

kühlten Lösung große, gelbe Kristalle ab, die zur Reinigung in ca. 30 °C warme, verdünnte Natronlauge eingetragen wurden. Der ungelöste Rückstand wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und danach solange aus Äthanol (99%) umkristallisiert, bis das Lösungsmittel farblos blieb. Rein weiße Kristalle. Schmp._{corr.}: 138,2–139 °C.
C₁₀H₁₀N₂O₆ (254,20).

Ber. C 47,25 H 3,94 N 11,02 O 37,8,

Gef. C 47,4 H 4,32 N 11,01 O 37,94.

Nitrogruppentitration in Pyridin-Eisessig: Ber. 36,2, Gef. 35,8.

2-Hydroxy-3-nitro-5-methyl-propioiphenon

1,5 g 2-Hydroxy-5-methyl-propioiphenon in 3 cm³ Eisessig wurden mit 4 cm³ Salpetersäure (26%) in 6 cm³ Eisessig nitriert. Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der Eisessig mit viel Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Äthanol (99%) unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Ausbeute: 1 g (52,4% d. Th.). Schmp.: 135 bis 136 °C.

C₁₀H₁₁NO₄ (209,20) Ber. N 6,70 O 30,59,
Gef. N 6,48 O 30,96.

Darstellung stabiler Hydrosole von Gold und Silber durch Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure

Von A. FABRIKANOS, S. ATHANASSIOU * und K. H. LIESER

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Lehrstuhl für Kernchemie

(Z. Naturforsch. 18 b, 612–617 [1963]; eingegangen am 22. Mai 1963)

Die Darstellung von Goldhydrosolen und Silberhydrosolen durch Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) in der Hitze oder unter der Einwirkung von Strahlung (UV-, β -, γ -Strahlen) wird beschrieben. Für die verschiedenen Darstellungsmethoden werden Arbeitsvorschriften angegeben, die sehr stabile rote Goldhydrosole bzw. verhältnismäßig stabile gelbe Silberhydrosole liefern. Die Eigenschaften dieser Hydrosole werden nach verschiedenen Gesichtspunkten näher untersucht und mit den Eigenschaften der nach anderen Methoden dargestellten Hydrosole verglichen.

Für die Darstellung von Goldhydrosolen erscheint die Reduktion des Gold(III) mit EDTA in der Hitze am besten geeignet. Dabei werden sehr stabile Goldhydrosole von weinroter Farbe erhalten. Goldhydrosole, die aus Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt wurden, zeigten bei der gleichen Wellenlänge das Absorptionsmaximum (Abb. 3); das bedeutet, daß die Größenverteilung in allen Fällen gleich ist.

Bei der Reduktion des Gold(III) durch EDTA spielen die Zersetzungsprodukte der EDTA offenbar eine wichtige Rolle. Dies folgt aus den Versuchen mit γ -Strahlen: Eine bestrahlte EDTA-Lösung reduziert Gold(III) sehr rasch. Über Einzelheiten dieser Reaktion können jedoch auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen noch keine Aussagen gemacht werden.

Klare und verhältnismäßig sehr stabile gelbe Silberhydrosole werden durch UV-Bestrahlung erhalten. Die Bestrahlung mit β - oder γ -Strahlen ist ebenfalls eine einfache Methode zur Darstellung von Gold- und Silberhydrosolen.

Der Mechanismus der Reduktion des Silber(I) durch EDTA ist offenbar verschieden von dem Mechanismus der Reduktion des Gold(III): Bestrahlte EDTA-Lösungen reduzieren Silber(I) nicht. Außerdem bildet Silber(I) mit EDTA relativ stabile Komplexe; die Komponenten reagieren im Molverhältnis 1:1 miteinander. Vermutlich wird in allen Fällen die Komplexverbindung reduziert.

Die Reduktion gelöster Verbindungen ist weitaus die wichtigste chemische Reaktion zur Darstellung kolloidaler Lösungen von Elementen. Stabile Hydrosole von Gold und Silber lassen sich ohne stabilisierende Zusätze nur sehr schwierig herstellen, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen treffen will. Die Verwendung von Natriumcitrat als Reduktionsmittel zur Herstellung von Goldhydrosol¹ hat

den Nachteil, daß nach verhältnismäßig kurzer Zeit ein schwarzer Bodenkörper entsteht. Aus diesem Grund müssen z. B. die Goldhydrosole, die für den kolloidalen Goldtest bei Lebererkrankungen Verwendung finden, im Abstand von einigen Tagen frisch bereitet werden². Die Verwendung von Ascorbinsäure³ besitzt den Vorteil, daß die Herstellung der kolloidalen Lösung einfach auszuführen ist; da

* Institut für Physikalische Chemie der Universität Athen.
¹ J. TURKEVICH, P. C. STEVENSON u. J. HILLIER, *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55 [1951].

² H. VARLEY, *Practical clinical Biochemistry*, W. Heinemann Medical Books Ltd., London 1958, S. 541.

³ E. STATLAIS u. A. FABRIKANOS, *Chem. and Ind.* 1958, 860.



die Reduktion aber bei normaler Temperatur durchgeführt wird, beeinflussen die infolge „Alterung“ in den verwendeten Ascorbinsäure-Lösungen eintretenden chemischen Veränderungen die Keimbildung und damit die Eigenschaften der kolloidalen Lösung.

Kürzlich stellten THIELE und Mitarbb.⁴ Goldhydrosole durch Reduktion von Gold(III)-chloridhaltigen Lösungen mit Polyelektrolyten her. Die Stabilität dieser Goldsole wird auf das hohe Mol.-Gew. der Polyelektrolyte zurückgeführt (beispielsweise $M \approx 2000$ für Polymin und $M \approx 28\,000$ für Kollidon).

Die Darstellung von Silberhydrosol stößt auf vielfältige Schwierigkeiten. Außerdem sind Silberhydrosole weniger stabil als Goldhydrosole. Die Ursache dafür wird darin gesehen, daß Silber nicht in hinreichendem Maße den Charakter eines Edelmetalles besitzt⁵. Die Darstellung von kolloidalem Silber durch Reduktion einer Silbernitratlösung mit Tannin⁶ ist einfach auszuführen; es ist bekannt, daß Tannin auch die Rolle des stabilisierenden Schutzkolloids übernimmt. Die Farbe des Silbersols, das man so erhält, wird jedoch langsam dunkler; die Lösung verfärbt sich von gelb nach braun und neigt dazu, sich zu trüben.

Die Erzeugung von Metallkolloiden in einem Dispersionsmittel durch Bestrahlung von Metallen mit Tageslicht, mit Röntgenstrahlen oder mit der Strahlung des Radiums wurde von NORDENSON⁷ untersucht. Während seine Versuche mit Gold in allen Fällen zu einem negativen Resultat führten, verliefen die Versuche mit Silber positiv. VANINO⁸ stellte Goldsole durch Belichten einer Lösung von Gold(III)-chlorid und Rohrzucker her.

In der vorliegenden Mitteilung werden verschiedene Methoden zur Darstellung von stabilen roten Goldhydrosohlen und gelben Silberhydrosohlen durch Reduktion mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) beschrieben.

Über eine Komplexbildung von Gold(III)-chloridhaltigen Lösungen mit EDTA ist nichts bekannt; mit Äthylendiamin und 1.2-Propylendiamin reagieren HAuCl_4 und KAuBr_4 unter Komplexbildung, wobei ein oder zwei Diaminmoleküle pro Goldatom

als Liganden eintreten⁹. Durch das Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Versen) wird Gold(III) direkt zu metallischem Gold reduziert¹⁰.

Mit Silber dagegen bildet EDTA relativ stabile Komplexverbindungen¹¹. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß aus EDTA-haltigen Lösungen von Silbernitrat kein Silberchromat, wohl aber Silberchlorid ausfällt.

Die Reduktion mit EDTA hat den Vorteil, daß sie einfach auszuführen ist und zu verhältnismäßig stabilen kolloidalen Lösungen führt. Die Gold- bzw. Silberhydrosole können durch Erhitzen, durch Bestrahlung mit Tageslicht, mit UV-Licht, mit Elektronen oder Gammastrahlen hergestellt werden. Die Ergebnisse der Versuche und die optimalen Arbeitsbedingungen für die Herstellung der Gold- bzw. Silberhydrosole werden beschrieben. Der Mechanismus der Reduktion von Gold(III)-chlorid- bzw. Silbernitrat-haltigen Lösungen ist nicht bekannt. Man darf annehmen, daß die bei der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte wichtig sind für die Stabilität der kolloidalen Lösungen.

Material und Methoden

a) Goldhydrosol durch Erhitzen

Für die Untersuchungen wurden wäßrige Lösungen von HAuCl_4 und EDTA (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) verwendet. Bei Zimmertemperatur verläuft die Reduktion der Gold(III)-chloridhaltigen Lösungen durch Äthylendiamintetraessigsäure sehr langsam und führt schließlich zu einem grobteiligen Kolloid. Aus diesem Grunde wurden die Konzentrationen, der p_{H} -Wert und die Reduktionstemperatur variiert, um die günstigsten Reaktionsbedingungen aufzufinden. Diese sind in Form einer Arbeitsvorschrift zusammengefaßt.

Arbeitsvorschrift

100 ml EDTA-Lösung $[(3-3,5) \cdot 10^{-4} \text{m.}]$ werden mit 5 ml einer Kaliumcarbonatlösung (0,05-n.) zum Sieden erhitzt; dann wird 1 ml einer 1-proz. Lösung von Gold(III)-chlorid zu der siedenden Lösung unter Rühren zugefügt. Nach etwa 1 Min. erscheint eine schwache Färbung, welche sich schließlich zu einer weinroten Farbe vertieft.

⁴ H. THIELE, K. HOPPE u. G. MOLL, Kolloid-Z. **185**, 45 [1962].

⁵ J. VOIGT u. J. HENMANN, Z. anorg. Chem. **164**, 409 [1927].

⁶ W. OSTWALD, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, Steinkopff, Dresden und Leipzig **1930**, S. 4.

⁷ H. NORDENSON, Kolloidchem. Beih. **7**, 110 [1915].

⁸ L. VANINO, Kolloid-Z. **2**, 51 [1907].

⁹ B. P. BLOCK u. J. C. BAILLAR JR., J. Amer. chem. Soc. **73**, 4722 [1951].

¹⁰ W. HYNES, L. K. YANOVSKY u. J. E. RANSFORD, Mikrochim. Acta [Wien] **35**, 160 [1950].

¹¹ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH u. L. SILLÉN, Stability constants of Metal-ion Complexes. I. Organic Ligands, London **1957**, S. 76.

Das so hergestellte Goldhydrosol ist auch für den kolloidalen Goldtest geeignet, der bei Lebererkrankungen angewendet wird. Dies wurde mit Erfolg geprüft.

b) Silberhydrosol durch Erhitzen

Wie bereits erwähnt, reagiert EDTA mit Silberionen unter Komplexbildung. Auch Silberhydroxid, das man aus Silbernitratlösung durch Zusatz von Natriumhydroxid erhält, wird in Lösungen von EDTA aufgelöst unter Bildung eines Komplexes, der beim Erhitzen ein gelbes Silberhydrosol liefert. Zur Auflösung von 1 Mol Silberhydroxid wird 1 Mol EDTA benötigt; d. h. bei der Komplexbildung reagieren Silberionen und EDTA im Molverhältnis 1:1.

Durch die Variation der Arbeitsbedingungen wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt.

Arbeitsvorschrift

100 ml einer Lösung von EDTA (etwa $1,6 \cdot 10^{-4}$ -m.) werden mit 4 ml Natriumhydroxidlösung (0,1-n.) zum Sieden erhitzt. Dann wird 1 ml einer Silbernitratlösung (etwa $2,6 \cdot 10^{-2}$ -n.) unter kräftigem Rühren zu der siedenden Lösung gegeben, wobei eine schwache gelbliche Färbung auftritt. Nach 1 bis 2 Min. ist die Reaktion beendet, die Lösung ist nun intensiv gelb gefärbt.

Die gelben Silberhydrosole färben sich unter dem Einfluß von Licht nach längerer Zeit hellbraun. Diese Erscheinung ist bei größerer Konzentration an Silber stärker ausgeprägt. In einigen Fällen zeigen die Lösungen eine Trübung (Tyndall-Effekt). Verwendet man zu große Mengen EDTA, so erscheint kein Silberhydrosol; wahrscheinlich ist dann das Komplexbildungsgleichgewicht zu stark in Richtung auf die Komplexbildung verschoben. Wenn die Reduktion unter anderen als den oben erwähnten Bedingungen durchgeführt wird, findet meistens eine Abscheidung des Silbers auf der Glasoberfläche statt, wie sie auch von KOHLSCHÜTTER¹² beschrieben wurde.

c) Goldhydrosol durch UV-Bestrahlung

Wie bereits erwähnt, verläuft die Reduktion von Gold(III)-chlorid-haltigen Lösungen durch EDTA bei Zimmertemperatur sehr langsam. Unter der direkten Einwirkung von Sonnenlicht oder einer UV-Lampe steigt die Reduktionsgeschwindigkeit sehr stark an; in etwa 2 Min. tritt eine stabile rote Farbe auf. Man muß annehmen, daß infolge der Bestrahlung die Zahl der Keime sehr stark vergrößert wird. Durch die Bestrahlungszeit wird der Dispersionsgrad bestimmt; z. B. führt eine kurze Bestrahlung (etwa 30 Sek.) zu einem bläulich-stichigen Hydrosol, während bei längerer Bestrahlung (etwa 2 Min.) ein rotes Hydrosol entsteht. Leitfähigkeitsmessungen während der Bestrahlung mit Sonnenlicht ergaben die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve: Die Leitfähigkeit steigt zunächst rasch an, dann langsam,

bis die rote Färbung erscheint (E). Anschließend steigt die Leitfähigkeit nochmals deutlich an und erreicht schließlich den Endwert. Der erste Bereich AB der Kurve ist die Induktionsperiode, in der die Keimbildung beginnt. Im zweiten Bereich BC vergrößert sich wahrscheinlich die Zahl der Keime. Im dritten Bereich CD wachsen die Keime zu kleinen Kristallen heran. Gleichzeitig vertieft sich die rote Farbe, die in Punkt E erstmals erkennbar ist. Kolorimetrische Messungen mit einem Spekter-Absorptometer zeigten, daß die Intensität der roten Farbe nach Durchlaufen des Punktes D konstant bleibt.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt.

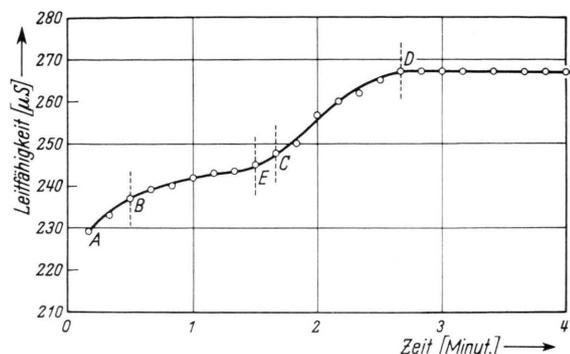


Abb. 1. Änderung der Leitfähigkeit während der Reduktion von Gold(III) durch Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) unter der Einwirkung von Sonnenlicht (20 ml $3,3 \cdot 10^{-4}$ -m. HAuCl_4 + 10 ml $6,6 \cdot 10^{-4}$ -m. EDTA).

Arbeitsvorschrift

10 ml einer Gold(III)-chlorid-haltigen Lösung (etwa $3 \cdot 10^{-4}$ -m.) werden in Petrischalen von etwa 7 cm Durchmesser und 2 cm Höhe mit 10 ml EDTA-Lösung (etwa $6 \cdot 10^{-4}$ -m.) versetzt. Diese Lösung wird von oben mit einer UV-Lampe etwa 2 Min. bestrahlt. Dabei entsteht ein rotes Gold-Hydrosol. Manchmal ist das Hydro-

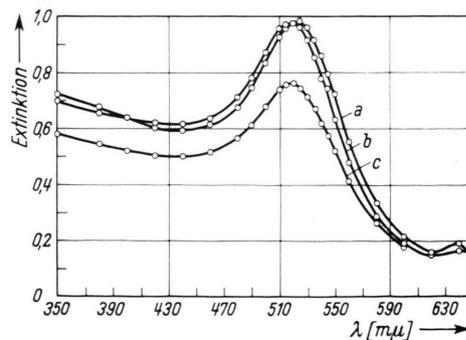


Abb. 2. Absorptionskurven verschiedener durch Erhitzen hergestellter Goldhydrosole. a) Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure, b) Reduktion mit Natriumcitrat, c) Reduktion mit Ascorbinsäure.

¹² V. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **14**, 49 [1908].

sol etwas lila-farben; dann ändert sich die Farbe aber allmählich mehr nach rot. Man erhält jedoch bei der Reduktion unter der UV-Lampe nicht die weinrote Farbe, die für die Reduktion in der Hitze charakteristisch ist.

Diese Methode der Reduktion unter UV-Bestrahlung kann auch auf andere Reduktionsmittel übertragen werden; so können beispielsweise Goldhydrosole auch durch UV-Bestrahlung von Natriumcitrat-haltigen Lösungen erhalten werden.

Arbeitsvorschrift

10 ml einer Gold(III)-chlorid-haltigen Lösung (etwa $2,5 \cdot 10^{-4} m.$) werden mit 10 ml einer Pufferlösung aus Natriumcitrat und Salzsäure ($p_H=4$; 1:10 verdünnt) versetzt und etwa 6–10 Min. bestrahlt. Die entstehende kolloidale Lösung ist wiederum etwas lilafarben; allmählich ändert sich die Farbe mehr nach rot. Die Lösung ist stabil.

d) Silberhydrosol durch UV-Bestrahlung

Die Methode der UV-Bestrahlung ist sehr gut geeignet zur Herstellung von Silberhydrosolen, weil die auf diese Weise hergestellten kolloidalen Silberlösungen relativ klar und stabil sind. Die Stabilität beruht wahrscheinlich darauf, daß keine Natriumhydroxid- oder Kaliumcarbonat-Lösungen verwendet werden. Diese Darstellung von Silberhydrosolen ist außerdem sehr einfach auszuführen.

Arbeitsvorschrift

10 ml einer Silbernitratlösung (etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) werden mit 1 ml EDTA-Lösung (0,1-m.) versetzt. Die Lösung wird von oben etwa 20–25 Min. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Dabei entsteht eine gelblich gefärbte, klare kolloidale Lösung. Nach einigen Stdn. wird die Gelbfärbung etwas intensiver.

Erhitzt man dieses Gemisch – statt es der UV-Strahlung auszusetzen – so erhält man keine kolloidale Lösung. Fügt man Natriumhydroxid-Lösung hinzu, so fällt wegen der Komplexbildung auch kein Silberhydroxid aus.

Auch Silberhydrosole können durch UV-Bestrahlung von Natriumcitrat-haltigen Lösungen hergestellt werden.

Arbeitsvorschrift

10 ml Silbernitratlösung (etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) werden mit 2 ml einer 1-proz. Natriumcitratlösung versetzt. Nach etwa 20 Min. Bestrahlungszeit wird ein klares Silberhydrosol erhalten.

e) Gold- und Silberhydrosol durch Bestrahlung mit Elektronen und γ -Strahlen

Die Darstellung kolloidaler Lösungen von Gold und Silber ist auch durch Einwirkung von β - oder γ -Strahlen möglich. Für diese Versuche wurde die β -Strahlung

einer 1-Curie-Strontium-90-Quelle und die Bremsstrahlung der gleichen Quelle verwendet, die durch die Abbremsung der Elektronen in einem Silberblech erzeugt wurde. Die Bestrahlung wurde in Küvetten mit 2 cm Schichtdicke aus Plexiglas durchgeführt. Für die Bestrahlung mit Elektronen wurde eine Küvette mit einem Fenster von 0,2 mm Stärke verwendet. Die Dosisleistung bei dieser Anordnung wurde mit Hilfe der Fe^{II}/Fe^{III} -Reaktion unter Verwendung von Küvetten mit 3 mm Schichtdicke getrennt ermittelt. Sie betrug im Falle der β -Strahlung $6 \cdot 10^3$ rad/h, im Falle der γ -Strahlung $1,5 \cdot 10^3$ rad/Stunde. Bei diesen relativ niedrigen Dosisleistungen waren lange Bestrahlungszeiten erforderlich.

Die Bestrahlung einer Mischung aus 10 ml EDTA-Lösung (etwa $5 \cdot 10^{-4} m.$) und 10 ml Gold(III)-chlorid-haltiger Lösung (etwa $2,5 \cdot 10^{-4} m.$) für die Dauer von 45 bis 60 Min. mit γ -Strahlen führte zu lilafarbenen Hydrosolen. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten durch längere Bestrahlung der EDTA-Lösung mit γ -Strahlen und Zugabe der Gold(III)-chlorid-haltigen Lösung zu der bestrahlten EDTA-Lösung. Zum Beispiel wurden 10 ml EDTA-Lösung (etwa $5 \cdot 10^{-4} m.$) 16 Stdn. bestrahlt; dann wurden 10 ml Gold(III)-chlorid-haltige Lösung (etwa $2,5 \cdot 10^{-4} m.$) zugefügt. Innerhalb von 2 Min. entstand wiederum ein lilafarbenes Hydrosol. Offensichtlich reduzieren die durch strahlenchemische Reaktionen in der EDTA-Lösung erzeugten Reaktionsprodukte das Gold(III) relativ rasch.

Bestrahlt man eine Gold(III)-chlorid-haltige Lösung allein längere Zeit (z. B. 7 Stdn.) mit γ -Strahlen, so erhält man einen bräunlichen Bodenkörper aus metallischem Gold.

Die Bestrahlung einer Mischung aus 10 ml Silbernitratlösung (etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) und 1 ml EDTA-Lösung (0,1-m.) mit γ -Strahlen in der oben beschriebenen Strahlenquelle lieferte nach 4 Stdn. ein klares, schwach gelb gefärbtes Hydrosol. Bei längerer Bestrahlung (10 Stdn.) entstand ein klares gelbes und sehr stabiles Hydrosol. Nach sehr langer Bestrahlung (73 Stdn.) entstand ein hellbraun gefärbtes Hydrosol, das sich als weniger stabil erwies.

Auch im Falle des Silbers wurde geprüft, ob die durch strahlenchemische Reaktionen in der EDTA-Lösung erzeugten Reaktionsprodukte zu einer raschen Reduktion der nachträglich zugesetzten Metallionen befähigt sind. 10 ml EDTA-Lösung (0,1-m.) wurden 7 Stdn. mit γ -Strahlen bestrahlt; dann wurden 10 ml Silbernitratlösung (etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) zugefügt. Eine beschleunigte Reduktion der Silberionen fand unter diesen Bedingungen nicht statt – im Gegensatz zu dem Verhalten der Goldionen. Erst nach mehrstäg. Bestrahlung der Mischung entstand ein Silberhydrosol.

Die Bestrahlung einer Silbernitratlösung (10 ml; etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) mit γ -Strahlen für 24 Stdn. führte nicht zu den erkennbaren Veränderungen in der Lösung.

Bei der Bestrahlung mit β -Strahlen waren erst nach längerer Zeit Veränderungen in der Lösung zu erkennen wegen des starken Intensitätsabfalls der β -Strahlung in den verhältnismäßig großen Küvetten. Die Bestrahlung einer Mischung aus 10 ml Silbernitratlösung

(etwa $3 \cdot 10^{-4} m.$) und 1 ml EDTA-Lösung (0,1-m.) führte erst nach 40 Stdn. zu einem klaren, stark gelb gefärbten Hydrosol.

Eigenschaften der Gold- und Silberhydrosole

Die Eigenschaften der – meist durch Erhitzen dargestellten – Goldhydrosole und Silberhydrosole wurden näher untersucht; die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden beschrieben.

Ladung und Ausfällung der Goldhydrosole

Die Goldhydrosole tragen eine negative Ladung, wie durch Elektrophoreseversuche festgestellt wurde. Zu dem gleichen Ergebnis führten die Flockungsversuche mit Elektrolyten. Das Goldhydrosol ist gegen Zusatz von Elektrolyten empfindlich. So genügten beispielsweise 0,2 ml einer 2-n. HCl-Lösung in 10 ml Goldhydrosol, um dem weinroten Goldhydrosol eine blaue Färbung zu geben. Dieselbe Veränderung wurde erreicht durch Verwendung von 0,3 ml einer 10-proz. NaCl-Lösung bzw. 0,1 ml einer 0,3-n. $La(NO_3)_3$ -Lösung.

Behandlung der Gold- und Silberhydrosole mit Harzaustauschern

Die Goldhydrosole und die Silberhydrosole wurden mit kleinen Mengen von Kationenaustauschern und Anionenaustauschern geschüttelt. Die Kationenaustauscher zeigten keine Wirkung. Von Anionenaustauschern (stark- und schwach-basisch) wurden die Kolloide gebunden; die Farbe der Goldhydrosole verschob sich dabei von rot nach lila, während die Farbintensität erheblich schwächer wurde. Die Verschiebung der Farbe beruht wahrscheinlich darauf, daß kleine Teilchen bevorzugt am Austauscher haften.

Schüttelt man eine Gold(III)-chlorid- und EDTA-haltige Lösung mit einem Anionen-Austauscher, so findet die Reduktion auf der Oberfläche des Austauschers statt; der Austauscher färbt sich rötlich, während die Lösung farblos bleibt.

Stabilität der Goldhydrosole

Das Zentrifugieren der nach verschiedenen Methoden hergestellten Goldhydrosole in einer Ultrazentrifuge bei 20 000 Umdrehungen pro Minute für die Dauer von 5 Min. gab Aufschluß über ihre Stabilität.

Dabei zeigten die Goldhydrosole, die durch Reduktion mit EDTA oder mit Natriumcitrat hergestellt waren, eine höhere Stabilität als die durch Reduktion mit Ascorbinsäure hergestellten Goldhydrosole.

Außerdem wurden die verschiedenen Goldhydrosole über lange Zeiträume (12 Monate) auf Farbänderung und auf Bildung von Bodenkörpern geprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Reduktionsmittel	Farbänderung	Bildung von Bodenkörper
Äthylendiamintetra-essigsäure (EDTA)	keine	sehr wenig
Natriumcitrat	geringfügig	viel
Ascorbinsäure	nach lila	wenig

Tab. 1. Veränderungen in verschiedenen weinroten Goldhydrosolen innerhalb 12 Monaten.

Einfluß der Verdünnung auf die Darstellung der Goldhydrosole

Bei den Goldhydrosolen, die durch Erhitzen auf $100^\circ C$ hergestellt wurden, konnte ein Anwachsen der Induktions- und der Wachstumsperiode mit fortschreitender Verdünnung der Gold(III)-chlorid-haltigen Lösung festgestellt werden. Gleichzeitig wurden während der Reduktion Abweichungen in dem Auftreten der Farbe beobachtet. Bei kleineren Konzentrationen trat während des Frühstadiums der Reduktion eine bläuliche Farbe auf; der Übergang zur weinroten Farbe war stärker ausgeprägt. Aus diesem Grund mußte bei niedrigeren Konzentrationen die Lösung längere Zeit erhitzt werden, bis die weinrote Farbe erreicht wurde.

Absorptionskurven

Zur näheren Charakterisierung der verschiedenen Goldhydrosole, die durch Reduktion mit EDTA bzw. mit Natriumcitrat oder mit Ascorbinsäure hergestellt waren, wurden unter Verwendung eines Beckman-Spektralphotometers Absorptionskurven aufgenommen. Diese Absorptionskurven sind sehr ähnlich; sie zeigen alle ein Maximum bei $520 - 525 m\mu$. Nach der Mieschen Theorie für kugelige Teilchen entspricht dies einem Teilchenradius von etwa $20 m\mu$. TURKEVICH¹³ bestimmte die Größenverteilung von

¹³ J. TURKEVICH et al., J. physic. Chem. **57**, 670 [1953].

Goldhydrosole, die durch Reduktion mit Natriumcitrat hergestellt waren, unter dem Elektronenmikroskop; er fand einen mittleren Teilchendurchmesser von 200 Angström.

Goldhydrosole, die aus Gold(III)-chlorid-haltigen Lösungen verschiedener Konzentration durch Re-

duktion mit EDTA hergestellt wurden, zeigten keine Verschiebung des Absorptionsmaximums (Abb. 3). Die Farbintensität wurde bei 530 m μ mit einem Zeiss-Photometer als Funktion der Konzentration an Gold(III)-chlorid gemessen (Abb. 4). Das Lambert-Beersche Gesetz ist in diesem Bereich gut erfüllt.

Goldhydrosole, die durch Einwirkung von UV-Licht hergestellt wurden, zeigten manchmal eine leichte Verschiebung der Farbe nach lila, d. h. eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach größeren Wellenlängen. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums ist in Abb. 5 dargestellt. In dieser Abbildung sind die Absorptionskurven für verschiedene Goldhydrosole aufgetragen.

Das Absorptionsmaximum der durch UV-Bestrahlung hergestellten Silberhydrosole liegt bei 275 m μ .

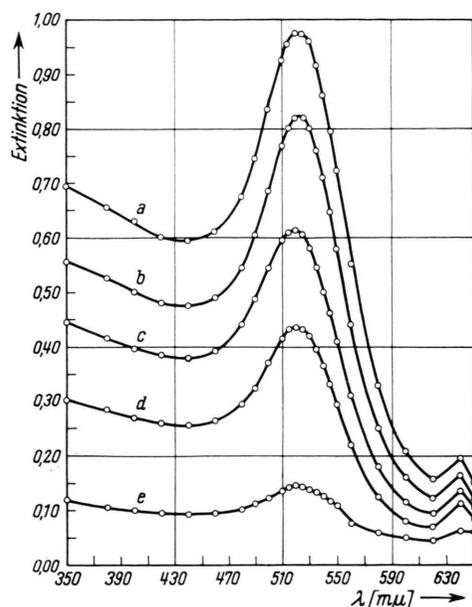


Abb. 3. Absorptionskurven von Goldhydrosole verschiedener Konzentration. a) 1,0; b) 0,8; c) 0,6; d) 0,4; e) 0,2 ml 1-proz. HAuCl₄. (Vgl. Arbeitsvorschrift in Abschnitt 2 a.)

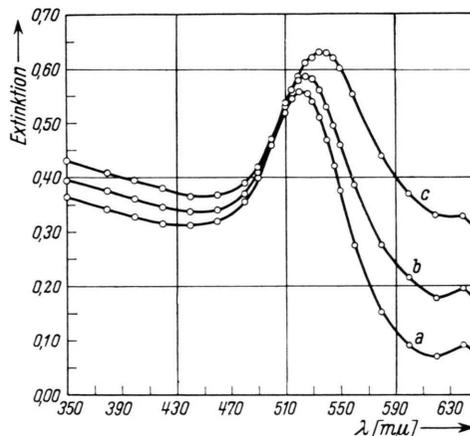


Abb. 5. Absorptionskurven verschiedener durch Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure hergestellter Goldhydrosole. a) Erhitzen (weinrot), b) UV-Licht (rot), c) UV-Licht (lilafarben).

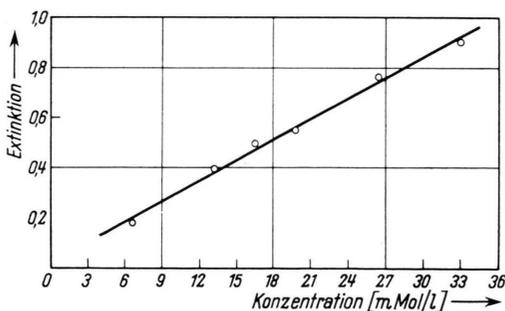


Abb. 4. Extinktion von Goldhydrosole verschiedener Konzentration.

Reversibilität bei Silberhydrosole

Silberhydrosole, die durch Belichten mit UV-Licht hergestellt und bei Zimmertemperatur bis zur Trockene eingedampft waren, lösten sich in Wasser wieder zu einem klaren gelben Hydrosol auf.