Ueber den Zustand des Goldes im Goldquarz.

Vorläufige Mitteilung ¹⁾.

Von P. P. von Weimarn (St. Petersburg).

(Eingeg. am 9. Dezember 1912)

1. Allgemeines.

Unter den die Bildung von goldhaltigen Quarzadern erklärenden Hypothesen existiert auch eine, die auf der Annahme basiert, daß es kiesel-saures Gold gibt, welches sich etwas in einem einen Ueberschuß von Kieselsäure enthaltenden Wasser löst. Eine derartige Lösung steigt in den Spalten, die Kieselsäure scheidet sich, da bei Druck- und Temperaturabnahme sich auch die Löslichkeit verringert, in Form von Quarz aus, das kiesel-saure Gold fällt ebenfalls aus und geht bei der Reduktion in metallisches Gold über. Es ist möglich, daß auf diese Weise (R. Brauns, Chemische Mineralogie [St. Petersburg 1904], 357—358) die goldhaltigen Quarzadern entstanden sind. Als Bestätigung dieser Hypothese (vgl. Brauns l. c.) dient teilweise das Vorkommen von Gold in den Inkrustationen der Kieselquellen.

Auf die Frage von der Existenz des kiesel-sauren Goldes und seiner Rolle bei der Bildung von goldhaltigem Quarz kam ich beim Betrachten von einigen Mustern goldhaltigen Quarzes, die mir 1910 der Assistent unseres Probier-Laboratoriums Berg-Ingenieur Dr. A. A. Ssementchenko zeigte. Ich wunderte mich besonders über die Muster von milchigweißem, durchscheinendem Quarz, die trotz eines merklichen Gehaltes an Gold äußerlich dasselbe nicht erkennen ließen. Augenscheinlich befindet sich das Gold in solch einem Quarz in einem überultramikroskopischen Zustande. Der überultramikroskopische dispersoide Zustand des Goldes im Quarz konnte durch die große Schutz-wirkung der Kieselsäure hervorgerufen sein. Ich brachte diese Wirkung in Zusammenhang mit intermediärem Vorhandensein von kiesel-

saurem Golde und unternahm im August 1910 eine systematische experimentelle Untersuchung in dieser Richtung.

2. Ueber die Schutzwirkung der Kieselsäure gegenüber dem dispersoiden Golde nach den Daten der früheren Untersuchungen.

Gemäß den Untersuchungen von R. Zsigmondy ²⁾ übt das Kiesel-säuresol keine Schutz-wirkung gegenüber dem dispersoiden Golde aus. F. Küsspert ³⁾ erhielt stabile dispersoide Ag- und Au-Lösungen, indem er als Schutz-dispersoid eine Lösung von kiesel-saurem Natron verwandte, er schreibt: „Wenn man bedenkt, daß bei der Umsetzung der Elektrolyte Natrium-nitrat entsteht, so folgt aus dieser Beständigkeit, daß die Schutzwirkung des Wasserglases — nach R. Zsigmondy gegenüber dem roten Gold-kolloid gleich Null — hier recht ausgiebig ist⁴⁾.“ Ich glaube, daß in den Versuchen von F. Küsspert die Stabilität der dispersoiden Ag- und Au-Lösungen dadurch hervorgerufen wurde, daß durch Formalin die dispersoiden Teilchen der Gold- und Silbersilikate reduziert wurden; unter diesen Bedingungen verbanden sich natürlich die dispersoiden Gold- und Silberteilehen mit den bei der Reduktion der Silikate entstehenden Kieselsäureteilchen. Eine derartige Anschauung findet weiterhin einige Bestätigung.

3. Ueber die spontane Reduktion von Gold beim Zusammenmischen von Goldchloridchlornatrium- und Natriumsilikat-Lösungen.

Vorläufige Versuche mit konzentrierten Goldchlorid- und Natriumsilikat-Lösungen haben gezeigt, daß, wenn auch kiesel-saures Gold als eine stabile stöchiometrische chemische Verbindung existiert, so doch nur unter besonderen Bedingungen, denn bei Reaktionen in den Äquivalenten nahen Mengen erhält man Gallerten, welche im Laufe der Zeit spontan metallisches Gold von verschiedenem Dispersitätsgrade aus-

¹⁾ Diese vorläufige Mitteilung ist durch die in Koll.-Zeitschr. 10, 265 (1911) erschienene Abhandlung von E. Hatschek und A. L. Simon veranlaßt. Die Bearbeitung des Problems über den Goldzustand im Quarzgestein wurde von mir vor zwei Jahren begonnen, aber von einem andern Standpunkt aus, als der, den E. Hatschek und A. L. Simon einnehmen. Inwieweit mein Standpunkt richtig ist, kann erst nach Beendigung meiner Untersuchungen entschieden werden, die hinsichtlich des experimentellen Teils sehr viel Zeit erfordern. Diese Mitteilung soll nur den experimentellen Weg anzeigen, den ich zur Lösung des erwähnten Problems bis jetzt eingeschlagen habe und auch weiterhin verfolgen.

²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 147.

³⁾ The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen (Dresden 1909), 35.

⁴⁾ L. c. 79.

scheiden. Um den Mechanismus der Reduktion des Goldes unter den erwähnten Bedingungen näher kennen zu lernen und um die die Stabilität des kiesel-sauren Goldes erhöhenden Faktoren zu finden, beschloß ich, systematisch den Einfluß der Konzentration der in der Einleitung erwähnten reagierenden Lösungen und den Ueberschuß von Natriumsilikat auf den Verlauf des Prozesses zu studieren. Zu diesem Zweck wurde am 27. August 1910 der erste Versuch in dieser Richtung angestellt. Fürs erste ist es mir gelungen, den Prozeß der spontanen Reduktion des Goldes bei der Reaktion

bei Lösungskonzentrationen zwischen 0,1—1 Proz. zu erforschen, wobei von den reagierenden Lösungen gleiche Volumina zusammengegossen wurden. Bei den angeführten Grenzwerten der Konzentrationen erfolgt keine Ausscheidung der Kieselsäure und keine Gelatinierungserscheinungen der Lösung, aber eine allmähliche Bildung von kolloidem Golde. Beim Zusammen-gießen einer Goldsalz- und einer Natriumsilikat-Lösung verschwindet die gelbe Färbung der ersteren Lösung im Laufe von einigen Minuten und die Flüssigkeit erscheint dem unbewaffneten Auge vollkommen wasserklar. Nimmt man 0,1prozentige Lösungen, so bleibt die Flüssigkeit einige Tage hindurch farblos, nimmt allmählich eine rosae, eine lilae Färbung an und geht schließlich in Blau über. Die Niederschlagsausscheidung beginnt ungefähr nach einem Jahr, die Koagulation verläuft dagegen sehr langsam und die Lösung bleibt noch lange gefärbt. Wenn die Verdampfung nicht verhindert wird, so erscheint der Niederschlag auch an der freien Flüssigkeitsoberfläche; er ist anfänglich dunkelblau, später schwarz, getrocknet gewöhnlich golden.

Bei nahen 0,1prozentigen Konzentrationen erscheint die Färbung der Lösung bedeutend schneller rosa, wird immer schwerer wahrgenommen und geht schnell in lila über. Wenn die Koagulation bei großen Konzentrationen auch schneller eintritt als bei kleinen, so sind bis zur vollen Entfärbung der Lösungen doch zirka 1½ Jahre erforderlich. Die erwähnten Erscheinungen erkläre ich durch die Entstehung des instabilen Goldsilikats und dessen Selbstreduktion. Aller Wahrscheinlichkeit nach wirkt auf die Selbstreduktion das Licht beschleunigend ein und das Goldsilikat wird nur dann stabil sein, wenn auf das Goldquantum eine verhältnismäßig sehr große Menge Kieselsäure kommt. Die Versuche in dieser Richtung werden von mir ebenfalls noch ausgeführt.

4. Ueber die Struktur des Goldniederschlags.

Mikro- und ultramikroskopisch habe ich von Zeit zu Zeit zweierlei Goldniederschläge untersucht: der erste ist ein beim Zusammen-gießen (am 27. August 1910) von 0,1prozentigen Lösungen erhaltener Niederschlag; der zweite durch Zusammen-gießen (am 9. Oktober 1910) von 1prozentigen Lösungen entstanden. Dem Wesen

Fig. 1

Fig. 2

nach habe ich zwischen den beiden Niederschlägen keinen Unterschied gefunden. Im ersten Stadium sind die Niederschläge hochdispers, so daß es unmöglich ist, die Form der denselben bildenden Körner zu bestimmen. Ungefähr 1½ Jahre besteht der Niederschlag zum Teil aus Bruchstücken von Dendriten (Fig. 1) und kleinen Goldstücken von unregelmäßiger Form. Das in Figur 2 abgebildete Goldstückchen erinnert sehr an das im Quarz vorkommende gediegene Gold.

Regelmäßige holoedrische Goldkristalle habe ich nicht beobachten können und erkläre das damit, daß bei dem häufigen Herausnehmen von Niederschlagsproben die Flüssigkeit aufgerührt und dadurch die Kristallformen im Anfangsstadium zerstört wurden⁵⁾. Es muß bemerkt werden, daß man auch ohne mikroskopische Untersuchung von dem Vorhandensein eines gewöhnlichen kristallinen metallischen Goldniederschlags überzeugt sein kann, dafür spricht schon die typische goldgelbe Farbe des getrockneten Niederschlags. Interessant ist es, daß nach den Beobachtungen von Liversidge⁶⁾ das Gold im Quarz nur in Ausnahmefällen deutlich kristallinisch auftritt, gewöhnlich findet es sich in Form von unregelmäßigen kleinen Schuppen, Körnern und Fäden; deutlich kristallinisch kommt es in Hohlräumen oder in weichen Mitteln, wie z. B. Kalkspat, Ton oder Serpentin vor.

5. Einige allgemeine Bemerkungen über die Kristallisation aus dispersoiden Lösungen.

Beim langsamen Zusammengießen von verdünnten Gold- und Silbersalzlösungen mit den Lösungen von verschiedenen Reduktionsmitteln haben schon lange verschiedene Forscher deutliche Kristalle von diesen Metallen erhalten (R. Brauns l. c. 261)⁷⁾. Das Erhalten von Kristallen in den eben erwähnten Fällen dient von dem Standpunkt, an den ich mich bei meinen dispersoidchemischen Untersuchungen gehalten habe, als ein Beweis auch für die Kristallinität des dispersoiden Goldes, weil eine jede Kristallisation mit dem dispersoiden Zustande beginnt, obgleich in vielen Fällen die Dauer des dispersoiden Stadiums so gering ist (oder die Partikelchen so klein), daß dasselbe sich der Beobachtung entzieht⁸⁾. Aber selbst in den Fällen, wo das dispersoide Stadium von längerer Dauer ist, kann man bei einiger Geduld die Entstehung der deutlichen Kristalle verfolgen. Beim kolloiden Silber habe ich vor einigen Jahren dasselbe bestätigt gefunden⁹⁾. Bezüglich der Kristallisation des kolloiden Sil-

bers möchte ich zur Vermeidung von Mißverständnissen einige Bemerkungen machen. Schon Carey Lea¹⁰⁾ hat die Entstehung von sonderbaren Kristallen, Nadeln und Prismen (!) beobachtet, die durch Wasserzusatz zerfallen und zu einer grünen glänzenden Masse trocknen. H. Ambronn¹¹⁾ erhielt ebenfalls vielleicht noch sonderbarere äußerst feine Kristalle, welche denselben Pleochroismus besaßen, wie die silberhaltige Gelatine und welche zuweilen bei der Aenderung der Begrenzungsflächen in isotrope Kristalle übergehen. Da das gewöhnliche Silber nicht in Prismen kristallisiert, nicht quillt und nicht die Fähigkeit besitzt, plötzlich seine Begrenzungsflächen zu ändern und in irgendwelche neue „isotrope“ Kristalle zu zerfallen, so kann man die Kristalle von Carey Lea und H. Ambronn nicht für gewöhnliche Kristalle des gewöhnlichen Silbers ansehen. Deshalb halte ich es für wichtig zu betonen, daß ich bei längerem Stehen des Silbersols die allergewöhnlichsten Kristalle des gewöhnlichen Silbers erhalten habe, und zwar außer den charakteristischen Dendriten auch noch holoedrische Mikrokristalle¹²⁾.

Das erwähnte Erhalten von Kristallen (Bruchstücke von Dendriten) auch wieder des gewöhnlichen Goldes von „goldgelber“ Farbe dient als Bestätigung des von mir vielfach ausgesprochenen Grundsatzes von der Allgemeinheit der Kristallisationserscheinungen. Auf diese Weise erhält man aus den typischen kolloiden Lösungen, wie z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, Au, Ag, Kristalle¹³⁾. Wichtig ist es, daß in allen derartigen Fällen als Hauptgrund für die Kristallbildung nicht die Umkristallisation¹⁴⁾ anzusehen ist, sondern das unmittelbare Wachstum auf Kosten der überultramikroskopischen Partikelchen und die Vereinigung der benachbarten dispersen Teilchen zu größeren unter dem Einfluß von Kristallisationskräften. Der Prozeß der Entstehung von Mikrokristallen mußte bei der Umkristallisation (Verzehren der kleinen Teilchen durch die größeren) unvergleichlich langsamer verlaufen.

6. Das Erhalten eines dem Kassiuspurpur analogen dispersen Systems mit Kieselsäure.

Bei einem Versuch mit den angeführten (1 Proz.) Na_2SiO_3 - und AuCl_3 - NaCl -Lösungen habe ich

¹⁰⁾ ¹¹⁾ Zitiert nach R. Zsigmondy, l. c. 181.

¹²⁾ R. Zsigmondy, l. c. 132 (1912), berichtet, daß auch er ähnliches beobachtet hat.

¹³⁾ Vgl. meine Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ in der Koll.-Zeitschr.

¹⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 289–290 (1908); 5, 63 (1909).

⁵⁾ Vgl. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 7, 258 (1910) (Wahrnehmung von M. Frankenheim).

⁶⁾ Angeführt im Mineralogiekursus von Prof. Dr. G. G. Lebedew (russ. Ausgabe, St. Petersburg 1907), 3.

⁷⁾ Vgl. ebenfalls die in meiner Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 7, 258 (1910) angeführten Beobachtungen von M. L. Frankenheim.

⁸⁾ P. P. von Weimarn, Grundzüge d. Dispersoidchemie (Dresden 1911), 35 und ff.

⁹⁾ Deutsch z. B. Koll.-Zeitschr. 4, 317; 5, 62 ff. Fig. 1–4 (1909).

in einem Trockenschrank über H_2SO_4 einen Teil des (farblos erscheinenden) Filtrats vom Niederschlage des kolloiden Goldes bis zur Trockne eingedampft; hierbei bedeckte sich der Boden des Gefäßes mit einer stellenweise purpurrot gefärbten Kieselsäureschicht, d. h. es entstand ein sowohl dem Kassiuspurpur als auch dem von mir vor mehreren Jahren aus dispersoidem Silber und Aluminiumhydroxyd erhaltenes disperses analoges System¹⁵⁾. Die ultramikroskopische Untersuchung solcher purpurroter Flecke zeigte, daß wir es hierbei mit einem dispersen System zu tun haben, in dem das dispersoide Gold mit den Kieselsäureteilchen so innig vermengt ist, daß es nicht gelingt, dasselbe als getrennte Ultramikronen wahrzunehmen.

7. Ueber die Entstehung des Goldes in den Quarzadern.

Ich bin weit entfernt, auf Grund der angeführten experimentellen Daten eines noch durchaus nicht zu Ende geführten Studiums die Genesis der goldhaltigen Quarzadern zu untersuchen, nehme aber an, daß die Daten vollkommen genügen, um die Selbstreduktion

¹⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 66 (1909).

des Goldes in Lösungen zu behaupten, welche Kieselsäure oder deren Salze in einem gelösten Zustande oder überhaupt in einem hochdispersen Zustande enthalten. Meine Versuche zeigen, daß die Anwesenheit von Reduktionsmitteln nicht unbedingt notwendig ist zur Entstehung von metallischem Golde unter den Versuchsbedingungen von F. Küspert und teilweise E. Hatschek und Simon, d. h. in einem Dispersionsmittel, welches Kieselsäure und ihre Salze in hochdisperssem Zustande enthält. Damit will ich natürlich nicht behaupten, daß bei der Mannigfaltigkeit der Entstehung von Gold in der Natur nicht diese oder andere Prozesse der Reduktion von diesen oder jenen Goldsalzen stattfinden können. Ich neige zu der Annahme, daß bei der Entstehung von goldhaltigen Quarzadern eine wesentliche (möglicherweise eine dominierende) Rolle die gleichzeitige Ausscheidung von Quarzkristallen und kieselsaurem Golde aus einem Kieselsäure enthaltenden Dispersionsmittel gespielt hat. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hierbei sowohl kieselsaures Gold als auch überultramikroskopisches Gold in den Quarzkristallen eingeschlossen wurde. Die weiteren Versuche werden zeigen, inwieweit eine derartige Annahme berechtigt ist.

Ueber die theoretische Möglichkeit einer Chromo-Ultramikroskopie.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

I.

Der Verfasser hat wiederholt darauf hingewiesen¹⁾, daß bei der Deutung undifferenzierter sog. amikroskopischer Ultrabilder sehr häufig der Fehler gemacht wird, aus dem Vorhandensein eines undifferenzierten Ultrabildes ohne weiteres auf einen außerordentlich hohen Dispersitätsgrad zu schließen. Dies ist in der Tat mehrfach zu Unrecht geschehen und hat z. B. gelegentlich zu dem völlig irrtümlichen Schluß geführt, daß solvatisierte Emulsoide im allgemeinen höher disperse Systeme seien als Suspensioide. Auf eine Fehlerquelle dieses Schlusses ist bereits schon von H. Siedentopf und R. Zsigmondy, von Chr. Füchtbauer²⁾ u. a. hingewiesen worden; dies ist eine zu dichte Lagerung der Teilchen. Wie der letztgenannte Forscher

sehr richtig hervorhebt, kann z. B. aus dem undifferenzierten Lichtkegel mancher kritischer Flüssigkeitsgemische nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß die Dimensionen der Teilchen unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, sondern nur, daß sie anscheinend enger zusammenliegen als etwa 0,1 Lichtwellenlänge usw. Ein zweiter Grund — und dies ist der in vorliegender Mitteilung besonders in Betracht gezogene — kann nun darin liegen, daß die Brechungs-differenzen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zu klein sein, als daß Licht in merklicher Menge abgelenkt werden könnte, trotzdem die Teilchen durchaus übermikroskopische physische Dimensionen besitzen. Eine Amikroskopie kann also einzig durch diesen optischen Mangel entstehen, ganz analog dem Fall vom groben Glaspulver in einem genau gleichstark brechenden Medium, welches auch makro-, mikro- wie ultramikroskopisch unsichtbar bleiben muß.

¹⁾ Siehe z. B. Koll.-Zeitschr. 11, 251 (1912).

²⁾ Chr. Füchtbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 552 (1904).