

Über Sole in Krystallen

II. Mitteilung¹

Von

Fritz Blank und Franz Urbach

(Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Über die Herstellungsweise von Krystallosolen und einige ihrer Eigenschaften ist bereits berichtet worden. Im folgenden soll durch mehr quantitative Versuche die Entstehung und Konstitution dieser Sole untersucht werden.

Es sind zunächst besonders zwei Fragen, deren Beantwortung zu der Kenntnis der auftretenden Erscheinungen beitragen würde:

1. Welcher Natur ist der Lösungszustand des Metalls in der Salzschmelze?

2. In welcher Weise kommt der Einbau des Metalls in das Krystallgitter des Salzes zustande?

§ 1. Die Löslichkeit des Goldes in Salzschmelzen.

In Ermanglung einer allgemeinen Theorie der Löslichkeit sind wir gezwungen, diese in jedem Fall experimentell festzustellen und ihre Natur (molekular- oder kolloiddispers) zu untersuchen. Speziell für den vorliegenden Fall der Lösung eines Metalls sind vielfach widersprechende Ansichten geäußert worden. Nernst² führt die Unlöslichkeit der Metalle in nichtmetallischen Lösungsmitteln ohne chemische Einwirkung geradezu als ein Charakteristikum des metallischen Zustandes an. Demgegenüber vertritt R. Lorenz,³ gestützt auf seine Untersuchungen an Pyrosolen, den Standpunkt, daß man zumindest in manchen Fällen eine wahre Löslichkeit der Metalle in geschmolzenen Salzen annehmen müsse, und bringt sie mit der Dampfspannung der Metalle in Zusammenhang. Jedoch beziehen sich seine diesbezüglichen Vorstellungen nur auf die Systeme Metall gelöst im eigenen Salz, wo man die Löslichkeit auch durch Annahme von Subchloriden und ähnlichem deuten kann.

¹ Vorläufige Mitteilung: F. Blank und F. Urbach, *Naturwissenschaften*, 15, 700 (1927); I. Mitteilung F. Urbach, *Wiener Berichte (IIa)*, 137, 147 (1928).

² *Theoretische Chemie*, 8. bis 10. Aufl., p. 468.

³ Insbesondere in dem Buche R. Lorenz und W. Eitel, *Pyrosole*, Bd. 4, aus *Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*, Leipzig 1926.

Zsigmondy¹ faßt den Lösungszustand des Goldes in der Glasmelze als echte Lösung, im schnell gekühlten farblosen Rubinglas als wahre übersättigte Lösung des Metalls auf. Bei den Goldkrystallosolen besteht die Analogie mit den Goldrubingläsern darin, daß bei der Erstarrung zunächst farblose Produkte entstehen. Auch die von mehreren Forschern untersuchten, mit verschiedenen Metallen gefärbten Boraxgläser zeigen ähnliche Erscheinungen wie die Goldrubingläser. Ebenso scheint die neuerdings² gefundene kolloide Löslichkeit metallischen Goldes und Platins in Phosphorsäuren mit den hier berichteten Erscheinungen in Zusammenhang zu stehen.

Zur Entscheidung der Frage nach der Natur der Löslichkeit des Goldes in Salzschnmelzen wurde folgendermaßen verfahren. Obwohl es in Anbetracht des Umstandes, daß die Salzschnmelzen farblos erstarren, sehr unwahrscheinlich war, daß schon im flüssigen Zustand ein Pyrosol (also eine kolloide Lösung) vorliege, wurde dennoch die Schnmelze auf das Auftreten eines Tyndallphänomens untersucht. In kleinen glasklaren Quarzeprouvetten wurde in üblicher Weise KBr mit Gold versetzt, geschmolzen und der Lichtkegel einer Bogenlampe hindurchgeschickt. Abgesehen von bei höheren Temperaturen auftretenden schwachen, weißlichen Schlieren, die durch Dampfildung infolge lokaler Überhitzung entstanden sein können, konnte kein seitlich abgebeugtes Licht wahrgenommen werden. Insbesondere bei Temperaturen wenig oberhalb des Schnmelzpunktes war die Schnmelze optisch vollkommen leer. Es mußte deshalb die Dispersität des Goldes mindestens so groß sein, daß durch die Teilchen kein Licht abgebeugt wurde. Es war also eine molekularidisperse Löslichkeit möglich. An eine Bestimmung der Schnmelzpunktsdepression war aber infolge des zu erwartenden geringen Effektes und der experimentellen Schwierigkeiten nicht zu denken. Die Vorgänge beim Erhitzen der erstarrten Salzmassen (siehe unten) ließen das Vorhandensein freien Halogens vermuten. Es wurde daher ein Au-haltiges KJ in Wasser gelöst, angesäuert und mit Stärkelösung auf freies Halogen geprüft. Das Resultat war positiv. Um die Menge des freien Halogens festzustellen, wurde eine abgemessene Au-Menge zugesetzt und nach dem Erstarren, Auflösen in Wasser und Ansäuern das Jod austitriert.

Ergebnis:

Zugesetztes Gold	Jod gefunden	Jod berechnet nach AuJ
0·00175 g	0·00101 g	0·00113 g.

Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die Auflösung des Goldes der Hauptsache nach als die Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen Alkalihalogenid und Goldmonohalogenid³ anzusehen ist;

Kolloidchemie, 4. Aufl., p. 36.

A. Müller, F. Urbach und F. Blank, Koll. Zeitschr., 44, 185, 1928.

Das Auftreten von weiteren Subhalogeniden ist wohl nicht auszuschließen.

Siehe auch die neue Arbeit von W. Eitel und B. Lange, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie, 171, 168, 1929.

man müßte dann annehmen, daß beim Erstarren und Erkalten fast alles Goldhalogenid zerfällt und daß kein wesentlicher Jodverlust durch Verdampfen eintritt.

Auch für das Bromid ist das Vorhandensein von freiem Brom erwiesen. Beim Chlorid begegnet der Nachweis des Chlors Schwierigkeiten infolge Entweichens des Chlors. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen der Goldhalogenide in Schmelzen und zum Teil noch im festen Krystall bildet die bedeutende Flüchtigkeit des Goldes aus der Schmelze, die sich z. B. durch Rotfärbung (kolloides Gold) des Schamotteinsatzes des verwendeten Schmelzofens kundgab, welche auch beim Erhitzen eines rasch erstarrten Au-haltigen KCl-Krystalls auf 400° auftrat.

Hiemit treten aber zwei neue Fragen auf:

1. Wie kommt die Bildung des Goldhalogenides zustande?
2. Wie können Goldhalogenide, deren Dissoziationsdruck bereits bei tiefen Temperaturen den Atmosphärendruck erreicht, bei den hohen Temperaturen der geschmolzenen Alkalihalogenide beständig sein?

Zur Beantwortung von 1. müssen wir, ganz unabhängig davon, ob das Goldhalogenid in der Schmelze frei vorliegt oder mit dem Alkalihalogenid Komplexe bildet, notwendigerweise annehmen, daß das Gold vermöge seiner ihm hier zukommenden »elektrolytischen Lösungstension« Alkaliionen aus der Schmelze entladen hat, die dann durch Verdampfen aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden. Das Gleichgewicht wird also durch das Ausscheiden einer Komponente gestört (nur dadurch kommt eine merkliche Löslichkeit zustande) und man wird vermuten, daß die maximale Löslichkeit außer von den Stabilitätsbedingungen vor allem von der Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. dem Dampfdruck des Goldhalogenides abhängen muß.

Das vorliegende Gleichgewicht ist also ein kondensiertes heterogenes zwischen zwei Metallen und ihren Salzen



wie solche von R. Lorenz und Mitarbeitern und J. J. van Laar¹ theoretisch und experimentell behandelt wurden, mit dem Unterschied, daß in unserem Falle das Gleichgewicht offenbar durch Ausscheiden einer Komponente gestört wird. Die Löslichkeit scheint von dem Anion der Schmelze abhängig zu sein und von den Chloriden zu den Jodiden zuzunehmen. Sie dürfte in der Größenordnung einiger Promille gelegen sein. Kühlt man eine auf hoher Temperatur, z. B. 200° C. über dem Schmelzpunkt befindliche, mit Gold gesättigte KCl-Schmelze bis nahe an den Schmelzpunkt ab,

¹ J. J. van Laar und R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie, 145, 239, 1925.

Ferner mehrere Arbeiten von R. Lorenz und Mitarbeiter in den letzten Jahrgängen der Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie.

so tritt in die Flüssigkeit Ausscheidung metallischen Goldes ein, was sich durch starkes Flimmern der gebildeten Goldkryställchen zu erkennen gibt. Gehen wir von der bei hoher Temperatur im Gleichgewicht befindlichen, also mit Gold gesättigten Schmelze aus, so könnte sich das Gleichgewicht bei Temperaturerniedrigung je nach der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante dieses Systems entweder nach der Seite des Goldhalogenids oder des Alkalihalogenids verschieben. Freilich kann dieser Ausscheidungseffekt auch auf geringere Mischbarkeit der beiden Halogenide KCl und $AuCl$ bei tieferen Temperaturen zurückgeführt werden. Es muß dann nämlich das als neue Phase gebildete Goldhalogenid bei der hohen Temperatur der Schmelze sofort zerfallen. Im Einklang mit den entwickelten Anschauungen steht auch das Ergebnis des folgenden Versuches: Wird eine KCl -Schmelze (bei etwa $800^{\circ} C.$) unter Verwendung einer Goldanode kurze Zeit elektrolysiert und dann erstarren gelassen, so tritt ebenfalls Ausscheidung kolloiden Goldes ein. Daneben tritt aber auch die bei Schmelzflußelektrolysen der Alkalihalogenide bekannte blaue Färbung auf, die auf der Bildung kolloiden Alkalimetalls beruht. Es liegt also ein gemischtes Krystallosol vor. Da nämlich hier dem Gold die Ladung »von selbst« erteilt wird, gelangt es zunächst nicht in Reaktion mit dem Kalium und es können die gewöhnlichen Elektrolyseerscheinungen der Alkalihalogenide eintreten.

Ad 2. Es kann zwar vor einer quantitativen Festlegung des Gleichgewichtes keine bestimmte Aussage über die erforderlichen Bedingungen gemacht werden. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß die Stabilität der Goldhalogenide bei diesen Temperaturen auf Zurückdrängung ihrer Dissoziation durch das in den Schmelzen zweifellos vorhandene freie Halogen zurückgeführt werden muß.

§ 2. Die Färbungen der Salze.¹

Zunächst seien die Ergebnisse der Versuchsreihen über die Verfärbung und die Anlaufarben wiedergegeben.

Reinste De Haën'sche oder »Kahlbaum«-Präparate wurden zu je 3 g in unglasierten Porzellantiegeln mit abgemessenen Mengen $AuCl_3$ -Lösung versetzt, in üblicher Weise geschmolzen und unter Herausnahme des Tiegels aus dem Ofen erstarren gelassen. Die mitgeteilten Färbungen sind immer die in der Mitte der Salzmasse endgültig auftretenden. Der Rand ist meistens farblos oder nur schwach gefärbt, da bei der von außen beginnenden Krystallisation die Hauptmenge des Goldes in die Mitte gedrängt wird. Die Anlaufarben wurden durch langsames Erhitzen der erkalteten Salzmassen gewonnen. Sie sind besonders an den Rändern gut zu beobachten.

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Die Fortsetzung der Untersuchung hat ergeben, daß manche Angaben dieses Paragraphen einer Präzisierung und Korrektur bedürfen. Doch werden davon die in dieser Arbeit gezogenen Schlüsse nicht wesentlich berührt.

Es wurden zwei Goldkonzentrationen angewendet. Von den Fluoriden wurde nur das NaF untersucht. Es scheint hier, wenn überhaupt, so nur eine sehr geringe Löslichkeit vorzuliegen, entsprechend dem Umstand, daß ein Goldfluorid nicht existenzfähig zu sein scheint.

Tabelle 1.

Salz	Färbung		Anlauffärbung	
	$1 \cdot 10^{-4}$ Au	$1 \cdot 10^{-3}$ Au	$1 \cdot 10^{-4}$ Au	$1 \cdot 10^{-3}$ Au
LiCl		rosa	keine	keine
NaCl	rot-violettrot	rot-violettrot	violett	violett
KCl	rot	rot	violett	violett
RbCl		—	violett	—
LiBr	blauviolett	blauviolett	blauviolett	grünblau-violett
NaBr	blauviolett	blauviolett	blau-blauviolett	
KBr	blauviolett	grün-violett	blauviolett	violett
RbBr	violett	violettschwarz	violett	violettschwarz
CsBr	violett	dunkelviolet	grauviolett	schwarz
NaJ	blauviolett	gelbbraun	blauviolett	grauviolett
KJ	blauviolett	gelbbraun	grünviolett	grauviolett
RbJ	violettgrau	gelbbraun	violettgrau	grauviolett

Es folgen nun die Daten der Farbänderungen beim Erhitzen der in gleicher Weise hergestellten K-Salzsole. Die völlig erkalteten Präparate wurden im elektrischen Ofen bei sehr langsamer Temperatursteigerung (etwa 100° pro 15 Minuten) allmählich erhitzt. Die

Tabelle 2.

Au-Konzentration $0 \cdot 1\%$.

Salz	Farbänderungen	Beginn des Verblässens
KCl	500° C. Beginn der Violettfärbung (auch der farblosen Randpartie)	650° C.
KBr	400° C. Beginn der Dunkelviolettfärbung	
	430° C. Entfärbung des Grünen	600° C.
	450° C. Rein violett	
KJ	250 bis 300° C. Beginn der intensiven Grauviolettfärbung	600° C.
	500° C. Schwarz	
	660° C. Violettbraun, später gelbbraun	

Temperatur wurde mittels eines Platinwiderstandsthermometers gemessen, das durch ein Loch in der den Ofen bedeckenden Glimmerscheibe bis an das Präparat reichte.

Völlige Entfärbung tritt vor dem Schmelzpunkt nicht ein.

Schließlich war noch der Umstand zu berücksichtigen, daß beim Zufügen von AuCl_3 zu den Bromiden und Jodiden Brom, beziehungsweise Jod in Freiheit gesetzt wurden und daher in der Schmelze auch etwas Chlorid vorlag. Um festzustellen, ob diese Tatsache auf die Eigenschaften der Sole wesentlichen Einfluß hat, wurde KBr und KJ je mit AuCl_3 , AuBr , beziehungsweise AuJ und schließlich mit aus Goldhydrosolen sedimentiertem, geglühtem Goldstaub geschmolzen und die oben angegebenen Eigenschaften der Erstarrungsprodukte untersucht. Es zeigte sich kein Unterschied.

Zur Erklärung der Färbungen sei hier nur kurz folgendes bemerkt. Beim Erstarren der Schmelze gehen offenbar zunächst zwei Prozesse vor sich, die für die Färbung maßgebend sind:

1. Das Verdrängen eines Teiles des Goldhalogenids von den zuerst erstarrten Randpartien gegen die Mitte der Schmelze.

2. Der Zerfall wenigstens eines großen Teiles des Goldhalogenids.¹ Das hiebei ausgeschiedene atomare Gold kann zum Teil atomdispers im Krystall verteilt bleiben, zum Teil bei hinreichend hohen Temperaturen zu größeren Partikeln bis zu kolloiden Dimensionen und darüber hinaus koagulieren. Bei stärkster Störung (in der Mitte der Salzmasse) und genügender Konzentration tritt kompaktes metallisches Gold auf.

In der erstarrten Schmelze können sich also befinden:

1. Goldhalogenid;
2. atomares Gold;
3. kolloide Teilchen verschiedenster Dimensionen.

Die wechselnden Mengen und Mengenverhältnisse dieser drei Anteile und die Abhängigkeit der Farben von der Teilchengröße werden für die Mannigfaltigkeit der Färbungen verantwortlich sein. Eine genaue Zuordnung der verschiedenen Farben zu bestimmten Anteilen ist vorläufig unmöglich. Wir möchten bloß aus mehreren Gründen vermuten, daß die bei Au in KBr auftretende grünliche Farbe dem Goldbromid, die violetten Töne dem kolloiden Gold zugehören. Die Anlauffarben, die beim Erhitzen der rasch erkalteten Präparate auftreten, kommen wohl zum Teil dadurch zustande, daß die durch die Erkaltung unterbrochenen Prozesse wieder in Gang kommen und die Mengenverhältnisse und Teilchengrößen wieder verschoben werden. Nähere Aufklärung hierüber versprechen die begonnenen Erhitzungsversuche unter dem Ultramikroskop.

¹ Ein Teil könnte unter Ausbildung eines erhöhten Halogendruckes in den Hohlräumen der Salzmasse bis zu Temperaturen erhalten bleiben, wo es bereits stabil ist. Viele Anzeichen sprechen für das Vorhandensein von Goldhalogeniden auch noch im festen Krystall.

§ 3. Die Einkristalle.

Es war nun weiter zu untersuchen, in welcher Weise das kolloide Gold in die krystallinische Masse eingelagert war. Sicher war nur, daß in der Umgebung der Goldteilchen erhebliche Störung des Gitters vorliegen muß. Wie weit diese über das immer vorhandene Maß der Gitterstörung hinausgeht, war noch ganz unklar. Genauere Betrachtung der erstarrten Salzmasse ließ nicht sicher erkennen, wie weit überhaupt die Entstehung des Krystallgefüges durch das Gold verhindert wird. Es war also zu untersuchen, ob makroskopisch störungsfreie Einkristalle noch als Dispersionsmittel des kolloiden Goldes dienen können.

Wir gingen also nun darauf aus, aus der Schmelze möglichst große und störungsfreie Einkristalle zu erhalten. Die Methode, deren wir uns dabei mit gutem Erfolg bedienten, war der von Kyropoulos¹ angegebenen ähnlich.

An einem Mikrometertrieb *a* (der Schlitten ist in der Figur nicht zu sehen) ist ein Kupferkühler *b* mit eingesetztem Platinstab *c* (2 mm dick) befestigt. Die Mikrometerschraube trägt zwei Gabeln *e*, die in den Durchbohrungen einer Riemenscheibe *f* stecken und frei beweglich sind. Die Scheibe wird über ein Vorgelege *g* (mit 1000-facher Übersetzung) von einem Synchronmotor *h* angetrieben. Der Platinstab taucht mit seiner Spitze in die in einem unglasierten Porzellantiegel befindliche Salzschnmelze in einem elektrischen Ofen *d*. Das Ganze ist möglichst stabil und erschütterungsfrei montiert. Sobald sich an dem Platinstab unter Kühlung ein Krystallklumpen gebildet hat, wird durch rasches Heben der Vorrichtung mittels des Motors *i* der Krystall so weit aus der Schmelze gehoben, daß bei der darauffolgenden Bildung des Krystalls unter Herausziehen mit dem Synchronmotor nur ein Krystallindividuum weiterwächst, ein Einkristall. Von größter Wichtigkeit ist das Einstellen und Konstanthalten der erforderlichen Temperatur. Die Messung der Temperatur geschieht mit einem in bestimmter Stellung (5 mm über der Schmelzoberfläche) befindlichen Platinwiderstandsthermometer in Brückenschaltung. Die Erfahrung zeigte, daß die Krystallisation am besten von statten geht, wenn das Thermometer 70° unter dem Schmelzpunkt der verwendeten Substanz anzeigt. Die Heizung des Ofens wird durch einen vorgeschalteten Widerstand reguliert und mit einem Voltmeter kontrolliert. Dadurch ist nur eine einmalige »Eichung« des Ofens für jede Substanz notwendig. Die erhaltenen Krystalle haben im allgemeinen die Form Fig. 2 und sind je nach der Krystallisationsfähigkeit der verschiedenen Salze optisch und kristallographisch mehr oder weniger einwandfrei. Das Gewicht der so gewonnenen Einkristalle schwankt zwischen 5 bis 10 g. Die Dauer der Krystallisation beträgt gegen 2 Stunden.

¹ S. Kyropoulos, Zeitschr. für anorganische und allgemeine Chemie, 154, 308, 1926.

Die ersten orientierenden Versuche mit goldhaltigen Schmelzen ergaben, daß in der Tat das Gold befähigt ist, auch in diese makroskopisch störungsfreien Krystalle einzudringen. Hiedurch wurde der Gedanke an eine Mischkrystallbildung nahegelegt.

Es wurden zunächst von einer Substanz (KBr) durch Kombination von je zwei dreier Versuchsbedingungen (Au-Konzentration

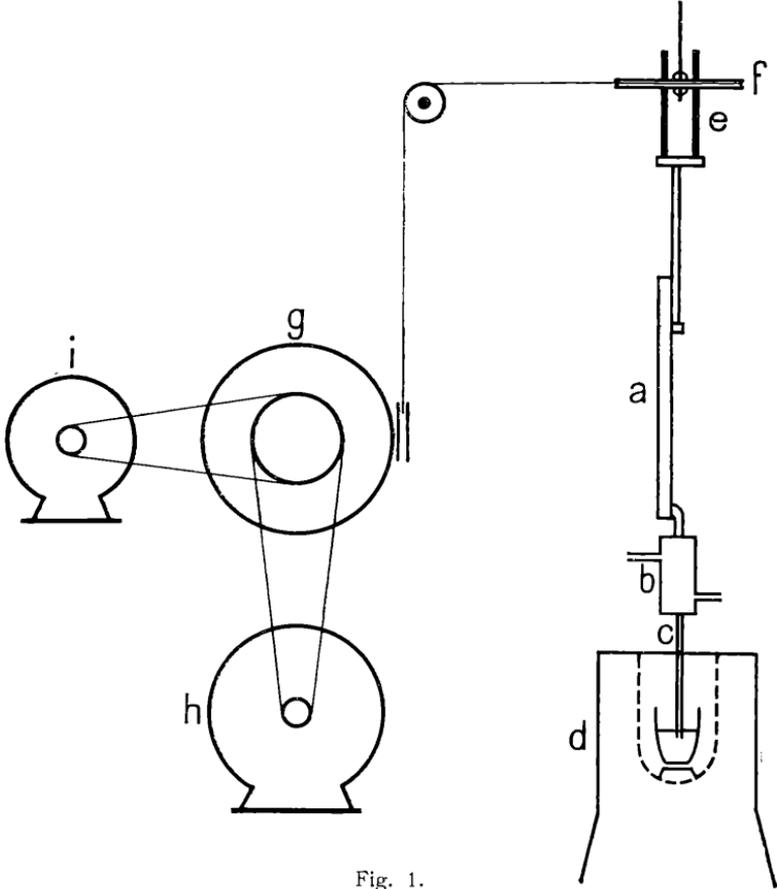


Fig. 1.

in der Schmelze, Abkühlungsgeschwindigkeit des Krystalls, Krystallisationsgeschwindigkeit) die Abhängigkeit der Krystalleigenschaften (Färbung qualitativ, Au-Konzentration quantitativ) von diesen Bedingungen untersucht. Bezeichnung der Versuchsbedingungen:

1. Au-Konzentration:

a) $1 \cdot 10^{-3}$;

b) $1 \cdot 10^{-4}$.

2. Abkühlungsgeschwindigkeit:

a) sofort aus dem Ofen;

b) in definierter Weise langsam im bedeckten Ofen erkalten gelassen.

3. Krystallisationsgeschwindigkeit:

- a) Herausziehen mit Synchronmotor;
- b) rascher mit Motor *i*.

Für die Analyse wurde im wesentlichen das von G. Lunde¹ modifizierte Verfahren von F. Haber und J. Jaenicke² zur Goldbestimmung aus Lösungen benutzt. Die Arbeitsweise war folgende: Vergleichbare Stücke der Einkristalle im Gewicht von zirka 3 g wurden in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas Salpetersäure (bei Chloriden Königswasser) auf dem Wasserbad eingetrocknet, damit das im Krystall teilweise vorhandene kolloide Gold gelöst würde. Dann wurde in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt (Endkonzentration 1%), 0,2 g Bleiazetat zugesetzt und nach Erwärmen auf Wasserbadtemperatur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten das Gold als Sulfid zusammen mit dem Bleisulfid ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde das Filter unter Zusatz von Bleioxyd und etwas Borsäure in einem unglasierten Porzellanschälchen verascht, der Niederschlag hinzugefügt und mit etwas Bleimetall über dem Gebläse abgetrieben. Sobald der Bleiregulus genügend klein war, wurde er in einem neuen Schälchen bis zum Blick abgetrieben. Das in der Bleioxydschlacke befindliche mikroskopische Goldkorn wurde nach Lösen des Bleioxyds in Salpetersäure mit Stahlnadeln unter der Lupe herauspräpariert und in einer an einem Quarzfaden hängenden Borsäureperle rund geschmolzen. Nach Lösen der Borsäureperle auf dem Objektträger folgte die okularmikrometrische Ausmessung. Die für die Analyse verwendeten Reagenzien waren alle Marke »Kahlbaum« und auf ihre Goldfreiheit bereits untersucht.



Fig. 2.

Die zur Ermittlung der Genauigkeit der Methode angestellten Probeanalysen ergaben befriedigende Resultate. Zum Beispiel:

Au verwendet	Au gefunden
$2 \cdot 55 \cdot 10^{-6} \text{ g}$	$2 \cdot 30 \cdot 10^{-6} \text{ g}$
$1 \cdot 27 \cdot 10^{-4} \text{ g}$	$1 \cdot 36 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

Es folgt nun die Tabelle der Analysenresultate von den acht Kombinationen der KBr-Einkristalle mit den oben mitgeteilten Bezeichnungen.

Man entnimmt der Tabelle 3 und der Übersicht auf p. 642/43, daß die im Krystall vorhandenen Goldmengen

1. von der Abkühlungsgeschwindigkeit ziemlich unabhängig [(1), (2); (4), (5)];

2. der Goldkonzentration der Schmelze proportional sind [(1), (4); (2), (5); (3), (6)];

¹ G. Lunde, Mikrochemie, V, 7, 9, 1927.

F. Haber und J. Jaenicke, Zeitschr. für anorganische und allgemeine Chemie, 147, 156, 1925.

Tabelle 3.*

Nummer des Versuches	Versuchsbedingungen	Einwage in g	Gefundene Goldmenge in g	Mittlere Goldkonzentration im Krystall	Farbintensität**
(1)	1a 2a 3a	3·677	2·99·10 ⁻⁵	8·13·10 ⁻⁶	++
(2)	1a 2b 3a	3·520	2·79·10 ⁻⁵	7·94·10 ⁻⁶	++++
(3)	1a 2a 3b	3·160	4·03·10 ⁻⁶	1·27·10 ⁻⁶	++
(4)	1b 2a 3a	3·428	3·18·10 ⁻⁶	9·27·10 ⁻⁷	+
(5)	1b 2b 3a	4·174	3·32·10 ⁻⁶	7·95·10 ⁻⁷	++++
(6)	1b 2a 3b	2·650	1·10·10 ⁻⁶	4·16·10 ⁻⁷	+

Zwei Krystalle wurden nicht analysiert, da sie sich nicht in genügender Größe herstellen ließen,
 ** Die Färbung ist schwach blauviolett. Die Intensität nimmt mit der Anzahl der + zu.

3. daß erhöhte Krystallisationsgeschwindigkeit den Goldgehalt herabzudrücken scheint [(1), (3); (4), (6)];

4. daß die Farbenintensität außer von der Goldkonzentration in höherem Maße von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt [(1), (2); (4), (5)].

Ad 1. Die geringen Unterschiede bleiben innerhalb der Fehlergrenzen. Das Ergebnis ist ohne weiteres verständlich. Nachträgliche Diffusion im Krystall bei der Abkühlung hat also keinen merklichen Einfluß auf die Goldkonzentration.

Ad 2. Das Teilungsverhältnis zwischen fester und flüssiger Phase ergäbe sich zu etwa 1/150.¹

Ad 4. Gemäß den oben entwickelten Anschauungen über das Zustandekommen der kolloiden Teilchen sind die langsam gekühlten

Tabelle 4.

Herstellungsbedingungen 1a 2a 3a			
Salz	Färbung	Mittlere Goldkonzentration im Krystall	Verhältniszahl
KCl	farblos	3·26·10 ⁻⁷	1
KBr	schwach blauviolett	8·13·10 ⁻⁶	
KJ	schwach schmutzigviolett	1·51·10 ⁻¹	470

¹ Da das Teilungsverhältnis von 1 verschieden und < 1 ist, muß natürlich beim Wachsen der festen Phase auf Kosten der flüssigen die Goldkonzentration im Krystall und Schmelze stetig zunehmen, was man auch unmittelbar an der Farbverteilung im Krystall erkennt. Dieser Umstand ist berücksichtigt.

Krystalle intensiver gefärbt (erhöhte Diffusion). Bei besonders hoher Goldkonzentration tritt auch im Einkrystall die grüne Farbe auf.

Im Anschluß daran seien die Analysenresultate von Salzen mit wechselndem Anion mitgeteilt, die unter völlig vergleichbaren Umständen hergestellt waren.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wieweit die goldhaltigen Einkrystalle gestörter sind als unter gleichen Umständen gewonnene goldfreie Krystalle, wurden vergleichsweise Verfärbungsversuche durchgeführt. Ihr bisher negatives Resultat¹ scheint dafür zu sprechen, das die Goldteilchen große Störungen nicht so sehr hervorbringen als vielmehr anzeigen.

§ 4. Ultramikroskopische Untersuchung.

Über die Farben der Tyndallkegel in unseren Solen sowie über die ultramikroskopische Untersuchung wurde bereits in der ersten Mitteilung ziemlich ausführlich berichtet. Wir können diesmal die dort gegebene Schilderung der Teilchenanordnungen durch einige photographische Aufnahmen illustrieren. Bei der Herstellung dieser hat uns Herr G. Schwarz in der liebenswürdigsten Weise mit Rat und Hilfe unterstützt.

Als Lichtquelle wurde, um bei den erforderlichen langen Belichtungszeiten ein Wandern des Lichtkegels zu vermeiden, eine Wolframbogenlampe an Stelle des Kohlenbogens verwendet. Die Lichtschwäche des Objekts machte eine Scharfeinstellung mittels Einstellupe auf einer Spiegelglasscheibe notwendig. Die Eigenart des Objektes stellte hohe Anforderungen an Rotempfindlichkeit, Lichthoffreiheit und Abstufungsreichtum des Plattenmaterials. Unter den erprobten Plattensorten erwies sich die panchromatische Prozeßplatte der Imperial Co. als besonders brauchbar. Die Belichtungszeiten bewegten sich zwischen 15 und 150 Minuten.

Fig. 3 zeigt einige der charakteristischsten Erscheinungen. Auf der linken Seite des nicht völlig aufgelösten Tyndallkegels zwei erheblich größere Teilchen, umgeben von dunklen »Höfen«; in der Mitte unten und besonders deutlich ganz rechts einige größere submikroskopische Spalten, dicht mit Teilchen besetzt. Die Lage dieser Spalten ist fast genau normal auf die Bildebene. Zu beiden Seiten der Spalten fehlen wieder die kleinen Teilchen. Es macht den Eindruck, daß die größeren Goldansammlungen, in den großen Teilchen sowohl als auch in den Spalten, auf Kosten der kleinen Teilchen ihrer Umgebung entstanden sind. Fig. 4 zeigt noch einmal in weit stärkerer Vergrößerung ein großes Teilchen mit »Hof«.² Nahe der Mitte rechts unten sieht man eine »Teilchenkette« in nach oben konvexem Bogen

¹ Siehe I. Mitteilung, § 9.

² Die Lage der Teilchen in verschiedenen Horizontalebene bringt es mit sich, daß viele von ihnen nicht einfach als Beugungsscheibchen abgebildet sind, sondern mit einem ganzen System von Beugungsringen umgeben erscheinen, deren gute Sichtbarkeit auf der Photographie gute Qualität der Aufnahme bezeugt.

etwa von »6^h« gegen »3^h« verlaufend. Leider ist sie nicht sehr deutlich. Es wurden oft viel schönere Exemplare solcher »eindimensionaler Kanäle« beobachtet, doch stehen uns seit einiger Zeit keine guten Exemplare der Art zur Verfügung.¹

In letzter Zeit ist es hingegen gelungen, die Veränderungen der Teilchen und ihrer Anordnung bei Erhitzung im Ultramikroskop zu verfolgen. Wir hoffen in einer nächsten Mitteilung auch die hierbei auftretenden Erscheinungen, die direkt Veränderungen im festen Krystall bei hohen Temperaturen sichtbar machen, in photographischen Bildreihen darstellen zu können.

§ 5. Die Entstehung der Krystallosole.

Wir wollen nun, auf Grund der gewonnenen Erfahrungen, versuchen, in großen Zügen ein Bild vom Entstehungsprozeß unserer Krystallosole zu entwerfen.

Zunächst wissen wir nur folgendes mit Sicherheit: In der Alkalihalogenidschmelze löst sich gemäß den in § 1 diskutierten Bedingungen Gold in Form eines Goldhalogenids auf. Bei der Erstarrung und Abkühlung zerfällt Goldhalogenid und die Ausscheidung des Goldes erfolgt wenigstens zum Teil in kolloider Form.

Es ist wohl nicht wahrscheinlich, daß das Goldhalogenid gerade im Moment der Erstarrung zerfällt. Man wird also anzunehmen haben, daß bei der Erstarrung der Schmelze Goldhalogenid in den Krystall aufgenommen wird. Für den Einbau dieses Fremdstoffes in den Krystall ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder Mischkrystallbildung oder Einbau an den »Lockerstellen des Realkrystalls« im Sinne Smekals. Über die erste Möglichkeit läßt sich — etwa aus den Gitterkonstanten der beiden Komponenten — mangels der nötigen Daten nicht viel sagen. Auszuschließen ist sie wohl nicht, und wenn auch vielleicht nicht bei den Goldkrystallosole, spielt sie doch bei der Entstehung anderer, bereits beobachteter Krystallosole so gut wie sicher eine wesentliche Rolle.² Wenn der Einbau aber an Lockerstellen stattfindet, so wird zunächst zu bedenken sein, daß deren Anzahl durch die Fremdstoffbeimengung vermehrt sein könnte; sodann, daß der Begriff Lockerstellen nicht allzu scharf definiert ist; ja, daß es dahingestellt bleiben muß, ob

¹ Die Entstehungsbedingungen sind noch zu wenig bekannt, um sie willkürlich herstellen zu können. Die älteren Exemplare, aus Einkristallen stammend, mußten zu Analysezwecken geopfert werden, noch ehe wir gute Aufnahmen anfertigen konnten.

² Z. B. bei dem in der I. Mitteilung genannten Cu-Sol. Vom Kupfer wissen wir ja aus den Göttinger Untersuchungen der Alkalihalogenidphosphore, daß es wenigstens zum großen Teil als Ion ins Gitter eintritt, wahrscheinlich nach Art einer Mischkrystallbildung. Wir möchten hier die Vermutung aussprechen, daß bei den von den Göttinger Forschern beobachteten Erscheinungen des Verderbens der Phosphore und der irreversiblen Temperaturänderung ihrer Absorptionsspektren neben einer Neutralisierung der Fremddionen noch der im folgenden beschriebene Prozeß ihrer Zusammenlagerung stattfinden dürfte; so daß etwa in den verdorbenen Phosphoren Ultramikronen auftreten könnten.

Lockerstellen, die durch den Einschluß von Goldhalogenid entstehen, wesensverschieden gedacht werden sollen von einer Stelle des Gitters, an der ein Alkaliion durch ein Goldion ersetzt ist, wie dies die »Mischkrystallhypothese« annehmen muß, wenn bei diesem Einbau eine beträchtliche Verzerrung des Gitters stattfindet — was wohl sehr wahrscheinlich ist. Für einen engen Zusammenhang des Einbauprozesses mit der »Realstruktur« sprechen wohl die Zahlen der Tab. 4, welche zeigen, daß die Anzahl der Fremdatome, die der Krystall aus der Schmelze aufnimmt, mit dem Auflockerungsgrad¹ des Gitters rasch ansteigt.

Wenn nun bei sinkender Temperatur wenigstens ein Teil des Goldhalogenids zerfällt (siehe auch den Nachweis von freiem Halogen im Krystall), so wird eventuell Entmischung auftreten. Die frei gewordenen — neutralen — Goldatome müssen nun jedenfalls an gestörten Stellen des Gitters sitzen, gleichviel ob dies auch schon bei den Ionen der Fall war oder nicht; eventuell würde durch den Zerfallsprozeß eben das Gitter gesprengt.

Nun erfolgt, jedenfalls noch bei ziemlich hoher Temperatur, aber zweifellos schon im festen Krystall der merkwürdige Prozeß der Zusammenlagerung der Goldatome zu Ultramikronen, also Bewegung der neutralen Goldteilchen durch das Gitter hin. Da diese Bewegung doch jedenfalls relativ langsam verläuft, ist es merkwürdig, daß in sehr kurzer Zeit so viele Atome zusammentreffen, wie es zur Bildung der Teilchen kolloider Dimensionen nötig ist. (Hiebei ist auch noch die geringe Konzentration in Betracht zu ziehen; Erhöhung der Konzentration ist der Bildung der kolloiden Partikeln selbstverständlich günstig.) Doch erklärt sich dies, wie uns scheint, zwanglos, wenn man versucht, sich den Bewegungsprozeß der Teilchen anschaulich vorzustellen. Dabei ergibt sich fast von selbst auch die Erklärung der in § 4 geschilderten charakteristischen Teilchenverteilung.

Man wird vor allem annehmen müssen, daß die gestörten Stellen nicht voneinander isoliert sind, sondern dergestalt miteinander verbunden, daß Atome durch den Krystall zu wandern vermögen. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt, daß dies sogar bei tiefen Temperaturen möglich ist, wenn die Atome durch elektrische Kräfte bewegt werden. Bei hohen Temperaturen wird bereits die Wärmeenergie der Goldatome genügen können, um eine merkliche Bewegung im »Lockerstellensystem« zu veranlassen.² (Dies wird wohl auch noch bei kleinen Komplexen von Atomen möglich sein. Man könnte

¹ Im Sinne Hevesy's: *Zeitschr. f. Phys. Chemie*, 101, 337, 1922.

Nur um den Ausdruck zu vereinfachen, wird von den einzelnen Lockerstellen gesprochen, ohne daß damit eine allzu bestimmte Vorstellung räumlich feststehender, ausgezeichneter Stellen erweckt werden soll. (Was bei hohen Temperaturen sicher falsch wäre.)

Anmerkung bei der Korrektur: Bei hohen Temperaturen gelang es, auch im festen Krystall ein Flimmern einzelner Ultramikronen zu beobachten. Dies weist wieder auf die große Beweglichkeit relativ großer Teilchen hin.

etwa, eine treffende Bemerkung Smekals benützend, sagen, die Molekularbewegung sei bei so hohen Temperaturen noch nicht ganz »eingefroren«.) Nun mag die Wahrscheinlichkeit, daß ein Goldatom eine Lockerstelle verläßt oder in eine solche eintritt, im Prinzip für alle Lockerstellen gleich sein. Doch wird jedenfalls eines eintreten müssen: Wenn eine Stelle wenig gestört ist, so wird sie, wenn der Fremdkörper sie einmal verlassen hat, eher »ausheilen« als eine stärker gestörte Stelle unter den gleichen Umständen.¹

Es werden daher die weniger gestörten Stellen immer mehr aus der Reihe der »Aufenthaltsmöglichkeiten« der Goldatome ausscheiden und diese werden gezwungen sein, sich an den Stellen größerer Störung anzusammeln und dort in hinreichender Anzahl zur Bildung kolloider Komplexe zusammentreten können. Weiters wird offenbar auf diese Art das Teilchenmaterial sich überhaupt besonders an den Stellen größter Störung sammeln, so daß in der Nähe stark gestörter Stellen kein Material zur Bildung kolloider Teilchen zur Verfügung stehen wird: teilchenfreie, dunkle Höfe um große Teilchen oder in der Nähe größerer Spalten.

Über die Bildung der Spalten selbst genauere Vorstellungen zu entwickeln, wäre wohl noch verfrüht. Wir wollen nur bemerken, daß es keineswegs sicher ist, daß die beobachteten Netzwerke von Spalten und Kanälen nur gerade auf die Krystallosole beschränkt sind.

Es wurde schon erwähnt, daß die geschilderten Vorgänge auf das Engste mit jenen verwandt sind, die man unter dem Schlagwort Rekrystallisation zusammenfaßt und es ist durchaus möglich, daß sich das Verhalten der Teilchen im Sol als Indikator für diese Vorgänge benützen läßt.

Zusammenfassung.

Um die Entstehung der Krystallosole aufzuklären, wird zunächst die Löslichkeit von Gold in geschmolzenen Alkalihalogeniden untersucht. Es zeigt sich, daß es sich in der Hauptsache um ein Gleichgewicht zwischen Alkalihalogenid und Goldmonohalogenid in der Schmelze handelt.

Die Abhängigkeit der Farben der Sole vom Dispersionsmittel, von der Goldkonzentration in der Schmelze, von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von nachträglicher Erhitzung (Anlauffarben) wird zuerst an grobkristallinem Material untersucht.

Sodann werden diese Sole in Form großer Einkristalle hergestellt. An diesen wird vor allem die Menge des aus der Schmelze

¹ Es sei jedoch daran erinnert, daß bei normalen Temperaturen ein Prozeß bekannt ist, der diesem entgegengesetzt erscheint: stärker gestörte Stellen rekrystallisieren leichter als weniger gestörte (vgl. z. B. K. Przißram, Wiener Ber., II a, 138, 353, 1929). Doch werden bei hohen Temperaturen die Verhältnisse durchaus anders liegen können. Man wird etwa vermuten, daß, mehr als bei tiefen Temperaturen, die kinetischen Verhältnisse gegenüber den dynamischen der Gitterkräfte überwiegenden Einfluß haben.

in den Krystall aufgenommenen Goldes mikroanalytisch untersucht. Unter definierten Bedingungen erweist sie sich als proportional dem Goldgehalt der Schmelze und wächst stark mit dem »Auflockerungsgrad« des Halogenidgitters, in das es aufgenommen wird.

Die eigentümlichen Verteilungen der Teilchen im Krystall werden an Photographien des ultramikroskopischen Bildes erläutert.

Es wird schließlich versucht, für die Vorgänge bei der Entstehung der Krystallosole ein anschauliches Bild zu entwerfen, das ihre wichtigsten Eigentümlichkeiten, besonders auch die merkwürdige Gruppierung des Teilchenmaterials zu erklären vermag. Es scheinen sich hiebei einige Aufschlüsse über das Verhalten der »Lockerstruktur« bei hohen Temperaturen zu ergeben.



Fig. 3.



Fig. 4.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Blank Fritz, Urbach Franz

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 240.
Über Sole in Krystallen. 701-715](#)