Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.

Ueber die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber. I.

Von Karl Schaum und Hermann Lane (Gießen).

(Eingegangen am 27. Januar 1921.)

Die Ursachen der Farbenmannigfaltigkeit und des Farbenanpassungsvermögens der Photohaloide sind noch nicht genügend aufgeklärt. Die Verschiedenheit der Farbtöne — nur mit diesem Problem beschäftigt sich die nächstehende Studie — kann beruhen auf verschiedener Größe, verschiedener Gestalt, verschiedenem Abstand u. a. der an oder in dem Halogensilber adsorbierten Silberpartikelchen. Es schien erwünscht:

1. Silbersole mit möglichst einfachem, leicht reproduzierbarem Charakter herzustellen und deren Durchlaß-, Aufsichts- und Diffusionsfarbe¹⁾ zu untersuchen;

2. den Einfluß der Teilchenvergrößerung und -verkleinerung auf das optische Verhalten durch ultramikroskopische Beobachtung — möglichst an einem einzelnen Teilchen — zu studieren;

3. die Wirkung der Abstandsänderung auf das optische Verhalten festzustellen;

4. mit Hilfe definierter Silbersole Photohaloide herzustellen und deren Farbe mit der des erzeugenden Sols zu vergleichen;

5. aus Photohaloiden von bestimmter Farbe das Halogensilber herauszulösen und die optischen Eigenschaften des zurückbleibenden Silbers zu studieren.

1. Herstellung und Eigenschaften der Silbersole.

Erwünscht waren Silbersole mit folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Die Durchlaß(-sichts-)farbe wird beobachtet im durchfallenden, die Aufsichtsfarbe im auffallenden Licht, die Diffusionsfarbe ultramikroskopisch an den einzelnen Teilchen.

a) möglichst geringer Gehalt an Fremdstoffen;

b) möglichst ausgesprochene Durchsichtsfarben;

c) möglichst leichte Veränderlichkeit der Farbe bei geringer Veränderung der Herstellungsbedingungen.

Das recht reine aber sehr heterodisperse Bredig'sche Sol ließ sich leider weder durch Sedimentation noch durch Zentrifugieren in leidlich homodisperse Sole trennen; auch das nach V. Kohlschütter²⁾ durch Reduktion mittelst H_2O_2 erhaltene Sol ließ sich nicht verwerten. Wir mußten deshalb zu den wenig reinen Solen nach Carey Lea und Lüppo-Cramer greifen. Das Keimsol wurde nach der von Lüppo-Cramer³⁾ angegebenen Vorschrift hergestellt:

10 ccm zehnproz. Lösung von gelbem Dextrin,

10 ccm zehnproz. Lösung von NaOH,

7,5 ccm zehnproz. Lösung von $AgNO_3$,

22,5 ccm Wasser;

diese Mischung wird nach $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1500 ccm verdünnt. Dieses Keimsol ist optisch fast leer, in der Durchsicht braunrot, in sehr geringer Schichtdicke oder bei großer Verdünnung rein gelb, und enthält Silber in sehr hohem Dispersitätsgrad.

Reduziert man gleiche Mengen von $AgNO_3$ in gelatinehaltiger Lösung durch Entwickler unter sonst gleichen Umständen, aber nach Zusatz wechselnder Mengen von Keimsol, d. h.

²⁾ V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 49 (1908).

³⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910); 8, 97; 9, 73 (1911); 14, 136 (1914).

bei verschiedenen Konzentrationen von Silberkeimen, so erhält man bekanntlich Silbersole von verschiedenem, der Silberkeimkonzentration parallel gehendem Dispersitätsgrad. Die Durchlaßfarbe wässriger Ag-Sole müßte nach der Mie'schen Theorie folgende Abhängigkeit von dem Durchmesser der (kugelförmigen) Teilchen aufweisen *):

Durchmesser in μ :	80	100	120
Durchlaßfarbe:	orange	rot	purpur
Durchmesser in μ :	140	160	180

Durchlaßfarbe: blaviolett blau blaugrün

Die Farbenfolge bei den unter den angegebenen Bedingungen entstehenden Ag-Solen weicht, wie schon Lüp po-Cramer fand, oft von dieser Skala ab, indem an Stelle der roten Töne braungrüne bis grüne treten; diese Anomalie soll später besprochen werden. Lüp po-Cramer⁵⁾ und P. Wolski⁶⁾ geben Vorschriften zur Erzeugung von Silberolen mit der ganzen Farbenskala von gelb bis blau; dabei spielt der Zusatz wechselnder Mengen von Phosphorsäure oder von Zitronensäure eine ausschlaggebende, aber nicht ganz einfache Rolle. Wir fanden, daß man durch schrittweise „Verstärkung“, vom Keimol ausgehend, in leicht zu überschender Weise jene Farbenskala erhalten kann. Zur „Verstärkung“ verwendeten wir folgende Lösungen, modifizierte Vorschrift nach Lumière und Seyewetz:

Lösung A: 18 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{aq}$ + 0,75 g AgNO_3 zu 100 ccm gelöst;

Lösung B: 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{aq}$ + 2 g p-Phenylen-diamin zu 100 ccm gelöst.

Die Verstärkung muß unter Zusatz von Gelatine erfolgen; in gelatinefreier Lösung erhält man auch bei vorsichtigstem Arbeiten (bei niederen Temperaturen, bei Verdünnung usw.) immer nur schwarzbraune, schnell sedimentierende Soie. Die Menge der zugesetzten Gelatine ist ohne sonderlichen Einfluß auf die Farbe des entstehenden Sols, wie z. B. folgende Zusammenstellung zeigt:

vierproz. Gelatine-lösung	Wasser	Zehnproz. AgNO_3 -Lösung	Zehnproz. alkoholische Hydroch-lorlösung	Durchsichtsfarbe
10 ccm	0 ccm	0,4 ccm	0,4 ccm	rotbraun
5 "	5 "	"	"	Übergänge
2 "	8 "	"	"	zwischen rot-
1 "	9 "	"	"	braun und
0,5 "	9,5 "	"	"	grünbraun

⁴⁾ E. Müller, Ann. d. Phys. 35, 500 (1911).

⁵⁾ Lüp po-Cramer, Koll.-Zeitschr. 14, 130 (1914).

⁶⁾ W. Ostwald, Kolloidchemisches Praktikum (1920), 60.

Eine Veränderung der Gelatinemengen zwischen 1 und 20 bringt demnach nur eine verhältnismäßig kleine Farbverschiebung hervor; hält man also die Gelatinemenge einigermaßen konstant, so kann ihr Einfluß vernachlässigt werden. Setzt man zu 0,1 ccm Keimol etwas Gelatine und 2 ccm Lösung B, fügt man so-dann im Verlauf einer Viertelstunde 6 ccm Lösung A tropfenweise hinzu, so erhält man (ähnlich wie Lüp po-Cramer mit Silbernitrat-Hydrochinon) allmählichen Farbübergang von gelb nach gelbrot, rot, purpur, violett, blau, blaugrün (in geringer Schichtdicke oder nach Verdünnung zu beobachten). Um leicht reproduzierbare Lösungen bestimmter Farbe zu erhalten, dient folgende Vorschrift, die sich als zweckmäßigstes Arbeitsverfahren erwies:

Nr.	Zusammensetzung	Eigenschaften des Sols
I	0,2 ccm Keimol 9,2 „ 1proz. Gelatinel. 0,2 „ Lösung B 0,4 „ Lösung A*)	Durchsichtsfarbe orange-rot; nach Verdünnung gelb; deutlicher Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe unter gewöhnlich. Bedingungen kaum wahrnehmbar.
II	5,0 ccm Sol I 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe tiefrot, nach Verdünnung gelb-orange; starker Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe bläulich.
III	5,0 ccm Sol II 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe tiefrot, nach Verdünnung orange; stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe blaugrau.
IV	5,0 ccm Sol III 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe dunkelrot, nach Verdünnung orangerot; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe blaugrün-grau.
V	5,0 ccm Sol IV 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe purpur, nach Verdünnung rotviolett; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe graugrün.
VI	5,0 ccm Sol V 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe**) blaviolett; noch stärkerer Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe graugelb.
VII	5,0 ccm Sol VI 4,5 „ 1proz. Gelatinel. 0,1 „ Lösung B 0,2 „ Lösung A	Durchsichtsfarbe**) blaugrün; sehr starker Tyndallkegel; Aufsichtsfarbe gelb.

*) Wird tropfenweise zugegeben.

**) Erst nach Verdünnung deutlich erkennbar.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ändern sich Durchsichtsfarbe und Tyndallkegel in der zu erwartenden Weise. Setzt man

noch mehr Verstärkerlösung zu, so treten wieder violette Färbungen auf, die aber durch farbige Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins verursacht werden. Ob die Eigenfarbe eines bestimmten Ag-Sols durch diese Produkte merklich beeinflusst ist, kann man nach Ultrafiltration oder Zentrifugieren erkennen; durch diese Prozeduren kann nämlich das kolloide Silber soweit entzogen werden, daß die Lösung fast optisch leer erscheint.

Der Vorteil der oben gegebenen Vorschrift besteht darin, daß bei dieser Arbeitsweise niemals die schon erwähnten anomalen grünen Sole auftreten, über die im folgenden Abschnitt einiges Nähere gesagt werden soll.

2. Die anomalen grünen Sole.

Lüppo-Cramer⁷⁾ hat die Annahme gemacht, daß die an Stelle der zu erwartenden orangeroten und roten Sole auftretenden grünen Lösungen Sekundärteilchen enthalten; dafür sprechen die Tatsachen, daß nach unseren Beobachtungen (s. S. 244) sehr geringer Gelatinegehalt grünliche Töne, daß dagegen, wie Lüppo-Cramer fand, NaCl die Entstehung roter Lösungen begünstigt (wohl infolge von Stabilisierung der Ag-Teilchen durch Cl⁻-Adsorption). Von unseren weiteren Beobachtungen über diese grünen Sole heben wir die folgenden hervor: Der Tyndallkegel ist sehr schwach (Unterschied gegenüber den grobdispersen grünblauen Lösungen); normale gelatinearme rote Sole, die nach den älteren Vorschriften erhalten waren, schlagen beim Erwärmen leicht (besonders im frisch hergestellten Zustand) in grüne Lösungen um, häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe eines Tages (dagegen sind die nach unserer Vorschrift erhaltenen roten Sole ganz stabil); umgekehrt nehmen manchmal grüne Lösungen durch Erwärmen eine rote Farbe an. Setzt man zu einigen ccm des anomalen grünen Sols einige ccm Lösung B und dann tropfenweise etwa die doppelte Menge von Lösung A, so treten nacheinander die Farben grün, oliv, purpur, violett, blau, blaugrün auf; es erscheint immerhin auffallend, daß ein Sol mit verhältnismäßig komplizierten Sekundärteilchen sich beim Verstärken wie ein Sol mit massiven Primärteilchen verhalten soll.

3. Die Wirkung von silberlösenden Agenzien.

Man sollte erwarten, daß beim Behandeln eines grobdispersen Ag-Sols mit silberlösenden

Agenzien, z. B. mit photographischen Abschwächer-Lösungen, mit H₂O₂ usw., die oben angegebene Farbenskala in der umgekehrten Reihenfolge durchlaufen würde; das ist nun bemerkenswerter Weise nicht der Fall; vielmehr tritt eine allmähliche Aufhellung ohne sehr ausgesprochene Farbänderung ein; blaue Sole gehen durch violett, violette durch rosa, rote durch orange usw. in farblose Lösungen über und ähnliche. Diese Feststellungen stehen in Einklang mit Untersuchungen von K. Schaum und E. Schloemann⁸⁾, die ähnliche Resultate bei der Abschwächung von farbigen Ag-Gelatineschichten erhielten. (Vgl. hierzu S. 247.)

4. Ultramikroskopische Beobachtungen der Sole.

Die nach Lüppo-Cramer sowie die nach unserem Verfahren hergestellten Sole wurden mit Hilfe Leitz'scher⁹⁾ und Seibert'scher ultramikroskopischer Apparate unter Verwendung von fehlerfreien Objektträgern aus geschmolzenem Quarz oder aus hartem Spezialglas (die nach der Siedentopf'schen Vorschrift gereinigt wurden), untersucht. Da es uns sehr wichtig erschien, ein und dasselbe Teilchen längere Zeit, z. B. während seiner Verstärkung oder Abschwächung, beobachten zu können, schalteten wir die Brown'sche Bewegung auf folgende Weise aus. Einige ccm passend verdünnten Sols wurden mit zehnprozentiger warmer Gelatinelösung versetzt, auf den Objektträger gegossen und sofort wieder (ev. unter Abschleudern) abfließen gelassen. Man erhält eine, nach wenigen Minuten trockene, sehr dünne (schwache Interferenzfarben zeigende) klare Schicht, in der die Teilchen bei den zweckmäßigen Vergrößerungen (100—400fach linear) praktisch in einer Ebene liegen; dadurch sind Farbbestimmung eines einzelnen Teilchens, Auszählungen u. a. leicht durchführbar.

Zunächst wurde eine Reihe von Ag-Solen nach Lüppo-Cramer untersucht. Zu je 10 ccm zweiprozentiger Gelatinelösung wurde die in nachstehender Tabelle verzeichnete Menge Keimsol, sodann 0,4 ccm zehnprozentige AgNO₃-Lösung + 0,4 ccm zehnprozentige alkoholische Hydrochinonlösung zugegeben.

⁷⁾ K. Schaum u. E. Schloemann, Zeitschr. f. wiss. Phot. 5, 119 (1907).

⁸⁾ Das Institut ist der Firma E. Leitz für die freundliche Ueberlassung wertvoller optischer Hilfsmittel zu größtem Dank verpflichtet. Ferner haben wir Herrn Dr. P. Köttgen in Gießen für die Bereitwilligkeit, mit der er uns ein Spezialmikroskop von Seibert und eine Zentrifuge zur Verfügung stellte, bestens zu danken.

⁷⁾ Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 8, 240 (1911).

Nr.	Herstellungsart	Durchsichtsfarbe	Ultramikroskopischer Befund
I	2,7 ccm Keimsol	olivbraun	blaugrüne und rote Teilchen mit lebhafter Molekularbewegung
II	0,8 „ „	olivgrün	wenig weiße Teilchen; ferner blaugrüne und (vorwiegend) grüne, orange und rote Teilchen mit starker Molekularbewegung
III	0,2 „ „	violett	viel weiße Teilchen; vorwiegend aber grüne, orange und rote Teilchen mit starker Molekularbewegung
IV	0,1 „ „	blau	fast nur weiße oder gelbliche Teilchen mit träger Molekularbewegung; vereinzelt rote und grüne Teilchen
V	Sol I, mehrere Minuten gekocht	rein rot	ähnlich wie Sol I und II
VI	Sol II, „ „ „	rein grün	ähnlich wie Sol V
VII	Sol III, „ „ „	violett (wie Sol III)	wie Sol III
VIII	Sol IV, „ „ „	blau (wie Sol IV)	wie Sol IV

Es ist auffallend, daß das ultramikroskopische Bild der doch nahezu komplementär gefärbten Sole V und VI keine wesentlichen Unterschiede erkennen läßt; überhaupt ist ein Zusammenhang zwischen Durchlaß- und Diffusionsfarbe infolge der Farbenmannigfaltigkeit der Teilchen nicht ohne weiteres festzustellen. Versuche, das Verhältnis zwischen den verschiedenfarbigen Partikelchen in den einzelnen Solen durch Auszählen zu ermitteln und daraus jenen Zusammenhang abzuleiten, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. (Siehe dazu S. 247.)

Sehr viel einfacher liegen die Verhältnisse bei den nach unserem Verfahren hergestellten Solen; die Nummern in folgender Zusammenstellung entsprechen den Nummern auf S. 244.

Nr.	Durchsichtsfarbe (des verdünnten Sols)	Ultramikroskopischer Befund
I	gelb	fast nur sehr lichtschwache, etwa blauviolette Teilchen
II	gelb-orange	fast nur lichtschwache blaue Teilchen
III	orange	lichtstärkere blaue Teilchen
IV	orangerot	vorwiegend blaue, daneben blaugrüne und einige orange Teilchen
V	rotviolett	keine blauen, aber viele blaugrüne, orange und rote Teilchen
VI	blauviolett	vorherrschend orange und gelbe Teilchen
VII	blaugrün	fast nur gelbe und weiße Teilchen

Es wäre zu erwarten, daß sich folgende Durchlaß- und Diffusionsfarben entsprechen:

Durchlaßfarbe: gelb orange rot purpur
Diffusionsfarbe: violett blau blaugrün grün

Durchlaßfarbe: violett blau blaugrün;
Diffusionsfarbe: gelb orange rot;

Das trifft, wie die vorstehende Tabelle zeigt, auch annähernd zu; jedenfalls sind unsere Sole in weit höherem Grade homodispers als die nach den älteren Vorschriften hergestellten. Es erscheint aber fraglich, ob die besonders bei rotvioletten Solen beobachteten roten Partikelchen wirklich einem verhältnismäßig großen Teilchendurchmesser entsprechen; dazu erscheint ihre Helligkeit (auch unter Berücksichtigung der physiologischen Helligkeitswerte der Farben) zu gering; und ähnliches gilt wohl auch für einen Teil der orange Partikelchen; vor allem aber müßte die Zahl der orangen und roten Teilchen in den Solen VI und VII eine besonders große sein, was nicht der Fall ist. Diese Verhältnisse werden durch die im folgenden Abschnitt besprochenen Versuche aufgeklärt.

5. Ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenvergrößerung.

Zwei feine Glasfäden werden in 1 cm Abstand nebeneinander auf einen Objektträger gelegt und mit einem Deckgläschen überdeckt. Etwas Keimsol wird mit Lösung A und wenig zehnprozentiger Gelatinelösung versetzt, hiervon ein Tropfen unter das Deckglas eingeführt und dann eine kleine Menge verdünnter Lösung B an den Rand des Deckglases gebracht. Man beobachtet nun, wie beim Hineindiffundieren zunächst sehr lichtschwache blauviolette Teilchen entstehen, die unter Helligkeitszunahme über

blau, grünblau, grün, sich nach gelb ändern. Da die Diffusion ständig fortschreitet, hat man nach einiger Zeit die in Fig. 1-angedeuteten Verhältnisse. Die (natürlich kontinuierlich ineinander übergehenden) Diffusionsfarbazonen kann man bei genügend heller Beleuchtung auch makroskopisch sehen; an der Kontaktstelle sieht man orange Töne. Es sei noch bemerkt, daß durch Neubildung von Keimen die Verhältnisse etwas kompliziert werden.

Fig. 1
Ultramikroskopische Beobachtung des Verstärkungsvorgangs

Es erschien uns sehr wichtig, die Farbänderung eines einzelnen Teilchens während seines Wachstums zu beobachten; bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung ist das (wegen zu dichter Häufung der Partikelchen und zu schnellem Ablauf des Vorgangs) nicht so leicht durchzuführen, wie bei folgendem Verfahren.

1 ccm Keimisol wird aufs 10fache verdünnt, hiervon 0,1 ccm zu 10 ccm warmer zehnprozentiger Gelatinelösung gegeben und 0,5 ccm Lösung B zugesetzt. 1 Tropfen dieser Mischung wird unter das Deckgläschen eingeführt und an den Rand desselben ein kleines AgNO_3 -Kriställchen gebracht. Das Nitrat geht langsam in Lösung und diffundiert mit geringer Geschwindigkeit in die erstarrte Gelatine. Jetzt ist es möglich, das Fadenkreuz auf eines der wenigen zunächst entstehenden blaviolettten Teilchen einzustellen und dessen allmählich erfolgende Farbänderung zu verfolgen, die — wie nach dem oben beschriebenen Versuch zu erwarten — über blau, grünblau, grün nach gelb verläuft. Sehr bemerkenswerter Weise beobachtet man niemals rot als Diffusionsfarbe (orange tritt manchmal auf); es wird das daher rühren, daß die Intensitätskurve für das diffundierte Licht mit zunehmendem Teilchendurchmesser ein immer breiteres Maximum aufweist, das Licht also immer weißlicher wird.

Sind nun die — besonders in den Lüp-
Cramer'schen Solen auftretenden — roten Teilchen durch Abweichungen von der Kugel-

gestalt, durch Anwesenheit von Fremdstoffen (Ag-Verbindungen) oder dergl. zu deuten? Zu beachten ist die Tatsache, daß sie nur bei Anwesenheit zahlreicher grünblauer oder grüner Partikelchen beobachtet wurden; es lag deshalb der Verdacht nahe, daß die „rote“ Färbung vielleicht durch Kontrastwirkung entsteht. Dafür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Engt man das Gesichtsfeld durch eine Okularblende so weit ein, daß man nur noch wenige Teilchen neben den roten sieht, so erscheint die Farbe der letzteren viel weniger deutlich.

2. Wird ein rotes Teilchen möglichst isoliert, so ist seine Farbe schwer zu definieren; verschiedene Beobachter geben sie bisweilen ganz verschieden an.

3. Beobachtet man ein grobdisperses Sol im Hellfeld bei Beleuchtung mit grünem Licht, und gleich danach im Dunkelfeld bei Beleuchtung mit weißem Licht, so erscheinen alle Teilchen tiefrot, mit dem nicht ermüdeten Auge aber weiß! Dieser Empfindungsunterschied hält mehrere Minuten lang an. Man erkennt, wie vorsichtig man bei derartigen Farbestimmungen sein muß, und warum die auf S. 246 erwähnten Auszählungen zu keinem brauchbaren Resultat führen konnten.

Die „roten“ Teilchen dürften also lichtschwache Partikelchen sein, deren Diffusionsfarbe wegen ihrer Kleinheit, Gestalt oder chemischen Natur wenig ausgesprochen ist.

6. Ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenverkleinerung.

In ähnlicher Weise wurde auch der durch Persulfat, Farmer'schen Abschwächer u. a. bewirkte Vorgang der Teilchenverkleinerung beobachtet. Hierbei könnte auffallender Weise niemals eine wirkliche Änderung der Farbe eines bestimmten Partikelchens — mochte es ein gelbes, ein grünes, ein blaues sein — festgestellt werden; es trat nur eine Helligkeitsabnahme, ein Undeutlichwerden der Farbe und schließliches Verschwinden des Teilchens in die Erscheinung. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den im Abschnitt 3 geschilderten Versuchen; eine eigentliche Erklärung für die sehr merkwürdige Tatsache vermögen wir nicht zu geben; man muß annehmen, daß der Verkleinerungsprozeß nicht die einfache Umkehrung des Vergrößerungsvorganges darstellt, doch ist nicht ersichtlich, aus welchen Gründen die Vorgänge sich nicht entsprechen und warum eine

anders verlaufende „Abschwächung“ keine Farbänderung bewirkt.

7. Die Aufsichtsfarbe.

Für die Beurteilung der Photohaloide sind die Beziehungen zwischen Aufsichtsfarbe, Diffusionsfarbe und Durchlaßfarbe von Wichtigkeit. Die folgende Zusammenstellung zeigt die zusammengehörigen Farbgruppen für eine Reihe von unseren Solen.

Durchsichtsfarbe	gelb	orange	rot
Diffusionsfarbe	blauviolett	blau	blaugrün
Aufsichtsfarbe	bläulich (kaum wahrnehmbar)	bläulichgrün	

Durchsichtsfarbe	purpur	violett	blau	blaugrün
Diffusionsfarbe	grün	grüngelb	gelb	weißgelb
Aufsichtsfarbe	graugrün	graugelb	gelb	gelbbraun

Zunehmende Teilchengröße und Trübung →

Während bei höheren Dispersitätsgraden Durchsichts- und Diffusionsfarbe komplementär sind, treten bei gröberen Solen Abweichungen auf, teils wirkliche, infolge mangelnder Homodispersität, teils scheinbare, infolge störender Einflüsse der Trübung; so kann z. B. die blaugrüne Farbe des oben verzeichneten größten Sols nur erkannt werden, wenn jegliches von der Seite oder aus der Beobachtungsrichtung kommende Licht sorgfältig ausgeschlossen wird.

Die mit abnehmendem Dispersitätsgrad immer deutlicher werdende Aufsichtsfarbe ist wenig rein, da die Sole — besonders die gröberen — Teilchen verschiedener Größe enthalten und weil ferner eingedrungenes und aus dem Innern reflektiertes Licht sich dem diffundierten beimischt, um so mehr, je geringer die Trübung ist; daher kann man bei den feinsten Dispersionen die Aufsichtsfarbe am besten an dünnen (gelatinierten) Schichten erkennen, die etwa an den Wänden eines Reagenzglases haften; die orangen Sole zeigen dann einen bläulichen Schimmer. Bei möglichster Abwesenheit von durchgegangenem Licht ist, wie man erkennt, die Aufsichtsfarbe annähernd komplementär zur Durchsichtsfarbe.

8. Spektralphotometrische Untersuchungen.

Nachdem es uns gelungen war, lediglich homodisperse Sole herzustellen, schien es erwünscht, die von R. Gans¹⁰⁾ und N. E. Pihlblad¹¹⁾ ausgeführten spektralphotometrischen Messungen zu wiederholen. Mit Hilfe des König-Martens'schen Spektralphotometers

wurden die dekadischen Extinktionskoeffizienten für die Konzentration 1 Millimol/Liter an einigen nach unserem Verfahren, aber unter den in nachstehender Tabelle verzeichneten Konzentrationsverhältnissen hergestellten Solen gemessen.

Nr.	Zusammensetzung	Ag-Konzentration in Millimol-Liter	Durchsichtsfarbe
0	Keimsol	2,94	gelb (stark verd.)
I	0,5 ccm Keimsol 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 15,5 „ Wasser	2,21	orange
II	10,0 ccm Sol I 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 6,0 „ Wasser	2,21	orangerot
III	10,0 ccm Sol II 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 1,0 „ Lösung B 2,0 „ Lösung A 6,0 „ Wasser	2,21	purpur
IV	10,0 ccm Sol III 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 0,5 „ Lösung B 1,0 „ Lösung A 7,5 „ Wasser	1,65	violett
V	10,0 ccm Sol IV 1,0 „ 1proz. Gelatinel. 0,5 „ Lösung B 1,0 „ Lösung A 7,5 „ Wasser	1,37	blaugrau

Die Lösung A wurde tropfenweise unter ständigem Umschütteln zugesetzt; die zum Auffüllen auf 20 ccm nötige Wassermenge enthielt einen Zusatz an warmer Gelatinelösung, der ausreichend war, um dem Gemisch nach dem Erkalten eine gallertartige Beschaffenheit zu verleihen; dadurch sollte einer etwaigen Sedimentation vorgebeugt werden. Die Mischungen wurden in ganz frischem Zustand photometriert. In die Kompensationsröhre wurde Wasser gefüllt; ein Ultrafiltrat oder dergl. zu verwenden, erwies sich nicht als zweckmäßig, da ein solches meist noch absorbierende Ultramikronen enthält usw. Die Messungen geschahen bei möglichst geeigneten Schichtdicken und Verdünnungen; von der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes, die schon von den obengenannten Forschern festgestellt worden war, überzeugten wir uns durch besondere Versuche. Die nachstehende Tabelle gibt die er-

¹⁰⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. 47, 270 (1915).

¹¹⁾ N. E. Pihlblad, Diss. (Upsala 1918), 33.

haltenen Werte für die gemessenen Sole Nr. II wurde nicht näher untersucht, da nur geringe Unterschiede gegenüber Nr. I bestanden.

Sol Nr. λ ($\mu\mu$)	0	I	III	IV	V
700	—	0,270	2,00	4,43	4,85
680	0,087	—	—	—	—
650	—	0,180	3,24	5,90	5,70
600	0,176	0,550	4,97	8,20	7,44
580	—	—	5,40	—	—
546	0,407	1,07	6,20	10,5	7,45
520	0,775	2,09	7,41	10,9	7,07
500	1,01	3,43	10,6	10,9	6,88
480	1,58	4,91	11,1	10,9	6,68
470	2,48	—	—	—	—
460	—	9,90	10,9	—	—
436	8,07	58,4	8,00	10,1	7,02

Fig. 2
Extinktionskurven von Silbersolen

Die in Fig. 2 gegebene graphische Darstellung dieser Werte zeigt, daß die hochdispersen Sole ihr Absorptionsmaximum im Ultraviolett haben; besondere Versuche, die nach einem in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 19, 56 (1919) beschriebenen Verfahren angestellt wurden, lieferten genauere Daten, die aber an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Bei den Kurven für gröbere Dispersionen geben sich mehrere Maxima zu erkennen (vgl. Pihlblad); durch Zentrifugieren, Ultrafiltration usw. hoffen wir diese Sole noch einheitlicher gestalten zu können; wir verzichten deshalb vorläufig auf die nähere Diskussion dieser Resultate.

9. Farbe und Teilchengröße.

Um zu prüfen, ob die Durchlaßfarben unserer Sole den auf S. 244 geforderten Zusammenhang mit der Teilchengröße aufweisen, stellten wir folgende Versuche an. An einem blaugrünen Sol wurde mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondy'schen Spaltultramikroskops die Zahl der Teilchen (nach starker Verdünnung) zu 6000/cmm bestimmt; aus der zur Herstellung verwendeten AgNO_3 -Menge ergab sich das entsprechende Ag-Gewicht zu $45 \cdot 10^{-16}$ g; daraus würde nach der bekannten Formel für den Teilchendurchmesser der Wert $100 \mu\mu$ gefunden werden, während er nach S. 244 $180 \mu\mu$ betragen soll. • Messungsungenauigkeiten, Abweichungen der Teilchengestalt von der Kugelform und mangelhafte Monodispersität werden diese Differenz bedingen. Wir haben uns deshalb zunächst darauf beschränkt, die relative Teilchengröße unserer Sole annähernd zu ermitteln.

Zu diesem Zweck setzen wir den Durchmesser für die Teilchen im blaugrünen Sol $= 180 \mu\mu$; dann berechnen sich aus den zur Bildung der einzelnen Sole verbrauchten AgNO_3 -Mengen (unter der natürlich nicht ganz einwandfreien Annahme, daß sich die Zahl der Teilchen nicht geändert hat) für zwei Reihen von Solen folgende Werte:

Durchsichtsfarbe	Sol-Reihe A Teilchendurchmesser in $\mu\mu$		Sol-Reihe B
	nach Mie	gefunden	gefunden
gelborange	—	—	60
orange	80	70	—
orangerot	—	—	90
rot	100	90	—
purpur	120	110	120
violett	—	—	150
blauviolett	140	137	—
blau	160	—	—
blaugrün	180	[180]	[180]

Diese Tabelle zeigt, daß der Teilchendurchmesser für blaugüne Sole etwa dem dreifachen Wert des Durchmessers für gelborange Dispersionen entspricht, wie es die Theorie fordert.

Gießen, Januar 1921.

Physikalisch-chemisches Institut.