

Über eine rote, mittels Kohlenoxyd erhaltene kolloidale Goldlösung

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie a. d. k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 19. Jänner 1905.)

Mit Versuchen beschäftigt, bei welchen geringe Stoffmengen durch Bestimmung der Leitfähigkeitserhöhung ermittelt werden sollten, die bei der Reduktion der betreffenden Lösungen eintritt, habe ich, einem Rate Prof. Emichs folgend, das Verhalten des Kohlenoxydes zu Goldlösungen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß diese beim Einleiten des Gases Purpurfärbung annehmen, welche von kolloidal gelöstem Golde herrührt.

Da das Verhalten dieser Lösung noch nicht studiert zu sein scheint, habe ich es zum Gegenstand einer kleinen Untersuchung gemacht und hierbei in erster Linie festgestellt, inwieweit die Eigenschaften der neuen Lösung mit den von Zsigmondy an seinen kolloidalen Goldlösungen beobachteten¹ übereinstimmen.

Darstellung der roten Goldlösung.

Reines, durch Fällen mit Oxalsäure erhaltenes Gold wurde in viel Salzsäure unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen am Wasserbade wurde das gebildete Goldchlorid in Leitfähigkeitswasser aufgenommen, welches durch Destillation aus einem

¹ Annalen der Chemie, 301, p. 29.

Berliner Porzellengefäß mit Porzellankühler dargestellt worden war. Man kann wohl auch mit gewöhnlichem destillierten Wasser, selbst mit Leitungswasser, dem aber vorher eine geringe Menge eines »Schutzkolloides« zugesetzt werden muß, die Goldlösung bereiten, doch sind die daraus entstandenen Färbungen von verschiedener Empfindlichkeit gegenüber Elektrolytzusatz und sie dürften daher für manche Zwecke (z. B. zur Ermittlung der Zsigmondy'schen Goldzahl)¹ ungeeignet sein.

Die Konzentration der Goldlösungen schwankte zwischen 0·002 und 0·05% Goldgehalt.

Das Kohlenoxyd, aus Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt, wurde einmal für sich, ein anderes Mal samt der mitentstehenden Kohlensäure in einem Gasometer aufgefangen und daraus, nur eine Waschflasche mit Wasser durchlaufend, mittels einer Kapillare in die Goldlösung eingeleitet. Dabei zeigte sich, daß der Kohlensäure keine Rolle bei der Bildung der kolloidalen Goldlösung zukommt², welche sich auch nach dem Verjagen aller gasförmigen Bestandteile nicht ändert. Das Einleiten des Kohlenoxydes kann sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme erfolgen. Anfangs bleibt die Lösung farblos, doch tritt schon nach 2 bis 3 Minuten schwache Rot- mitunter Violett- färbung ein, bis sich nach längerem Einleiten Purpur- färbung bildet.

Die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn zwei aufeinanderfolgende elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen dasselbe Resultat ergeben. Daß die Reaktion eine vollständige ist, kann man daraus ersehen, daß das eingeeugte Filtrat einer durch Salzsäure gefällten kolloidalen Goldlösung selbst mit den empfindlichsten Reagentien³ kein Gold mehr anzeigt und verdampft, keinen Rückstand hinterläßt.

Man kann auf die eben beschriebene Art beliebig große Mengen kolloidaler Lösung auf einmal darstellen, wenn das Einleiten des Kohlenoxydes

¹ Zeitschr. für anal. Chemie 1901, XX, p. 697.

² Es ist dennoch vorteilhaft, obiges Gasgemisch beizubehalten, weil das verdünnte Kohlenoxyd im allgemeinen schönere Lösungen erzeugt.

³ Monatshefte für Chemie, XXV, p. 545, 913.

lange genug währt. So wurde beispielsweise wiederholt ein Liter Lösung mit 0·002% Goldgehalt durch ungefähr zweistündiges Einleiten von Kohlenoxyd in den kolloidalen Zustand übergeführt.

Eigenschaften der Lösung.

Die Farbe ist bei geringen Konzentrationen (ungefähr 0·002% Goldgehalt) hellrot, etwa wie die einer sauren Lakmuslösung, ohne Trübung bei auffallendem Lichte. Lösungen mit größerem Goldgehalt (zirka 0·05%) sind dunkelrot, von oben betrachtet trüb und bleiben dies auch beim Verdünnen.

Die Haltbarkeit scheint unbegrenzt zu sein, insofern die Lösung vor dem Eindringen von Elektrolyten bewahrt wird.

Kochen in reiner Atmosphäre oder im Vakuum bringt weder Farbenumschlag noch Fällung hervor.

So ließen sich 50 *cm*³ einer 0·005prozentigen Goldlösung im Vakuum bis auf $\frac{1}{30}$ des ursprünglichen Volumens einkochen, ehe Entfärbung unter gleichzeitiger Fällung eintrat.

Die Lösung konnte durch Dialyse von der darin enthaltenen geringen Menge Salzsäure bis zu einem gewissen Grade befreit werden; sie ließ sich jedoch infolge ihrer großen Empfindlichkeit nicht ohne weiters durch Tonzellen filtrieren. Erst nach Zusatz von Gummi arabicum oder Gelatine als Schutzkolloid passierte die rote Lösung unverändert die poröse Zelle.

Beim Schütteln mit Tierkohle verschwand die rote Farbe; sie blieb aber unverändert, wenn man vorher ein Schutzkolloid zusetzte. Scheinbar unterliegt das Bestreben der Tierkohle, das kolloidale Gold zu adsorbieren, der noch stärker wirkenden Kraft des gelösten Schutzkolloides, welches das Metall festhält.

Ähnlich verhält sich Baryumsulfat.

Beim Schütteln damit wird die rote Goldlösung entfärbt, sofern ihr nicht ein Schutzkolloid (z. B. Gummi arabicum, Gelatine) zugesetzt wurde, in welchem Falle die Entfärbung gar nicht oder nur teilweise erfolgte. Augenscheinlich handelt es sich hier nicht um einen rein mechanischen Vorgang, ein Mitreißen des suspendierten Goldes¹, denn es ist nicht einzusehen, warum dieses mitgerissene Gold nach Zusatz von Salzsäure oder anderer Elektrolyte,

¹ Berl. Ber. 35, I., p. 662.

selbst nach langem Schütteln rot bleibt, während sonst eine kolloidale Goldlösung beim Versetzen mit genannten Reagentien sogleich blau wird und bald dunkles Gold fallen läßt. Auch wird der rote Baryumsulfatniederschlag von Chlorwasser nicht so rasch entfärbt, wie eine rote Goldlösung. Wahrscheinlich liegt Bildung von Goldpurpur vor, wozu sich das Baryumsulfat bekanntlich gut eignet. Nach dem Setzen des Niederschlages sind zwei scharfgetrennte Schichten zu beobachten; zu unterst rein weißes Salz und darüber ein gleichmäßig violettrot gefärbter Niederschlag; diese Schichtung tritt auch bei wiederholtem Aufschlänmen des gesamten Baryumsulfates ein; sie bleibt auch in denselben Grenzen, wenn man die entfärbte Flüssigkeit durch frische rote Lösung ersetzt und durch Schütteln ebenfalls entfärbt.

Auch andere fein zerteilte Substanzen wurden mit der roten Goldlösung geschüttelt. Bei Anwendung von Quarzpulver blieb die Lösung unverändert, der abgesetzte Niederschlag erschien weiß; hingegen brachte Porzellanpulver sofort Entfärbung hervor und setzte sich als violettrot gefärbte Masse nieder. Amorphe Kieselsäure verursachte ebenfalls Entfärbung der Lösung. Schüttelte man die kolloidale Lösung mit Filtrierpapierfasern, so färbten sich diese violett, während die Lösung ihre Farbe einbüßte. Ob es sich bei diesen Erscheinungen um eine allgemeine Eigenschaft amorpher Körper handelt, wird die Folge lehren.

Beim Schütteln der roten Goldlösung mit Quecksilber trat keine Amalgamierung ein; ebensowenig ließ sich das durch Elektrolyte gefällte Gold amalgamieren.

Elektrolyte wirkten fällend auf kolloidale Goldlösung, die zuerst violett, dann blau, endlich farblos wurde. So genügte beispielsweise 0.1 cm^3 einer 0.7prozentigen Salzsäure ($= 0.19 \text{ cm}^3$ einer Zehntelnormallösung) um 5 cm^3 einer 0.002prozentigen roten Goldlösung sofort blau zu färben. Aber auch einige Tropfen Leitungswasser riefen Farbumschlag und darauffolgende Fällung hervor, nur währte die Reaktion in diesem Falle etwas länger.

An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß die rote Farbe der Lösung schon nach mehrmaligem Schütteln in einer mit dem bloßen Finger verschlossenen Eprouvette alsbald in blau umschlägt; dies tritt jedoch nicht ein, wenn die Lösung vorher mit Kork (der augenscheinlich ein Kolloid abgibt) in Berührung war.

Schutzkolloide erschweren natürlich das Ausfällen der kolloidalen Lösung durch Elektrolyte. Ihre Wirkung scheint mir einfach darin zu bestehen, daß sie sich mit dem kolloidalen Golde zu einer wasserlöslichen Kolloidverbindung (analog den Pürpursorten) vereinigen, die mehr oder minder stabil ist, je nach Art und Menge des angewandten Kolloides. Durch geeignete Fällung kann man solche wasserlösliche Purpurarten im festen Zustand erhalten.¹ So gelang es durch Zusatz von Alkohol einen Goldgummipurpur zu gewinnen, der sich im Wasser mit violetter Farbe löste. Ebenso dürfte auch das Zustandekommen der ursprünglichen kolloidalen Goldlösung auf der Bildung eines sehr unbeständigen Purpurs von amorphem Golde mit Spuren gelöster Kolloide beruhen, was auch ungefähr der Ansicht Jordis² entspricht, welcher annimmt, daß reine Stoffe nur dann kolloidale Lösungen geben, wenn ein entsprechender »Solbildner«, der nicht gerade ein Kolloid zu sein braucht, vorhanden ist.

Die rote Goldlösung ist, was Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz anbelangt, mit der Zeit veränderlich, indem vermutlich Spuren kolloidaler Verunreinigungen, die eine größere Stabilität der roten Lösung bedingen, nur schwer abzuhalten sind. In einem Falle stieg die Widerstandsfähigkeit einer drei Tage offen gestandenen kolloidalen Lösung auf das zehnfache der frischen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß eine auf die oben beschriebene Art erhaltene kolloidale Goldlösung fast ausnahmslos dieselben Eigenschaften besitzt als die von Zsigmondy durch Reduktion einer schwachalkalischen Goldchloridchlorwasserstofflösung mittels Formaldehyd erhaltene. Wesentliche Unterschiede sind nur in den folgenden wenigen Fällen beobachtet worden.

Zunächst sei festgestellt, daß sich Essigsäure und Ferrocyankalium zu der mittels Kohlenoxyd erhaltenen kolloidalen Lösung nicht anders verhalten, als die übrigen Elektrolyte,

¹ Vgl. P a a l, Berl. Ber., 35, p. 2206.

² Zeitschr. für Elektrochemie, X, p. 509, Ber. der phys. med. Soz. in Erlangen.

was bei der Zsigmondy'schen Flüssigkeit nicht der Fall ist, indem dieselbe durch Essigsäure tintenschwarz, durch Ferrocyankalium grün gefärbt wird, Erscheinungen, die, vielleicht auf die Wirkung noch in der Lösung befindlicher Stoffe (Formaldehyd, Oxydationsprodukte desselben), die wie Zsigmondy selbst angibt¹, nicht ganz zu entfernen sind, zurückgeführt werden können.

Schimmelpilze, wie sie in der kolloidalen Lösung Zsigmondy's auftreten, konnten bisher nicht beobachtet werden, und es scheint, daß ihr Vorkommen an die Anwesenheit organischer Substanz geknüpft ist.

Abweichend von der Zsigmondy'schen Lösung ist auch das Verhalten der hier beschriebenen beim Durchgang des elektrischen Stromes. Während jene am positiven Pol Fällung von Gold zeigt, beobachtete ich Erscheinungen, welche an die von Blake² beschriebenen erinnern, der eine kolloidale Goldlösung durch Einwirkung von Azetylenwasser auf eine ätherische Goldchloridlösung darstellte.

Anwendung der Reaktion zum Nachweis des Kohlenoxydes.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion derjenigen zwischen Palladiumchlorür und Kohlenoxyd³ keineswegs nachsteht. So genügte beispielsweise 1 cm^3 mit Kohlenoxyd gesättigtes Wasser, um eine sehr deutliche Reaktion zu geben; auch 1 cm^3 der auf das Fünffache verdünnten Lösung färbt Goldchlorid nach einiger Zeit noch deutlich und damit scheint die Grenze der Reaktion gegeben zu sein. In einem Liter Luft, dem 1 cm^3 Kohlenoxydgas beigemischt wurde, konnte es eben noch erkannt werden, wenn man ihn durch verdünnte Goldlösung schickte.

¹ Annalen der Chemie, 301, p. 38.

² Chem. Zentralbl. 1904, I, 254.

³ Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, II, 354. Hierbei bildet sich offenbar eine kolloidale Palladiumlösung; sie soll noch näher untersucht werden.