

Über amikroskopische Goldkeime. I.

Von

Richard Zeigmondy¹⁾.

In meiner Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide“²⁾, habe ich gezeigt, dass man das mannigfache Verhalten der Goldrubingläser am besten erklären kann unter der Annahme, dass in dem farblosen, zuweilen optisch leeren Rubinglase neben einer kristalloiden Lösung metallischen Goldes noch amikroskopische Teilchen oder „Amikronen“³⁾ enthalten sind, welche beim Anlaufen⁴⁾ des Glases die Rolle von Kristallisationszentren übernehmen.

Der Vorgang des Anlaufens, bei welchem das ursprünglich farblose Rubinglas rot wird, ist demnach so aufzufassen, dass das in kristalloider Lösung befindliche metallische Gold aus seiner Lösung an äusserst kleinen, schon vorhandenen Goldteilchen ausgeschieden wird, welche zu grössern (aber immer noch ultramikroskopischen Goldteilchen) heranwachsen. Die obere Grenze der Masse dieser herangewachsenen Goldteilchen lässt sich ultramikroskopisch bestimmen. Die daraus berechnete Lineardimension beträgt, je nach der Art des Glases, 4—30 $\mu\mu$, auch mehr, bei den untersuchten Gläsern meist 7—15 $\mu\mu$, in verdorbenen Rubingläsern über 60—800 $\mu\mu$ ⁵⁾. Die hier kurz wiedergegebene

¹⁾ An die Redaktion eingesandt am 31. März 1906.

²⁾ Jena, Gustav Fischer 1905. Dasselbst findet man auch die wichtigsten bisherigen Forschungsergebnisse der Ultramikroskopie, wie Angaben über Teilchengrösse, Bewegung und Farbe der Teilchen in kolloidalen Lösungen; ferner Angaben darüber, wie die Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchung sich zu verschiedenen, bisher ausgesprochenen Anschauungen über Kolloide stellen.

³⁾ Das sind ultramikroskopische Teilchen (oder „Ultramikronen“), welche auch im Ultraapparat nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Der Ausdruck „amikroskopische Teilchen“ wurde von H. Siedentopf vorgeschlagen (vergl. S. 87 der zitierten Monographie). Unter submikroskopischen Teilchen sollen nach Siedentopfs Vorschlag solche ultramikroskopische Teilchen verstanden werden, welche im Ultraapparat sichtbar gemacht werden können. Ich gebrauche dafür auch den kürzern Ausdruck „Submikronen“.

⁴⁾ Unter Anlaufen versteht man in der Technik das Rotwerden des Rubinglases bei langsamer Abkühlung oder beim Wiedererwärmen.

⁵⁾ Siedentopf und Zeigmondy, Drud. Ann. 10, 33—34 (1903). Die Lineardimensionen sind daselbst wie auch hier aus der Masse berechnet unter Voraussetzungen, die in Drud. Ann. 10, 16—29 angegeben sind. Über die benutzten ultramikroskopischen Apparate vergleiche Druckschr. von C. Zeiss, Jena. Sig. M. 164.—

Anschauung über die Entstehung der Goldrubingläser wurde im Anschlusse an Tammanns Untersuchungen über Glasbildung und Entglasung¹⁾ in Kap. XVI der erwähnten Monographie entwickelt; daselbst findet man auch die Experimente angeführt, welche zu ihrer Bestätigung dienen.

Die erwähnten Betrachtungen fanden weitere Bestätigung und beträchtliche Erweiterung durch Übertragung auf die kolloidalen Goldlösungen. Es lässt sich zeigen, dass die in kolloidalen Goldlösungen enthaltenen Goldteilchen tatsächlich nach Art der kleinsten Kriställchen als Keime wirken, welche Übersättigungen der kristalloiden Metalllösung auslösen und ganz wie die Kristallkeime in übersättigten Kristalloidlösungen zu grössern Gebilden heranwachsen²⁾.

Die Reduktion des Goldes mit Formaldehyd ist für diese Versuche besonders geeignet³⁾. Wird zu einer passend verdünnten Lösung von Goldchlorid, die mit etwas Kaliumcarbonat versetzt worden ist, gleich nach dem Aufkochen eine ausreichende Menge Formaldehyd zugesetzt, so tritt, je nach der Beschaffenheit des angewandten, destillierten Wassers, entweder sofort Rotfärbung der Flüssigkeit ein oder erst nach längerer Zeit. Durch weitgehende Reinigung des Wassers kann man es erreichen, dass die Rotfärbung in wenigen Sekunden eintritt, verwendet man aber weniger sorgfältig gereinigtes Wasser, so tritt die Rotfärbung erst nach 1—5 Minuten ein. Das für Leitfähigkeitsmessungen verwendete Wasser verhält sich hierbei nicht immer wie „sorgfältig gereinigtes Wasser“.

Wird nun zu einem Flüssigkeitsgemisch, in welchem die von selbst verlaufende Rotfärbung nur langsam (meist unter Trübung) erfolgt, eine geringe Menge von (schutzkolloidfrier) nahezu homogener kolloidaler Goldlösung (Au_{II}) hinzugefügt (so wenig, dass das ganze Flüssigkeitsgemisch dadurch kaum gefärbt wird), so tritt die intensive Rotfärbung sofort ein, spätestens nach wenigen Sekunden, und man erhält eine vollkommen klar erscheinende kolloidale Goldlösung, welche noch immer amikroskopische Teilchen enthält oder auch submikroskopische, die eben an der Grenze der Sichtbarkeit stehen und sich äusserst lebhaft bewegen.

Wird nun bei einer zweiten Operation statt der erwähnten, fast

¹⁾ Z. f. Elektroch. 10, 532 (1904).

²⁾ Vanino und Hartl haben gleichfalls die interessante Tatsache festgestellt, dass das „Impfen“ eines Goldreduktionsgemisches mit fertiger kolloidaler Goldlösung den Vorgang der Solbildung beschleunigt, und ziehen zur Erklärung ebenfalls die Analogie mit der Auslösung übersättigter Gebilde durch Kristallkeime heran. Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1699 (1906); Anm. bei der Korrektur.)

³⁾ Zsigmondy, Z. f. Elektroch. 4, 546 (1898); Lieb. Ann. 301, 29—54 (1898).

homogenen Goldlösung Au_{II} die eben erhaltene hinzugefügt, so verläuft der Prozess wie oben geschildert, man erhält immer noch eine klare Flüssigkeit, deren Einzelteilchen aber im Ultraapparate schon deutlich sichtbar sind. Wird diese Flüssigkeit bei einer dritten Operation zugesetzt, so erhält man ein Hydrosol mit beträchtlich grössern Teilchen.

Man kann auf diese Weise durch mehrfache Wiederholung der erwähnten Operationen zu stufenweise immer grössern Goldzerteilungen gelangen; die grössten sind dicht getrübt und lassen ihr Gold beim Stehen teilweise fallen.

Die fertig gebildete kolloidale Goldlösung verhält sich also wie ein Katalysator, der einen von selbst verlaufenden Vorgang (die Ausscheidung metallischen Goldes) beschleunigt.

Nach der von Ostwald gegebenen Einteilung¹⁾ der Katalysen würde die vorliegende zu der ersten Gruppe: „Auslösung in übersättigten Gebilden“, gehören.

Es wird weiter unten gezeigt werden, dass die Auslösung tatsächlich durch die in der kolloidalen Lösung befindlichen Goldteilchen und nicht etwa durch andere Bestandteile der Flüssigkeit erfolgt. Dagegen soll eine andere Frage hier nicht entschieden werden, die Frage ob die Reduktion in dem farblosen Reduktionsgemisch bereits vor Hinzufügen des kolloidalen Goldes teilweise erfolgt ist oder nicht; die Entscheidung dieser Frage würde sich durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen lassen. In ersterm Falle hätten wir es mit einer kristalloiden Lösung zu tun, welche neben vorhandenen Elektrolyten elementares Gold gelöst enthielte, in letzterm aber mit der Lösung eines oder mehrerer Salze des Goldes, welche bei der starken Verdünnung weitgehend dissociiert sein würden.

Die hierhergehörige Frage, ob Körper, die in einer Flüssigkeit nicht vorgebildet sind, sondern erst durch chemische Wechselwirkung entstehen müssen, Übersättigung gegen berührende Stoffe zeigen können, ist von Ostwald in bejahendem Sinne beantwortet worden²⁾.

Anderseits spricht die Analogie mit der bekannten Verzögerungserscheinung, welche man bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure beobachtet, dafür, dass tatsächlich sehr goldarme, kristalloide wässrige Lösungen metallischen Goldes vorübergehend gebildet werden, die trotz ihres geringen Goldgehalts übersättigt sind und dann, sobald die nötige Anzahl von Goldkeimen spontan gebildet oder zur Flüssigkeit hinzugefügt wird, sich in eine kolloidale Lösung verwandeln. In dem Masse

¹⁾ Verhandl. der 73. Naturforscher-Versammlung 1902, I, 185.

²⁾ Verhandl. der 73. Naturforscher-Versammlung zu Hamburg 1902, I, 188.

als kolloidales Gold gebildet wird, würde die Reduktion der Goldverbindung fortschreiten, so lange, bis beinahe alles Goldsalz in elementares, fein zerteiltes Gold verwandelt ist. Der erwähnte Vorgang bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure wurde bekanntlich von Landolt, Foussereau, Colefax, Holleman, H. von Oettingen¹⁾ studiert, und W. Biltz²⁾ konnte in Gemeinschaft mit W. Gahl durch ultramikroskopischen Nachweis der Diskontinuität jenes Vorgangs in Übereinstimmung mit frühern Forschern³⁾ die von Ostwald⁴⁾ vertretene Anschauung bestätigen, dass der bei der spontanen Zersetzung der Thioschwefelsäure gebildete Schwefel zunächst in wirklich gelöstem, d. h. in kristalloid gelöstem Zustande in der Flüssigkeit enthalten ist.

Die Verzögerung des Auftretens der roten Farbe bei der Herstellung kolloidaler Goldlösungen (bei Abwesenheit von Keimen) hat aber Ähnlichkeit mit der erwähnten Verzögerung der Absonderung von Schwefel aus Thioschwefelsäurelösungen; es ist darum nicht unwahrscheinlich, dass das Gold ebenso wie im farblosen Rubinglase auch in Wasser vorübergehend in kristalloidem Zustande gelöst sein kann, wenn auch nur in sehr geringer Konzentration.

Schliesslich möge hier erwähnt werden, dass die weiter unten zu beschreibenden Versuche auch einen Anhalt geben über die Anzahl und somit auch über die Grösse der Goldteilchen, welche in den feinsten Goldzerteilungen enthalten sind, über deren Grösse man bisher keinerlei bestimmte Angaben machen konnte. Die Methode, welche gestattet, über die Keimzahl Aufschluss zu erhalten, ist im Prinzip dieselbe, wie die von Ostwald beschriebene Kulturmethode⁵⁾.

¹⁾ Diese Zeitschr. **33**, 1—38 (1900).

²⁾ Göttinger Nachr. **1904**, Heft 4.

³⁾ Die durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellte „anfängliche Beschleunigung (des Vorgangs) führte Foussereau auf die Gegenwart bereits gleich nach der Mischung niedergefallenen Schwefels zurück. Analog wie ein Kristall in seiner übersättigten Lösung die Kristallisation hervorruft, dient auch hier die Anwesenheit des Schwefels dazu, die Reaktion zu erleichtern und zu beschleunigen. Versuche in dieser Richtung bestätigen diese Annahme, indem die Lösung, zu welcher von Anfang an eine kleine Menge schon zersetzter Flüssigkeit hinzugetan war, eine wesentlich schnellere Zersetzung erlitt“ (H. v. Oettingen, loc. cit. S. 25). Holleman hat das Vorhandensein einer Lösung von Schwefel dadurch nachgewiesen, dass er das noch klare Reaktionsgemisch neutralisierte. Trotz der neutralen Reaktion trat nach kurzer Zeit Trübung ein (Diese Zeitschr. **17**, 753 (1895) und **33**, 500. 1900).

⁴⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 291.

⁵⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 756. Auch Tammann hat das Heranwachsen der Keime zu grössern Gebilden angewandt, um über die Keimzahl in unterkühlten Schmelzen Aufschluss zu erhalten (Tammann, loc. cit).

Experimentelles.

Verfahren I. Die nähere Vorschrift, um hochrote, kolloidale Goldlösungen, die sich als Reagens auf andere Kolloide verwenden lassen, und die zur Bestimmung der Goldzahl benutzt werden können, zu erhalten, habe ich in der Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht¹⁾.

Nur kurz sei hier das Wesentlichste daraus wiedergegeben:

„120 ccm Wasser, welches durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in ein Jenaer Becherglas von 300 bis 500 ccm Inhalt gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2.5 ccm einer Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuCl_3 \cdot 3H_2O$ auf ein Liter mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3—3.5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumcarbonat (0.18-norm.) hinzu.

Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glase sind zu vermeiden, solche aus Geräteglas dagegen anwendbar) ziemlich schnell, aber partienweise 3—5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0.3 ccm käuflichen Formols in 100 ccm H_2O) hinzu und erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, längstens einer Minute, erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht weiter verändert.“

Verwendet man statt des zweimal destillierten und im Silberkühler kondensierten Wassers, Wasser, das auf andere Weise gewonnen wurde, so kann man zuweilen²⁾ kolloidale Goldlösungen von gleicher Beschaffenheit erhalten, wie mit jenem; in weitaus der Mehrzahl der Fälle erhält man aber stark getrübbte, rote, violette oder blaue Flüssigkeiten; die Farbe entwickelt sich dann nicht wenige Sekunden nach dem Formolzusatz, sondern nach Ablauf von 1.5—5 Minuten.

Derartiges Wasser ist nun für die folgenden Versuche sehr geeignet.

Verfahren II. Das zweite von mir mitgeteilte Verfahren (Seite 100 der zitierten Monographie) ist als eine Kombination des Faradayschen mit dem meinen anzusehen. Ich verwende genau das gleiche Flüssigkeitsgemenge wie zur Reduktion mit Formaldehyd, reduziere aber mit ätherischer Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Im Gegensatz zu Faraday erhält man dadurch nahezu homogene hochrote Gold-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697—719 (1902).

²⁾ Sowohl bei Anwendung eines Glaskühlers aus Jenaer Geräteglas, wie auch bei Anwendung eines Zinnkühlers zur Kondensation erhielt ich zuweilen aber nicht immer Wasser, welches ebensogut zur Herstellung eines hochroten Hydrosols verwendbar war wie das im Silberkühler kondensierte.

lösungen, die ein Erhitzen bis zur Siedetemperatur ohne Veränderung aushalten. (Näheres darüber siehe Seite 100 und 103 meines Buches.)

Au_{II}. Die so hergestellten kolloidalen Goldlösungen sollen mit *Au_{II}* bezeichnet werden. Sie zeigen im Ultramikroskop einen von Amikrouen herrührenden Lichtkegel, der bei Verdünnung mit Wasser verschwindet. Zuweilen erhält man aber durch Zufall Goldlösungen, die zwischen den wenigen vorhandenen Staubteilchen optisch leer erscheinen. Die Flüssigkeiten, *Au_{II}*, welche zu den folgenden Versuchen verwendet wurden, zeigten aber ultramikroskopisch noch einen deutlichen Lichtkegel.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass auch die nach meinem ersten Verfahren hergestellten kolloidalen Goldlösungen — falls sie mit der genügenden Sorgfalt bereitet sind — im Gegensatz zu den Faradayschen Flüssigkeiten das Aufkochen vertragen, ohne abzusetzen, und ohne sich zu verändern¹⁾.

Ferner gelingt es auch nach der ersten Methode, kolloidale Goldlösungen, die den Lichtkegel kaum mehr wahrnehmen lassen, zu erhalten, wenn man die Reduktion mit Formaldehyd bei sehr weitgehen-

¹⁾ Diese Flüssigkeiten lassen sich durch offene Dialyse in mässiger Wärme noch von Salzen befreien und beträchtlich konzentrieren, wie ich Lieb. Ann. **301**, **33** (1898) mitgeteilt habe. Dasselbst wurde auch das Verhalten der dialysierten Flüssigkeiten im elektrischen Potentialgefälle beschrieben und gezeigt, dass die Goldteilchen zur Anode wandern; es wurde ferner mitgeteilt, dass das kolloidale Gold, falls keine Membran dazwischengeschaltet wird, sich auf dem als Anode dienenden Platinblech als schwarzes Pulver absetzt, das beim Trocknen Goldglanz annimmt. Eine nachträgliche Prüfung hat ergeben, dass die dialysierten, kolloidalen Goldlösungen sich nicht immer in der beschriebenen Weise verhalten, dass ihr Verhalten unter dem Einflusse des Potentialgefälles zum Teil von der Beschaffenheit der zur Dialyse verwendeten Membran abhängig ist. (Gewisse Schutzkolloide verhindern die Abscheidung des Goldes an der Anode. Mikroskopisch wurde festgestellt, dass ein Gemisch von Gold mit sehr wenig Gelatine in der Nähe der Anode unter Blaufärbung membranartige Häute gibt.)

Dagegen verläuft die Elektrolyse der nicht dialysierten Mischungen von kolloidalem Golde mit den noch vorhandenen Salzen ähnlich, wie es Blake (Americ. Journ. of Science (4) **16**, 435. 1903) mitteilt. (Vergl. auch Donau, Wiener Ber. **114**, Abt. 2a, Jan. 1905). Das ist auch keineswegs verwunderlich; denn das dabei aus dem vorhandenen Chlorkalium an der Anode entwickelte Chlor wandelt ja die gegen die Anode eilenden Goldteilchen in Goldchlorid um und verhindert ihre Abscheidung. Auch tritt bei Gegenwart von Chlor oder von Säure die von Billitzer beobachtete Umkehr des Vorzeichens der elektrischen Ladung der Teilchen ein, woraus sich ohne weiteres die Beobachtungen von Blake und noch von einigen andern Forschern erklären lassen.

Übrigens kann man selbst in diesem Falle zuweilen ein dünnes Goldhäutchen an einzelnen Stellen der Anode bemerken.

der Verdünnung vornimmt und die Flüssigkeiten nachträglich einkocht (vgl. Seite 99 der zitierten Monographie). Das Verfahren II ist aber, wenn man sehr kleine Teilchen erhalten will, vorzuziehen, weil es gleich zu feinen und nicht zu verdünnten Zerteilungen führt.

Erste Versuchsreihe.

K_0 . Es wurde destilliertes Wasser verwendet, welches aus Jenaer Leitungswasser abdestilliert und in einer verzinnnten Kupferschlange kondensiert worden war. Dieses Wasser hatte die Eigentümlichkeit, die Bildung der kolloidalen Goldlösung nach dem oben mitgeteilten Verfahren I um 1.5—2 Minuten zu verzögern. Die resultierenden Hydrosole (K_0) waren zwar hochrot, aber sehr stark getrübt; sie enthielten meist grüne Teilchen von 30—40 $\mu\mu$ Lineardimension, daneben aber auch gelbe und rote Teilchen von grössern Dimensionen.

K_1 . Wurde unmittelbar nach dem Aufkochen statt des Formaldehyds ein Gemenge von 4 ccm Formaldehyd (1 : 300) und 4 ccm Goldlösung Au_{II} zugesetzt, so entwickelte sich fast momentan die hochrote Farbe, und die ganz klare Flüssigkeit enthielt nun Teilchen, die an der untern Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit lagen.

Dieser Versuch wurde nun derart abgeändert, dass zunächst der Formaldehyd und dann die Flüssigkeit Au_{II} zugesetzt wurde. Nach Zusatz des Formaldehyds zeigte sich keine Veränderung; wohl aber trat sofort nach Zusatz von 4 ccm Au_{II} die Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Ihre Beschaffenheit war die gleiche wie bei dem vorhergehenden Versuche.

Hydrosol K_2 . Es wurden die gleichen Verhältnisse wie bei Versuch K_0 eingehalten, nur wurde zur Reduktion ein Gemisch von 3 ccm Formaldehyd und 4 ccm Goldlösung K_1 verwendet. Man erhielt sofort eine prächtig hochrote, fast klare kolloidale Goldlösung mit Teilchen, die schon beträchtlich grösser waren als die in K_1 .

K_3 . Verhältnisse wie bei K_0 , nur wurde anstatt Formaldehyd allein ein Gemenge von 4 ccm Formol (wie immer verdünnt 0.3 : 100) und 6 ccm K_2 angewandt. Die Reaktion beanspruchte mehr Zeit als die vorhergehende (entsprechend der viel geringern Anzahl von Keimen), und man erhielt eine purpurrote, stark getrübe Flüssigkeit.

K_4 . Verhältnisse wie bei K_0 . Es wurde aber ein Gemenge von 4 ccm Formaldehyd und 24 ccm des Hydrosols K_3 zugesetzt¹⁾. Man

¹⁾ Das Gemenge war vorher zum Sieden erhitzt worden, um zu starke Abkühlung der Flüssigkeit zu vermeiden.

erhielt nach einer Minute eine purpurrote, sehr stark getrübe Flüssigkeit, die in der Mehrzahl ziemlich helle, grüne neben noch hellern gelben und roten Teilchen enthielt.

K_5 . Ebenso wie bei K_0 , aber zur Reduktion ein Gemenge von 4 ccm Formol und 24 ccm K_4 . Die Reaktion beanspruchte über eine Minute, und man erhielt eine blaue, äusserst stark getrübe Flüssigkeit, die nach einem Tag Stehen bereits einen Teil ihres Goldgehalts als gelbbraunes Pulver fallen liess.

K_6 . Die Wiederholung des ersten Versuchs mit Formaldehyd allein führte in der gleichen Zeit zu einem Hydrosol von gleicher Beschaffenheit wie beim ersten Versuche.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass man in einer Mischung, in welcher nach 1.5–2 Minuten von selbst die Bildung eines Goldhydrosols eintritt, eine Beschleunigung des Vorgangs durch Hinzufügen von fertiger, kolloidaler Goldlösung erzielen kann.

Sie zeigen ferner, dass man auf diesem Wege um so gröbere Goldzerteilungen erhält, je weniger feine Goldzerteilungen zur Auslösung des Prozesses zugesetzt wurden. Immer aber sind die Ultramikronen der bei einem Versuche erhaltenen Goldzerteilung grösser als diejenigen der Zerteilung, welche als „Katalysator“ zugesetzt wurde, woraus deutlich zu ersehen ist, dass die zugefügten Goldteilchen selbst als Keime oder Kristallisationszentren bei der Abscheidung des reduzierten Goldes dienen.

Zweite Versuchsreihe.

In der ersten Versuchsreihe wurde bei dem Versuch K_1 eine kolloidale Goldlösung (Au_{II}) zugesetzt, welche durch Reduktion mit Phosphor und Äther erhalten worden war. Es war naheliegend, die überraschende Wirkung der zugesetzten 4 ccm dieser Flüssigkeit der ausserordentlich grossen Zahl von amikroskopischen Goldkeimen zuzuschreiben, welche in ihr enthalten sind. Es konnte aber immer noch der Einwand erhoben werden, dass etwa der Phosphor oder der vielleicht noch nicht ganz vertriebene Äther eine katalytische Beschleunigung des Vorgangs und damit auch eine feinere Zerteilung des ausgeschiedenen Goldes herbeigeführt haben könnte.

Um diesem Einwand zu begegnen, wurden zunächst folgende Flüssigkeiten hergestellt.

Au_{IIa} . Eine nach dem Verfahren II hergestellte kolloidale Goldlösung wurde so lange unter Hindurchleiten von Luft auf dem Wasserbade erhitzt, bis jeder Geruch nach Äther verschwunden war. Dann wurde noch eine halbe Stunde lang Luft durchgeleitet.

P_0 . Eine Flüssigkeit, welche alle Bestandteile der Flüssigkeit Au_{IIa} enthielt, mit Ausnahme des Goldchlorids, wurde ebenso mit Luft behandelt, wie unter Au_{IIa} angegeben ist.

L_0 . Es wurde ebenso verfahren, wie unter K_0 angegeben ist; das Resultat war das gleiche; man erhielt nach etwa zwei Minuten ein hochrotes, stark getrübbtes Goldhydrosol mit grossen submikroskopischen Teilchen.

L_1 . Derselbe Versuch wie unter L_0 , aber unter Zusatz von 4 ccm der Flüssigkeit Au_{IIa} . Sofort trat intensive Rotfärbung ein, und man erhielt eine klare Flüssigkeit, welche sehr kleine Submikronen enthielt.

L_2 . Derselbe Versuch wie L_1 ; es wurde aber statt der Goldlösung die Flüssigkeit P_0 zugefügt. Man erhielt nach 1.5 Minuten eine rote, aber getrübbte Flüssigkeit.

L_3 . Zur weiteren Prüfung wurde noch ein Teil des Hydrosols Au_{IIa} durch Ausfrieren vom grössten Teil seines Goldgehalts befreit. Eine geringe Menge Goldes war nach dem Auftauen der Flüssigkeit noch in Suspension geblieben und war durch Absetzen nicht vollständig zu entfernen; man erkannte es an der bläulichen Färbung der Flüssigkeit und an einem goldgelben Lichtkegel.

Wenn wirklich die amikroskopischen Goldteilchen der kolloidalen Lösung Au_{IIa} die katalytische Beschleunigung hervorgerufen hatten und nicht ein anderer Bestandteil der Lösung, so musste diese Flüssigkeit im Vergleich zur ersten wenig wirksam sein. Tatsächlich trat erst nach $\frac{3}{4}$ Minuten Rotfärbung ein, die nach 1.2 Minuten ihr Maximum erreichte. Man erhielt eine trübe Flüssigkeit, die sowohl im Ansehen, wie auch bei ultramikroskopischer Prüfung vollständig dem Hydrosol L_0 glich.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass diejenigen Flüssigkeiten, welche zwar die übrigen Bestandteile, aber kein kolloidales Gold enthalten (oder von diesem grösstenteils befreit sind, siehe L_3), keine wesentliche Beschleunigung bei der Herstellung von Goldhydrosol hervorzubringen vermögen; dass aber, sobald elementares Gold äusserster Zerteilung vorhanden ist, die Reduktion ausserordentlich beschleunigt wird.

L_4 . Noch könnte geltend gemacht werden, dass die Goldteilchen der Goldlösung Au_{IIa} Phosphor oder Äther durch Adsorption auf ihrer Oberfläche verdichtet haben könnten, und dass diese Bestandteile — durch den Luftstrom nicht vollständig entfernt — die Beschleunigung hervorrufen könnten.

Es wurden darum zu 125 ccm der Lösung von Goldchlorid und

Kaliumcarbonat zunächst 4 ccm der kolloidalen Lösung Au_{IIa} zugesetzt. Dadurch erhielt die Flüssigkeit eine schwach rosenrote Farbe, die sich auch bei längerem Erhitzen nicht weiter änderte. Es kann wohl angenommen werden, dass bei dieser Behandlung die stark oxydierende Lösung von Goldsalzen allen etwa noch an der Oberfläche der Goldkeime vorhandenen Phosphor oxydiert haben wurde.

Der Phosphor ist ein so energisches Reduktionsmittel, dass er bei Siedehitze erfahrungsgemäss augenblicklich die Reduktion des Goldes herbeiführt. Wenn also noch Spuren von Phosphor vorhanden waren, so mussten sie bei dieser Behandlung oxydiert und durch die äquivalente Menge Gold ersetzt worden sein.

Trotz der auf diese Weise herbeigeführten Reinigung der Goldoberfläche hatte das Gold seine Wirksamkeit nicht verloren. Sofort nach Zusatz von Formaldehyd trat Reduktion ein, und man erhielt eine ganz prächtig gefärbte kolloidale Goldlösung von der Beschaffenheit der Flüssigkeit K_1 oder L_1 .

Dritte Versuchsreihe.

Es war noch wünschenswert, sich davon zu überzeugen, dass auch eine kolloidale Goldlösung, welcher überhaupt kein Phosphor oder Äther zugefügt worden war, die Beschleunigung hervorzurufen vermochte.

Zu dem Zwecke wurde als Katalysator eine durch Reduktion mit Formaldehyd nach Verfahren 1 hergestellte kolloidale Goldlösung verwendet. Die Flüssigkeit enthielt Goldteilchen von ca. 15 $\mu\mu$; das Gold war also bedeutend weniger fein zerteilt wie in der Flüssigkeit Au_{II} oder Au_{IIa} . Die Keimzahl war eine entsprechend kleinere. Auch diesmal war eine Beschleunigung der Hydrosolbildung wahrzunehmen. Sie war aber wegen der sehr viel geringern Zahl von Keimen nicht so frappant wie bei Versuch K_1 oder L_1 . Die resultierenden Hydrosole sind stark getrübt.

Wenn ein Wasser angewandt wurde, in welchem die Rötung ohne Zusatz von Goldhydrosol nach fünf Minuten eintrat und nach sieben Minuten vollendet war, trat unter sonst gleichen Verhältnissen bei Zusatz von 25 ccm der erwähnten kolloidalen Goldlösung Au_I^1) die Vertiefung der Farbe sofort ein, und die Solbildung war nach 45 Sekunden vollendet.

¹⁾ Diese Flüssigkeit war, um Abkühlung zu vermeiden, vorgewärmt worden wie bei K_4 und K_5 .

Aus allen vorstehend angeführten Versuchen ergibt sich, dass elementares Gold in weitgehender Zerteilung, wie sie in kolloidalen Goldlösungen vorliegt, die Fähigkeit besitzt, in einer optisch leeren Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit von selbst Gold ausscheiden würde, zu grössern Goldteilchen heranzuwachsen.

Durch diese Eigentümlichkeit des elementaren Goldes, welche grosse Analogie mit dem Wachstum kleiner Kristallisationszentren aufweist (sowie auch Übereinstimmung zeigt mit den Vorgängen bei der Bildung von Goldrubinglas), wird die Bildung kolloidalen Goldes in weitgehendem Masse katalytisch beschleunigt.

Die Analogie mit den Vorgängen bei der Herstellung von Goldrubinglas, sowie bei der Abscheidung von Schwefel aus Thioschwefelsäure, von Selen aus einer Lösung von seleniger Säure mit schwefliger Säure¹⁾ lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass es sich hier einfach um eine Auslösung einer übersättigten, kristalloiden Lösung metallischen Goldes handelt, die, wenn auch in äusserst geringer Konzentration, in den mit Formaldehyd versetzten Lösungen der Goldverbindungen angenommen werden darf.

Es kann natürlich auch angenommen werden, dass die ultramikroskopischen Goldteilchen die Reduktion des metallischen Goldes katalytisch beschleunigen, ähnlich wie das kolloidale Platin oder Gold die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd (ein Vorgang, den Bredig mit seinen Mitarbeitern Müller von Berneck Ikeda und Reinders näher studiert hat²⁾), etwa derart, dass die Goldteilchen die vorhandenen Goldsalze und den Formaldehyd durch Adsorption auf ihren Oberflächen verdichten und durch die dadurch herbeigeführte Konzentrationserhöhung die Beschleunigung der Reduktion des Metalls herbeiführen. In diesem Falle würde eine Katalyse der dritten Gruppe, eine „heterogene Katalyse“ nach Ostwalds Einteilung vorliegen.

Da aber vorläufig kein Beweis dafür vorliegt, dass das metallische Gold tatsächlich Goldsalze oder Formaldehyd in stärkeform Masse adsorbiert als das in grossem Überschuss vorhandene Wasser oder andere Bestandteile der Flüssigkeit, so möchte ich der erstern Annahme, dass

¹⁾ W. Biltz (gemeinschaftlich mit W. Gahl), Über die Ausscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selen aus der selenigen Säure: K. Ges. d. Wiss. Göttingen, mathem.-physik. Klasse, Heft 4, 1904.

²⁾ Bredig, Anorganische Fermente. Bredig und Weinmayr haben ferner eine katalytische Beschleunigung der Reduktion von $HgCl_2$ durch H_2O_2 bei Zusatz von Goldsol beobachtet und die Schichtdicke des das Au umhüllenden Hg berechnet. (Boltzmann-Festschrift 1904, S. 839.)

eine einfache Auslösung übersättigter Gebilde vorliegt, den Vorzug geben, um so mehr, als sie den Vorteil der Einfachheit aufweist und in Übereinstimmung mit einem ganz allgemeinen Naturgesetz steht.

Es kann ja, wenn der Vorgang in der „homogenen Phase“ reversibel ist, die Auslösung gerade so wie beim Schwefel, auch die chemische Reaktion beschleunigen. Im Falle des Goldrubinglases handelt es sich jedenfalls nur um Auslösung eines übersättigten Gebildes, weil in diesem das Gold bereits in reduziertem Zustand vorliegt, auch wenn es farblos erstarrt¹⁾.

Die vorstehend mitgeteilten Tatsachen ermöglichen es, von den feinsten, beinahe optisch homogenen Goldhydrosolen und analogen Zerteilungen anderer Körper ausgehend, zu stufenweise immer gröbern Zerteilungen bis zu gewöhnlichen, absetzenden Suspensionen zu gelangen und somit Material zu liefern, welches für die Bearbeitung der Frage, wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie mit zunehmender Zerteilung sich ändern, einige Bedeutung gewinnen könnte.

Sie ermöglichen es auch — in Anlehnung an die von Ostwald beschriebene Kulturmethode — durch Auszählen der in ein übersättigtes Gebilde eingesäten, anfänglich unsichtbaren, dann aber bis zu sichtbarer Grösse herangewachsenen Keime ein Urteil zu gewinnen über die Anzahl und die Grösse von Metallteilchen, die — wegen ihrer Unsichtbarkeit — bisher auch der ultramikroskopischen Grössenbestimmung unzugänglich waren.

Nur nebenbei sei hier bemerkt, dass die bisherigen, vorläufigen Versuche ergeben haben, dass den in den Flüssigkeiten Au_{II} und Au_{IIa} enthaltenen Goldkeimen Massen zwischen $1-5 \cdot 10^{-16}$ mg zukommen, woraus sich Lineardimensionen dieser Teilchen ergeben würden, welche zwischen 1.7 und $3 \mu\mu$ liegen. Eine eingehende Untersuchung soll noch durchgeführt werden, die vor allem zum Ziele hat, zu ermitteln, welche Grösse den kleinsten Teilchen zukommt, die noch die Fähigkeit haben, sich nach Art der Kristallkeime zu vergrössern. Denn bei den hier beschriebenen Flüssigkeiten Au_{II} und Au_{IIa} sind wir noch nicht an der Teilbarkeitsgrenze des elementaren Goldes angelangt.

¹⁾ Vergl. die zitierte Monographie S. 126 und 127, ferner Kapitel XVI.