

Studien über Schutzkolloide.

Erste Reihe: Stärke als Schutzkolloid.

II. Mitteilung: Ueber kolloides Gold.

Von A. Gutbier und E. Weingärtner.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart).

(Eingegangen am 2. August 1913)

Inhalt.

- I. Einleitung.
- II. Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel.
- III. Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel.
- IV. Reduzierende Wirkung der Stärkelösung.
 - a) Stärkelösung allein.
 - b) Stärkelösung bei Gegenwart von Alkali.
- V. Verwendung der auf andere Weise bereiteten Stärkelösungen.
- VI. Ausfällbarkeit des Stärkegoldes durch Alkohol.

I. Einleitung.

Kein anderes Metallsol ist so systematisch und so erfolgreich studiert worden, wie kolloides Gold. Zu seiner Bereitung sind die verschiedensten Verfahren ersonnen worden, und an ihm hat man die meisten grundlegenden Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften der kolloiden Metalle überhaupt ausgeführt. Da kolloides Gold durch besonders große Farbenempfindlichkeit ausgezeichnet ist, da ferner die Beziehungen zwischen der Farbe kolloider Goldlösungen und der Farbe und Größe der ultramikroskopischen Teilchen ziemlich weitgehend geklärt sind, und da schließlich gerade bei kolloidem Gold Studien über die Schutzwirkung organischer Kolloide bereits ausgeführt wurden¹⁾, ist dieses System für alle vergleichenden Untersuchungen.

¹⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 697 (1901).

hervorragend geeignet. Aus diesem Grunde erschien es für uns von großem Werte, die mit kolloidem Silber begonnenen Versuche über die Schutzwirkung der Stärke¹⁾ zunächst weiter auf kolloides Gold zu übertragen.

* * *

Aus der uns zugänglichen Literatur entnehmen wir, daß L. Vanino²⁾ das Verhalten von „suspendierter“ und von „löslicher“ Stärke gegenüber wässrigen Goldchlorid- und Natriumgoldchloridlösungen bei Wasserbadtemperatur studiert und hierbei die Bildung von kolloidem Gold sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung konstatiert hat. Mit der „Suspension der gewöhnlichen Stärke“ wurden keine schönen Färbungen erzielt, während die durch „lösliche“ Stärke erhaltenen Systeme im Farbentone schöner waren. Wir werden auf diese Untersuchung weiter unten noch eingehen.

* * *

Die von uns benutzten Stärkelösungen wurden genau so bereitet, wie es in der ersten Mitteilung beschrieben worden ist. Wir gingen wieder von dem verhältnismäßig reinen Handelspräparat (*Amylum tritici purum*) mit 0,2 Proz. Aschengehalt aus und verwandten dann das mit kaltem Wasser und schließlich auch das nach den Angaben von J. Wolff und A. Fernbach³⁾ gereinigte Produkt. Die Stärkelösungen wurden zuerst bei 100°, dann auch unter Druck bei 120° dargestellt und in einer Konzentration von 0,1—1 Proz. benutzt.

II. Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel.

Nach dem von dem einen von uns ausgearbeiteten Verfahren⁴⁾ kann man blaues, durch große Beständigkeit ausgezeichnetes kolloides Gold mit größter Leichtigkeit bereiten, wenn man verdünnte, mit Natriumkarbonat neutralisierte Goldchloridlösung (1:1000) bei gewöhnlicher Temperatur mit stark verdünntem Hydrazinhydrat (1:2000) reduziert. Bei Siedehitze bildet Hydrazinhydrat mit rein wässrigen Lösungen von Goldchlorid dagegen rotes bis rotviolett kolloides Gold⁵⁾. Es war für unsere vergleichenden Untersuchungen von Wert,

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ L. Vanino, Koll.-Zeitschr. 2, 51 (1907); Koll.-Zeitschr., Suppl. 1, XXIII, (1907). Zitiert nach The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Dresden 1909).

³⁾ J. Wolff u. A. Fernbach, Compt. rend. 140, 1403 (1905).

⁴⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 448 (1902).

⁵⁾ A. Gutbier, Koll.-Zeitschr. 9, 175 (1911).

daß diese kolloiden Systeme schon teilweise mit Gummi arabicum als Schutzkolloid hergestellt worden waren¹⁾.

Unsere vorliegenden Untersuchungen wurden mit einer bei 100° bereiteten Lösung der ungereinigten Handelsstärke begonnen. Als Standardlösungen dienten wässrige Lösungen von braunem Goldchlorid²⁾ 1:1000, die man unter Lichtabschluß aufbewahrte, und Lösungen von Hydrazinhydrat³⁾ 1:2000, die man täglich frisch bereitete⁴⁾.

Zunächst wurde der Einfluß der Stärkekonzentration auf das so entstehende kolloide Gold untersucht, indem man je 1 ccm der Goldchloridlösung mit zunehmenden Mengen von Stärkelösung 1:1000 und mit Wasser auf 10 ccm verdünnte und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit je 5 Tropfen Hydrazinhydratlösung 1:2000 reduzierte. Die hierbei beobachteten Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Versuch Nr.	Stärke-Gehalt in Proz.	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
1	0	blau	stark
2	0,0025	"	"
3	0,005	dunkler blau	"
4	0,01	" "	schwächer
5	0,02	" "	"
6	0,03	dunkelblau	schwach
7	0,05	tief dunkelblau	sehr schwach
8	0,09	schwach violett- stichig dunkelblau	"

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die so gebildeten Stärkegoldsole also durchgängig blau sind, doch nimmt die Durchsichtsfarbe mit Zunahme der Stärkekonzentration einen immer dunkleren Ton an, bis sich schließlich Neigung zur Entstehung von violettstichigem Blau zeigt. Mit der Farbvertiefung nimmt der zunächst

¹⁾ A. Gutbier, l. c.

²⁾ Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

³⁾ Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

⁴⁾ Der Sauberkeit aller benutzten Glasgefäße wurde die größte Sorgfalt zugewandt. Sie wurden zur Vernichtung der Goldkerne nach jedem einzelnen Versuche mit Königswasser ausgekocht und vor jeder neuen Verwendung ausgedampft. Büretten und Tropfgläschen waren die gleichen, die bei der vorangehenden Untersuchung gedient hatten. Auch hier wurden alle Versuche dreimal ausgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erkennen zu können.

starke Goldschimmer in der Aufsicht ab und verschwindet nach und nach fast völlig. Das steht im besten Einklange mit den Eigenschaften der in Gegenwart von Gummi arabicum erzeugten Goldsole, denn bei diesen wurde schon konstatiert¹⁾, daß der Goldschimmer in der Aufsicht durchwegs vollständig fehlte. Die Frage, ob diese beiden immer gleichmäßig auftretenden Erscheinungen durch eine, infolge der Gegenwart von Stärke bewirkte Bildung kleinerer Goldteilchen hervorgerufen werden, oder ob allein schon durch die Vereinigung von Stärketeilchen mit kolloidem Gold, besonders wenn diese in der Art einer Umhüllung vor sich geht, eine Veränderung der Abbeugung des Lichts durch die Goldteilchen bewirkt wird, läßt sich ohne besonders geeignete Apparatur, die uns leider noch nicht zur Verfügung steht, nicht entscheiden.

Blaues kolloides Gold ist, wie von dem einen von uns schon wiederholt betont werden konnte²⁾, auch ohne Anwesenheit von Schutzkolloiden, besonders im dialysierten Zustande, von einer überraschend großen Haltbarkeit; oft setzen sich im Verlaufe vieler Monate nur geringe Spuren eines Bodensatzes ab. Elektrolyte aber scheiden, wenn sie in selbst sehr geringen Mengen zugesetzt werden, irreversibles Gold mit großer Geschwindigkeit aus. Wird nun aber ein gleich konzentriertes blaues Goldsol in Gegenwart von Stärkelösung erzeugt, und wird das System sich selbst überlassen oder der Dialyse im offenen Dialysator, bzw. im Pergamentpapiersack unterworfen, so entsteht meist schon im Verlaufe von 24 Stunden, ziemlich sicher aber nach Verlauf von einem Tag ein ziemlich starker, blauer Bodensatz, der allerdings durch Wasser, namentlich bei höherer Temperatur glatt wieder zum Kolloid zerteilbar ist. Ersieht man schon aus der verhältnismäßig schnellen Bildung dieses reversiblen Bodensatzes, daß die freiwillige Ausflockung des Stärkegoldsol's eine Funktion des Schutzkolloids ist, so erhellt dies noch viel mehr aus der Tatsache, daß die Menge des blauen Bodensatzes mit steigender Stärkekonzentration zunimmt³⁾. Zu derselben Folgerung führen auch die von uns beobachteten Erscheinungen bei der Einwirkung von Elektrolyten auf die Stärkegoldsole, worüber wir noch eingehender weiter unten berichten werden.

¹⁾ A. Gutbier, l. c.

²⁾ A. Gutbier, l. c.

³⁾ Uebrigens zeigt diese verhältnismäßig geringe Stabilität des Stärkegoldsol's vollkommene Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Stärkesilbersol's. (Siehe die vorhergehende Mitteilung.)

Mit Hydrazinhydratlösungen von geringerer Konzentration als 1:2000 erhielten wir rote bis violettrote Hydrosole, und das gleiche trat ein, wenn die Reduktion in der Hitze vorgenommen wurde. Als wir nämlich den Einfluß der Stärkekonzentration auf das bei Siedehitze sich bildende kolloide Gold studieren wollten, beobachteten wir so gleich die interessanten Erscheinungen, die, wie oben schon kurz erwähnt, L. Vanino¹⁾ bereits beschrieben hat. Wurde das Gemenge unserer Goldchlorid- und Stärkelösung erhitzt, so trat innerhalb sehr kurzer Zeit Rosafärbung der Flüssigkeit ein, und dies war, wie sofort angestellte Versuche einwandfrei bewiesen, auf die Bildung von kolloidem Gold zurückzuführen. Diese Reduktion vollzieht sich so schnell, daß man ganz besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden mußte, um vor ihrem Eintritt das Hydrazinhydrat hinzufügen zu können. Wenn man so verfährt, daß man zunächst nur das Gemisch von Wasser und Stärkelösung zum Sieden bringt, dann erst die abgemessene Menge der Goldchloridlösung zusetzt und nun, nachdem die Flüssigkeit durch Umschwenken des Gefäßes gemischt ist, möglichst schnell mit tropfenweise zugesetzter Hydrazinhydratlösung reduziert, kann man, wenn auch sicher nicht ganz vollständig, so doch sehr weitgehend die reduzierende Wirkung der Stärke hintanhaltend.

Es ist nötig, daß wir hier einige Versuchsreihen beschreiben, die wir zur Aufklärung der hier waltenden Verhältnisse angestellt haben, und von denen die erste genau in der Art und Weise wie seinerzeit von dem einen von uns²⁾ angestellt wurde. Damals wurde das Verhalten verschieden konzentrierter Hydrazinhydratlösungen gegen Goldchloridlösungen verschiedener Konzentration bei Siedehitze ermittelt, und zwar so, daß man je 10 ccm der Goldchloridlösung mit je 1 ccm Hydrazinhydrat reduzierte. Um besseres Vergleichsmaterial zu haben, prüften wir diese Versuchsreihe noch einmal nach und beobachteten, wie sich aus Tabelle II ergibt, dieselben Farbenercheinungen wieder.

Weiterhin wurden diese Versuche in Gegenwart von Stärkelösung angestellt, und zwar so, daß man durch passende Mischung von 0,1 prozentiger Stärke- und Goldchloridlösung mit fallender Stärkekonzentration steigende Konzentration an Gold erreichte. Indem man zu je 10 ccm Gesamtflüssigkeit bei Siedehitze 1 ccm Hydrazinhydrat hinzufügte, erhielt man die in Tabelle III zusammengestellten Ergebnisse.

1) L. Vanino, l. c.

2) A. Gutbier, l. c.

Tabelle II

Versuch Nr.	AuCl ₃ - Lösung	Farbe in der Durchsicht bei N ₂ H ₄			
		1:500	1:1000	1:2000	1:5000
16	1: 2000	violett	violettrot	rot	rot
17	1: 2500	"	rotviolett	violettrot	"
18	1: 3300	"	"	"	"
19	1: 5000	blauviolett	violett	rotviolett	rotviolett
20	1:10 000	karmin	karmin	karminrot	rot

Tabelle III

Ver- such Nr.	Stärke- lösung	AuCl ₃ - Lösung	Farbe in der Durchsicht bei N ₂ H ₄			
			1:500	1:1000	1:2000	1:5000
21	1: 2000	1: 2000	rotviolett	weinrot	weinrot	weinrot
22	6:10 000	1: 2500	"	rotviolett	violettrot	"
23	7:10 000	1: 3300	violett	violett	violett	rotviolett
24	8:10 000	1: 5000	blauviolett	"	"	"
25	9:10 000	1:10 000	blau	violett- stichig blau	blau	blau

Ein Blick auf die beiden Tabellen lehrt, daß durch die Anwesenheit von Stärke unbedingt andere Durchsichtsfarben hervorgerufen werden. Die erste Vermutung, daß es sich bei diesen Farbenänderungen nur um eine Wirkung der geringen, in unserer Stärkelösung vorhandenen Elektrolytmengen handeln müsse, konnte nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem es uns in weiter unten zu beschreibenden Versuchen gelang, durch Einwirkung von Stärkelösung allein aus Goldchloridlösungen auch rote Goldsole zu gewinnen. Außerdem kam für den vorliegenden Fall nur das Anfangsstadium der Reduktionswirkung von Stärke in Betracht, da wir nur kurze Zeit kochten¹⁾. Versuche, die wir hier einschalteten, ergaben, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die Solbildung unter dem Einflusse von Stärke beginnt, von den Konzentrationsverhältnissen zwischen Stärke- und Goldchloridlösung abhängig ist, indem die Reduktion und damit die Entstehung des kolloiden Systems um so schneller eintritt, je höher die Konzentration der Stärke ist und umgekehrt. Zur Veranschaulichung der einschlägigen Verhältnisse können unsere diesbezüglichen Versuche dienen, die wir in Tabelle IV zusammengestellt haben. Bei ihnen wurden die gleichen

¹⁾ Die Gemische wurden bei allen Versuchen 1—2 Minuten im Sieden erhalten und dann stehen gelassen.

Konzentrationsverhältnisse wie oben gewählt. Das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches betrug 10 ccm, und zwar wurden die unter A angegebenen Durchsichtsfarben nach einigen Sekunden bei Siedehitze, die unter B angeführten nach 2 Minuten langem Kochen und schließlich diejenigen, welche wir unter C zusammenstellen, beobachtet, wenn das Gemenge nach dem 2 Minuten langen Kochen 3–5 Minuten sich selbst überlassen worden war.

Diese Versuchsergebnisse leisten gute Dienste zur Erklärung der in Tabelle III zusammengestellten Beobachtungen. Man erkennt, daß die Stärke da, wo sie in verhältnismäßig hoher Konzentration anwesend

Tabelle IV

Versuch Nr	Stärke- lösung	Au Cl ₃ - Lösung	Farbe in der Durchsicht		
			A	B	C
31	1: 2000	1: 2000	—	— ¹⁾	grünlich
32	6:10 000	1: 2500	—	— ¹⁾	"
33	7:10 000	1: 3300	—	grünlich ²⁾	"
34	8:10 000	1: 5000	schwach rosaviolett	violettblau ³⁾	violettblau
35	9:10 000	1:10 000	" "	"	"

ist, sofort beim Erreichen der Siedehitze die Bildung von blauvioletten Goldteilchen bewirkt, die als Keime wirken, so daß durch Hydrazinhydrat statt karminfarbigen kolloiden Goldes (Versuch Nr. 20) blaues (Versuch Nr. 25) gebildet wird, und daß in denjenigen Fällen, in welchen infolge geringerer Stärkekonzentration die Hydrosolbildung durch Stärke erst verhältnismäßig spät eintritt, die durch das Hydrazinhydrat bewirkten Systeme durch die Gegenwart des Schutzkolloids auch bedeutend weniger beeinflußt werden (Versuch Nr. 17 und 22).

Die nun weiterhin angestellten Untersuchungen waren rein systematischer Art und bezweckten, die Reaktionsrichtungen: Stärke → Wasser → Goldchlorid → Hydrazinhydrat, und: Stärke → Wasser → Hydrazinhydrat → Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedehitze eingehend zu durchforschen⁴⁾. Da es sich hier um äußerst zahlreiche Einzelversuche handelt, müssen wir uns darauf beschränken, nur das Gesamtergebnis

¹⁾ In der Aufsicht sehr schwacher Goldschimmer.

²⁾ In der Aufsicht deutlicher Goldschimmer.

³⁾ In der Aufsicht recht deutlicher Goldschimmer.

⁴⁾ Die Versuche wurden genau nach den Angaben von A. Gutbier, l. c., ausgeführt. Auf diese Mitteilung muß betr. aller Einzelheiten verwiesen werden.

mitzuteilen. Die Systeme, die wir in der ersten Richtung bei gewöhnlicher Temperatur erhielten, waren meist rein blau und wiesen im reflektierten Lichte betrachtet einen viel weniger intensiven Goldschimmer auf, als die ohne Stärke als Schutzkolloid unter gleichen Bedingungen entstehenden. Bei Siedehitze entstanden Hydrosole, die in der Durchsicht allgemein dieselben Farben besaßen, wie die ohne Schutzkolloid bereiteten¹⁾, nur waren sie hier und da etwas mehr bläulich und besaßen einen schwächeren Goldschimmer. Auch in der zweiten Richtung entstanden bei Zimmertemperatur vielfach blauviolette, also rotstichige kolloide Systeme, wie bei Abwesenheit von Stärke und von wenig starkem Goldschimmer. Bei Siedehitze erhielten wir meist blauviolette bis blaue Hydrosole, die im allgemeinen starken Goldschimmer aufwiesen.

Nachdem wir uns durch diese systematischen Studien einen Ueberblick über die besonders günstigen Konzentrationsverhältnisse verschafft hatten, haben wir verschiedene Stärkegoldsole in größeren Mengen dargestellt, der Dialyse unterworfen und näher untersucht.

Als Standardlösungen dienten eine wässrige Goldchloridlösung 1:1000 und eine Stärkelösung 1:1000, die wir mit Wasser in den aus Tabelle V ersichtlichen Verhältnissen mischten und dann mit den nötigen Mengen von frisch bereiteter Hydrazinhydratlösung 1:2000 bei gewöhnlicher Temperatur reduzierten.

Tabelle V

	AuCl ₃ -Lösung 1:1000 ccm	Stärkelösung 1:1000 ccm	H ₂ O ccm
a	100	50	50
b	25	50	125
c	10	50	140
d	5	50	145
e	1,5	50	148,5

Die so entstehenden Stärkegoldsole zeigten folgende Eigenschaften (Tabelle VI). Sie wurden sogleich nach vollzogener Bildung in Pergamentpapiersäcke eingefüllt und mindestens acht Tage lang unter täglich mehrmaliger Erneuerung des Außenwassers dialysiert. Nach dieser Reinigung konstatierte man folgendes:

¹⁾ Vgl. A. Gutbier, l. c.

Tabelle VI

Versuch Nr.	Bereitet nach:	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
260	a	violett	stark
261	b	blau	ziemlich stark
262	c	"	" "
263	d	hellblau	sehr schwach
264	e	schwach blauviolett	" "

Versuch Nr. 260. — Das System hatte während der Dialyse sein Aussehen vollkommen bewahrt, jedoch einen ziemlich starken blauen Bodensatz ausgeschieden, der durch Behandlung mit kaltem Wasser fast vollständig, bei der Einwirkung von heißem Wasser vollkommen wieder zum ursprünglichen Kolloid zerteilbar war. Das Hydrosol ließ sich leicht durch Papier filtrieren und dann durch Kochen recht weitgehend konzentrieren. Es hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure einen violetten, glasartigen Rückstand, der von heißem Wasser bis auf Spuren wieder aufgenommen wurde. Das so zurückgebildete Kolloid war wieder violett und zeigte in der Aufsicht den gleichen starken Goldschimmer wie vorher das ungereinigte Hydrosol. Auf Zusatz von Salzsäure trat deutlicher Farbumschlag nach Violettblau schon nach wenigen Minuten ein, und nach 24 Stunden hatte sich unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit ein Niederschlag gebildet, der sich merkwürdigerweise als das feste Hydrosol erwies, denn er ließ sich schon durch kaltes Wasser wieder zu einem violetten kolloiden Systeme zerteilen. Setzte man dagegen Laugen zu, so ging die Farbe der Flüssigkeit allmählich nach Violettrot über und es dauerte ziemlich lange, bis man geringe Spuren einer Sedimentation beobachtete.

Versuch Nr. 261. — Auch dieses blaue Hydrosol hatte während der Dialyse sein Aussehen beibehalten. Der dunkelblaue Bodensatz zeigte das gleiche Verhalten, wie der bei dem vorigen Versuche. Die durch Eindunsten im Vakuumexsikkator erhaltene glasartige Masse war blau und stellte das feste Hydrosol dar, da sie mit heißem Wasser vollkommen reversibel war. Während das System durch Laugen zunächst kaum verändert zu werden schien, wurde es durch Säuren ziemlich schnell unter Abscheidung eines blauen, z. T. reversiblen Niederschlags zersetzt.

Versuch Nr. 262. — Das System hatte die Dialyse überstanden, ohne sich in Durchsicht oder Aufsicht verändert zu haben. Da die

Goldkonzentration hier geringer war, hatte sich auch eine geringere Menge von Bodensatz gebildet — die Stabilität der Stärkegoldsole steigt mit abnehmender Goldkonzentration.

Versuch Nr. 263 und 264. — Die Hydrosole hatten sich im Laufe achttägiger Dialyse nicht verändert. Sie filtrierten durch Papier bedeutend langsamer als die vorigen und wurden wegen ihres wenig charakteristischen Aussehens nicht weiter untersucht.

Während sich blaues, ohne Zusatz von Stärke bereitetes Gold nach der Dialyse monatelang aufbewahren läßt, ohne Zersetzung zu erleiden, ist das bei Stärkegoldsolen keineswegs der Fall. Sie zeigen die gleichen unangenehmen Eigenschaften, wie wir sie bei den Stärkesilbersolen beobachtet haben¹⁾. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit scheiden sie einen blauen, pulverigen Niederschlag aus, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Er stellt anfangs das feste Sol dar, das sich mit Wasser glatt verflüssigen läßt, verliert aber nach und nach seine pulverige Beschaffenheit, indem er flockig wird, und damit auch seine Reversibilität, bis er schließlich von selbst heißem Wasser nach einigen Monaten nicht einmal mehr in Spuren aufgenommen wird.

* * *

Im Gegensatz zu dieser verhältnismäßig geringen Haltbarkeit der Stärkegoldsole tritt deutlich eine Schutzwirkung der Stärke Elektrolyten gegenüber auf. Goldhydrosol ohne Schutzkolloid ist wie alle Metallsole gegen Elektrolyte außerordentlich empfindlich; oft genügen schon einige wenige Tropfen einer verdünnten Salzlösung, um das Suspensoid vollständig in irreversibler Form auszuscheiden.

Wir erkannten schon bei den ersten diesbezüglichen Versuchen, daß man unmöglich die Bildung eines Bodensatzes bei Stärkegoldsolen als Merkmal für den Beginn der Elektrolytwirkung wählen kann, da, wie schon erwähnt, die dialysierten Systeme schon nach kurzem Stehen Neigung zur Ausflockung aufweisen. So ist eine deutliche Einwirkung des zugesetzten Elektrolyten erst nach mehreren Tagen an der Menge der Ausflockung zu erkennen. Wenn es also auch schwierig war, den Anfangspunkt der unter dem Einfluß der verdünnten Salzlösungen²⁾ eintretenden Koagulation durch Beobachtung festzulegen, so konnte man sich doch über das Wesen der Elektrolytwirkung ein klares Bild entwerfen. Wie die freiwillige Ausflockung

¹⁾ Siehe die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ Salz hier im weiteren Sinne des Wortes.

des Stärkegoldsoles im Prinzip auf die analoge Eigenschaft der schützenden Stärke zurückzuführen ist, so zeigt das kolloide System auch ein Verhalten gegen verdünnte Salzlösungen, aus dem die ausgesprochene Analogie zu dem Verhalten der Stärke gegen Säuren und Basen klar hervorgeht. Wie Säuren und Salze mit saurem Charakter aus Stärkelösung körnige Ausscheidung bewirken und, in der nötigen Menge zugesetzt, sogar zu einer vollständigen Klärung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit führen können, so beschleunigen sie auch bei den vorliegenden kolloiden Systemen die Bildung der Sedimentation oder bewirken die Ausfällung des gesamten Stärkegoldsoles. Und wie Basen und Salze mit basischem Charakter meist das Altern der Stärkelösung verlangsamen, verzögern sie auch bei den Stärkegoldsolen die Entstehung eines Niederschlages oder verhindern die Koagulation vollständig.

Die Versuche, die wir hier beschreiben wollen, wurden mit den Resten der durch Dialyse gereinigten Hydrosole angestellt, die bei Versuch Nr. 260 (Tabelle VII), Nr. 261 (Tabelle VIII) und Nr. 262 (Tabelle IX) zurückgeblieben waren. Je 10 ccm der Hydrosole wurden mit je 10 ccm des in $n/10$ Lösung angewandten Elektrolyten vermischt, und dann beobachtete man die Durchsichtsfarbe der Flüssigkeit und den Bodensatz längere Zeit hindurch mit den folgenden Ergebnissen.

Der sich ausscheidende Bodensatz war immer blau und pulverig und wies fast durchgängig den gleichen Goldschimmer auf, wie er für das Kolloid typisch war. Die Ausflockungen wurden noch näher untersucht, als man die schützende Kraft der Stärke bei zunehmender Konzentration des Systems an Schutzkolloid genauer studierte. Die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle X zusammengestellt sind, wurden so ausgeführt, daß man je 1 ccm Goldchloridlösung 1:1000 mit Stärkelösung verschiedenster Konzentration zu 10 ccm verdünnte und das Gemisch mit je 5 Tropfen Hydrazinhydratlösung 1:2000 bei gewöhnlicher Temperatur reduzierte. Sogleich nach Eintritt der Hydrosolbildung, d. h. nach vollendeter Reduktion, setzte man den Gemengen je 10 ccm $n/10$ Bariumchloridlösung zu, und nachdem man das Ganze drei Tage bei Zimmertemperatur hatte stehen lassen und die Wirkung des Elektrolyten beobachtet hatte, erhitzte man es zum Sieden, um die Flüssigkeiten genau eine Minute kochen zu lassen. Unter diesen Bedingungen wurde das Folgende konstatiert (Tabelle X).

Hier ist sicher die bei weitem interessanteste Erscheinung die, daß die Menge des durch den Elektrolyten ausgeschiedenen Bodensatzes mit steigender Konzentration des Systems an Stärke zunimmt.

Tabelle VII

Ver- such Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz
260	BaCl ₂	violettblau	wenig	farblos	stark	farblos	stark
	MgSO ₄	blauviolett	"	"	"	"	"
	HCl	"	"	blauviolett	"	blauviolett	"
	H ₂ SO ₄	"	"	"	"	"	"
	Na ₂ CO ₃	rotstichig violett	Spur	rotviolett	wenig	violettrot	"
	NaOH	rotstichig violett	"	"	"	"	wenig

Tabelle VIII

Ver- such Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz
261	BaCl ₂	hellblau	wenig	farblos	stark	farblos	stark
	MgSO ₄	"	"	fast farblos	"	fast farblos	"
	HCl	blau	"	hellblau	schwä- cher	hellblau	schwä- cher
	H ₂ SO ₄	"	"	"	"	"	"
	Na ₂ CO ₃	"	weniger	"	"	"	"
	NaOH	"	"	"	"	violett- stichig hell- blau	"

Tabelle IX

Ver- such Nr.	n/10	Nach 3 Tagen		Nach 8 Tagen		Nach 14 Tagen	
		Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz	Flüssigkeit	Boden- satz
262	BaCl ₂	hellblau	gering	farblos	stark	farblos	stark
	MgSO ₄	"	"	hellblau	schwä- cher	fast farblos	"
	HCl	"	"	"	"	hellblau	schwä- cher
	H ₂ SO ₄	"	"	"	"	"	"
	Na ₂ CO ₃	"	"	"	"	violett- stichig hell- blau	"
	NaOH	"	Spur	violettblau	"	violett	"

Tabelle X

Versuch Nr.	Stärke- lösung Proz.	Farbe in der Durchsicht	Gold- schimmer in der Aufsicht	3 Tage nach Zusatz von 10 ccm n/10 BaCl ₂			Nach einer Minute langem Kochen		
				Farbe in der Durchsicht	Gold- schimmer in der Aufsicht	Boden- satz	Farbe in der Durch- sicht	Gold- schimmer in der Aufsicht	Boden- satz
274	0	blau	stark	fast farblos	Spur	—	farblos	—	schwarz
275	0,025	"	"	bläß blau	"	—	sehr blaß blau	Spur	"
276	0,1	dunkler blau	"	schwach blau	schwach	wenig	hellblau	stärker	z. T. reversibel
277	0,5	"	schwächer	"	"	stärker	blau	"	"
278	1,0	"	"	hellblau	stärker	"	"	"	vollkommen reversibel
279	2,0	"	"	"	"	"	"	"	"
280	3,0	dunkelblau	schwach	"	"	stark	"	"	"
281	5,0	schwach violett- stichig dunkelblau	sehr schwach	"	"	"	"	"	"
282	9,0	"	"	"	"	sehrstark	"	"	"

wodurch der von uns immer betonte Satz, daß das Stärkemettallsol in seinem Verhalten wesentlich von den Eigenschaften des organischen Bestandteils abhängig ist, wieder gestützt wird. Zu diesem gleichen Schlusse führt auch das Verhalten des Bodensatzes beim Kochen, worüber sich das Nötige ebenfalls der Tabelle X entnehmen läßt.

III. Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel.

Nachdem sich Stärkesilbersole mittels Natriumhydrosulfits gut bereiten ließen¹⁾, haben wir auch mit Stärkegoldchlorid-Gemischen ähnliche Versuche angestellt.

Das Verhalten von Natriumhydrosulfit gegen Goldlösungen allein ist schon von O. Brunck²⁾ studiert worden. Es ergab sich, daß Natriumhydrosulfit in Goldlösungen von einiger Konzentration sofort schwarzes, flockiges Metall ausscheidet, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch blau erscheint. Sehr verdünnte Goldlösungen färben sich bei vorsichtigem Zusatze einer stark verdünnten Hydrosulfitlösung purpurrot, bleiben aber vollständig klar. Bei weiterem Zusatze des Reduktionsmittels schlägt die rote Farbe in Blau oder Blaugrau um, und dann entfärbt sich die Flüssigkeit schnell unter Abscheidung des Metalls. Das zunächst gebildete kolloide Gold wird also durch einen Ueberschuß von Natriumhydrosulfit gerade wie durch jedes andere Salz unter Abscheidung von irreversiblen Golde zerstört.

Unsere eigenen diesbezüglichen, in verschiedensten Konzentrationsverhältnissen ausgeführten Versuche³⁾ lieferten kolloides Gold von den verschiedensten Durchsichtsfarben, u. a. gelblich Rosa, Violetrosa, Ziegelrot, Braunrot usw. bis zum tiefen Purpurrot. Meist überwog indessen, wenigstens bei den haltbaren Systemen, der bräunliche Farbenton. Blaues kolloides Gold entstand nur vorübergehend; alle blauen Hydrosole waren nach verhältnismäßig kurzer Zeit vollkommen koaguliert. In Tabelle XI haben wir einige wenige von den Versuchsergebnissen zusammengestellt.

Die systematischen Versuche sind nun weiter in Gegenwart von je 10 ccm Stärkelösung 1:1000, und zwar wiederum in den beiden Richtungen: Stärke → Wasser → Goldchlorid → Natrium-

¹⁾ Siehe die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ O. Brunck, Liebig's Ann. 327, 245 (1903).

³⁾ Das Natriumhydrosulfit war von C. A. F. Kahlebaum, Berlin, bezogen worden.

hydrosulfit und: Stärke \rightarrow Wasser \rightarrow Natriumhydrosulfit \rightarrow Goldchlorid zunächst bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt worden. Wie beim Stärkesilbersol¹⁾, so ergab sich auch in dem vorliegenden Falle, daß die Reaktion sich in der ersten Richtung mit besseren Ergebnissen vollzog. Wiederum erhielt man die Systeme, wie aus der rein wässrigen Lösung, in den verschiedensten Durchsichtsfarben bis zu tiefem Purpurrot, ohne daß jemals unter den so verschiedenen Bedingungen haltbare, blaue Hydrosole hätten gewonnen werden können. Aber auch hier trat dasselbe wie bei den vorherigen Versuchen in rein wässrigen Lösungen ein, daß man nämlich meistens, soweit es sich um haltbare Systeme handelte, reine Farbtöne beobachten konnte; auch hier neigten also die kolloiden Lösungen dazu, durch Braun ausgezeichnete Mischfarben in der Durchsicht anzunehmen.

Tabelle XI

Versuch Nr.	H ₂ O ccm	Au Cl ₃ - Lösung ccm	Na ₂ S ₂ O ₄ - Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht	
				Na ₂ S ₂ O ₄ 1:500	Na ₂ S ₂ O ₄ 1:100
291	10	0,5	5	violettrosa	bräunlichrosa
	10	0,5	10	gelblichrosa	hellziegelrot
	10	0,5	15	hellgelbrot	schmutzig ziegel- rot
292	10	1,0	5	violettrosa	bräunlichrosa
	10	1,0	10	gelblichrot	hellrot
295	10	3,0	5	violettrosa	gelblich
	10	3,0	10	gelblichrot	gelblichrot
	10	3,0	15	bräunlichrot	bräunlichrot
	10	3,0	20	braunrot	purpurrot
	10	3,0	25	"	"
298	50	0,5	5	violettrosa	violettrosa
	50	0,5	15	gelblichrosa	gelblichrosa
299	50	1,0	15	"	"
303	50	3,0	5	violettrosa	violettrosa
	50	3,0	15	gelblichrosa	gelblichrosa
	50	3,0	20	gelbrot	gelbrot
	50	3,0	25	hellziegelrot	"
305	50	5,0	5	violettrosa	gelblichrosa
	50	5,0	15	hellziegelrot	hellziegelrot
	50	5,0	25	"	ziegelrot

Bessere Ergebnisse wurden erzielt, als man die Reaktion in der ersten Richtung bei Siedehitze vor sich gehen ließ. Einige be-

¹⁾ Siehe die vorangehende Mitteilung.

Tabelle XII

Versuch Nr.	H ₂ O ccm	AuCl ₃ -Lösung ccm	Na ₂ S ₂ O ₄ -Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht
395	10	1,0	Na ₂ S ₂ O ₄ 1:100 15	bräunlich hellrot
	10	1,0	25	" hellrot "
397	10	3,0	15	purpurrot
	10	3,0	20	tief purpurrot
	10	3,0	25	
401	10	0,5	Na ₂ S ₂ O ₄ 1:500 5	hellrosa
	10	0,5	25	rosa
402	10	1,0	5	"
	10	1,0	10	hellrot
403	10	1,0	25	"
	10	2,0	5	rosa
	10	2,0	10	hellrot
	10	2,0	15	rot
	10	2,0	20	tiefrot
	10	2,0	25	purpurrot
	10	3,0	5	violettrosa
404	10	3,0	10	hellrot
	10	3,0	15	rot
	10	3,0	20	tiefrot
	10	3,0	25	rosa
407	50	0,5	5	"
	50	0,5	25	violettrosa
408	50	1,0	5	hellrot
	50	1,0	15	"
	50	1,0	25	violettrosa
410	50	3,0	5	hellrot
	50	3,0	10	bräunlichrot
	50	3,0	25	hellviolettrot
412	50	5,0	5	violettrot
	50	5,0	10	hellrot
	50	5,0	15	rot
	50	5,0	20	tiefrot
	50	5,0	25	
413	10	0,5	Na ₂ S ₂ O ₄ 1:100 5	violettrosa
	10	0,5	10	bräunlichrot
	10	0,5	25	"
416	10	3,0	5	hellrot
	10	3,0	10	bräunlichrot
	10	3,0	15	dunkelrot
	10	3,0	25	"
418	10	5,0	5	rot

sonders charakteristische von den Versuchen, bei denen wir je 20 ccm 0,1 prozentige Stärkelösung und eine Goldchloridlösung 1:1000 benutzten, sind in Tabelle XII zusammengestellt. Man erkennt, daß die Durchsichtsfarben im allgemeinen wohl reiner sind; die Neigung zur Bildung brauner Farbentönungen ist aber auch hier nicht vollkommen geschwunden.

Der für die mittels Hydrazinhydrats dargestellten kolloiden Goldlösungen typische Goldschimmer im reflektierten Lichte konnte hier niemals konstatiert werden. Er stellte sich nur bei den ohne Schutzkolloid bereiteten Hydrosolen nach längerer Aufbewahrung oder auf Zugabe von ganz geringen Mengen von Elektrolyten ein und war dann meist ein Zeichen für die beginnende Koagulation.

Der unter normalen Bedingungen in kleinen Quantitäten entstandene Bodensatz erwies sich bei den Stärkegoldsolen in kaltem Wasser als teilweise, in heißem Wasser als vollkommen reversibel. Die bei Siedehitze gewonnenen Systeme zeigten nur geringe Neigung zur Sedimentation.

Versuch Nr.	H ₂ O ccm	AuCl ₃ -Lösung ccm	Na ₂ S ₂ O ₄ -Lösung Tropfen	Farbe in der Durchsicht
418	10	5,0	10	dunkelrot
	10	5,0	25	"
419	50	0,5	5	violettrosa
	50	0,5	10	rosa
	50	0,5	15	bräunlich hellrot
	50	0,5	25	"
420	50	1,0	5	violettrosa
	50	1,0	10	rosa
	50	1,0	15	bräunlichrot
	50	1,0	25	"
422	50	3,0	5	hell violettrot
	50	3,0	10	gelbrot
	50	3,0	15	violettrot
	50	3,0	25	"
424	50	5,0	5	"
	50	5,0	10	tief violettrot
	50	5,0	15	rot
	50	5,0	20	purpurrot
	50	5,0	25	tief purpurrot

Der bräunliche Farbenton, den so viele unserer Stärkegoldsole besaßen, hat unser Interesse sehr stark in Anspruch genommen. Im

durchfallenden Lichte braun oder gelb erscheinende kolloide Goldlösungen sind schon lange bekannt¹⁾. So beobachtet man z. B. bei der Herstellung von Cassius'schem Purpur häufig zuerst braune Flüssigkeiten, die sich allmählich in rote verwandeln²⁾ und die gleiche Erscheinung auch bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mittels Phosphor; man weiß auch, daß stark blei- oder zinnhaltiges Goldrubinglas oft mit dunkelgelber oder brauner Farbe erstarrt usw. Ob es sich hier um eine Farbe des feinst zerteilten Goldes in dem betr. Dispersionsmittel handelt, oder ob diese Farbe nur durch Anlagerung des Goldes an feinste Teilchen anderer Stoffe (etwa an PbO , SnO_2 , P u. dgl.) zustande kommt, ist, wie R. Zsigmondy³⁾ betont, vorläufig noch nicht mit Sicherheit zu sagen.

Unsere eigenen Versuche ergaben, daß ganz genau wie bei den Untersuchungen der Stärkesilbersole⁴⁾, so auch bei den durch Dialyse sehr weitgehend gereinigten Stärkegoldsolen die Existenz von Schwefel analytisch immer mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Wir neigen daher der Ansicht zu, daß der braune Farbenton unserer Systeme wohl durch kolloides Schwefelgold hervorgerufen sein dürfte.

Im Anschlusse an die vorhergehenden Versuche sind einige Stärkegoldsole bei Siedehitze bereitet, in Pergamentpapiersäcken einer ausgiebigen Dialyse unterworfen und mit folgenden Ergebnissen untersucht worden.

Versuch Nr. 455. — 100 ccm Wasser, 20 ccm 0,1 prozentige Stärkelösung, 10 ccm Goldchloridlösung 1:1000 und 20 Tropfen Natriumhydrosulfidlösung 1:100 lieferten ein purpurrotes System, das sich während der Dialyse nicht veränderte und auch keinen Bodensatz abschied. Es ließ sich in gereinigtem Zustande unzersetzt filtrieren und war auch gegen höhere Temperaturen ziemlich beständig. Beim Eindunsten im Vakuumexsikkator hinterließ es einen blauvioletten Rückstand, der, in heißem Wasser vollkommen reversibel, ein blau-stichig dunkelrotes Hydrosol zurücklieferte. Dieses neue Kolloid blieb auf Zusatz von verdünnten Basen unverändert und erlitt durch Säuren einen Farbenumschlag nach Blau.

¹⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 100.

²⁾ Auch bei manchen unserer Versuche war ein solcher Farbenübergang von Gelb oder Braun nach Rot zu bemerken.

³⁾ R. Zsigmondy, l. c. Vgl. auch The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 624 (1909); **66**, 752 (1909); **67**, 249 (1909); **74**, 513 (1910).

⁴⁾ Siehe die vorige Mitteilung.

Versuch Nr. 466. — Dieses Hydrosol wurde aus 100 ccm Wasser, 20 ccm Stärke-, 5 ccm Goldchlorid- und 10 Tropfen Natriumhydrosulfitlösung¹⁾ bei Siedehitze bereitet. Es war schön hellrot, ließ sich ohne Zersetzung filtrieren, dialysieren und auch kochen.

Versuch Nr. 467 — Benutzte man die gleichen Bedingungen wie bei Versuch Nr. 466, aber statt 10 Tropfen Natriumhydrosulfitlösung (1:100) 20 Tropfen, so ging die Durchsichtsfarbe des Kolloids über Hellrot in ein schmutziges, undefinierbares Braunrot über. Diesen Farbenton behielt das Hydrosol auch während der Dialyse bei. Nach der Reinigung erwies es sich als recht empfindlich; u. a. färbte es sich beim Kochen sehr schnell violett.

Diese letztere Erscheinung wies darauf hin, daß man — was, wie oben erwähnt, mit rein wässerigen Lösungen nicht gelingt — bei Gegenwart von Stärke durch Erhöhung der Natriumhydrosulfitkonzentration doch vielleicht zu blauem Stärkegoldsol gelangen könnte. In der Tat ist uns die Bereitung derartiger, allerdings meist etwas violettstichiger Systeme auf diesem Wege einige Male geglückt. Gibt man nämlich bei Siedetemperatur verhältnismäßig viel Natriumhydrosulfitlösung von hoher Konzentration zu geringen Mengen verdünnter Stärkegoldchloridlösung, so erhält man manchmal violettblaue Flüssigkeiten, die man dann sofort mit viel kaltem Wasser verdünnen muß, um sie vor vollständiger Koagulation zu retten. Oefters aber bilden sich zunächst dunkelrote Hydrosole, die dann nicht nach Blau, sondern nach Braunviolett nachdunkeln und ebenfalls mit großer Geschwindigkeit koagulieren, wenn man sie nicht schnell verdünnt. Jedenfalls gelang es nicht, die Versuchsergebnisse immer wieder reproduzieren zu können, und noch weniger war es möglich, eine Versuchsreihe durch systematische Veränderung von Konzentration und Temperatur aufstellen zu können, die zu stabilen blauen Stärkegoldsolen von normalen Konzentrationsverhältnissen geführt hätte.

* *

Gegen Elektrolyte zeigten diese Stärkegoldsole das gleiche Verhalten wie die mittels Hydrazin bereiteten, so daß wir uns darauf beschränken können, zusammenfassend zu sagen, daß Säuren das Altern der Systeme beschleunigten, Basen die freiwillige Ausflockung verzögerten und die rote Durchsichtsfarbe, falls eine solche schon vorhanden war, nicht veränderten.

¹⁾ Konzentration der Flüssigkeiten wie bei Versuch Nr. 465.

Was wir schon bei den Stärkesilbersolen¹⁾ erwähnten, gilt auch für die Stärkegoldsole, daß nämlich Natriumhydrosulfit bei weitem nicht so empfehlenswert zur Bereitung von kolloiden Metallen ist, wie andere Reduktionsmittel und im besonderen Hydrazinhydrat. Durch seine verhältnismäßig große Zersetzungsgeschwindigkeit und durch die Natur seiner Zersetzungs- und Oxydationsprodukte werden Komplikationen bewirkt, die das sonst so sehr zu schätzende Reduktionsmittel für kolloidchemische Zwecke so gut wie untauglich machen.

IV. Reduzierende Wirkung der Stärkelösung.

a) Stärkelösung allein.

In unserer Mitteilung über Stärkesilbersole²⁾ haben wir schon über ähnliche Versuche, wie wir sie hier beschreiben werden, berichtet. In der Einleitung zu dieser Arbeit haben wir bereits erwähnt, daß es L. Vanino³⁾ gelungen war, durch Einwirkung von „suspendierter“ und von „löslicher“ Stärke auf Goldchloridlösungen Stärkegoldsole zu bereiten; unter II. haben wir schließlich auch schon auf die reduzierende Wirkung der Stärke, besonders bei Siedehitze, hingewiesen.

Wir haben aus naheliegenden Gründen vorläufig auf die Verwendung von „löslicher Stärke“ verzichtet und nur mit unseren Stärkelösungen gearbeitet, wie wir sie immer benutzten. Wir brauchen kaum besonders hervorzuheben, daß alle unsere Versuche mit sterilisierten Gefäßen und Flüssigkeiten ausgeführt worden sind.

Tabelle XIII

	Neutral	Alkalisch
0,5 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. schwach rosa- violett
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach etwa 12 Min. schwach rosaviolett, ohne Ober- flächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 17 Min. trübe violett, ohne Oberflächen- schimmer	nach 10 Min. trübe violett, ohne Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach 18 Min. schmutzig- violett, ohne Oberflächen- schimmer	anfangs blaßrosa, später fast farblos, ohne Oberflächen- schimmer

¹⁾ Siehe die vorige Mitteilung.

²⁾ Siehe die vorige Mitteilung.

³⁾ L. Vanino, l. c.

Tabelle XIV

	Neutral	Alkalisch
0,5 ccm Au-Lösung	nach längerer Zeit schwach rosa, ohne Oberflächen- schimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
1 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit schwach rosa, später rotviolett, ohne Goldschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. schwach rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. violett, mit Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer

Die von L. Vanino mit „suspendierter“ Stärke an Lösungen von Wasserstoffaurichlorid bzw. Natriumgoldchlorid mit einem Gehalte von 0,003184 g Au in 1 ccm vorgenommenen Versuche ergaben die in den Tabellen XIII und XIV zusammengestellten Resultate.

Wir haben unsere eigenen Untersuchungen wieder ganz systematisch angestellt und die Versuche mit bei 100° bereiteten Stärkelösungen bei Zimmertemperatur begonnen. Mengte man die Flüssigkeiten in den folgenden Verhältnissen:

Versuch Nr.	483	484	485
Goldchloridlösung 1:1000	2	5	10 ccm
Stärkelösung 1:1000	20	10	10 ccm

und ließ die Reaktionsgemische wohl verschlossen am Lichte stehen, so trat bei allen bald eine schwach violette Färbung ein, und zwar am deutlichsten bei Nr. 483, schwächer bei Nr. 484 und kaum wahrnehmbar bei Nr. 485. Nach Verlauf von 14 Tagen war das Gemenge weinrot und besaß blauvioletten Schimmer; die zweite Flüssigkeit war hellrotviolett und wies deutlichen Goldschimmer auf; das dritte Gemisch war in der Durchsicht sehr schwach rötlichviolett geworden. Im Vergleich zu den analogen, mit Silbernitratlösung ausgeführten Versuchen sind die Farben dieser Flüssigkeiten viel intensiver. Und diese größere Empfindlichkeit der Goldchloridlösung tritt auch zutage, wenn man die Flüssigkeiten im Dunkeln mischt und wohlverschlossen stehen läßt. Während unter diesen Bedingungen Silbernitratlösung auch nach Monaten noch keine Veränderung erlitten hat, kann hier schon nach einigen Tagen eine, wenn auch schwache, so doch deut-

liche Violettfärbung der Stärkegoldchloridgemische beobachtet werden. Die Farben vertiefen sich mit der Zeit, werden aber natürlich keineswegs so intensiv wie die durch das Tageslicht bewirkten.

Die Versuche sind dann auch bei höherer Temperatur angestellt worden. Während L. Vanino¹⁾ nur bei Wasserbadtemperatur arbeitete, wandten wir Siedehitze an, indem wir je 25 ccm 0,1 prozentiger Stärkelösung mit steigenden Mengen von Goldchloridlösung 1:1000 genau eine $\frac{1}{2}$ Stunde²⁾ lang unter Rückfluß kochten. Unter diesen Bedingungen gelang es leicht, sehr schöne Ergebnisse in bezug auf die Farbenerscheinungen zu erzielen, wie sie sich nach L. Vanino's Arbeitsweise niemals ermöglichen lassen. Andererseits ließ sich so aber auch eine interessante Versuchsreihe aufstellen, die, wie Tabelle XV lehrt, von roten nach blauen Stärkegoldsolen führt.

Tabelle XV

Versuch Nr.	AuCl ₃ -Lösung ccm	Farbe in der Durchsicht	Goldschimmer in der Aufsicht
500	1	violettrosa	keiner
501	2	weinrot	Spur
502	3	rubinrot	schwach
504	5	violett	deutlich
509	10	blauviolett	stark
514	15	tiefblau	sehr stark

Beim Beginn der Reaktion färben sich die Flüssigkeiten immer rosa. Die Farbe geht allmählich in Violett, dann in Blauviolett und Violettblau über und entwickelt sich nun, je nach den Konzentrationsverhältnissen, entweder weiter nach Blau oder nach Rot.

Wie bei allen anderen Stärkegoldsolen, wurde auch hier die freiwillige Ausflockung beobachtet. Sie trat wieder bei den blauen Systemen stärker auf, als bei roten und führte zur Bildung von Niederschlägen, die die gleichen Eigenschaften besaßen, wie sie bei den

¹⁾ L. Vanino, l. c.

²⁾ Längeres als halbstündiges Kochen führt manchmal wohl noch eine etwas stärkere Intensität der Durchsichtsfarbe herbei, doch wird dadurch im allgemeinen der Charakter des kolloiden Systems selbst nicht mehr geändert. Oft bildet sich bei länger fortgesetztem Kochen, besonders bei den Hydrosolen mit höherer Goldkonzentration, ein schwacher Metallspiegel. Bei mehr als einstündigem Erhitzen werden die so entstehenden blauen Stärkegoldsole infolge eintretender Koagulation weitgehend zerstört.

mittels Hydrazinhydrats und Natriumhydrosulfits bereiteten Stärke-goldsolen beobachtet worden sind.

Einige bei Siedehitze hergestellte Systeme sind noch der ausgiebigen Dialyse unterworfen und dann näher untersucht worden. Wir greifen die beiden folgenden Beispiele heraus.

Versuch Nr. 527. — 50 ccm Stärkelösung 1:1000 und 5 ccm Goldchloridlösung 1:1000 lieferten ein prachtvoll rotes Kolloid mit schwachem Goldschimmer. Es war während der Dialyse ganz wenig violettstichig geworden, ließ sich glatt durch Papier gießen und auch ziemlich weit eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden und hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure einen violetten, glasartigen Rückstand, der sich gegen heißes Wasser als vollkommen reversibel erwies und ein blaustichig rotes Hydrosol zurücklieferte. Aus ihm schieden verdünnte Säuren, nachdem sie zunächst Farbenveränderung nach Blau bewirkt hatten, Flocken aus, die sich zunächst wiederum als reversibel erwiesen, mit der Zeit diese Eigenschaft aber einbüßten. Durch verdünnte Laugen wurde die Durchsichtsfarbe nicht verändert und die Ausflockung stark gehemmt.

Versuch Nr. 535. — Das Gemisch von 50 ccm Stärkelösung 1:1000 und 25 ccm Goldchloridlösung 1:1000 verwandelte sich bei halbstündigem Kochen in ein tiefblaues Hydrosol mit starkem Goldschimmer. Es war nach der Dialyse unverändert, hatte aber geringe Mengen von blauen, durch Wasser reversible Flocken ausgeschieden, und ließ sich durch Eindampfen nur verhältnismäßig wenig konzentrieren. Das Filtrat des Dialysatorinhalts wurde im Vakuumexsikkator eingedunstet und lieferte einen blauen, glasartigen Rückstand mit rötlichem Oberflächenschimmer. Die Masse wurde von kaltem Wasser größtenteils, von heißem Wasser vollständig zu einem Kolloid aufgenommen, das in allen seinen Eigenschaften mit dem ursprünglichen System identisch war. Es wurde durch verdünnte Säuren ziemlich schnell zur Ausflockung gebracht, und auch hier waren die Niederschläge zuerst wieder reversibel, nach einiger Zeit aber vollkommen irreversibel. Verdünnte Laugen hemmten die Entstehung eines Bodensatzes und veränderten die Farbe allmählich nach Violett.

b) Stärkelösung bei Gegenwart von Alkali.

Im Anschlusse an die Versuche, die Carey Lea¹⁾ beschrieben und bei denen er Silbernitratlösung mit Dextrin bei Gegenwart von

¹⁾ Vgl. Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea (Dresden 1908).

Alkali reduziert hat, und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auch L. Vanino¹⁾ bereits einige Versuche über die reduzierende Wirkung von Stärke auf Goldchloridlösung in Gegenwart von Alkali angestellt hatte²⁾, haben wir die Umwandlungsgeschwindigkeit der Stärke in Zucker und Dextrin — nur um eine solche, durch Ionen begünstigte Umwandlung kann es sich ja bei diesen Reduktionserscheinungen handeln — zu beschleunigen und somit die reduzierende Wirkung des Schutzkolloids zu erhöhen gesucht.

Es handelt sich hier für uns um die vorläufige Mitteilung einiger weniger Versuche, mit der wir uns dieses Arbeitsgebiet zu reservieren wünschen. Alles, was wir bisher beobachtet haben, weist darauf hin, daß man erst viel experimentelles Material schaffen muß, ehe an eine umfassende Erklärung des Reaktionsmechanismus gedacht werden kann.

Soviel wir vorläufig sagen können, fördern Spuren von verdünnten Säuren die Hydrosolbildung nicht. Ein einziger Tropfen von verdünnter Lauge dagegen genügt, um die Reaktion erheblich zu beschleunigen.

Mengt man z. B. Silbernitratlösung $n/10$ oder 1:1000 — mit dem gleichen oder einem größeren Volumen Stärkelösung — 1:100 oder 1:1000 — so tritt beim Kochen unter Rückfluß allerhöchstens schwache Gelbfärbung auf. Setzt man nun einen einzigen Tropfen verdünnter Natronlauge — etwa 1:1000 — hinzu, so nimmt die Lösung augenblicklich eine dunkelbraune Farbe an. Zweifellos — ein exakter Beweis dafür ist uns aber bisher noch nicht gelungen — bildet sich zunächst ein Stärkesilberoxydsol. Bei weiterem Kochen aber verändert sich die Flüssigkeit in der Durchsicht sehr schnell und nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde liegen kolloide Systeme vor, die in Aussehen und Eigenschaften mit den in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Stärkesilbersolen vollkommen identisch zu sein scheinen.

Stellt man den gleichen Versuch mit Goldchloridlösung an, so tritt zwar die Reaktion nicht wie beim Silber augenblicklich ein, doch wird auch hier die Hydrosolbildung ganz wesentlich beschleunigt. Zuerst bildet sich eine violette Flüssigkeit, die sich beim weiteren Kochen in ein schön rotes Kolloid von verhältnismäßig großer Haltbarkeit verwandelt³⁾.

¹⁾ L. Vanino, l. c.

²⁾ Vgl. Tabelle XIII und XIV

³⁾ Nimmt man die gleiche Reaktion in Gegenwart geringer Spuren von verdünnten Säuren vor, so ist eine Beschleunigung des Vorganges nicht zu bemerken. Statt des roten Kolloids liegt schließlich ein blaues vor, das starken Goldschimmer besitzt und nicht von großer Haltbarkeit ist.

V. Verwendung der auf andere Weise bereiteten Stärkelösungen.

Die Wirkung der auf andere Weise bereiteten Stärkelösungen wurde in Stichproben untersucht. Wir können uns mit der Beschreibung dieser Versuche ganz kurz fassen, da alle Erscheinungen, die wir an der bei 100° dargestellten Flüssigkeit beobachteten, hier in ganz gleichem Sinne wieder konstatiert wurden. Allgemein muß gesagt werden, daß die unter Druck bei 120° hergestellte Lösung die klarsten blauen und roten Stärkegoldsole lieferte, die dadurch ausgezeichnet waren, daß ihre freiwillige Ausflockung erst nach etwas längerer Zeit und in geringerem Maße eintrat, so daß die Verwendung dieser Lösung die größten Vorteile bietet. Die bei Gegenwart einer Lösung von nach J. Wolff und A. Fernbach²⁾ gereinigter Stärke erzeugten Stärkegoldsole zeichneten sich — der Hauptvorteil einer solchen Stärke liegt ja in dem geringeren Elektrolytgehalte — hauptsächlich durch größere Klarheit im frisch bereiteten Zustande aus, doch tritt — und hierin liegt der große Nachteil der elektrolytarmen Stärke — die freiwillige Ausflockung der Kolloide schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein.

VI. Ausfällbarkeit des Stärkegoldsol's durch Alkohol.

Bei der Untersuchung der Ausfällbarkeit unserer Stärkegoldsole durch Alkohol ergab sich eine vollkommene Analogie mit dem Verhalten der Stärkesilbersole: Die Menge des ausgeflockten Bodensatzes, der das feste, also vollkommen reversible Kolloid darstellt, nimmt mit steigender Stärkekonzentration zu, so daß also auch hier die Abhängigkeit der Eigenschaften des geschützten Metallsols von denjenigen des Schutzkolloids deutlich zutage tritt. Die größte Löslichkeit in kaltem Wasser zeigte dasjenige feste Hydrosol, welches aus einem mittels bei 120° unter Druck bereiteter Stärkelösung gewonnenen Stärkegoldsol durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden worden war.

* * *

Die vorliegende Untersuchung wird noch nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Stuttgart, im Juli 1913.

²⁾ J. Wolff u. A. Fernbach, l. c.