

## 2. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen; von R. Gans.

### § 1. Einleitung.

Die Farbenerscheinungen der Metalle im kolloidalen Zustande sind nach mancherlei Diskussion über dieses Phänomen in sehr schöner Weise durch eine theoretische Arbeit von Mie<sup>1)</sup> und eine Experimentaluntersuchung seines damaligen Schülers Steubing<sup>2)</sup> aufgeklärt worden.

Aus diesen Abhandlungen ergibt sich, daß die optischen Konstanten des betreffenden Metalls und die Größe der Teilchen für die Farbe maßgebend sind, daß aber von einem Resonanzphänomen im Gegensatz zu früheren Vermutungen nicht die Rede sein kann.

In dem erwähnten Aufsatz hat Mie die Absorptionskurven kolloidaler Goldlösungen unter der Annahme berechnet, daß die Teilchen Kugeln sind, deren Brechungsexponent und Absorptionskoeffizient dieselben Werte für die einzelnen Wellenlängen besitzen, wie die des metallischen Goldes nach den Messungen von Hagen und Rubens.

Die Konsequenz dieser Annahme ist<sup>3)</sup>, daß ganz kleine Goldteilchen rubinrote Lösungen geben, und daß diese Lösungen bei immer wachsender Teilchengröße zuerst einen Stich ins Bläuliche bekommen, dann violett, tiefblau, indigoblau und schließlich grünlichblau werden.

Den Mieschen Erörterungen haftet nun noch eine kleine Unvollkommenheit an, deren er sich wohl bewußt war, und die darin besteht, daß nur die Kugelform theoretisch unter-

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908.

2) W. Steubing, Greifswalder Diss. 1908.

3) Vgl. die Fig. 25 auf p. 438 der Mieschen Abhandlung.

sucht worden ist, für die a priori kein weiterer Grund als der der analytischen Einfachheit sprach.

Dadurch kam es, daß einige von Steubing beobachtete Tatsachen, wie z. B. blaue Goldlösungen bei sehr kleiner Teilchengröße oder das Auftreten von natürlichem Licht bei der Abbeugung linear polarisierten Lichts an den Teilchen, durch die Miesche Theorie keine Erklärung fanden.

Einerseits, um diese Lücke auszufüllen, habe ich die nachstehende Untersuchung angestellt, andererseits geht aus den Übereinstimmungen der Mieschen Theorie und der Steubingschen Experimente doch nur hervor, daß die Teilchen Kugeln sein können, nicht daß sie es müssen. Auch der Wunsch, hier eine Entscheidung zu liefern, ließ mich das Problem von neuem in Angriff nehmen, denn ich hielt es für wichtig, daß es in speziellen Fällen auch bei ultramikroskopischen Objekten, wenn auch auf indirektem Wege, möglich ist, Aufschluß über ihre Gestalt zu bekommen.

Am einfachsten schien es, die Teilchen als Ellipsoide voranzusetzen. Durch Verfügung über die Achsenverhältnisse ist man dann in der Lage, alle Formentypen von der Scheibe bis zum Stab einschließlich der Kugel selbst zu behandeln.

Allerdings ist die so modifizierte Aufgabe in rein mathematischer Beziehung unvergleichlich viel schwieriger als bei der Annahme kugelförmiger Teilchen, und ich habe sie auch nicht in derselben Allgemeinheit gelöst, wie Mie für Kugeln, sondern mich auf Teilchen beschränkt, deren Lineardimensionen klein gegen die Wellenlänge des Lichts sind.

Daß ich die Lösung noch weiter spezialisierte, indem ich Rotationsellipsoide annahm, wäre nicht unbedingt nötig gewesen, war aber erwünscht, um den Umfang der numerischen Rechnungen zu verkleinern. Ohne diese Beschränkung wären übrigens die physikalischen Resultate der Untersuchung kaum anders ausgefallen.

Die Ergebnisse sind folgendermaßen zusammenzufassen. Das Aussehen der Absorptionskurven hängt sehr stark von der Teilchenform ab, so daß man aus den spektralphotometrischen Beobachtungen Steubings an rubinroten Lösungen schließen muß: Viel können die Teilchen keinesfalls von der Kugelform abweichen. Und aus seinen Polarisationsbeob-

achtungen: Ein wenig müssen die Teilchen von der Kugelform abweichen.

§ 2. Das elektromagnetische Feld eines Ellipsoids, auf das eine ebene Lichtwelle fällt.

In einer unendlich ausgedehnten Wassermenge befinde sich ein Rotationsellipsoid aus Gold, dessen Lineardimensionen klein gegen die Wellenlänge des Lichts sein mögen. Auf dieses Ellipsoid falle eine ebene, linear polarisierte Welle der Amplitude 1 und der Schwingungszahl  $n$ .

Dann wird durch das Goldteilchen eine Störung des elektromagnetischen Feldes hervorgerufen, die sich unter der soeben erwähnten Voraussetzung, daß das Teilchen klein gegen die Wellenlänge ist, mittels eines Kunstgriffs von Lord Rayleigh<sup>1)</sup> leicht angeben läßt.

Dieser Kunstgriff besteht darin, daß man das elektrische Feld im Innern des Ellipsoids als quasistatisch ansieht. Um es zu berechnen, haben wir also das bekannte Problem zu lösen, daß in ein Medium der Dielektrizitätskonstante  $m_0^2$ , in welchem ein gleichförmiges elektrisches Feld  $\mathfrak{E}_0$  herrscht, ein Rotationsellipsoid der Dielektrizitätskonstante  $m^2$  gebracht wird.

Machen wir den Mittelpunkt des Ellipsoids zum Ursprung eines Koordinatensystems  $\xi, \eta, \zeta$ , dessen  $\xi$ -Achse in die Richtung der Figurenachse des Ellipsoids falle, so wird das elektrische Feld im Innern des Ellipsoids<sup>2)</sup>

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_\xi &= \frac{\mathfrak{E}_{\xi 0}}{1 + \frac{m'^2 - 1}{4\pi} P}, \\ \mathfrak{E}_\eta &= \frac{\mathfrak{E}_{\eta 0}}{1 + \frac{m'^2 - 1}{4\pi} P'}, \\ \mathfrak{E}_\zeta &= \frac{\mathfrak{E}_{\zeta 0}}{1 + \frac{m'^2 - 1}{4\pi} P'}. \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet

$$(2) \quad m'^2 = \frac{m^2}{m_0^2}$$

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 44. p. 28. 1897.

2) Vgl. z. B. R. Gans, Elektrostatik und Magnetostatik, Math. Enc. 5. Art. 15, § 16. p. 329.

das Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Ellipsoids zu der der Umgebung.

Ferner ist  $P$  eine Größe, die nur vom Achsenverhältnis des Ellipsoids abhängt, und die für verlängerte Rotationsellipsoide (Ovoide) den Wert

$$(3) \quad P = 4 \pi \frac{1 - e^2}{e^2} \left( \frac{1}{2e} \lg \frac{1 + e}{1 - e} - 1 \right),$$

für abgeplattete den Wert

$$(4) \quad P = \frac{4 \pi}{e^2} \left( 1 - \frac{\sqrt{1 - e^2}}{e} \arcsin e \right)$$

hat, unter  $e$  die numerische Exzentrizität der Meridianellipse mit den Halbachsen  $A$  und  $B$  verstanden. Es ist also

$$(5) \quad e = \frac{\sqrt{A^2 - B^2}}{A}.$$

$P'$  ergibt sich aus  $P$  durch die Beziehung

$$(6) \quad P + 2 P' = 4 \pi.$$

Aus der Feldstärke  $\mathfrak{E}$  berechnet sich die Polarisation, d. h. das induzierte elektrische Moment der Volumeinheit des Ellipsoids nach der Formel

$$(7) \quad \mathfrak{P} = \frac{m^2 - m_0^2}{4 \pi} \mathfrak{E} = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{4 \pi} \mathfrak{E},$$

so daß das Ellipsoid vom Volumen  $V$  ein elektrisches Moment der Größe

$$(8) \quad \mathfrak{f} = \mathfrak{P} V = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{4 \pi} V \mathfrak{E}$$

darstellt, das sich mit Hilfe von (1) schreiben läßt

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{f}_\xi = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{4 \pi + (m'^2 - 1) P} V \mathfrak{E}_{0\xi} = g \mathfrak{E}_{0\xi}, \\ \mathfrak{f}_\eta = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{4 \pi + (m'^2 - 1) P'} V \mathfrak{E}_{0\eta} = g' \mathfrak{E}_{0\eta}, \\ \mathfrak{f}_z = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{4 \pi + (m'^2 - 1) P'} V \mathfrak{E}_{0z} = g' \mathfrak{E}_{0z} \end{array} \right.$$

oder, indem wir Zähler und Nenner mit  $3/4 \pi$  multiplizieren,

$$(10) \quad \mathfrak{f}_\xi = m_0^2 \frac{m'^2 - 1}{3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4 \pi} P} \frac{3}{4 \pi} V \cdot \mathfrak{E}_{0\xi} = g \mathfrak{E}_{0\xi} \text{ usw.}$$

Hier sind  $g$  und  $g'$  ohne weiteres verständliche Abkürzungen.

In unserem optischen Problem ist  $m'$  das Verhältnis des infolge der Absorption des Goldes komplexen Brechungs-exponenten des Goldes zu dem als reell angesehenen Brechungs-exponenten des Wassers. (Von der Lichtabsorption im Wasser ist also abgesehen.)

Zur Ermittlung der Absorptionskurve einer kolloidalen Goldlösung und der in derselben hervorgerufenen Polarisations-verhältnisse genügt die Kenntnis des elektrischen Moments eines Ellipsoids.

Wünscht man auch das Feld im Außenraum des Ellipsoids, und zwar in Entfernungen, die groß gegen die Halbachsen sind, zu kennen, so kann man dies einfach durch Superposition der Felder Hertzscher Dipole mit den Momenten  $f_x, f_y, f_z$  nach bekannten Formeln<sup>1)</sup> berechnen.

### § 3. Die Absorption.

Im weiteren nehmen wir ein in der Lösung festes Koordinatensystem  $x, y, z$  an. Die ebene Welle pflanzt sich in der  $x$ -Richtung fort und sei in der  $xy$ -Ebene polarisiert, d. h. nur  $\mathfrak{E}_{0x}$  sei von Null verschieden.

Es sei

$$(11) \quad \mathfrak{E}_{0x} = e^{2\pi i \left( nt - \frac{z}{\lambda} \right)}$$

unter  $\lambda'$  die Wellenlänge des Lichts im Wasser verstanden.

Sind die Richtungskosinus der  $\xi, \eta, \zeta$ -Achsen gegen die  $x, y, z$ -Achsen durch das Schema

	$x$	$y$	$z$
$\xi$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$\eta$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
$\zeta$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$

charakterisiert, so ist

$$(12) \quad \mathfrak{E}_{0\xi} = \alpha_3 \mathfrak{E}_{0z}; \quad \mathfrak{E}_{0\eta} = \beta_3 \mathfrak{E}_{0z}; \quad \mathfrak{E}_{0\zeta} = \gamma_3 \mathfrak{E}_{0z},$$

1) Vgl. z. B. R. Gans u. H. Happel, Ann. d. Phys. 29. p. 280. 1909. Formeln (4) und (5).

und nach (10) ist

$$(13) \quad \begin{cases} \bar{f}_z = g \alpha_3 \mathfrak{E}_{0z} \\ \bar{f}_y = g' \beta_3 \mathfrak{E}_{0z} \\ \bar{f}_x = g' \gamma_3 \mathfrak{E}_{0z} \end{cases}$$

Durch Multiplikation der drei Gleichungen (13) mit bzw.  $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$  und Addition ergibt sich

$$(14) \quad \bar{f}_z = \{g \alpha_3^2 + g' (\beta_3^2 + \gamma_3^2)\} \cdot \mathfrak{E}_{0z},$$

oder mit Benutzung einer der Relationen zwischen den Richtungskosinus

$$(15) \quad \bar{f}_z = \{(g - g') \alpha_3^2 + g'\} \mathfrak{E}_{0z}.$$

Sind die Achsenrichtungen der Ellipsoide nach den Gesetzen des Zufalls verteilt, so wird der Mittelwert von  $\alpha_3^2$  gleich  $\frac{1}{3}$  und somit der Mittelwert  $\bar{\bar{f}}_z$  von  $\bar{f}_z$

$$(16) \quad \bar{\bar{f}}_z = (\frac{1}{3} g + \frac{2}{3} g') \mathfrak{E}_{0z} = \bar{g} \mathfrak{E}_{0z},$$

während  $\bar{\bar{f}}_x = \bar{\bar{f}}_y = 0$  wird.

Zur Berechnung des mittleren Moments, das für die Absorption allein in Frage kommt, darf man nach Formel (16) also annehmen, daß die Figurenachsen von je einem Drittel aller Teilchen parallel den drei Koordinatenachsen  $x, y, z$  gerichtet sind.

Nun ist die Absorption pro Längeneinheit<sup>1)</sup>

$$(17) \quad k = \frac{4\pi N}{m_0^2} \frac{2\pi}{\lambda'} \Im m(-\bar{g})$$

oder mit Benutzung der Werte von  $g$  und  $g'$  nach (10)

$$(18) \quad k = N V \frac{6\pi}{\lambda'} \Im m\left(-\frac{a_1}{3} - \frac{2}{3} a_1'\right),$$

wenn wir mit Anlehnung an die Bezeichnungsweise Mies

$$(19) \quad a_1 = \frac{m'^2 - 1}{3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4\pi} P} ; \quad a_1' = \frac{m'^2 - 1}{3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4\pi} P'}$$

setzen.

1) Vgl. G. Mie, l. c. p. 436 Formel (98) oder R. Gans u. H. Happel, l. c. p. 294 Formel (50).

$NV$  ist das gesamte Goldvolumen in der Volumeinheit der Lösung. Diesem proportional ist die Absorption.

Setzen wir schließlich noch

$$(20) \quad k = K \cdot NV,$$

so bedeutet  $K$  die auf die Volumkonzentration Eins berechnete Absorption, und ihr Wert ist

$$(21) \quad K = \frac{6\pi}{\lambda^2} \Im m(-\frac{1}{3}a_1 - \frac{2}{3}a_1') = \frac{1}{3}U_P + \frac{2}{3}U_{P'},$$

wenn  $U_P$  eine Abkürzung für

$$(21') \quad U_P = \frac{6\pi}{\lambda^2} \Im m(-a_1)$$

ist.

Für Kugeln wird  $P = P' = 4\pi/3$ , somit nach (19)  $a_1 = a_1' = m'^2 - 1/m'^2 + 2$ , und (21) geht in die von Mie gefundene Formel über.

#### § 4. Die Absorptionskurven.

Mie hat nach den Beobachtungen von Hagen und Rubens über das Reflexions- und Absorptionsvermögen des Goldes  $m'^2$  für verschiedene Wellenlängen berechnet. Er findet

Tabelle 1.

$\lambda$	$\lambda'$	$m'^2$
420	313	0,00 - $i$ 3,20
450	336	- 0,017 - $i$ 3,32
500	374	- 1,60 - $i$ 2,49
525	393	- 2,45 - $i$ 1,98
550	412	- 3,20 - $i$ 1,57
600	450	- 4,84 - $i$ 1,26
650	487	- 6,97 - $i$ 1,63

In dieser Tabelle bedeutet  $\lambda$  die Wellenlänge in Luft,  $\lambda'$  die in Wasser.

Mit diesen Werten habe ich nach Formel (21') die Größe  $U_P$  für verschiedene Werte von  $P$  und daraus nach (21)  $K$  für verschieden geformte verlängerte und abgeplattete Rotations-

ellipsoide berechnet, indem ich die Werte für  $P$  und  $P'$  aus den Formeln (3) bis (6) entnahm.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Tabelle 2.

Die Größe  $U_P$ .

$\frac{3}{4\pi} P = 0$	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2	
$\lambda = 420$	64,28	70,09	68,84	65,63	61,20	50,77	40,6	36,14	32,14
450	62,10	67,66	65,90	62,30	57,80	47,06	37,4	33,17	29,27
500	41,83	58,82	57,38	84,59	87,74	78,27	59,2	49,99	42,06
525	31,66	51,80	60,49	109,1	124,9	111,2	69,1	52,85	40,81
550	23,94	45,18	64,38	151,7	193,5	125,3	55,2	38,27	27,73
600	17,60	46,30	114,8	392,2	189,0	41,56	16,4	11,57	8,62
650	21,04	90,57	402,7	116,1	45,84	14,44	6,92	5,18	4,01

$\frac{3}{4\pi} P = 1,25$	1,3	1,4	1,5	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0	
$\lambda = 420$	30,34	28,51	25,55	22,87	16,70	13,78	11,52	8,29	6,27
450	27,48	26,02	23,16	20,72	15,10	12,41	10,38	7,47	5,63
500	38,69	35,38	30,07	25,43	16,44	12,70	10,06	6,71	4,77
525	36,11	32,08	25,85	21,00	12,41	9,22	7,09	4,57	3,18
550	24,15	21,00	16,41	13,09	7,52	5,52	4,22	2,70	1,88
600	7,52	6,64	5,31	4,31	2,58	1,94	1,51	0,99	0,70
650	3,59	3,25	2,65	2,20	1,38	1,06	0,84	0,57	0,41

## I. Verlängerte Rotationsellipsoide.

Tabelle 3.

Nr.	$\frac{B}{A}$	$\frac{3}{4\pi} P$
1	1,00	1,0
2	0,77	0,8
3	0,57	0,6
4	0,48	0,5
5	0,40	0,4
6	0,23	0,2
7	0,00	0,0

Tabelle 4.

Die Größe  $K$ .

$\lambda$	Nr. 1	2	3	4	5	6	7
420	40,6	41,0	41,8	42,1	42,0	40,4	36,7
450	37,4	37,8	38,8	39,1	39,3	38,0	34,5
500	59,2	59,4	57,3	54,0	42,7	39,7	30,9
525	69,1	72,3	68,8	60,5	41,5	34,5	24,5
550	55,2	67,3	83,0	66,7	35,4	26,0	16,7
600	16,4	21,6	68,7	136,0	42,7	19,0	8,7
650	6,92	8,3	18,0	41,1	136,4	32,0	8,5

Tabelle 3 enthält in der ersten Kolonne eine laufende Nummer für jede Teilchenform, in der zweiten Kolonne das Achsenverhältnis der Meridianellipse, in der dritten Kolonne die Größe  $3/(4\pi)P$ , die für Felder in Richtung der Figuren-achse in Rechnung kommt.

Die Lösung Nr. 1 z. B. enthält das Gold in Kugelform ( $B/A = 1$ ), die Lösung Nr. 7 in Stäbchenform ( $B/A = 0$ ).

Um die Form der Teilchen unmittelbar anschaulich zu machen, habe ich in Fig. 1 die Meridianellipsen allerdings

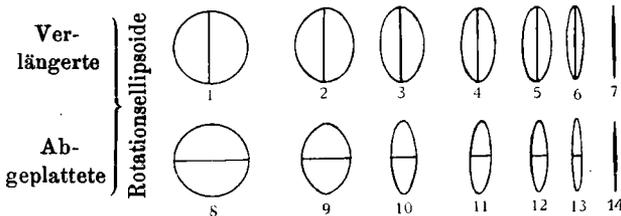
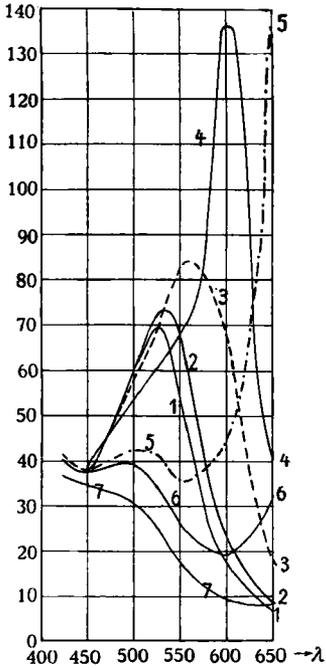


Fig. 1.

nicht genau konstruiert, aber im richtigen Achsenverhältnis unter Markierung der Figuren-achse gezeichnet.

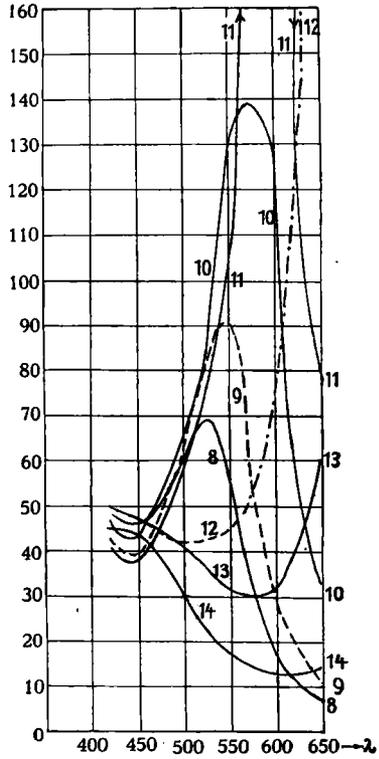
Tabelle 4 enthält für die in der ersten Kolonne angegebenen Wellenlängen (in Luft) die Absorptionen, und zwar bedeuten die Zahlen den Lichtverlust auf dem Wege 1 mm durch eine Lösung von der Konzentration  $NV = 10^{-6}$  (d. h. 1 mm<sup>3</sup> Gold in 1 Liter Wasser), und zwar in Promille.

In Fig. 2 sind die so berechneten Absorptionskurven graphisch dargestellt.



Verlängerte Rotationsellipsoide.

Fig. 2.



Abgeplattete Rotationsellipsoide.

Fig. 3.

II. Abgeplattete Rotationsellipsoide.

Tabelle 5.

Nr.	$\frac{B}{A}$	$\frac{3}{4\pi} P'$
8	1,00	1,0
9	0,62	0,8
10	0,38	0,6
11	0,29	0,5
12	0,22	0,4
13	0,10	0,2
14	0,00	0,0

Tabelle 6.  
Die Größe  $K$ .

$\lambda$	Nr. 8	9	10	11	12	13	14
420	40,6	42,4	46,4	48,8	49,7	49,5	44,9
450	37,4	39,1	43,6	45,7	47,4	47,6	43,3
500	59,2	62,2	64,0	60,6	41,6	41,4	29,5
525	69,1	82,7	87,4	75,8	42,7	36,0	22,2
550	55,2	89,0	131,5	102,9	44,3	31,0	16,8
600	16,4	29,5	126,9	262,5	77,0	31,2	12,0
650	6,92	10,5	31,0	77,7	268,8	60,6	14,2

Tab. 5 entspricht der Tab. 3. Die Lösung Nr. 8 z. B. enthält Kugeln, Nr. 14 Platten. In der unteren Reihe der Fig. 1 findet man die Meridianellipsen mit richtigem Achsenverhältnis gezeichnet.

Tab. 6 entspricht der Tab. 4, gibt also die Absorptionskurven, die in Fig. 3 graphisch dargestellt sind.

Auf den ersten Blick fällt die starke Abhängigkeit der Absorptionskurven von der Teilchenform auf. Während das Absorptionsmaximum bei Kugeln im Grünen liegt, diese also rubinrote Lösungen bilden, rückt es bei Verlängerung sowohl wie bei Abplattung der Teilchen sofort nach den größeren Wellenlängen und wird bedeutend höher, gibt demnach zur Bildung blauer Lösungen Anlaß.

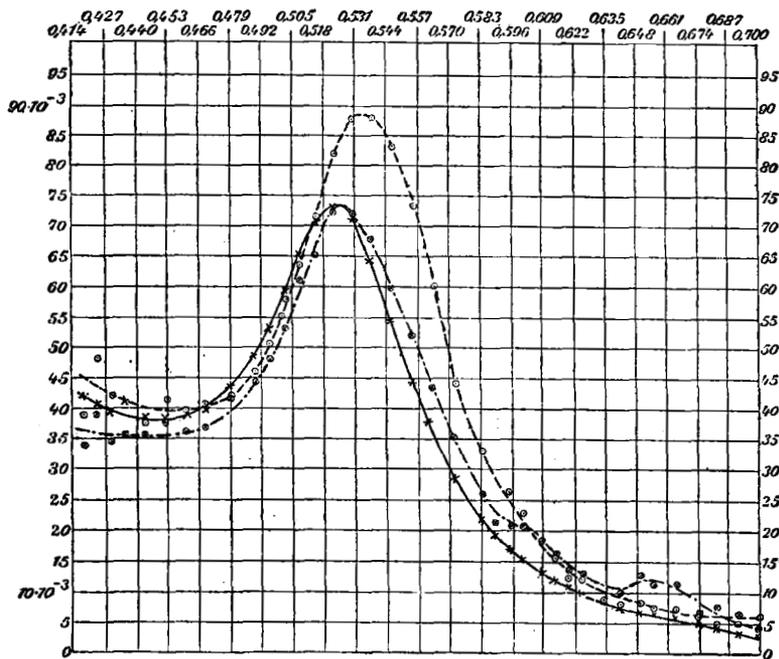
Vergleichen wir die von Steubing an drei roten Lösungen aufgenommenen Absorptionskurven (Fig. 4) mit den von uns berechneten, so können wir den Schluß ziehen, daß *die Goldteilchen in denselben sicherlich genähert Kugelgestalt haben.*<sup>1)</sup>

Andererseits sehen wir, daß auch sehr kleine Teilchen blaue Lösungen ergeben können, was aus der Mieschen Theorie nicht folgte, was aber den Beobachtungstatsachen entspricht (vgl. W. Steubing, Diss. p. 38), nämlich dann, wenn die Teilchen gedehnt oder abgeplattet sind.

Bei Betrachtung der Absorptionskurve Fig. 3, Nr. 14, welche für kreisplattenförmige Teilchen gilt, erscheint es also

1) Dieser Satz ist natürlich *cum grano salis* zu verstehen, da wir nur Kugeln mit Ellipsoiden verglichen haben. Es wäre ja denkbar, daß die Goldteilchen in Oktaederform vorhanden sind. Aber das können wir sagen, daß nicht eine Richtung im Teilchen ihrer Länge nach besonders bevorzugt sein kann.

ganz ausgeschlossen, daß intensiv rote goldhaltige Gläser mit sehr kleinen Teilchen Lamellenform haben, was Siedentopf und Zsigmondy<sup>1)</sup> für nicht unmöglich halten.



Die drei roten Lösungen.

Lösung: B — x — x — } Absorption.  
 „ A — — — — — }  
 „ C — o — o — o — }

Fig. 4.

### § 5. Die Farbe der Goldteilchen.

Für die Ausstrahlung eines Teilchens, auf das eine linear polarisierte Lichtwelle der Amplitude 1 fällt, deren elektrischer Vektor parallel einer der Hauptachsen des Ellipsoids schwingt, ergibt sich

$$(21a) \quad F = \frac{24 \pi^3 V^2}{\lambda'^4} \frac{|m'^2 - 1|^2}{\left[ 3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4\pi} P \right]^2},$$

1) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1903.

wenn  $P$  den Entelektrisierungskoeffizienten für die betreffende Achsenrichtung bedeutet.

Dieser Ausstrahlung proportional ist die Lichtintensität, die man beobachtet, wenn die Visionsrichtung senkrecht zum einfallenden Strahl, aber parallel seiner Polarisationssebene ist.<sup>1)</sup>

Ist das Teilchen ganz beliebig gegen den einfallenden Strahl orientiert, so werden in denselben Schwingungen in allen drei Achsenrichtungen erregt. Blickt man senkrecht zur Figurenachse des Teilchens durch einen analysierenden Nicol, so wird man verschiedene Farbenercheinungen sehen, je nachdem die Schwingungsrichtung des Nicols parallel oder senkrecht zur Figurenachse ist, denn für Schwingungen in diesen beiden Richtungen kommen verschiedene Entelektrisierungskoeffizienten  $P$  in Rechnung.

Entnimmt man aus Tab. 3 bzw. Tab. 5 für das Achsenverhältnis einer gegebenen Meridianellipse die Werte für  $P$  und  $P'$  unter Zuhilfenahme der Formel (6), so kann man nach Gleichung (21a) die Ausstrahlung des Teilchens für die verschiedenen Wellenlängen und somit die Farbe bei gegebener Analysatorstellung berechnen. Das ist in Tab. 7 geschehen. Als Längeneinheit ist dabei das Millimeter gewählt.

Tabelle 7.

Die Größe  $F/V^2$ .

$\lambda$	$\frac{3}{4\pi} P=0$	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2
420	9,68	10,56	10,88	9,89	9,22	7,65	6,12	5,45	4,84
450	7,82	8,51	8,29	7,84	7,27	5,92	4,70	4,17	3,68
500	5,47	7,70	7,51	11,07	11,48	10,24	7,74	6,54	5,50
525	5,48	8,97	10,47	18,91	21,64	19,28	11,98	9,15	7,07
550	5,77	10,87	15,49	36,54	46,59	30,17	13,30	9,22	6,68
600	7,20	18,94	46,93	160,7	77,31	17,00	6,70	4,73	3,53
650	9,73	41,90	186,3	53,71	21,20	6,68	3,20	2,40	1,86

1) Hr. Siedentopf hatte die Freundlichkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß es von Wichtigkeit sei, die Theorie auf einzeln sichtbare, d. h. submikroskopische Teilchen zu erweitern, während die hier behandelten gegen die Wellenlänge kleinen oder mikroskopischen Teilchen nicht einzeln sichtbar zu machen sind.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

$\lambda$	$\frac{3}{4\pi} P=1,25$	1,3	1,4	1,5	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0
420	4,57	4,30	3,85	3,44	2,52	2,08	1,74	1,25	0,945
450	3,45	3,27	2,92	2,61	1,90	1,56	1,30	0,941	0,709
500	5,06	4,63	3,93	3,33	2,15	1,66	1,32	0,878	0,625
525	6,25	5,56	4,48	3,64	2,15	1,60	1,23	0,791	0,552
550	5,82	5,06	3,95	3,15	1,81	1,33	1,02	0,651	0,454
600	3,07	2,71	2,17	1,76	1,05	0,793	0,617	0,406	0,288
650	1,66	1,50	1,23	1,02	0,637	0,492	0,390	0,265	0,190

Hat man es z. B. mit einem verlängerten Rotationsellipsoid vom Achsenverhältnis  $B/A = 0,57$  zu tun, so ist nach Tab. 3  $(3/4\pi)P = 0,6$  und nach Gleichung (6)  $(3/4\pi)P' = 1,2$ . Man erhält also die Farbe des Teilchens, wenn die Schwingungsrichtung des Analysators parallel der Figurenachse steht, aus der mit 0,6 überschriebenen Reihe der vorigen Tab. 7. Dreht man den Nicol um  $90^\circ$ , so kommt dann für die Farbe die mit 1,2 überschriebene Reihe in Frage. Wie man sieht, sind die Strahlungsintensitäten in beiden Fällen ganz verschieden. In der ersten Analysatorstellung sieht das Teilchen rotgelb, in der zweiten grün aus.

Ähnlich bei abgeplatteten Teilchen. Sei das Achsenverhältnis des Ellipsoids z. B.  $B/A = 0,29$ , so ist nach Tab. 5  $(3/4\pi)P' = 0,5$ , also  $(3/4\pi)P = 2$ , und die mit diesen Zahlen überschriebenen Reihen der Tab. 7 geben die Färbungen für die beiden Analysatorstellungen.

Tabelle 8.

Die Größe  $F/F_{525}$ .

$\lambda$	$\frac{3}{4\pi} P = 0$	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2
420	1,77	1,18	0,990	0,523	0,426	0,397	0,511	0,595	0,685
450	1,43	0,949	0,792	0,415	0,336	0,307	0,393	0,456	0,521
500	0,998	0,858	0,716	0,585	0,530	0,531	0,647	0,715	0,779
525	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
550	1,05	1,21	1,48	1,93	2,15	1,57	1,11	1,01	0,945
600	1,31	2,11	4,48	8,50	3,57	0,882	0,560	0,517	0,499
650	1,77	4,67	17,8	2,84	0,980	0,346	0,267	0,262	0,263

Tabelle 8 (Fortsetzung).

$\lambda$	$\frac{1}{4\pi} P=1,25$	1,3	1,4	1,5	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0
420	0,731	0,773	0,860	0,947	1,17	1,30	1,41	1,58	1,71
450	0,552	0,589	0,651	0,717	0,885	0,978	1,06	1,19	1,28
500	0,810	0,833	0,879	0,915	1,00	1,04	1,07	1,11	1,13
525	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
550	0,930	0,910	0,883	0,867	0,843	0,833	0,828	0,823	0,822
600	0,492	0,489	0,485	0,485	0,491	0,497	0,503	0,513	0,521
650	0,266	0,271	0,274	0,280	0,297	0,308	0,317	0,335	0,344

Da die Zahlen in Tab. 7 so sehr stark variieren, ist eine Diagrammdarstellung nicht bequem. Deshalb ist in Tab. 8 die Strahlung angegeben, indem die Strahlung für  $\lambda = 525 \mu\mu$  gleich Eins gesetzt worden ist, d. h. es ist  $F/F_{525}$  tabelliert.

In Fig. 5 und 6 sind für verschiedene an die Kurven angeschriebene Werte von  $(3/4\pi)P$  die Resultate graphisch niedergelegt.

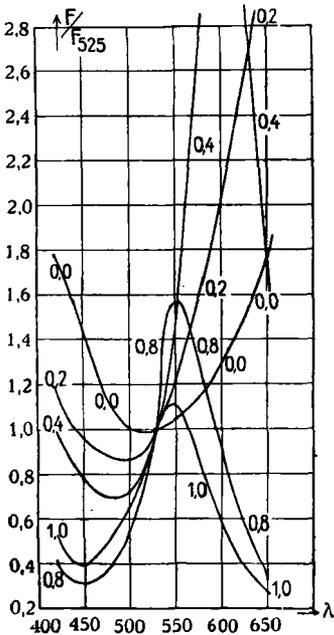


Fig. 5.

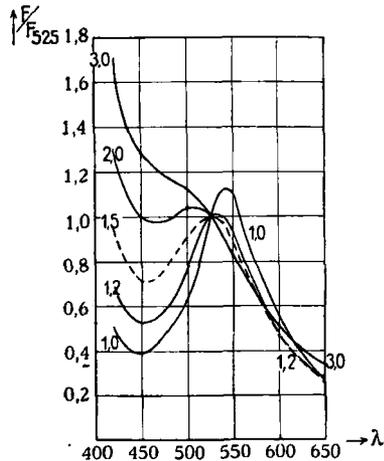


Fig. 6.

## § 6. Die Polarisation.

Um die Polarisationsverhältnisse des von den Goldteilchen seitlich ausgestrahlten Lichtes zu studieren, nehmen wir an, daß eine ebene linear polarisierte Welle sich in der  $x$ -Richtung fortpflanze und daß die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors mit der  $y$ -Achse den Winkel  $\delta$  bilde.

An der Stelle  $x = 0$  habe die Welle die Amplitude Eins, so daß sie sich dort in der Form schreiben läßt

$$(22) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = 0, \\ \mathfrak{E}_y = \cos \delta e^{2\pi i n t}, \\ \mathfrak{E}_z = \sin \delta e^{2\pi i n t}. \end{cases}$$

An dieser Stelle liege ein Teilchen, in welchem wir, wie früher, ein Koordinatensystem  $\xi, \eta, \zeta$  annehmen, dessen  $\xi$ -Achse in die Figurenachse fällt.

Demnach ist

$$(23) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = \alpha_1 \mathfrak{E}_x + \alpha_2 \mathfrak{E}_y + \alpha_3 \mathfrak{E}_z, \\ \mathfrak{E}_\eta = \beta_1 \mathfrak{E}_x + \beta_2 \mathfrak{E}_y + \beta_3 \mathfrak{E}_z, \\ \mathfrak{E}_\zeta = \gamma_1 \mathfrak{E}_x + \gamma_2 \mathfrak{E}_y + \gamma_3 \mathfrak{E}_z. \end{cases}$$

Durch Substitution von (22) in (23) erhält man

$$(24) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = e^{2\pi i n t}(\alpha_2 \cos \delta + \alpha_3 \sin \delta), \\ \mathfrak{E}_\eta = e^{2\pi i n t}(\beta_2 \cos \delta + \beta_3 \sin \delta), \\ \mathfrak{E}_\zeta = e^{2\pi i n t}(\gamma_2 \cos \delta + \gamma_3 \sin \delta). \end{cases}$$

Aus den Formeln (10) und (24) ergibt sich  $f_\xi, f_\eta, f_\zeta$ ,

$$(25) \quad \begin{cases} f_\xi = g e^{2\pi i n t}(\alpha_2 \cos \delta + \alpha_3 \sin \delta) \\ f_\eta = g' e^{2\pi i n t}(\beta_2 \cos \delta + \beta_3 \sin \delta) \\ f_\zeta = g' e^{2\pi i n t}(\gamma_2 \cos \delta + \gamma_3 \sin \delta) \end{cases} \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

und hieraus durch Multiplikation mit den Koeffizienten der neben den Formeln stehenden Kolonnen und nachträgliche Addition unter Benutzung der Relationen für die Richtungskosinus, wenn wir noch die komplexen Größen  $g$  und  $g'$  in der Form schreiben

$$(26) \quad g = m_0^2 \frac{3}{4\pi} V l e^{-i\psi}, \quad g' = m_0^2 \frac{3}{4\pi} V l' e^{-i\psi'},$$

$$(27) \left\{ \begin{array}{l} f_x = m_0^2 \frac{3}{4\pi} \mathcal{V} [l \cos(2\pi n t - \psi) - l' \cos(2\pi n t - \psi')] \\ \quad \alpha_1 (\alpha_2 \cos \delta + \alpha_3 \sin \delta), \\ f_y = m_0^2 \frac{3}{4\pi} \mathcal{V} [l \cos(2\pi n t - \psi) - l' \cos(2\pi n t - \psi')] \\ \quad \alpha_2 (\alpha_2 \cos \delta + \alpha_3 \sin \delta) + m_0^2 \frac{3}{4\pi} \mathcal{V} l' \cos(2\pi n t - \psi') \cos \delta, \\ f_z = m_0^2 \frac{3}{4\pi} \mathcal{V} [l \cos 2\pi n t - \psi) - l' \cos(2\pi n t - \psi')] \\ \quad \alpha_3 (\alpha_2 \cos \delta + \alpha_3 \sin \delta) + m_0^2 \frac{3}{4\pi} \mathcal{V} l' \cos(2\pi n t - \psi') \sin \delta. \end{array} \right.$$

Nun denken wir uns einen Beobachter in der  $y$ -Richtung, d. h. senkrecht zum einfallenden Strahl, blickend, und zwar durch einen Nicol, dessen Schwingungsrichtung mit der  $x$ -Achse den Winkel  $\varepsilon$  bildet, und durch einen Babinetschen Kompensator, der etwa der  $x$ -Komponente gegenüber der  $z$ -Komponente eine Phasenverzögerung  $\beta$  erteilt.

Für diesen Beobachter kommt  $f_y$  überhaupt nicht in Betracht, da ein Dipol nicht in der Richtung seiner Achse strahlt; von  $f_x$  und  $f_z$  kommt nur die Summe der Komponenten in Frage, die in die Schwingungsrichtung des Analysators fallen, d. h.  $f_x \cos \varepsilon + f_z \sin \varepsilon$ , aber wohlgemerkt, nachdem an  $f_x$  die Phasenverzögerung  $\beta$  des Babinetschen Kompensators angebracht ist.

Das Quadrat dieser Komponente von  $f$  ist der Intensität des vom Beobachter wahrgenommenen Teiles des von dem betrachteten Teilchen ausgesandten Lichtes proportional.

Zunächst wird man den Mittelwert des so erhaltenen Ausdruckes über die Zeit bilden, sodann wird man, um natürliches einfallendes Licht zu behandeln,  $\delta$  alle möglichen Werte geben und daraus den Mittelwert berechnen. Schließlich wird man auch  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  alle möglichen Werte geben, etwa indem man

$$28) \quad \alpha_1 = \cos \vartheta, \quad \alpha_2 = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \alpha_3 = \sin \vartheta \sin \varphi$$

setzt.

Das gibt das richtige Resultat, denn da die Teilchen regellos liegen, werden sich nicht die Amplituden, sondern die Intensitäten der Lichtschwingungen jedes einzelnen Teilchens

addieren. Ebenso ist es richtig,  $\delta$  in dem Ausdruck für das Quadrat des Momentes alle möglichen Werte zu geben, da das linear polarisierte Licht der verschiedenen Azimute, das im natürlichen einfallenden enthalten ist, inkohärent ist.

Auf diese Weise findet man, wenn man noch annimmt, daß die Teilchen nur wenig von der Kugelgestalt abweichen, so daß  $l' - l$  und  $\psi' - \psi$  kleine Größen sind, daß die Intensität des durch den Analysator hindurchgehenden Lichtes

$$(29) \quad J \sim \sin^2 \zeta + Q$$

ist. (Wir schreiben das Proportionalitätszeichen, da wir einen gemeinsamen Faktor der beiden Terme fortgelassen haben.)

Der Ausdruck (29) ist von der Phasenverzögerung  $\beta$  des Babinetschen Kompensators ganz unabhängig, d. h. es ist — in Übereinstimmung mit der Beobachtung — kein elliptisch polarisiertes Licht vorhanden.

Der erste Term der rechten Seite repräsentiert linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsrichtung parallel der z-Achse ist, also senkrecht zu der Ebene durch den einfallenden Strahl und die Visionsrichtung. Der zweite Term  $Q$  stellt natürliches Licht dar.

Aus Steubings Beobachtungen ergibt sich nun in der Tat, daß neben dem von der Mieschen Theorie erwarteten linear polarisierten Licht stets ein wenig natürliches vorhanden war. Das läßt mit Sicherheit darauf schließen, daß exakte Kugelgestalt der Teilchen ausgeschlossen ist.

*Vergleichen wir die Absorptions- und Polarisationsbeobachtungen mit der Theorie, so ergibt sich aus ersteren, daß die Abweichungen von der Kugelgestalt nicht groß sein können, aus letzteren, daß kleine Abweichungen aber vorhanden sein müssen.*

Die Größe  $Q$ , welche das Intensitätsverhältnis des natürlichen zum linear polarisierten seitlich ausgestrahlten Licht angibt, hat den Wert

$$(30) \quad Q = \frac{2}{15} \frac{l^2 + l'^2 - 2ll' \cos(\psi - \psi')}{l'^2},$$

wo

$$(31) \quad l e^{-i\psi} = \frac{m'^2 - 1}{3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4\pi} P}, \quad l' e^{-i\psi'} = \frac{m'^2 - 1}{3 + (m'^2 - 1) \frac{3}{4\pi} P'}$$

bedeutet.  $1 - Q$  ist also der sogenannte Polarisationsgrad.

Da die Abweichung von der Kugelgestalt klein angenommen worden ist, so darf man für verlängerte Rotationsellipsoide

$$\frac{3}{4\pi} P = 1 - \frac{4}{5} \frac{A - B}{A}, \quad \frac{3}{4\pi} P' = 1 + \frac{2}{5} \frac{A - B}{A}$$

setzen, während für abgeplattete

$$\frac{3}{4\pi} P = 1 + \frac{4}{5} \frac{A - B}{A}, \quad \frac{3}{4\pi} P' = 1 - \frac{2}{5} \frac{A - B}{A}$$

gilt.

In beiden Fällen ergibt sich

$$(32) \quad Q = 0,192 \left| \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right|^2 \left( \frac{A - B}{A} \right)^2 = h \left( \frac{A - B}{A} \right)^2.$$

In der folgenden Tabelle ist  $h$  mit Hilfe der von Mie<sup>1)</sup> angegebenen Werte für  $\left| \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right|^2$  berechnet.

Tabelle 9.

$\lambda$	$\left  \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right ^2$	$h$
420	0,790	0,152
450	0,805	0,154
500	2,05	0,394
525	3,84	0,737
550	5,18	0,995
600	3,70	0,710
650	2,42	0,465

Läßt man linear polarisiertes und nicht natürliches Licht einfallen, dessen Schwingungsrichtung parallel der  $z$ -Achse liegt, d. h. senkrecht zur Ebene durch den einfallenden Strahl und die Visionsrichtung, so hat man in den Formeln (27)  $\delta = \pi/2$  zu setzen. Im übrigen wird die Rechnung ganz analog und man findet anstatt (29)

$$J \sim \sin^2 \zeta + Q',$$

wo

$$(33) \quad Q' = 0,096 \left| \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right|^2 \left( \frac{A - B}{A} \right)^2 = \frac{h}{2} \left( \frac{A - B}{A} \right)^2,$$

1) l. c. p. 418.

also die Hälfte für den relativen Betrag des natürlichen Lichtes.

Leider habe ich keine quantitativen Angaben über den Polarisationsgrad finden können, aus denen man einen Schluß auf die Abweichung von der Kugelgestalt ziehen könnte.<sup>1)</sup>

Die im Vorstehenden gegebenen Rechnungen sollen auch für Silberteilchen durchgeführt werden, um zu sehen, ob man aus der Farbe derselben Aufschluß über ihre Form im kolloidalen Zustande bekommen kann.

Straßburg, den 15. Januar 1912.

---

1) Hr. Steubing hatte die Freundlichkeit, mir brieflich mitzuteilen, daß bei einfallendem natürlichem Lichte der nicht polarisierte Anteil des seitlich zerstreuten Lichtes weniger als 1 Proz. des polarisierten Anteils betragen habe. Wenden wir diese Angabe auf  $\lambda = 550 \mu\mu$  an, so folgt aus Formel (32) und Tab. 9, daß jedenfalls  $B/A > 0,9$  gewesen ist, d. h. daß die Teilchen weniger von der Kugelgestalt abgewichen sind, als das in Fig. 1 Nr. 2 gezeichnete Ellipsoid.

(Eingegangen 16. Januar 1912.)

---