderung der Dichte mit der Konzentration darstellt, ist gegen die Abszissen- (Konzentrations-) Achse etwas konkav. Die Dichte ist demnach nicht genau proportional dem Gehalte, was darauf hindeutet, daß bei der Dispersion des Kaseins in Wasser eine geringe Kontraktion stattfindet. Dieses Phänomen ist übrigens auch bei anderen Proteinen beobachtet worden, und wir hoffen, die Resultate der bezüglichen Messungen in einer weiteren Arbeit mitzuteilen. Im vorliegenden Falle wurde die Vermutung, daß eine Kontraktion stattfindet, in folgender Weise bestätigt. Eine direkte Bestimmung der Dichte von gepulvertem, trockenem Kasein in Benzol gab als Mittelwert zweier Messungen den Wert 1,318 (Wasser bei 4° C = 1,000). Eine Lösung von 7,85 Proz. (trockenem) Kasein in verdünnter Natronlauge hatte die Dichte 1,0240, woraus sich die Dichte des Kasein-Natriumsalzes zu 1,42 berechnet. Der Aschengehalt war 4,33 Proz. des Trockengewichtes, was einem Natriumgehalt

²⁾ Bezogen auf die Dichte des Wassers bei derselben Temperatur, als Einheit.

³⁾ Aus der Kurve I, Fig. 1., interpoliert.

⁴⁾ Wasser bei 25° als Einheit; Durchflußzeit 27,1 Sekunden.

⁵⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); vgl. auch M. Bancelin, Koll.-Zeitschr. 9, 154 (1911).

von ungefähr 2 Proz. entspricht, vorausgesetzt, daß diese Asche aus Na_2CO_3 besteht. Unter Berücksichtigung dieses Natriumgehaltes finden wir, daß die durch direkte Wägung am trockenen Kasein gefundene Dichte 1,316 ist, während der, aus der Dichte der Lösung berechnete Wert größer ist, nämlich ungefähr 1,39.

Aenderung der Viskosität mit der Temperatur. Tabelle II gibt die Resultate einer Reihe von Messungen, welche an der konzentrierten Lösung (mit 9,39 Proz. Natriumkaseinogenat) bei Temperaturen von 0 bis 100°C ausgeführt wurden. Diese Messungen wurden in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt, und die Werte in der Tabelle geben die Viskosität bezogen auf die von Wasser bei denselben Temperaturen. Im Hinblick auf diese Darstellungsweise hielten wir eine Korrektur für Dichte für unnötig, da die relative Aenderung in der Dichte bei Wasser und Kasein-Sol jedenfalls sehr gering ist. Die Werte für die Viskosität des Wassers wurden ebenfalls mit demselben Apparate bestimmt, und die zum Vergleiche mit den Kasein-Solen notwendigen Zahlen einer, die ersteren darstellenden Kurve entnommen. Die Temperatur-Viskositätskurve ist in Fig. 2 ersichtlich, wobei nochmals darauf hingewiesen sei, daß die Ordinaten stets das

Verhältnis: Viskosität des Sols : Viskosität von Wasser bei derselben Temperatur darstellen.

Tabelle II
Aenderung der Viskosität eines 9,39 prozentigen Natriumkaseinogenat-Sols mit der Temperatur.

Temperatur °C	Durchflußzeit in Sekunden		Viskositäts- koeffizient, bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur, d. i. $\frac{t}{t_w}$
	a) Kasein-Sol t	b) destilliertes Wasser t_w	
	3830,0	59,0	64,9
9,75	1916,0	39,4	48,6
23,0	702,6	28,2	24,9
30,6	463,6	24,5	18,9
40,0	299,6	21,0	14,3
51,7	193,0	17,9	10,8
60,2	147,0	16,2	9,08
72,7	103,0	14,2	7,26
81,25	82,4	13,2	6,24
99,6	56,1	12,1	4,64

Die Betrachtung dieser Resultate legt den Gedanken nahe, daß die Aggregate des Kaseinsalzes bei steigender Temperatur das gebundene Wasser freigeben, so daß die Viskosität, dem sehr rasch anwachsenden Volumen an geschlossener Phase entsprechend, schnell abfällt.

Wie zu erwarten steht, wird diese Erscheinung bei abnehmendem Kaseingehalt nach und nach weniger ausgesprochen. So zeigte z. B. ein Sol mit einem Gehalte von 1,6 Proz. Natriumkaseinogenat bei steigender Temperatur (von 17 bis 50°) einen Viskositätsabfall, der nur wenig — 1,18 mal — größer war, als die entsprechende Abnahme bei Wasser.

Saure und alkalische Sole. Wir unternahmen auch noch einige Versuche, bei welchen die Kasein-Sole einen zunehmenden Zusatz an Säure und Alkali erhielten, und fanden einen entsprechenden Anstieg der Viskosität in beiden Fällen. Dies bestätigt die Befunde von E. Laqueur u. O. Sackur⁶⁾. Die genannten Forscher schließen aus dieser Tat-

⁶⁾ E. Laqueur u. O. Sackur, Beitr. zur chem. Phys. u. Path. 3, 193 (1903); ein ähnliches Phänomen bei Serum beobachteten Wo. Pauli u. H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. 18, 340 (1909), vgl. auch H. Chick u. Ch. J. Martin, Int. of Physiology 45 (1912).

sache, daß die innere Reibung des Kasein-Sols — entsprechend seiner Natur als amphoterer Protein — durch Ionisierung anwächst, d. i. als Folge der elektrolitischen Dissoziation des durch Alkali- resp. Säurebindung gebildeten Salzes. Wir möchten dagegen die Erscheinung derart erklären, daß die Aggregate von Kaseinsalzen ein höheres Wasserbindungsvermögen besitzen, und daß demnach eine Verschiebung des Phasen-

verhältnisses stattfindet, wobei das Volumen an disperser Phase auf Kosten der geschlossenen Phase anwächst, mit einem entsprechenden Anstieg der Viskosität.

Zum Schlusse sprechen wir unseren besten Dank Herrn E. Hatschek aus, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde und dessen Rat und Unterstützung uns stets zur Verfügung standen.

Ueber die Reduktion von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch ätherische Phosphorlösung.

Von A. Galecki (Göttingen).

(Eingegangen am 25 Juli 1912)

1 Unter den zur Herstellung kolloider Lösungen dienenden Kondensationsmethoden¹⁾ werden insbesondere die Reduktionsmethoden am häufigsten dort angewandt, wo es sich um Herstellung von Hydrosolen der Elemente, in erster Linie der Edelmetalle handelt.

Die Reduktionsmethoden sind darauf zurückzuführen, daß die elektrische Ladung den Ionen des gelösten Körpers entzogen wird, worauf die dadurch sich bildenden elektrisch neutralen Atome zu größeren Gebilden zusammentreten (sie kondensieren sich); diese größeren Gebilde stellen nun die disperse Phase der kolloiden Lösung dar. Die elektrische Ladung können wir den Ionen auf verschiedene Weise entziehen, am häufigsten übertragen wir sie durch Vermittlung bestimmter reduzierender Stoffe auf den Wasserstoff des Wassers.

2. Bei der Reduktion von HAuCl_4 wird in speziellen Fällen ätherische Phosphorlösung benutzt.

Zuerst hat Mme. Fulhame (1794)²⁾ dieses Reduktionsmittel angewandt in der Absicht, auf diesem Wege die Seidenfasern, welche mit Salzlösungen verschiedener Metalle imprägniert waren, zu färben.

Jedoch hat eigentlich erst M. Faraday³⁾ mit Hilfe der ätherischen Phosphorlösung solche Flüssigkeiten hergestellt, welche wir heute als Goldhydrosole bezeichnen würden. M. Faraday

fügte zu verdünnten Lösungen von HAuCl_4 eine Lösung von Phosphor in Aether (auch in CS_2) und erhielt dabei purpurne, violette und biane Flüssigkeiten, aus welchen sich nach einiger Zeit, zuweilen sogar erst nach einigen Monaten, metallisches Gold⁴⁾ in Form eines schwarzen Pulvers ausschied. Diese beständigeren Flüssigkeiten sah M. Faraday als sehr feine Zerteilungen des Goldes an, ja er gab sogar der Ansicht Raum, daß selbst das als Bodensatz schon ausgeschiedene Gold noch in molekularer Zerteilung sich vorfände.

Diese Arbeiten M. Faraday's gerieten jedoch bald in Vergessenheit und im Laufe beinahe eines halben Jahrhunderts tat niemand weiter ihrer Erwähnung. Auch R. Zsigmondy⁵⁾ waren sie nicht bekannt, als er seine heute allgemein angewandten Methoden zur Herstellung haltbarer kolloider Goldlösungen durch Reduktion von Goldchloridchlorkalium mittels Formaldehyd ausarbeitete. Später schlossen sich daran noch andere Methoden zur Herstellung von Goldlösungen bestimmter Beschaffenheit.

Bei einer dieser Methoden, der sogenannten Phosphormethode, benutzt R. Zsigmondy⁶⁾ (1905) eine ätherische Phosphorlösung in Gegenwart von K_2CO_3 . Dieser Weg führt zu Goldhydrosolen von so feiner Zerteilung des Goldes, daß diese selbst im Ultramikroskop fast optisch leer erscheinen. Ein Kollodium-Ultrafiltr⁷⁾

¹⁾ The Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. IV, Vol. II, Nr. 1, Imp. 25. 10. 1907. Siehe auch The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen (Dresden 1909).

²⁾ Mme. Fulhame, An Essay on Combustion etc. London: Johnson, Robinson, Codell (1794); referiert in Annales de Chim. 26, 58 (1798).

³⁾ M. Faraday, Experimental relations of Gold (and other Metals) to light; Philos. Transact. 1857, 154.

⁴⁾ M. Faraday, l. c., und R. Zsigmondy, Liebig's Ann. d. Chemie 301, 43 (1898).

⁵⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 94.

⁶⁾ R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), 100.

⁷⁾ R. Zsigmondy, Wilke-Dörfurt und A. Galecki, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 579 (1912).