

103. Konstitution und Farbe des kolloiden Goldes.

von **Wolfgang Pauli**.

(15. XII. 48.)

Zsigmondy, der einen Hauptanteil seiner bedeutenden Lebensarbeit den Eigenschaften des kolloiden Goldes gewidmet hatte, lieferte auch mit seinen Schülern eine Reihe interessanter Beobachtungen über das Auftreten des bekannten Farbumschlages Rot in Blau, der die Koagulation des Goldsoles begleitet¹⁾. Das Problem des Ursprungs der Farben des kolloiden Goldes hat auch eine Anzahl von Theoretikern beschäftigt, von denen *G. Mie* mit seinen Berechnungen der Lichtabsorption im Metall und ihrer Abhängigkeit von der Teilchengrösse infolge der Übereinstimmung des berechneten Absorptionsspektrums mit den Beobachtungen für mittlere Teilchengrössen vielfache Zustimmung gefunden hat.

Durch den Nachweis, dass der Farbumschlag in Blau keine Vereinigung zu grösseren Teilchen, sondern nur eine Annäherung von kleinen Teilchen erkennen liess (s. u.), dass es blaue Sole mit sehr kleinen, rote mit vielfach grösseren gibt, wurde das Versagen der *Mie*'schen Theorie wie auch ihrer später versuchten Ergänzungen für die Erklärung des Farbumschlages offenbar.

Dieser Zweifel und das Offenbleiben einer Lösung der Frage kommt auch in *Zsigmondy*'s abschliessendem Satze²⁾ zum Ausdruck: „Eine vollständige optische Theorie der Metallkolloide wird jedenfalls auch den Farbumschlag, welcher zu den charakteristischen Eigenschaften des kolloiden Goldes und anderer Metallkolloide gehört, zu berücksichtigen haben.“

Alle früheren Erklärungsversuche der Farbe des kolloiden Goldes und ihrer Änderungen sind an die Vorstellung gebunden, dass die Teilchen desselben ausschliesslich aus elementarem Gold bestehen, so dass hier nur Variationen in der Grösse und allenfalls Gestalt derselben möglich erscheinen. Abgeleitet wurde diese Annahme (eines elementaren Aufbaues) von *Zsigmondy* aus seiner Feststellung, dass der gewaschene Niederschlag seines Goldsols sich praktisch als aus reinem Au bestehend erwies, was sich später mit sehr verfeinerten Methoden³⁾ sicherstellen liess.

Unter Festhalten an der im Jahre 1920⁴⁾ allgemein auch für die Edelmetallsole aufgestellten Theorie der ionogenen Oberflächenkomplexe als Quelle der Aufladung insbesondere auch bei allen

¹⁾ Zusammenstellung in *R. Zsigmondy*, Kolloidchemie, 5. Aufl. 1927, Leipzig, Otto Spamer.

²⁾ *R. Zsigmondy* und *P. A. Thiessen*, Das kolloide Gold, 1925, Leipzig, Akad. Verlagsges.

³⁾ *E. Kautzky* und *W. Pauli*, Koll. Beih. 17, 294 (1923).

⁴⁾ *W. Pauli*, Faraday Soc., Oktober 1920; Koll. Z. 28, 49 (1921).

hydrophoben Kolloiden, konnte in einer Reihe durch 12 Jahre fortgeführten Untersuchungen¹⁾ am sehr schwierigen Objekt des kolloiden Goldes die Existenz dieser aufladenden Gruppen erwiesen und nach ihrer Isolierung deren Konstitution ermittelt werden. Gleichzeitig wurden Goldsole mit verschiedenen gebauten ionogenen Komplexen dargestellt, deren Verhalten in charakteristischer Weise vom Aufbau dieser Komplexe bestimmt wird.

Für die Anschauungen *Zsigmondy's* hatte sich eine, später erwartungsgemäss gefundene, Eigenart des kolloiden Au verhängnisvoll ausgewirkt, indem bei den verwendeten Solen mit der Koagulation eine vollständige Ablösung der ionogenen Komplexe einhergeht, so dass ein Rückschluss von der chemischen Zusammensetzung des Koagels auf die der Solteilchen nicht zulässig ist.

Mit der geänderten Erkenntnis von der chemischen Konstitution des kolloiden Au erhebt sich die Frage, wie weit diese Konstitution in der Solfarbe und deren Wandlungen zum Ausdruck kommt. Für die Sicherheit unserer Betrachtungen war es entscheidend, zunächst nur Erfahrungen an unseren gereinigten und gut definierten Goldsolen heranzuziehen. Da anschliessend konstitutive Untersuchungen gereinigter und konzentrierter Reduktionsgoldsole²⁾ ausgeführt werden konnten, liessen sich auch manche Übergänge zu den älteren Beobachtungen am sehr unreinen Material — im Formolgoldsol trägt der kolloide Anteil nur 1/500 und weniger der gesamten Leitfähigkeit — finden.

Als Ergebnis einer elektrochemisch-konstitutiven Auffassung der Färbung des Goldsols darf vorwegnehmend bezeichnet werden, dass dieser Weg eine grosse Zahl bisher nicht erkannter Abhängigkeiten und Variationen derselben zugänglich und verständlich macht. Zugleich werden die Zusammenhänge mit den zahlreichen Farbvertiefungen und empfindlichen Farbumschlägen, insbesondere auf dem Gebiete der anorganischen Metallsalze als Folge einer Deformation der Elektronenhüllen³⁾ im Sinne von *K. Fajans*⁴⁾ deutlich erkennbar.

I.

Der folgende Überblick der Entwicklung unseres Wissens über die Goldsol-Konstitution berücksichtigt vor allem jenen Abschnitt derselben, der auch für die Erkenntnis der zugehörigen Farbwandlungen Bedeutung gewinnt. Einen entscheidenden Fortschritt brachte hier das Studium der elektrischen Zerstäubungssole. Der Vorgang wurde als mehrstufig erwiesen, wobei vorerst nicht nur

¹⁾ Zusammengefasst in *Pauli*, Konstitution des koll. Goldes, *Naturw.* **20**, 551, 573 (1932).

²⁾ *Pauli*, *Ed. Russer* und *Er. Brunner*, *Koll. Z.* **72**, 26 (1935); *Pauli*, *J.* und *St. Szper*, *Faraday Soc.* **35**, 1178 (1939).

³⁾ Es handelt sich hier um ein provisorisches Bild der Erscheinungen, das noch der systematischen Aufklärung im einzelnen bedarf.

⁴⁾ *K. Fajans*, Zusammengefasst in *Naturw.* **11**, 165 (1923).

die bis dahin als allein massgebend betrachtete thermomechanische Dispersion des Edelmetalls im Lichtbogen, sondern auch die begleitende Elektrolyse wesentlich ist¹⁾. Eine Au-Solbildung erfolgt nicht in reinstem Wasser²⁾³⁾, sondern nur in solchen Elektrolyten, deren Elektrolyse zugleich die ersten Bausteine des aufladenden Komplexes durch Angriff auf das zerstäubende Metall liefert. Das ist bei den Halogeniden unter Bildung z. B. von AuCl, AuBr oder in Lauge von AuOH der Fall, nicht aber etwa in H₂SO₄, HNO₃, H(AuCl₄), H₂S₂O₃⁶⁾. Weiter ist unumgänglich ein gewisser Minimalgehalt des betreffenden Elektrolyten, der für die folgende Bildungsstufe, die Ergänzung der Bausteine zum negativ aufladenden Komplex z. B. durch Addition von HCl, HBr, KOH nach dem Typus AuCl + HCl → [AuCl₂]·H oder AuOH + KOH → [Au(OH)₂]·K erforderlich ist. Das zeitliche Nachhinken dieser Komplexauffüllung ist z. B. an dem nach Abschluss der Zerstäubung fortschreitenden Abfall der Leitfähigkeit und des aktiven H⁺ im Sol zu ermessen, was unter Umständen noch 24 Stunden und mehr beanspruchen kann.

Ein anderer Weg der Trennung³⁾ der zwei Hauptstufen der Komplexbildung am Golde ist die Zerstäubung in zu wenig Elektrolyt, z. B. HCl, oder zu lange Zeitdauer der elektrischen Dispersion bei mässigem Elektrolytgehalt, so dass der praktische Aufbrauch durch die Elektrolyse unter Bildung der Vorstufe des Komplexes erfolgt und kein genügendes Material zur sekundären Auffüllung desselben verbleibt. Diese lässt sich jedoch durch nachträglichen Zusatz eines geeigneten Elektrolyten, z. B. HCl, nach der Zerstäubung vollziehen, wobei das entstandene, instabile Sol in ein schönes, vollkommen stabiles übergeführt werden kann. Zugleich ergab sich so ein sehr günstiges Verfahren zu Differenzierungen der Elektrolyte nach ihrer Eignung zum Aufbau von Komplexen am Au-Sol. Auf diese Weise konnten u. a. Hydrogencarbonat- und AuCl₄-Ion als völlig ungeeignet ausgeschieden werden, von denen das erstere als möglichen Ladungsverstärker durch „Adsorption“ an das reine Au-Metall von *Zsigmondy* (l. c.) betrachtet wurde.

Das bezüglich Zeitdauer und Elektrolytgehalt passend durchgeführte Zerstäubungsverfahren gestattete eine weitere erstmalige Feststellung, dass nämlich der verschiedene Aufbau der Oberflächenkomplexe auch in wichtigen Eigenschaften der Goldsole zum Ausdruck kommt. In reinen Halogensäuren (z. B. HCl) zerstäubte Au-Sole können nur aufladende Chlorokomplexe bilden, in Alkalilauge (z. B. KOH) bereitete werden lediglich Hydroxokomplexe enthalten.

¹⁾ *Pauli* und *F. Perlak*, Koll. Z. **39**, 195 (1926); l. c. (Anm. ¹) siehe S. 796).

²⁾ *H. J. Beans* und *H. Eastlack*, Am. Soc. **37**, 2667 (1915).

³⁾ *F. Eirich* und *Pauli*, Koll. Beih. **30**, 113 (1930).

Beide Soltypen weisen charakteristische Unterschiede in der Beständigkeit auf. Die Sole mit Halogenokomplexen sind streng stabil bei Kochen oder im CO_2 -Strom, dagegen werden die Hydroxosole unter den gleichen Umständen zerstört abgeschieden. In der Hitze werden die aufladenden Hydroxokomplexe unter Bildung oxydischer Au-Verbindungen gespalten. Dieser Komplexzerfall wird durch Überschuss der Lauge aufgehoben. Zerstörung der Hydroxokomplexe erfolgt ferner durch Neutralisation mit Säuren, welche keine komplexaufbauenden Anionen beistellen können, wie H_2CO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 . Hingegen erfolgt ein Umbau der Hydroxokomplexe in gegen Hitze und CO_2 beständige Typen schon mit kleinen Mengen HCl oder HBr . Alle diese Verhältnisse wirken sich auch in den Farbwandlungen der Au-Sole aus (s. u.).

Der letzte Schritt zur Aufklärung der Au-Solstruktur war die Isolierung und Kennzeichnung der aus gereinigten und konzentrierten (auf das 100–1000-fache der bisherigen) Solen dargestellten ionogenen Komplexe. Solche Ausgangssole konnten mittels unserer diesem überaus ladungsabhängigen (elektrokratischen) Kolloid stetig besser angepassten Elektrodekantation¹⁾ (EDek) gewonnen werden.

Die schon in niedriger Feldstärke erfolgende Wanderung der Solteilchen zur anodischen Membran²⁾ unseres Elektrodialyseapparates bewirkt daselbst die stetige Bildung einer konzentrierten Mikroschicht des Sols, welche zufolge ihres hohen spezifischen Gewichtes entlang derselben rasch zu Boden sinkt, während längs der kathodischen Membran eine klare, farblose Schicht emporsteigt. Die Kontrolle der Leitfähigkeit dieser schliesslich den Hauptinhalt der Mittelzelle bildenden Oberschicht lehrt fortlaufend über den erzielten Reinheitsgrad, wobei $\kappa = 2\text{--}2,5 \cdot 10^{-6}$ r. O. erreicht werden kann. Im Bedarfsfalle wird die Oberschicht durch Leitfähigkeitswasser ersetzt und nach Durchmischung die EDek wiederholt.

Schliesslich konnte die EDek durch periodische, automatische Umpolung des Gleichstroms — einstellbar auf Intervalle von 2–30 Minuten — und bei ständigem Abzug des geschichteten Sols aus dem elektrischen Feld, indem die schädigende Einwirkung der Elektrolyse auf ein Minimum gebracht wurde, sehr schonend gestaltet werden. Ein ständiger Zufluss des zu konzentrierenden Sols und Abfluss der aufsteigenden Oberschicht beschleunigt den Vorgang ausserordentlich, so dass mehrere Liter Ausgangssol innerhalb 24 Stunden gereinigt und konzentriert werden konnten. Es gelang so Reduktionssole unter Erhaltung ihres Gegenions K^+ mit 110 Volt und bei einer Oberschicht $\kappa = 2,3 \cdot 10^{-6}$ r. O. bis auf 70 gAu/l, also mehr als das 1000-fache von *Zsigmondys* Formolsol zu konzentrieren.

Da sich das Koagel von Chlorogoldsolen mit den empfindlichsten Methoden als aus reinem, elementarem Au bestehend erwiesen hatte, bot sich die Möglichkeit, durch geeignete Koagulation des Sols einen Weg zur Gewinnung etwa abgelöster aufladender Komplexe zu finden. Als solchen erwies sich die Gefrierkoagulation³⁾ des Sols,

¹⁾ *Pauli*, Helv. **25**, 137 (1942), Zusammenfassung.

²⁾ Sie ist zum Schutz gegen elektrolytische Anhäufung molekular-disperser Säuren aus der leicht positivierbaren, also für Anionen besser durchlässigen Rohseide als Grundstoff hergestellt.

³⁾ *Pauli* und *Ed. Russer*, Koll. Z. **58**, 22 (1932).

welche keine zusätzliche Änderung in dessen Zusammensetzung erfordert. Das Ausfrieren bewirkt einerseits durch Entzug des Lösungsmittels um jedes Einzelteilchen, anderseits durch die sichtbare Konzentrierung des ganzen Sols an einer umschriebenen Stelle — bei unserer Anordnung in der Mitte oben — eine vermehrte Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen (H^+) mit irreversibler Koagulation.

Auftauen und Schütteln trennt die klare, farblose Gefrierflüssigkeit vom schwarzen Goldschwamm. Leitfähigkeit und titrierbares H^+ derselben ist dabei zum doppelten bis dreifachen des reinen Sols angestiegen, wobei die Werte erst nach 8—10 Tagen konstant werden, unter Erhöhung bis um 16% des anfänglichen Wertes. Zugleich tritt in der Gefrierflüssigkeit, zum Unterschiede vom Sol, titrierbares Chlor neben gelöstem Au auf. Durch Reduktion dieser gelösten Au-Verbindung in der Gefrierflüssigkeit erfolgt ein Zuwachs an weiterem titrierbarem Cl^- (ΔCl). Dessen Verhältnis zum analytisch daneben bestimmten Au stellt sich genau auf $\Delta Cl/4 = Au$. Die bei reinen Chlorosolen in der Gefrierflüssigkeit regelmässig wiederkehrende Relation $2HCl:H[AuCl_4]$ entspricht nach der Wohlwill'schen Gleichung $3(AuCl_2)H \rightarrow 2Au + 2HCl + H[AuCl_4]$, der typischen Disproportionierung einer Aurochlorwasserstoffsäure.

Zusammengehalten mit allen sonstigen Erfahrungen an unseren Solen ergibt sich eindeutig der Schluss, dass in unseren Chlorosolen Aurochlorokomplexe $[AuCl_2]^-$ mit H^+ als Gegenion, welche, an der Teilchenoberfläche festgehalten, beständig sind, die Aufladung bewirken. Nach einer weitgehenden Inaktivierung und Anlagerung des Gegenions werden dieselben gelockert, abgelöst und die frei nicht beständige Säure in der bekannten Weise disproportioniert. Dabei wird die gesamte, auch die ursprünglich inaktive Säure des Sols freigesetzt, was den entsprechenden Anstieg von α und konduktometrisch titr. H^+ in der Gefrierflüssigkeit, verglichen mit den Werten des Sols, zur Folge hat.

Analoge Verhältnisse bezüglich der Relation $HBr:H[AuBr_4]$ in der Gefrierflüssigkeit zeigen die durch Zerstäubung von Golddraht in HBr bereiteten Sole mit Bromokomplexen, nur bleiben die Werte α und H^+ titr. in der Gefrierflüssigkeit unterhalb derjenigen des Sols, während sie beim Chlorosol das Mehrfache des Ausgangssols erreichen. Der zeitliche Anstieg derselben beträgt beim Bromosol nur 4—6% des Anfangswertes. Es werden also beim azidoiden Bromosol die aufladenden Komplexe stärker festgehalten und der überwiegende Teil inaktiv in das Koagel mitgenommen, während die abgelösten typisch disproportionieren.

In KF sind keine Zerstäubungssole herstellbar. Die in KJ (über $1 \cdot 10^{-5}$ n.) erzeugten erwiesen sich als nicht beständig, sondern koagulierten bald unter Abgabe von elementarem J . Auch der Zusatz von KJ zu Chlorosolen wirkte zerstörend.

Wiederholte EDek macht reine Chlorosole schliesslich nicht mehr kochbeständig, indem sie durch Komplexhydrolyse unter elektrischer Fortführung des einen Cl^- -Ions in die Mischkomplexe $[Au(Cl \cdot OH)] \cdot H$ umgesetzt¹⁾ werden, erkennbar an dem Wegfall der Vermehrung des titrierbaren Cl in der Gefrierflüssigkeit durch Reduktion, sowie des gelösten Au (III). Die Mischkomplexe — und damit die Kochbeständigkeit sowie typische Disproportionierung mit der Ablösung —

¹⁾ Pauli, Ed. Russer und Er. Brunner, Koll. Z. 72, 26 (1935).

sind mittels HCl-Zugabe völlig restituierbar zu reinen Chlorokomplexen.

Sole mit dem Mischkomplex $[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}]'$ vertragen keine weitere EDeK ohne schliessliche Zerstörung des Sols, da die reine Hydroxiform $[\text{Au}(\text{OH})_2]'$ mit H' als Gegenion unter diesen Umständen auch am Goldteilchen nicht beständig ist.

Sämtliche hier kurz erörterten Variationen im Bau der aufladenden Komplexe spiegeln sich auch in den Farbwandlungen des kolloiden Goldes wieder, deren Auftreten sowie dessen Bedingungen sie überhaupt bestimmen und vielfach voraussehen lassen. Einen gedrängten Überblick unserer einschlägigen Erfahrungen bringt der folgende Abschnitt.

II.

Infolge des Reichtums und der Vielfältigkeit des Materials betreffend den bekannten Farbumschlag Rot in Blau, wie er vor allem die Koagulation des Goldsols begleitet, erscheint die Darstellung der Zusammenhänge desselben mit dem Bau der aufladenden Komplexe auf breiterer Grundlage und eindrucksvoller möglich. Wir möchten es deshalb vorziehen, zunächst die Bedingungen des Farbwechsels Rot-Blau an einer Reihe von Beispielen darzulegen und erst abschliessend die Frage nach dem Ursprung der Farbe des kolloiden Goldes zu erörtern.

Die gesteigerte elektrostatische Wechselwirkung des Kolloidions mit den Gegenionen, welche über zunehmende Inaktivierung und Anlagerung derselben schliesslich zur Koagulation der Teilchen führt, erwies sich beim Au-Chloro-Sol als ein mehrstufiger Vorgang, der aus gesteigerter Assoziation der Gegenionen, Ablösung der Komplexe und anschliessender Disproportionierung derselben besteht. Die folgenden Beispiele zeigen, dass die erste dieser Stufen — eine weitgehende Anlagerung der Gegen-Kationen an den haftenden, anionischen, aufladenden Komplex — die alleinige Unterlage des eintretenden Farbumschlags bildet.

1. Als erstes diene ein Versuch¹⁾ mit Ag' als Gegenion.

Das Goldsol wurde durch Zerstäubung (3 Stunden) in $500 \text{ cm}^3 8 \cdot 10^{-4}\text{-n. HCl}$ in der Quarzschale hergestellt und durch wiederholte EDeK als reines Chlorosol mit $1,93 \text{ g Au/l}$ gewonnen. Es war kochbeständig, gab selbst kein mit AgNO_3 titrierbares Chlor und disproportionierte typisch in der Gefrierflüssigkeit. Mit AgNO_3 gab dieses Sol, konduktometrisch titriert, einen steil aufwärts gekrümmten Anstieg der Leitfähigkeit infolge Verdrängung des ganzen H' durch Ag' , das soweit zugefügt wurde, bis — erkennbar am Übergang in geraden, sanfteren Anstieg von κ — das ganze H' am Sol ersetzt war. Die aus dem Schnittpunkt der κ -Kurven ermittelbaren H' -Ionen entsprachen befriedigend dem titrierten H' der Gefrierflüssigkeit des Sols, gemäss der vollständigen Substitution von dessen aktivem und inaktivem H' durch Ag' . Ein stärkerer Überschuss von Ag konnte so vermieden werden.

¹⁾ Pauli, Ed. Russer und Er. Brunner, Koll. Z. 72, 26 (1935).

Mit diesem Umtausch seiner Gegenionen wird das hochrote Sol blaustichig, ohne zu koagulieren und ohne Ablösung seiner aufladenden Komplexe bleibt es stabil.

In den Ausführungen von *Fajans*¹⁾ über die Farbvertiefung durch Lockerung der Elektronenhülle spielt gerade das Ag-Ion, welches (wie Au⁺, Cu⁺) mit seinem kleinen Atomvolum und der hohen Zahl seiner Aussenelektronen (18) eine starke Annäherung an das Anion unter Deformation von dessen Elektronenhülle begünstigt, eine grosse Rolle als Gegenstück der Alkalimetallionen.

Wir dürfen auch in unserem Falle erwarten, dass durch das Gegenion Ag eine beträchtliche Lockerung und Ausweitung der Elektronenbahnen des anionischen Au-Komplexes unter Farbvertiefung erfolgt. In diesem Zusammenhange sei darauf verwiesen, dass für Ag⁺ der Schwellenwert der Flockung²⁾ von reinen Au-Chloro-Solen tief unter demjenigen der HCl (bei $\frac{1}{500}$ desselben) gelegen ist. Die Stabilität unseres blauen Sols lehrt zugleich, dass andererseits ein ausreichender Rest an freier Ladung der Kolloidteilchen bei Vermeiden eines Überschusses von Silbersalz verbleibt.

2. Ein weiteres Beispiel betrifft gleichfalls Zerstäubungs-Chloro-Sole (in $5 \cdot 10^{-5}$ -n. und $1 \cdot 10^{-5}$ -n.HCl bereitet). Sie sind kochbeständig und hochrot. Mit $1 \cdot 10^{-4}$ -n.BaCl₂ versetzt und 2 Stunden gekocht werden sie bei Zimmertemperatur nach 1 Stunde violett. Bei Erhitzen schlägt das Violett in Rot um und kehrt bei Abkühlen (nach $\frac{1}{4}$ Stunde) zurück.

In diesem Falle erfolgt zunächst durch das stärker angelagerte und die Elektronenhülle des anionischen Komplexes entsprechend deformierende Ba⁺⁺ eine Verschiebung des Absorptionsmaximums unter Farbvertiefung. Bemerkenswert ist eine früher nicht bekannte Reversibilität dieses Farbumschlags durch Erhitzen, wohl zufolge einer der deformierenden Anlagerung entgegenwirkenden thermischen Auflockerung und Zerteilung der Gegenionenwolke um das Kolloidion, bei welcher auch eine gesteigerte Hydrolyse des Ba-Salzes der aufladenden Komplexe mitwirken könnte.

3. Das folgende Beispiel³⁾ bildet in gewisser Hinsicht ein Gegenstück zu dem vorangehenden, indem es sich hier um den hitzeunbeständigen Chloro-Hydroxo-Mischkomplex handelt. Sole solcher Art können unmittelbar mittels Zerstäubung in Alkali- oder Erdalkalichloriden gewonnen werden durch das Zusammenwirken von elektrolytisch gebildetem Cl am Au und der sekundär entstandenen, den Komplex ergänzenden Lauge.

Im besonderen handelt es sich um einen Versuch mit längerer Zerstäubung in MgCl₂ (20 Minuten in 150 cm³ $2 \cdot 10^{-4}$ -n.MgCl₂). Anfangs ist das Sol hochrot, am Schlusse der Zerstäubung violett, nach 12 Stunden stehen blau. So bleibt es dann stabil.

¹⁾ *K. Fajans*, Zusammengefasst in *Naturw.* **11**, 165 (1923).

²⁾ *Pauli* und *Ed. Russer*, *Koll. Z.* **58**, 22 (1932).

³⁾ *F. Eirich* und *Pauli*, *Koll. Z.* **67**, 196 (1934).

Verdünnung auf die Hälfte bewirkt innerhalb 12 Stunden Umschlag in Rot. Im Ausgangssol ist die Sättigung an Gegenionen gerade so gross, dass sie zu einem genügenden Anteil Anlagerung an den Aurokomplex und Farbvertiefung durch Deformation der Elektronenbahnen herbeiführt. Eine ausreichende Restladung erhält die Sol-Stabilität.

Dass es sich hier um Mischkomplexe handelt, zeigt a) die Hitzeempfindlichkeit des blauen, aber auch des verdünnten roten Sols unter Umschlag in Blauschwarz und schliessliche Flockung. Bei kurzer Erwärmung stellt rasches Abkühlen die ursprüngliche blaue bzw. rote Farbe wieder her.

b) Zusatz von $2 \cdot 10^{-4}$ -n. HCl bewirkt in einigen Stunden oder unter Erwärmen sofort die Bildung eines kochbeständigen hochroten Sols, durch Umwandlung der Mischkomplexe in reine Chlorokomplexe.

Demnach ist die Anlagerung von Mg und Deformation der Elektronenbahnen an $[\text{Au}\cdot\text{Cl}(\text{OH})]'$ ausgiebiger als an $[\text{Au}\cdot\text{Cl}_2]'$. Sie ist durch Verdünnung reversibel.

4. Eine besondere Stellung in der Frage des Farbumschlags von kolloidem Gold kommt einem Versuch von *R. Zsigmondy* und *F. Kirchner*¹⁾ zu, welche fanden, dass eine Gelatine-Goldsol-Mischung zum Plättchen eingetrocknet einen Umschlag in Blau erfährt, der beim Befeuchten und Quellen der Gelatine in Rot zurückschlägt. *P. Scherrer* und *H. Staub*²⁾ zeigten röntgenographisch an dem gleichen Material, dass dabei keine Vereinigung der Solteilchen zu grösseren stattgefunden hat. Wir haben dann zur Prüfung des möglichen Einwandes, dass die beiden mit Elektrolyten sehr unreinigten Kolloide (Formolgoldsol, käufliche Gelatine) bei der Einengung zu einer Elektrolytkoagulation des Goldes Anlass geben, den Versuch an beiden durch EDek hochgereinigten Komponenten mit positivem Ergebnis wiederholt.

2 cm³ reines Chloro-Goldsol werden mit 20 cm³ reiner Gelatine klar gemischt und in flachem Schälchen im Vakuumexsiccator über CaCl₂ getrocknet. Ein hartes violettes Plättchen, das bei Befeuchten in Rot umschlägt.

Nach unseren weiteren Erfahrungen an reinen, wasserlöslichen Proteinen³⁾⁴⁾⁵⁾ mit gereinigtem Goldsol sowie anderen Hydrophoben kommt es gerade bei Gelatine nur in einem sehr engen niederen Konzentrationsbereich (10^{-3} — 10^{-4} %) zu einer Koagulation von hydrophoben Kolloiden⁶⁾.

In unserem Fall wird bei der Mischung jedes einzelne Au-Solteilchen von der besonders leicht assoziierenden, stark überschüssigen Gelatine eingehüllt und von den anderen abgeschirmt. Das Sol bleibt unverändert rot. Mit der fortschreitenden Eindickung und Trocknung wird praktisch das ganze Lösungsmittel den Goldteilchen

1) *F. Kirchner* und *R. Zsigmondy*, Ann. Phys. [4] **15**, 573 (1904).

2) *P. Scherrer* und *H. Staub*, Helv. phys. acta **3**, 457 (1930).

3) *Kikuo Ogiu* und *Pauli*, Bioch. Z. **250**, 325 (1932).

4) *Pauli* und *P. Dessauer*, Helv. **25**, 1225 (1942).

5) *Pauli* und *P. Szarvas*, Helv. **26**, 1885 (1943).

6) *Pauli* und *E. Weiss*, Bioch. Z. **203**, 103 (1928).

entzogen, da der in der Gelatine verbleibende Wasserrest von dieser so gut wie vollständig gebunden wird. Die Frage dieser Wasserbindung durch Proteine im besonderen durch Gelatine hat den Gegenstand zahlreicher und wichtiger Arbeiten¹⁾ gebildet. So beträgt die auch in flüssiger Luft nicht ausfrierende gebundene Wassermenge einer durch Frieren abgeschiedenen Gelatine 33% des Gewichtes. Der Wegfall solch gebundenen Wassers als Lösungsmittel für zugefügte, indifferente Substanzen („Bezugsstoffe“) bildete ein vielfach verwendetes Verfahren zu dessen quantitativer Bestimmung.

Der Wasserentzug bewirkt demnach an den in unserem Versuch durch Proteinhüllen voneinander isolierten Au-Teilchen eine weitgehende Verdichtung und Anlagerung von deren Gegenionen (H⁺) unter Deformation der Elektronenhüllen der aufladenden Komplexe mit entsprechendem Farbumschlag. Eine Wechselwirkung der Oberflächengruppen von verschiedenen Goldteilchen und Abhebung derselben fällt weg, so dass der Vorgang mit Verdünnung reversibel bleibt. Dagegen gibt die gleiche Solverdünnung ohne Gelatine in derselben Weise eingetrocknet eine schwarze glitzernde Haut. Hier hat man irreversible Koagulation unter Teilchenaggregation mit Verbackung der entladenen Oberflächenkomplexe. Die zwitterionische Gelatine selbst vermag mit ihren auseinanderliegenden, seitenständig fixierten positiven Gruppen keine homogene dichte Gegenionenwolke für die Solteilchen beizustellen.

5. Einen anderen stabilen violetten Soltypus bildet die Kombination zwischen reinsten Chloro-Goldsolen mit reinsten wasserlöslichen Proteinen, z. B. Ovalbumin, Seralbumin, in sehr niedrigen ($1-2 \times 10^{-4}\%$) Konzentrationen der letzteren. Hier stellen die Eiweissmolekeln den Kern, an den sich mehrere Au-Solteilchen lagern (Nukleare Aggregation, *Pauli*). Dabei kommt es durch Überschneidung der benachbarten Gegenionenwolken (H⁺ oder bei Neutralisation z. B. Na⁺) zu stärkerer Anlagerung der Gegenionen an die anionischen Oberflächenkomplexe mit begleitender Farbvertiefung. Entsprechend der Abnahme der summarischen freien Ladung neben einer Teilchenvergrößerung findet sich mit der Farbwandlung eine gesteigerte Flockungsempfindlichkeit²⁾ gegen Elektrolyte.

¹⁾ Ausführl. Literatur in *Pauli-Valko*, Kolloidchemie der Eiweisskörper, 1933, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff.

²⁾ Diese Erscheinung wurde an damals nur durch Dialyse gereinigten Eiweisskörpern und ebenso gereinigten, anorganischen positiven (Eisen- und Chrom-oxyd) und negativen (Wolfram-, Molybdän- und Kiesel-Säure) Solen vor langer Zeit [*Pauli* und *L. Flecker*, *Bioch. Z.* **41**, 461 (1912)] beschrieben und erhielt später von *H. Freundlich* den Namen Sensibilisierung. Die von diesem übernommene Erklärung (Kapillarchemie II, 4. Aufl. 1932) von *Paskin* sowie von *Lindau*, dass das Eiweiss dabei mit — im Dispersionsmittel des Eisenoxysols im Adsorptionsgleichgewicht stehenden — Eisensalz reagiert, ist durch die ausgedehnten Untersuchungen an hochgereinigtem Material (letzte Zusammenfassung³⁾⁴⁾) widerlegt, indem Sensibilisierung, Flockung und Schutzwirkung als reine Kolloid-Kolloidreaktionen mit dem (polyvalent) zwitterionischen Eiweiss aufgeklärt werden konnten.

³⁾ *Pauli* und *P. Dessauer*, *Helv.* **25**, 1225 (1942).

⁴⁾ *Pauli* und *P. Szarvas*, *Helv.* **26**, 1885 (1943).

An Stelle der in dieser Form zeitlich stabilen, blauen Solkombination tritt mit zunehmendem Proteingehalt unter Bildung gröberer gemischter Aggregate (alternative Aggregation *P.*) ein Bereich starker Flockung auf, die mit weiterem Anstieg der Konzentration ($1-5 \cdot 10^{-2}\%$) durch das Auseinanderrücken der Solteilchen mit ihren Gegenionenwolken in rötlich umschlägt. In noch höherem Proteinüberschuss (1.5—2%) geht die Flockung in feinere Trübung über.

Auch an diesem Beispiel wird einerseits die Bedeutung des Gegenioneneffektes auf die anionischen Komplexe für den Farbumschlag, andererseits die weitgehende Unabhängigkeit des letzteren vom Eintritt der Koagulation sehr deutlich.

6. In besonders eindrucksvoller Form findet sich die völlige Trennung des Mechanismus des Farbwechsels des kolloiden Goldes von dem der Koagulation, Ablösung und Disproportionierung der aufladenden Komplexe in dem folgenden Beispiel eines durch Dextrin geschützten, hochgereinigten Au-Zerstäubungssols verwirklicht.

An durch EDek hochgereinigten Sb_2S_3 - und Au-Sol¹⁾ konnte nach Dextrinzugabe durch weitere EDek der nicht festhaftende Überschuss von Dextrin restlos entfernt werden. Die Sole zeigten ein beträchtliches Mass von Schutz an, so dass z. B. der flockende Schwellenwert von 2- und 3wertigen Kationen auf das 10- bis 100-fache erhöht wurde. Zugleich lehrte die Titrierbarkeit von 50% der ursprünglichen Gegenionen (H^+), dass ein grosser Teil der Oberfläche der Hydrophoben noch reaktionszugänglich geblieben war.

Ein derartiges Verhalten war am besten mit der Annahme einer grobmaschigen, netzförmigen Struktur des Dextrinüberzuges, z. B. auf dem Au-Sol, zu vereinigen.

Solche mit einem Minimum an Dextrin geschützte Au-Chlorosole gaben durch einfaches Ausfrieren keine Koagulation, dagegen Farbumschlag in Blau, der durch Auftauen wieder in Rot wechselte.

Hier konnte nur die Entziehung des Lösungsmittels — ähnlich wie bei trocknender Gelatine (s. o.) — unter Anlagerung der Gegenionen an jedem einzelnen isolierten Au-Teilchen wirksam werden, während eine Wechselwirkung der entladenen Komplexe verschiedener Teilchen, welche erst, unter Koagulation, deren Ablösung vom Au und ihre Disproportionierung ermöglicht, durch den genügend schützenden, grobmaschigen Dextrinfilmm verhindert wird.

Nur die letzteren Vorgänge sind irreversibel, während der Farbumschlag, als reiner Effekt der Gegenionenassoziation reversibel bleibt.

7. Schliesslich sei noch ein interessanter Farbumschlag durch Reduktion am gereinigten Zerstäubungs-Goldsol (3 Stunden in $8 \cdot 10^{-4}$ -n.HCl, EDek) kurz angeführt. Versuche²⁾ mit hochgereinigten, durch einige Monate geschützt gelagerten Gummi arabicum-Solen (G. a.) lehrten, dass dieselben von etwa 0,02% an mit Goldsol (innerhalb 12 Stunden) einen Farbumschlag in blauviolett geben, den frische G. a.-Sole nicht zeigten. Die Solmischung blieb vollständig

¹⁾ Sb_2S_3 -Sol, Pauli und H. Zentner, Faraday Soc. **35**, Part 10, 1235 (1939); Au-Sol, Pauli, J. und St. Szper, Faraday Soc. **35**, Part 11, 1 (1939).

²⁾ Pauli, Ed. Russer und G. Schneider, Bioch. Z. **269**, 158 (1934).

stabil und die Schutzwirkung des G. a. auf das Goldsol gegen zugesetzte Elektrolyte war voll erhalten.

Die Vermutung, dass es sich hier um Reduktion durch zeitliche Bildung von niederen Zuckern im G. a. handeln dürfte, konnte durch Versuche an einer Reihe reiner Monosen und Biosen gestützt werden. Ein gleicher Farbeffekt mit unserem Goldsol ohne Beeinträchtigung der Stabilität oder Fortschreiten der Farbänderung desselben fand sich mit Lactose, Galaktose, Fructose, Glucose, in dieser Reihenfolge abnehmend d. h. mit von 0,001-m. bis 0,1-m. steigendem, eben wirksamen Zuckergehalt. Die Farbwirkung fehlte, wie bei gewissen Metallsalzen, mit Saccharose und Dextrin. Die Elektrolytempfindlichkeit der Sole bleibt von der Reduktion praktisch unbeeinflusst. Die Reduktion kann nur an den aufladenden Komplexen angreifen. Sie schreitet mit der Zeit nicht fort und fand sich in gleicher Weise mit azidoidem wie auch mit neutralisiertem (NaOH) G. a. Nach allen Erfahrungen ist die Reduktion reiner Chlorokomplexe schwieriger als die von hydroxohaltigen Komplexen. Letztere waren in dem genau analysierten Au-Sol, welches ursprünglich mit 2,6 g/l Au bereitet und 50fach verdünnt, zu gleichen Teilen mit G. a. versetzt wurde, zu höchstens 10% (der gesamten Komplexe) anzunehmen. Es muss noch offen bleiben, ob die Reduktion zu Au-OH oder bis zu Au geführt hat. Eine Entscheidung wäre mit Zusatz von HCl möglich, das im ersten Falle unter Umschlag in Rot den Umbau in Chlorokomplexe erwarten lässt.

Ein solcher Vorgang findet sich, früher nicht näher beachtet, tatsächlich bei der Herstellung von *Zsigmondy's* Formolgoldsol. Die verwendete $[\text{AuCl}_4]\text{H}$ wird durch K_2CO_3 in $\text{Au}(\text{OH})_3$ übergeführt. Beim Erhitzen mit H-COH erfolgt erst Blaufärbung ($\text{Au}^{\text{I}}\text{-OH}$ -Reste am Au), die, bei den reichlich vorhandenen Cl-Ionen, unter Bildung von kochbeständigen Chlorokomplexen in das rote Sol umschlägt.

Die Reinigung, Konzentrierung und Charakterisierung der verschiedenen Reduktionssole konnte schliesslich ganz analog den Zerstäubungsgoldsolen durchgeführt¹⁾ werden. Ihre Überführung in azidoide Sole mittels Dialyse hatte seinerzeit die ersten Schritte zum Nachweis von ionogenen aufladenden Komplexen am Goldsol gebildet²⁾³⁾.

III.

Im Anschlusse an die zahlreichen, noch vielfacher Ergänzung fähigen Beispiele, welche die Abhängigkeit der Farbwandlungen der Goldsole von Veränderungen an den aufladenden Komplexen illustrieren, erscheint die Frage durchaus berechtigt, wieweit diese Komplexe an der Farbe des Ausgangssols beteiligt sind.

In dieser Hinsicht gewinnt die Feststellung an Bedeutung, dass sämtliche in HBr — unter den gleichen, in HCl schöne, rote Au-Sole sichernden Bedingungen — zerstäubten Bromo-Goldsole ausnahmslos bei voller Stabilität blaustichig⁴⁾ sind. Die Bromo-Sole sind zugleich vollständig klar, durch EDek zu reinigen und zu konzentrieren. Sie disproportionieren unter Komplex-Ablösung beim Ausfrieren in typischer Weise wie die Chlorosole (s. o.).

¹⁾ *Pauli, Ed. Russer* und *Er. Brunner*, Koll. Z. **72**, 26 (1935); *Pauli, J.* und *St. Szper*, Faraday Soc. **35**, 1178 (1939).

²⁾ *E. Kautzky* und *W. Pauli*, Koll. Beih. **17**, 294 (1923).

³⁾ *L. Fuchs* und *Pauli*, Koll. Beih. **21**, 195 (1925).

⁴⁾ *Pauli* und *Ed. Russer*, Koll. Z. **58**, 22 (1932).

Die dem anionischen $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ entsprechende, stärkere Farbvertiefung würde ganz im Sinne des von *Fajans* angeführten Beispiels der Cu-Halogenide über die zunehmende Farbvertiefung in der Reihe Cl, Br, J liegen, wobei die Elektronenbahn des Anions immer stärker zum Kation hinübergezogen wird, so dass CuJ_2 nicht mehr beständig ist und in $\text{Cu}^{\text{I}}\text{J} + \text{J}$ zerfällt.

Analoges wie für $\text{Cu}^{\text{II}}\text{J}_2$ gilt offenbar auch für den Komplex $[\text{Au}^{\text{I}}\text{J}_2]^-$, da nur in sehr niedrigem KJ-Gehalt zunächst rote, beständige Zerstäubungssole — nach allen Erfahrungen mit Jodo-Hydroxo-Mischkomplex — zu gewinnen sind, die bei Zugabe von KJ unter Freisetzung von elementarem J zerstört werden.

Im Zusammenhang mit dem nunmehr anzunehmenden Aufbau der Goldsole erhebt sich die Frage: auf welchem Weg kommt ihre hochrote Farbe zustande, da doch die freien Salze des einwertigen Au farblos¹⁾ bis hellgelb sind? Die Antwort wird uns durch mannigfache verwandte Erfahrungen mit reinsten, elektrochemisch-konstitutiv gut definierten Kolloiden nahegelegt. Darnach sind die aufladenden Oberflächenkomplexe stets in Wechselbeziehungen mit dem neutralen Kernteil der (elektrokratischen) Kolloide und es ist von diesem Gesichtspunkt aus nicht möglich, eine strenge Begrenzung der Reichweite der Komplexe anzugeben.

Dieser sonst kaum beachtete Umstand wurde schon vor Jahren²⁾ an einer Reihe von Beispielen illustriert. Die verstärkte Positivierung des zentralen Ag-Ions der anionischen Komplexe von Silbersolen³⁾ durch Anlagerung derselben an Ag-OH und Ag der Teilchen ist ein solcher Fall, indem sie selbst die Herstellung von aufladendem $[\text{AgCl}_2]^-$ mit H^+ oder sogar Ag^+ als Gegenion durch vorsichtige Zerstäubung in $\text{HCl}^4)$ und anschließende EDeK unter Bildung eines klaren, braunroten Silbersols zulässt.

Die starke Farbvertiefung der besonders schönen, reinsten As_2S_3 ⁵⁾ und Sb_2S_3 ⁶⁾-Sole, mit der frei instabilen, sulfarsenigen bzw. sulfantimonigen Säure als aufladendem Komplex, gehört gleichfalls hierher, deren Beständigkeit durch die infolge Anlagerung an die betreffenden Sulfide gesteigerten Positivierung des zentralen As^{+++} bzw. Sb^{+++} der ionogenen Gruppe erhöht wird, bei verstärkter Dissoziation des H^+ -Gegenions. Durch längeres Kochen schlägt das verdünnte As_2S_3 -Sol unter Trübung und H_2S -Abgabe in gelb um, wobei die Zusammensetzung des Koagels genau As_2S_3 entspricht.

Eine einschlägige Erfahrung bildet auch im hochgereinigten Kieselsäuresol⁷⁾ die bedeutende (500-fache Vergrößerung der Dissoziationskonstante der angelagerten Metakieselsäure durch ihre Wechselbeziehung mit einer unbestimmten Anzahl von SiO_2 des Teilcheninneren.

¹⁾ Die dunkelrote Mischverbindung Au_2Cl_4 , die im Wasser in Au^{I} - und Au^{III} -Salz zerfällt, scheidet als Bestandteil des Goldsols aus. Sie würde bei der Disproportionierung das umgekehrte Verhältnis, nämlich 1 $\text{HCl} : 2 [\text{H}^+(\text{AuCl}_4)]$ in der Gefrierflüssigkeit ergeben.

²⁾ *Pauli*, *Faraday Soc.*, Sept. 1934; *Naturw.* **23**, 89 (1935).

³⁾ *P. Neureiter und Pauli*, *Koll. Z.* **33**, 67 (1923); *A. Erlach und Pauli*, *Koll. Z.* **34**, 213 (1924); *E. Fried und Pauli*, *Koll. Z.* **36**, 138 (1925); *Pauli und F. Perlak*, *Koll. Z.* **39**, 195 (1926).

⁴⁾ *J. Löffler und Pauli*, *Koll. Z.* **60**, 146 (1932); Zusammengefasst in *Pauli*, *Konstitution des koll. Goldes*, *Naturw.* **20**, 551, 573 (1932).

⁵⁾ *Pauli und A. Laub*, *Koll. Z.* **78**, 295 (1937); *Pauli und A. Semler*, *Koll. Z.* **34**, 146 (1924); *A. Semler*, *Koll. Z.* **34**, 209 (1924).

⁶⁾ *Pauli, W. Kölbl und A. Laub*, *Koll. Z.* **80**, 175 (1937).

⁷⁾ *Pauli und E. Valko*, *Koll. Z.* **36**, 325 (1925); **38**, 289 (1926); *Pauli und L. Palmrich*, *Koll. Z.* **79**, 69 (1937).

Bei hochgereinigten positiven Metalloxydsolen¹⁾ wird hingegen die gesteigerte Positivierung der aufladenden Schwermetallkomplexe (Chloride von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2$ usw.) durch ihre Anlagerung an die Metallhydroxyde des Teilchenkerns eine bedeutende Vermehrung der fast quantitativen Inaktivierung zugefügter SO_4 -Ionen bewirken, wie unsere konduktometrische Substitutionstitration mit Ag_2SO_4 ²⁾ schön erkennen lässt. Zum Vergleich sei auf die hohe Löslichkeit und entsprechende Leitfähigkeit (ebenso verdünnter) Lösungen freier Sulfate des Fe und Al verwiesen.

Wir haben schon vor längerer Zeit³⁾ unter Heranziehung der bahnbrechenden, ungenügend beachteten Versuche von *W. B. Hardy*⁴⁾ über die bis 6000 $m\mu$ reichende Störung im Gitter⁵⁾ von gefrorenen Schmiermitteln durch die Metallflächen, darauf hingewiesen, dass „bei Kolloidteilchen von 60 $m\mu$ Durchmesser schon eine Reichweite von 30 $m\mu$, also 5/1000 von *Hardy*'s Wert, für eine Wirkung der bedeckenden, ionogenen Oberfläche durch das ganze Innere genügen. Dieser Polarisierungseffekt könnte sich als eine Störung der Kristallgitterbildung im Solteilchen äussern.“

Beim kolloiden Gold ist es die Wechselwirkung der Auro-Oberflächenkomplexe mit den Au-Atomen des Teilcheninnern, welche einerseits die Haftfestigkeit, Beständigkeit und Ionisation der ersteren erhöht und andererseits eine gewisse Polarisierung auch des Au in den Gitterstellen veranlasst. Zugleich erscheint es damit unmöglich, den Begriff des Komplexes ausschliesslich auf die anhaftende, aufladende Gruppe zu beschränken, ohne die Metallatome des Kerns in denselben einzubeziehen und deren Mitwirkung bei der Lichtabsorption sowie sonstigen Eigenschaften der Oberflächengruppen zu berücksichtigen. Die trieditrische Anordnung der Aurokomplexe dürfte jedenfalls die Wechselwirkung mit den Elektronenbahnen der angrenzenden Metallatome begünstigen.

Die Disproportionierung der etwa bei der Gefrierkoagulation abgelösten Komplexe hat wohl direkt nichts mehr mit der Farbe oder den Farbänderungen des kolloiden Goldes zu tun. Dennoch darf in der — durch die rasch eintretende Wechselreaktion freier Aurokomplexe erkennbaren — grossen Bereitschaft zur Disproportionierung ein Hinweis auf die leichte Deformierbarkeit der Elektronenhüllen erblickt werden.

Die Entstehung des zunächst schwarzen Goldschwammes als Gefrierkoagel von analytisch reinem Gold scheint dafür zu sprechen, dass eine Störung im Aufbau des Metalls fortbesteht, die erst nach einiger Zeit der rein metallischen Beschaffenheit und Struktur weicht. Die schwarzen Koagele des Pt und Ag, welche unter Mitnahme der inaktiven Komplexe sich abscheiden, bewahren ihre Schwammstruktur. Hingegen werden die kristallinen Koagele von As_2S_3 , Sb_2S_3 und bei manchen Arten der Flockung

¹⁾ Fe-Oxydsol: *H. Neurath* und *Pauli*, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 351 (1933); *Pauli* und *H. Neurath*, Koll. Z. **70**, 135 (1935); *Pauli* und *M. Alpern*, Koll. Z. **76**, 130 (1936). Al-Oxydsol: *Pauli* und *E. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927). Cr-Oxydsol: *G. Mialazzo* und *Pauli*, Koll. Z. **78**, 158 (1937).

²⁾ *Pauli* und *E. Valko*, Z. physikal. Ch. **121**, 161 (1926).

³⁾ *Pauli*, Kollegium Intern. Zeitschr. f. Gerberei **1937**, 289, Festschrift für *E. Stiasny*.

⁴⁾ *W. B. Hardy*, Koll. Z. **46**, 268 (1928), jüngste Zusammenfassung.

⁵⁾ *J. W. McBain*, *A. P. Brady* und Mitarbeiter haben die Pionierarbeit *Hardy*'s jüngst durch eine Reihe interessanter Beobachtungen erweitert. (Ohne Bezugnahme auf die Kolloidstruktur.) Bericht in Ind. and Eng. Chem. **40**, N^o 7, 10 A (1948).

von reinsten Eisenoxydsolen, welche die hydrolytische Umwandlung der aufladenden Komplexe in das Oxyd ermöglichen, unmittelbar mit der Koagulation gebildet.

Alle beschriebenen, in Farbverschiebungen sich äussernden Veränderungen in den aufladenden Komplexen werden auch von mehr oder weniger weitgehenden Rückwirkungen auf die Beziehungen zu den elementaren Au-Atomen begleitet sein, welche bis ins einzelne anschaulich zu machen noch manche Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Die hier dargelegten Abhängigkeiten der Farbe vom Aufbau des kolloiden Goldes wurden erst nachträglich unseren vielfältigen Erfahrungen an hochgereinigten Au-Solen entnommen, welche vorerst eine Konstitutionsbestimmung derselben zum Ziele hatten. So bildeten jene zunächst mehr einen Nebenfund der letzteren, deren vergleichende Prüfung jedoch auf der einen Seite die wesentlichen inneren Zusammenhänge, sowie andererseits den grundsätzlichen Gegensatz gegenüber der früheren Auffassung eindeutig erkennen lässt.

Von einer künftigen, methodisch sehr erweiterungsfähigen Untersuchung wären noch wertvolle Aufklärungen zu erwarten.

Zusammenfassung

1. Kurzer Überblick der durch 16 Jahre fortgeführten Untersuchungen über Konstitution des kolloiden Goldes, die schliesslich zur Herstellung hochgereinigter und konzentrierter Goldsole führten, welche ausnahmslos aufladenden, ionogenen Auro-Komplexen ihre Stabilität verdanken. So konnten praktisch elektrolytfreie Sole mit reinen Chloro-(oder Bromo-)Komplexen sowie mit Chloro-Hydroxo-Mischkomplexen sowohl mittels Zerstäubung als auch mit Reduktion bereitet und näher gekennzeichnet werden.

2. Entgegen der früheren, in der Annahme rein elementaren Goldes als ausschliesslichem Baustein der Solteilchen gipfelnden Auffassung, werden auch die Farbwandlungen des kolloiden Au vom elektrochemischen Zustand und Aufbau ihrer aufladenden Komplexe bestimmt. Das gilt vorerst für den Farbumschlag Rot in Blau, der die Koagulation des Goldsols begleitet.

3. Diese Koagulation erwies sich als ein mehrstufiger Vorgang, der a) aus Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen des Einzelteilchens, b) Wechselwirkung der verschiedenen entladenen Teilchen untereinander unter Sekundäraggregation mit Verschmelzung der Oberflächenkomplexe sowie Lockerung und Ablösung derselben und c) typischer Disproportionierung der abgelösten z. B. Auro-Chloro-Komplexe zu Au, HCl und $H \cdot (Au Cl)_2$ besteht.

4. Der Farbumschlag Rot in Blau erscheint dabei ausschliesslich an die erste Stufe, Anlagerung eines genügenden Anteiles der Gegenionen an das zugehörige Kolloidion, gebunden. Bleibt zugleich ein ausreichender Rest an freier Ladung übrig, so kommt es zur Bil-

dung eines stabilen blauen Sols. Rückbildung der Inaktivierung und Assoziation der Gegenionen unter Zunahme ihrer Aktivität führt wiederum zurück unter Umschlag Blau in Rot. Der Farbwechsel auf dieser ersten Stufe bleibt damit reversibel. Die Irreversibilität der Koagulation ist erst an die weiteren Stufen der Ablösung und Zerfalls der aufladenden Komplexe geknüpft.

5. Diese Vorgänge lassen sich z. B. durch stärker inaktivierbare Typen von Gegenionen illustrieren. So konnten durch Zerstäubung in geeigneter Konzentration $MgCl_2$ stabile, blaue Au-Sole erzielt werden, welche Chloro-Hydroxo-Mischkomplexe tragen und bei Verdünnung auf das Doppelte in Rot umschlagen. Umwandlung in reine Chlorokomplexe durch Zusatz kleiner Mengen von HCl bewirkt gleichfalls Umschlag in Rot, weil diese Komplexe das Mg-Gegenion weniger inaktivieren.

Reine Chloro-Sole mit wenig $BaCl_2$ versetzt geben stabile blau-stichige Sole, die zufolge thermischer Hydrolyse sowie Lockerung der Gegenionenwolke bei Erwärmen in Rot umschlagen, bei Abkühlen wieder blau werden.

Substituiert man das H^+ -Gegenion von reinen Au-Chloro-solen durch das weit stärker angelagerte Ag^+ , so entstehen stabile blaue Sole. Dasselbe bewirken Al^{+++} oder La^{+++} in niedersten, die H^+ -Ionen reiner verdünnter Au-Chloro-Sole nicht erheblich überschreitenden Molaritäten.

6. Einen besonderen Weg (ohne Elektrolytzusatz) zur reversiblen Anlagerung der Gegenionen und damit zum umkehrbaren Farbumschlag bildet die fortschreitende Verdichtung der Gegenionenwolke durch Entzug des wässrigen Lösungsmittels. Bedingung bleibt dabei die Beschränkung des Vorganges auf das Einzelteilchen unter Verhinderung der Wechselwirkung der verschiedenen Teilchen untereinander.

Das letztere gelingt an hochgereinigten mit einem Minimum an Dextrin geschützten Goldsolen, wobei jeder Überschuss an Dextrin durch Edek entfernt wurde. Dann reicht dasselbe zur Bildung eines die Teilchen trennenden grobmaschigen Schutzfilms aus, der jedoch eine genügend reaktionsfähige Teilchenoberfläche frei lässt. Entzug des Lösungsmittels durch vollständiges Ausfrieren bewirkt nur Umschlag in Blau, das beim Auftauen wieder in Rot zurückschlägt.

Ähnlich kommt es, bei Trocknen von Mischungen reiner Goldsole mit reiner Gelatine zu Plättchen, durch die nahe völlige Wasserbindung an die letztere zum Umschlag in Blau, der bei Quellung in Wasser wieder in Rot wechselt. Die Trennung der Goldteilchen wird hier durch die Gelatine vermittelt.

7. Diese und weitere Beispiele am Goldsol lassen sich ohne Schwierigkeiten an die von *Fajans* angeführten Fälle betreffs der Rolle verschiedener Kationen bei der Farbvertiefung durch ihre Anlagerung an anionische Gruppen anschliessen, deren Elektronenhülle für eine Deformation günstige Bedingungen aufweist.

8. Für das Zustandekommen der Farbe des kolloiden Goldes und ihrer Veränderungen erscheint eine Wechselwirkung der an sich farblosen ionogenen Oberflächenkomplexe mit dem Au des Teilchenkerns unerlässlich. Demgemäss ist eine strenge Begrenzung der Komplexe und der Reichweite ihrer Wirkung gegen das Innere nicht möglich. Analoge Anschauungen unter Anführung anderer einschlägiger Erfahrungen bei verschiedenen Kolloiden wurden schon bei früheren Gelegenheiten hervorgehoben.

Die fortschreitende Farbvertiefung und Lockerung der Elektronenbahnen in der Reihe der Halogenide mit steigendem Atomgewicht bei den Goldsolen — mit reinen Bromokomplexen sind sie von vornherein blaustichig stabil, mit Jodokomplexen verlieren sie unter Bildung von elementarem Jod ihre Beständigkeit — findet sich ganz parallel wieder bei den einfachen Kupferhalogeniden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

104. Über den Aufbau im Kindesalter gebildeter Harnsteine

von **E. Brandenberger** und **H. R. Schinz**.

(3. I. 49.)

Durch röntgenographische Feinstrukturuntersuchung, teilweise ergänzt durch eine krystalloptisch-mikroskopische Prüfung, wurden von uns bei einer grösseren Zahl von Harnsteinen als deren wesentliche Bestandteile Harnsäure, Calciumoxalat-Monohydrat (mineralogische Bezeichnung: Whewellit), Calciumoxalat-Dihydrat (als Mineral Weddelit genannt), $Mg(NH_4)(PO_4) \cdot 6 H_2O$ (Strauvit), Hydroxylapatit und $CaH(PO_4) \cdot 2 H_2O$ (Brushit) nachgewiesen¹⁾, in vollkommener Übereinstimmung mit den Befunden von *A. T. Jensen*²⁾. Eine seither erschienene Arbeit von *E. L. Prien* und *C. Frondel*³⁾ gelangt zum nämlichen Ergebnis und erwähnt lediglich als weitere seltene Ausnahmefälle Bildungen aus Cystin und $\beta-Ca_3(PO_4)_2$. Noch immer fehlt ein

¹⁾ *E. Brandenberger, F. de Quervain* und *H. R. Schinz*, *Helv. med. acta* (A) **14**, 195 (1947); *E. Brandenberger* und *H. R. Schinz*, *Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss.* **3**, 262 (1948).

²⁾ *Acta chir. Scand.* **84**, 3, 207 (1940).

³⁾ *J. Urology* **57**, 6, 949 (1947).