Über einen neuen Effekt der Strahlung.

Von Fritz Weigert.

V. Mitteilung. Mit vier Abbildungen.

(Eingegangen am 18. November 1920.)

§ 28. Die Farbenänderungen der Photochloride. In den früheren Mitteilungen¹⁾ über die spezifische Wirkung der linear polarisierten Strahlung in verschiedenen lichtempfindlichen Schichten wurde speziell an dem Beispiel der Photochloride gezeigt, daß die Farbenänderungen in der Richtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung (e -Richtung) andere sind, als in der Schwingungsrichtung des magnetischen Vektors (m -Richtung). In der IV. Mitteilung und ausführlicher in der Arbeit in den *Annalen der Physik*²⁾ wurden die Wirkungen der verschiedenen erregenden Farben spektrophotometrisch für natürliches Licht und dichrometrisch für linear polarisiertes Licht genauer analysiert.

Die stärksten dichroitischen Effekte übte das langwellige polarisierte Licht aus. Sie wurden auch am eingehendsten untersucht. Man kann die durch rote natürliche Erregung bewirkte Absorptionsverschiebung und die entsprechenden dichroitischen Verschiebungen durch rotes polarisiertes Licht am kürzesten so beschreiben, daß sich die Absorptionsbande im ersten Fall in allen Schwingungsrichtungen, im zweiten Fall nur in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors von Rot nach Blau verschiebt. Die vor der Belichtung bestehenden blauroten oder rein roten Farbtöne der Photochloridgelatineschichten nehmen durch Wanderung der Absorption ins Blau eine gelblichrote Färbung an.

Die Photochloride bestehen nach Reinders³⁾ aus einer Absorptionsverbindung von metallischem Silber an Chlorsilber. Es liegen hier typisch kolloide Metallfärbungen vor, was besonders auffallend in ihrer starken Variabilität zum Ausdruck kommt. Hierfür mögen einige Beispiele angeführt sein. Wenn die Silbermenge in den Schichten durch stärkeres Vorbelichten vergrößert wird, findet, wie durch spektrophotometrische Messungen bestätigt wurde, eine qualitative Veränderung der Absorption durch Wandern der Absorptionsbande nach Rot

¹⁾ F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 479, 615, 623, 1919; ZS. f. Phys. **2**, 1, 1920.

²⁾ F. Weigert, Ann. d. Phys. **63**, 681, 1920.

³⁾ Reinders, ZS. f. phys. Chem. **77**, 213, 356, 677, 1911.

statt. Das Beersche Gesetz gilt auch nicht angenähert. Beim Auswaschen der von der Präparation in der Schicht enthaltenen farblosen Stoffe, wie Silbernitrat und organischer Säuren, verschiebt sich das Band von Rot nach Blau, die vorher blaurote Farbe wird rein rot. Die feuchten ausgewaschenen Schichten zeigen diese Verschiebung noch stärker, sie sehen gelblicher aus als die trocknen. Es sind dies dieselben Verschiebungen, die von Kirchner und Zsigmondy¹⁾ beim Anfeuchten von Goldgelatineschichten beobachtet wurden. Beim Fixieren endlich, wobei das Chlorsilber aus der Schicht entfernt ward, verschiebt sich die Absorption ganz nach Violett, wobei die Farbe der Schicht gelb bis braun wird. Wir haben allerdings jetzt kein Photochlorid mehr vor uns, und auch in den ersten Beispielen ist diese Bezeichnungsweise nach den Feststellungen Reinders sinngemäß nicht mehr angebracht. Sie soll jedoch der Kürze wegen beibehalten werden.

Der eigentlich färbende Bestandteil des Systems ist das metallische Silber, seine Menge bleibt bis auf das erste Beispiel unverändert, und die Absorptionsverschiebungen sind bedingt durch die verschiedene räumliche Lagerung der einzelnen Silberteilehen und durch die optische Wechselwirkung des Silbers mit anderen ungefärbten Bestandteilen des Systems, die sich beim Auswaschen und beim Fixieren daraus entfernen lassen.

Eine Reihe von theoretischen Ansätzen für die quantitative Deutung der Absorptionsveränderungen im kolloiden System sind u. a. von Kirchner und Zsigmondy¹⁾, Maxwell-Garnett²⁾, Mie³⁾, Steubing⁴⁾, Gans und Happelt⁵⁾ u. A. auf Grund der Gesetze der Lichtzerstreuung an kleinen Teilchen gemacht worden, jedoch ist ihre Anwendung auf die hier interessierenden komplizierten Photochloridgelatinesysteme nicht ohne weiteres möglich.

Die letzten Ursachen für die Farbenveränderungen liegen wohl sicher in der Beeinflussung der Elektronenbewegungen der Silbermoleküle durch die elektrischen Felder benachbarter anderer Atome und Moleküle im Sinne des Starkeffektes.

Die einfachsten Vorgänge liegen in der Absorptionsverschiebung nach Blau beim Aufquellen der Gelatineschichten vor. Sie sind reversibel, denn beim Trocknen verschiebt sich das Absorptionsband

¹⁾ Kirchner u. Zsigmondy, Ann. d. Phys. **15**, 573, 1904.

²⁾ Maxwell-Garnett, Phil. Trans. Roy. Soc. **203**, 385, 1904; **205**, 237, 1906.

³⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

⁴⁾ W. Steubing, ebenda **26**, 329, 1908.

⁵⁾ R. Gans u. W. Happelt, ebenda **29**, 277, 1909.

wieder nach Rot. Kirchner und Zsigmondy sehen die Ursache hierfür in einer Veränderung des Abstandes der einzelnen Primärteilchen¹⁾, welche den heterogenen Komplex, das Sekundärteilchen, zusammensetzen. Je dichter die Primärteilchen gelagert sind, um so mehr verschiebt sich das Absorptionsband nach dem langwelligen Spektralgebiet. Zu einem analogen Resultat kommt auch Maxwell-Garnett.

Das sukzessive Entfernen der farblosen Stoffe des Systems: des Silbernitrats, der organischen Säuren des Chlorsilbers, wirkt nun qualitativ in demselben Sinne wie eine Verringerung der Lagerungsdichte der eigentlichen färbenden Metallteilchen.

Um im folgenden keine weiteren speziellen Annahmen machen zu müssen, in welcher Weise die Art der Lagerung dicht gepackter Systeme die optischen Eigenschaften verändert, möchte ich hierfür den Begriff der „optischen Packungsdichte“ verwenden.

In der „optischen Packungsdichte“ sind die optischen und elektrischen Eigenschaften aller Stoffe, welche in dem Komplex enthalten sind, ihr relatives Verhältnis, ihr Lagerungsverhältnis und die optischen Eigenschaften des Dispersionsmittels integral wirksam und bestimmen gemeinsam mit dem Gesamtvolumen und der Anzahl der Komplexe die optischen Eigenschaften des ganzen Systems. Hiermit steht es nicht im Widerspruch, wenn die Einzelbausteine des Komplexes, also die Primärteilchen, teilweise aus Kristallgittersplittern im Sinne eines Befundes von Scherrer²⁾ bestehen.

Die Absorptionsverschiebungen bei Erregung der Photochloridschichten mit langwelligem Licht verlaufen nun, wie im Abschnitt 30 gezeigt werden wird, gleichfalls ohne eine Veränderung der Silbermenge. Sie sind also auch durch Veränderungen der optischen Packungsdichte bedingt, und die neuen Erscheinungen sind auf bekannte zurückgeführt.

Eine allgemeine Überlegung schließt als Ursache für die Farbänderungen in den hier interessierenden gelatinierten Systemen eine Veränderung der Anzahl und der Masse der Sekundärteilchen aus, die gewöhnlich als eine Veränderung des „Dispersitätsgrades“ bezeichnet

¹⁾ Als „Primärteilchen“ kann man im Sinne der Nomenklatur Mecklenburgs (ZS. f. anorg. Chem. **74**, 262, 1912) Einzelmoleküle oder homogene Komplexe bezeichnen. Diese können sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern, den Sekundärteilchen. Von Zsigmondy werden für dieselben Begriffe die Namen α - und β -Teilchen vorgeschlagen (Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 13).

²⁾ P. Scherrer, Gött. Nachr. 26. Juli 1918, vgl. auch den Abschnitt von Scherrer bei Zsigmondy, Kolloidchemie 1920, S. 407.

wird. Man muß sich vielmehr vorstellen, daß in diesen halbfesten Systemen die bei der Entstehung der Emulsion einmal gebildeten Chlorsilbergelatinekomplexe nach Form und Größe erhalten bleiben. Sie enthalten im Anfang noch andere Bestandteile: durch die Belichtung scheidet sich in ihnen fein verteiltes Silber ab, und durch die S. 437 erwähnten Nachbehandlungen kann man sie allmählich abbauen. Auch nach dem Fixieren bleiben die Silberteilchen noch an ihrer Stelle und man kann gewissermaßen von einer Pseudomorphose des übriggebliebenen Silberkomplexes nach den vorher vorhandenen Chlorsilberkomplexen sprechen. Wie vollkommen diese Pseudomorphose ist, geht daraus hervor, daß die Anisotropie einer polarisiert erregten Schicht erhalten bleibt.

In den folgenden Abschnitten werden eine Anzahl neuer Beobachtungen mitgeteilt werden, welche von dem Gesichtspunkt aus ausgeführt wurden, daß in den Photochloriden kolloide Metallsysteme vorliegen. Es haben sich dabei sehr nahe Beziehungen ergeben zwischen den im Anfang erwähnten Farbenänderungen, die durch recht grobe Beeinflussungen der Schichten hervorgerufen werden, und den extrem feinen und spezifischen Wirkungen durch die Erregung mit einfarbigem linear polarisiertem Licht. Die Diskussion der neuen Erscheinungen vom kolloidchemischen Standpunkt soll an anderer Stelle ausführlich durchgeführt werden.

§ 29. Ultramikroskopische Beobachtungen. Um zu entscheiden, ob die ultramikroskopisch sichtbaren größeren Teilchen in Photochloridemulsionen mit den Farben- und Absorptionsverschiebungen durch farbige Erregung in Beziehung stehen, stellte Herr Dr. Pohle auf meine Veranlassung eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung an. Hier ist nur das Resultat von Interesse, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Ultramikronen nicht an dem Effekt beteiligt sind, sondern daß die in ihrer Gestalt merklich durch die Strahlung veränderlichen Teilchen noch kleiner und nun nicht mehr ultramikroskopisch wahrnehmbar sind.

Die Versuche wurden mit dem äußerst lichtstarken Kardioidkondensor von Zeiss ausgeführt, über dessen Anwendbarkeit für photochemische Untersuchungen von Siedentopf¹⁾ in einer Anzahl von Mitteilungen und außerdem u. A. von Biltz²⁾ berichtet worden ist. Von Siedentopf wurden sehr ausführliche Untersuchungen an den photographisch wichtigen Halogensilberverbindungen angestellt,

¹⁾ Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 33, 1910; Koll.-ZS. 6, 3, 1910; Ber. d. D. Chem. Ges. 43, 692, 1910.

²⁾ Biltz, Koll.-ZS. 12, 296, 1913.

welche ja auch in den Photochloriden vorliegen. Er beobachtete bei der Belichtung der Objekte in dem sehr hellen Fokus des Kardioide-kondensors das Auftreten zahlreicher roter, grüner, gelber und blauer Ultramikronen. (Vgl. die Tafel in der zitierten Abhandlung.)

Für unsere Zwecke kam es darauf an festzustellen, ob die Farbenveränderungen in den glänzend buntfarbigen belichteten Halogensilberpräparaten in irgend einer Beziehung zu den Farben des Beobachtungslichtes stehen, denn die Polarisierungseffekte hängen direkt mit den Farbenanpassungen zusammen¹⁾.

Die gewöhnlich für die Versuche benutzten, deutlich gefärbten Photochloridschichten konnten hierzu nicht verwendet werden, weil sie im Kardioidefokus eine derartig große Anzahl leuchtender Ultramikronen zeigten, daß eine genauere Untersuchung unmöglich war. Die Gelatineschicht eines Plattenstückes von etwa 5 cm² wurde deshalb durch Auflösen in 100 ccm Wasser gelöst und ein Tropfen dieser sehr verdünnten Emulsion entweder auf einem Objektträger eintrocknen gelassen oder in der Quarzkammer von Zeiss flüssig untersucht. Der Versuch auf S. 445 zeigt, daß sich hierbei die Teilchen nicht verändern.

Es zeigte sich nun, daß die sichtbaren Ultramikronen im Beginn der Beobachtung durchweg farblos waren, gleichgültig ob die Lösung vorher mit rotem Licht erregt war oder nicht. Erst bei der Belichtung in der starken Kondensorstrahlung traten buntfarbige Teilchen auf. Wenn die Strahlen der Beleuchtungsbogenlampe ein dunkel- oder hellrotes Farbenfilter passiert hatten, trat die Färbung auch bei langdauerndem Verweilen im Kondensorfokus nicht ein. Sehr langsam mit einem vorgeschalteten Grünfilter, schneller mit einem Gelbfilter, das nur das Blau und Violett abschnitt, und innerhalb weniger Sekunden mit einem Kobaltglas-Kupfervitriol-Blaufilter. Die Erscheinung ist also um so stärker, je größer der Anteil des Lichtes an kurzwelligen Strahlen ist. Im Gegensatz hierzu finden die Farbenanpassungen und dichroitischen Effekte der polarisierten Strahlung besonders stark im langwelligen Gebiet statt. Es sind also verschiedene Vorgänge.

Auch die Farbenänderungen der Teilchen im Fokus, welche schon Siedentopf kurz erwähnte, sind nicht merklich abhängig von der Farbe der Beobachtungsstrahlung. Dies konnte durch umfangreiche statistische Auszählungen und durch die Beobachtung gezeigt werden, daß die Farbenänderungen scheinbar ganz regellos erfolgen. Von zwei unmittelbar benachbarten leuchtenden Teilchen kann das eine das ganze Spektrum von Rot nach Violett und das andere gleichzeitig

¹⁾ Herrn Siedentopf bin ich für einige technische Ratschläge dankbar.

die Farbenfolge in umgekehrter Richtung durchlaufen. Auch ein und dasselbe Teilchen kann mehrmals über das ganze Spektrum oszillieren. Auch diese Farbenänderungen treten nur im kurzwelligen Spektralgebiet auf.

Die Beobachtungen Siedentopfs über den sehr ausgesprochenen Dichroismus der Teilchen konnten bestätigt werden. Es konnte jedoch bis jetzt noch keine Andeutung einer Beeinflussung dieser Erscheinung durch polarisierte Strahlung beobachtet werden. Diese Versuche wurden mit einem Spaltultramikroskop ausgeführt, da der Kardiod-kondensor sich mit linear polarisiertem Licht nicht voll ausnutzen läßt. Sie sollen mit einer anderen Anordnung noch einmal nachgeprüft werden, trotzdem bei der nachgewiesenen Abwesenheit einer Farbenanpassung der Ultramikronen eine Beeinflussung ihres Dichroismus durch polarisierte Strahlung recht unwahrscheinlich ist.

Die Versuche zeigen also, daß der neue Effekt sich nicht im Gebiet der Ultramikronen abspielt, sondern in Teilchen noch kleinerer Dimensionen. Die Schwierigkeit der optischen Auflösbarkeit steht übrigens in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß überhaupt Doppelbrechungen zu beobachten sind. Denn wenn diese durch parallel gerichtete gestreckte Elementarteilchen hervorgerufen ist, so müssen diese nach der Theorie der Stäbchen-Doppelbrechung von Wiener in ihren Dimensionen und ihren gegenseitigen Abständen klein im Vergleich zu den Lichtwellen sein.

Diese Amikronen sind also die Sekundärteilchen, deren optische Packungsdichte die Farbe der Photochloride bedingt. Das einzige Anzeichen, durch welches sie ihre Gegenwart im Ultramikroskop andeuten, ist ein ganz leichter grünlicher Schimmer über den farblosen Teilchen bei der Beobachtung in roterregten Emulsionen. Es ist daher vielleicht nicht ausgeschlossen, daß eine fraktionierte Ultrafiltration und die Beobachtung des Tyndallkegels weiter führen wird.

Dieser Befund besagt natürlich nicht, daß die Färbung der silberhaltigen Emulsionen ausschließlich durch amikroskopische Teilchen bedingt ist. Die direkt sichtbaren sehr zahlreichen Ultramikronen bestimmen zu gleicher Zeit die Lichtabsorption der Systeme und für diesen Anteil werden die Überlegungen Mies in vollem Maße Geltung haben. Man kann sich vorstellen, daß in den großen Teilchen die Amikronen so dicht zusammengetreten sind, daß ihr Einfluß neben dem des Komplexes als Ganzes verschwindet. Diese Ultramikronen konnte man daher als „Tertiärteilchen“ bezeichnen. (Vgl. Anm. S. 439.)

Daß aber den freien Amikronen ein recht beträchtlicher Anteil an der Gesamtabsorption zukommt, geht aus den beobachteten starken

Absorptionsverschiebungen durch Erregung mit rotem natürlichen Licht und den starken dichroitischen Verschiebungen durch linear-polarisiertes Licht hervor. Die Zahlen der Tabelle für die Absorptionsverschiebungen in der IV. Mitteilung ¹⁾ zeigen, daß sich die Extinktion durch Rot-erregung bis etwa 20 Proz. ändern kann, und die linke Seite der Fig. 7 derselben Arbeit ²⁾ weist für Gelb einen Dichroismus von über 0,3 auf, was auf eine Verringerung der Extinktion um weit mehr als 30 Proz. hinweist, ohne daß hiermit eine obere Grenze erreicht ist. Ebenso zeigen die „Extinktionskurven“ in der Fig. 16 der ausführlichen Mitteilung ³⁾ eine recht bedeutende Absorptionsveränderung durch die Amikronen an. Das ganze Problem der Farben kolloider Systeme ist durch diese neuen Beobachtungen noch erheblich verwickelter geworden. Andererseits ist man aber jetzt imstande, durch die Untersuchung von Absorptionsverschiebungen durch farbige Erregung die Anwesenheit heterogener Teilchen noch in solchen Systemen nachzuweisen, in denen die ultramikroskopischen Beobachtungen versagen.

§ 30. Über die Vernichtung der Absorptionsverschiebungen. Schon an verschiedenen Stellen der vorangehenden Mitteilungen wurde darauf hingewiesen, daß es sehr schwierig ist, die beobachteten gerichteten Effekte der polarisierten Strahlung auf chemischem Wege zu deuten. Die experimentellen Stützen für die Behauptung, daß die Farbenänderungen in den Systemen physikalischer Natur sind, waren jedoch nur indirekt. Im folgenden glaube ich eine direkte Stütze durch den Beweis beizubringen, daß die Silbermenge in den erregten Stellen der Schicht nicht verändert wird.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die dichroitischen Effekte qualitativ unverändert bleiben, wenn bei den verschiedenen Nachbehandlungen das Silber nicht angegriffen wird (§ 34), daß sie aber verschwinden, wenn dieses selbst in eine chemische Reaktion eintritt. Die Versuche wurden an den fixierten und unfixierten dichroitischen Photochloridschichten in der Weise ausgeführt, daß das Silber durch verschiedene Oxydationsmittel in den Ionenzustand übergeführt wurde. Dabei bleicht allerdings die Schicht mehr oder weniger vollständig aus, die Absorption wird äußerst gering und ein Dichroismus, der ja nur den Unterschied der Absorption in den verschiedenen Schwingungsrichtungen darstellt, kann naturgemäß auch nicht mehr beobachtet werden.

Nun sind aber in der photographischen Technik eine Reihe von Reaktionen ausgebildet, welche erlauben, das Silber auf chemischem

¹⁾ ZS. f. Phys. 2, 5, 1920.

²⁾ l. c., S. 9.

³⁾ Ann. d. Phys. 63, 712, 1920.

Wege durch andere gefärbte Stoffe zu ersetzen. Hierzu gehören die verschiedenen photographischen Verstärkungsmethoden und die Verfahren zur Färbung der photographischen Kopien. Alle, auf die stark im Rotgelb aufgehellten dichroitischen Schichten angewandt, ergaben übereinstimmend, daß auch in den dunkelgefärbten Schichten der Dichroismus und gleichzeitig die Aufhellung verschwunden waren.

Die einfachsten und klarsten Resultate ergab die bekannte Verstärkungsmethode durch Ausbleichen der Schicht mit Sublimat und nachherige Schwärzung mittels Ammoniak. [Jedes Silberatom wird hier auf dem Umweg über das Gemisch von Calomel und Silberchlorid durch die schwarze komplexe Mercurio-Ammoniakverbindung ersetzt, deren chemische Formel noch nicht einwandfrei feststeht. Wenn die polarisierte Erregung der Schicht mittels dunkelrotem Licht stattgefunden hatte, war die Aufhellung bei der Verstärkung vollkommen verschwunden. Dies war auch nach der Erregung im natürlichen dunkelrotem Licht restlos der Fall.

Wenn der Erregungsfarbe etwas Licht kürzerer Wellenlängen beigemischt war, konnte allerdings an Stelle der vorher vorhandenen Aufhellung eine ganz schwache Verdunklung beobachtet werden, die bei Erregung mit polarisiertem Licht auch einen minimalen Dichroismus zeigte. Auf diese Erscheinung, welche mit abnehmender Wellenlänge an Stärke zunahm, soll auf S. 458 noch einmal eingegangen werden. Sie steht mit der Aufhellung im langwelligen Licht, welche durch den chemischen Vorgang vollständig vernichtet wird, nur in einem sekundären Zusammenhang.

Die Tatsache, daß die erregte Stelle der Schicht sich nach der Verstärkung und nach den anderen chemischen Operationen nicht mehr von der Umgebung unterscheidet, zeigt, daß die Menge der färbenden Substanz in der ganzen Schicht dieselbe ist. Da die komplexe Mercurio-Ammoniakverbindung in einer stöchiometrischen Beziehung zu dem vorher in der Schicht vorhandenen metallischen Silber steht, muß auch dessen Menge durch die Erregung unverändert geblieben sein. Das Verschwinden des Dichroismus zeigt weiter, daß ein chemischer Vorgang in molekularen Gebieten ein derartig katastrophales Ereignis ist, daß dadurch jede bevorzugte Richtung verschwindet.

Wir haben also bei der Erregung der Schichten durch langwelliges Licht eine Verschiebung der Absorption nach dem blauen Ende des Spektrums vor uns, ohne daß die Menge des Silbers abgenommen hat, oder andere Stoffe in die Schicht ein- oder ausgetreten sind. Nach den Ausführungen von S. 438 entspricht dies einer Verringerung des Stark-Effektes oder der optischen Packungsdichte durch eine Ent-

fernung der einzelnen Elemente voneinander, ähnlich wie beim Kirchner-Zsigmondy-Effekt. Man kann daher die Wirkung der Strahlung so definieren, als ob eine Dilatation innerhalb des Komplexes stattgefunden hat, welche in der Richtung des elektrischen Vektors liegt ¹⁾.

§31. Die optische Struktur der Amikronen. Im Abschnitt 29 wurde gezeigt, daß die direkt ultramikroskopisch sichtbaren Ultramikronen nicht an den durch farbige Erregung bewirkten Absorptionsverschiebungen und den dichroitischen Effekten im polarisierten Licht beteiligt sind. Es wurde schon dort als feststehend angenommen, daß hier noch kleinere heterogene Teilchen in Frage kommen, daß also in dem Medium, in welches die Ultramikronen eingebettet sind, das Silber nicht etwa homogen oder molekulardispers verteilt ist. Eine experimentale Stütze hierfür konnte durch den folgenden spektrophotometrischen Versuch erbracht werden.

Eine ausgewaschene trockene Photochlorid-Gelatineschicht wurde zur Hälfte mit natürlichem gelbten Licht erregt und für beide Teile die Extinction ($\log I_0/I$) in dem gelben, grünen und blauen Licht des Quecksilberbogens gemessen. Die Werte sind in der ersten Zeile der folgenden Tabelle verzeichnet.

	Gelb		Grün		Blau	
	unerregt	erregt	unerregt	erregt	unerregt	erregt
trockene Schicht	0,59	0,41	0,81	0,85	0,76	1,07
feuchte Schicht	0,45	0,32	0,65	0,66	0,74	1,10
flüssige Emulsion	0,45	0,32	0,63	0,61	0,75	1,07

Die Verminderung der Extinktion im Gelb und die Vermehrung im Grün und Blau, bei der Erregung, also die Absorptionsverschiebung,

¹⁾ Über den Mechanismus, wie derartige Massenverschiebungen bei der Absorption der Strahlung zustande kommen, kann man noch nichts Bestimmtes aussagen. Es steht jedoch fest, daß die beobachteten Effekte sehr eng mit dem primären durch die Strahlung in dem materiellen System hervorgerufenen Prozeß zusammenhängen, da eine vektorielle Eigenschaft der Strahlung, die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors erhalten bleibt. Einige neue Resultate an Farbstoffschichten, über die in Kürze berichtet werden soll, zeigen, daß eine Bedingung für das Zustandekommen der gerichteten Wirkungen des polarisierten Lichtes die Gegenwart von gewissen Elektronenfängern ist, als welche bei den Farbstoffen der Sauerstoff und bei den Photochloriden wahrscheinlich alle die Stoffe wirken, welche die „optische Packungsdichte“ beeinflussen. Es treten dann bei der Absorption Ladungsverschiebungen ein, welche elektrostatisch irreversible Massenverschiebungen hervorrufen, ohne welche die außerordentlich lange Lebensdauer der Effekte, welche nach Jahren rechnet, nicht verständlich wäre. Die weitere Durchführung dieser Überlegungen ist an anderer Stelle beabsichtigt.

sind wie immer vorhanden. Dann wurden beide Hälften mit Wasser angefeuchtet und wieder photometriert (zweite Zeile). Dadurch verringert sich die Extinktion im unerregten und erregten Zustand im Gelb und Grün, im Blau bleibt sie praktisch konstant. Die Absorption verschiebt sich also in dem bekannten Sinne und die Farbe wird gelblicher. Die Schichten wurden dann bei erhöhter Temperatur von den Glasplatten abgeschmolzen und die flüssige Emulsion so in einer Küvette von 1 cm Schichtdicke untersucht, daß die durchstrahlte Oberfläche ebenso groß war, wie die trockene und gequollene Schicht. Wie die dritte Zeile der Tabelle zeigt, ändert sich dadurch die Extinktion nicht merklich.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß die Farbe der Schichten nicht durch molekular-disperses Silber hervorgerufen ist, welches in der feuchten Schicht so dicht verteilt ist, daß eine merkliche optische Beeinflussung durch benachbarte elektrische Felder eintritt. Denn dann müßte die Absorption sich qualitativ durch das Schmelzen und Verdünnen ändern und die Farbe gelblicher werden. Sondern die Absorption wird durch diskrete Teilchen hoher Silberdichte verursacht, die auch in der flüssigen Emulsion unverändert bleiben. Die Anzahl dieser heterogenen Teilchen hoher optischer Packungsdichte, welche von dem Licht durchsetzt werden, ist unter den eingehaltenen experimentellen Bedingungen im feuchten und flüssigen Zustand der Emulsion unverändert geblieben, und damit auch die Extinktion. Erst dieser Versuch berechtigt dazu, aus den ultramikroskopischen Beobachtungen des § 29 an den verdünnten Emulsionen Schlüsse auf die Eigenschaften der unverdünnten zu ziehen. Andererseits zeigt das qualitativ andere Extinktionsspektrum der trockenen und erregten Schichten, welche ja nach den Ergebnissen des Abschnitts 30 dieselbe Silbermenge in der Flächeneinheit enthalten, wie die feuchten Schichten, daß sich durch die Erregung die optische Packungsdichte innerhalb der Sekundarteilchen geändert hat.

Über die Gestalt und Ausdehnung der heterogenen Mizellen kann man vorläufig noch nichts aussagen. Dagegen scheint dies bis zu einem gewissen Grade für ihre „optische Struktur“ möglich zu sein. Als optische Struktur soll die Verteilung der Absorption für die verschiedenen Farben innerhalb des Mizells bezeichnet werden. Da die Mizelle aus sehr zahlreichen Einzelmolekülen bestehen, werden alle Übergänge in ihren optischen Eigenschaften vorkommen können. Andererseits ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß das Silber und die anderen Bestandteile eines einzelnen Komplexes durch sein ganzes Volumen homogen verteilt sind, wenn man an ihre Ent-

stehung durch allmähliches Zusammenballen denkt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß hierdurch die Einzelteilchen in den inneren Teilen des Mizells dichter gelagert sind, als in den äußeren Zonen (ähnlich wie in Gaskugeln). Die optische Packungsdichte nimmt also vom Kern nach außen hin ab.

Diese qualitative durchaus natürliche Annahme erlaubt im Zusammenhang mit der Tatsache, daß sich mit zunehmendem Starkeffekt oder wachsender optischer Packungsdichte das Absorptionsband nach dem langwelligen Teil des Spektrums verschiebt, ein modellmäßiges Bild von der optischen Struktur der heterogenen Teilchen zu geben, auf welches dann das Ergebnis des Abschnitts 30 zur Deutung des neuen Effektes angewandt werden soll.

Als eine quantitative Grundlage für die folgenden Betrachtungen seien die Ergebnisse der Berechnungen von Maxwell-Garnett¹⁾ über die Farbe kolloidaler Metalle herangezogen. Garnett nimmt kugelförmige Metallteilchen an, deren Durchmesser und Abstände klein gegen die Lichtwellen sind, und berechnet ihre Absorptionskonstanten K für verschiedene Spektralgebiete. Als Maß für ihre Lagerungsdichte D führt er das Volumen des Metalls in der Einheit des Volumens des Mediums ein²⁾. Die Tabelle enthält die Zahlenwerte von K für Silber für $\lambda = 0,630, 0,589, 0,500, 0,450 \mu$ nach Garnett³⁾.

Silber. Werte für K nach Maxwell-Garnett.

Farbe	λ	D								
		0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Rot. . .	630 $\mu\mu$	0,006	—	0,046	0,082	0,163	0,444	4,885	8,00	6,286
Gelb. . .	589	0,008	—	—	0,112	0,238	0,762	14,84	8,33	6,23
Grün. . .	500	0,022	0,053	0,197	0,431	1,401	12,557	8,901	6,85	5,882
Blau. . .	450	0,064	—	0,902	3,50	10,16	7,81	6,49	5,76	5,30

Die Zunahme der Dichte D der Silberteilchen ist natürlich gleichbedeutend mit einer Zunahme der „optischen Packungsdichte“ und man sieht, wie das Maximum sich vom Blau nach Rot verschiebt.

Wenn man jetzt, wie dies auch schon Garnett getan hat⁴⁾, für einzelne Farben die Abhängigkeit der Absorptionskonstante von der Dichte konstruiert, so erhält man eine Isochromatenschar, welche in Fig. 1 dargestellt ist.

¹⁾ Phil. Trans. (A) **203**, 385, 1904; **205**, 237, 1905.

²⁾ l. c. **203**, 395, 1904.

³⁾ Phil. Trans. (A) **205**, 272, Tab. VIII, 1906.

⁴⁾ Phil. Trans. (A) **205**, 274, Fig. 9, 1906.

Bei Kenntnis der Verteilung der optischen Packungsdichte innerhalb des Mizells könnte man nun auch etwas über seine optische Struktur erfahren. Darüber weiß man aber noch nichts. Es soll jedoch provisorisch angenommen werden, daß die Dichteverteilung

längs eines Durchmessers des kugelförmigen Teilchens durch die Fig. 2 dargestellt wird, dann haben die Isochromaten auf einem Durchmesser die in Fig. 3 dargestellte Form¹⁾.

¹⁾ Die Lichtabsorption A an irgend einer Stelle innerhalb des kugelförmig angenommenen Mizells ist für eine Wellenlänge λ in der Entfernung r vom Kugelmittelpunkt durch die noch unbekannte Funktion

$$[A_r]_\lambda = F_\lambda(r)$$

gegeben (Fig. 2) und die Gesamtabsorption durch den Ausdruck

$$[A]_\lambda = \int_{r=0}^{r=r_0} F_\lambda(r) 4\pi r^2 dr \quad (r_0 = \text{Radius des Mizells}).$$

Bei gleicher Form und Größe aller Teilchen ist dies gleichzeitig ein Maß für die Gesamtabsorption in der ganzen Schicht. Hieraus folgt sofort qualitativ die

Es ist klar, daß die in der Fig. 3 dargestellten quantitativen Werte nur ein modellmäßiges Bild für die Absorptionsverteilung innerhalb des Mizells geben. Der relative Verlauf für die einzelnen Farben wird aber auch bei nicht kugelförmiger Gestalt und bei anderem Verlauf der Kurve Fig. 2 immer ein ähnlicher sein. Im allgemeinen kann man sagen, daß bei abnehmender optischer Packungsdichte die Maxima der Fig. 3 nach innen wandern und im Kern verschwinden. Die Gesamtabsorption für die langwelligen Strahlen nimmt ab, und die Farbe des Systems wird gelblicher. Bei zunehmender

Fig. 3.

Packungsdichte wandern sie nach außen und aus dem Kern wachsen immer neue Maxima für längere Wellen heraus, die Farbe wird bläulicher.

Diese Veränderungen treten ein, wenn die Photochloridschicht in der auf S. 437 beschriebenen Art mit Wasser und verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wird, wobei das Mizell als ganzes seine optische Packungsdichte ändert. Dasselbe Resultat folgt aber auch schon aus den Überlegungen von Kirchner und Zsigmondy und Maxwell-Garnett. Die speziellen Annahmen über die optische

geringe Gesamtabsorption für Rot, trotzdem das Maximum einem höheren Wert von K entspricht als für die kurzwelligen Strahlen. Die Hauptmenge der Rot absorbierenden Stellen befindet sich in einer Kugelzone in der Nähe des Zentrums, wo r sehr klein ist. Es folgt aus diesen Diskussionen, daß die Verteilung der Absorption über die verschiedenen Spektralfarben in diesen gefärbten heterogenen Systemen durch ganz andere Ursachen mitbestimmt wird, wie das Absorptionsspektrum von homogenen oder homogen verteilten und gelösten Systemen. So ist die gesamte Rotabsorption nur deshalb so schwach, weil nur wenige, allerdings sehr stark Rot absorbierende Teilchen vorhanden sind (vgl. S. 452).

Struktur brauchen wir erst, um die feineren Änderungen durch die farbige Erregung mit polarisiertem Licht zu verstehen, auf welche in den folgenden Abschnitten eingegangen werden soll.

§ 32. Die Deutung der dichroitischen Effekte. Wenn man auf das Schema der Fig. 3 die am Schluß des § 30 abgeleitete Folgerung anwendet, daß bei Absorption von Strahlung das System sich im Sinne einer Verminderung der optischen Packungsdichte oder so verändert, als ob eine Dilatation in der Richtung des elektrischen Vektors stattfindet, dann ergibt die Diskussion alle bei der Untersuchung des neuen Effektes gefundenen experimentellen Ergebnisse.

Die Dilatationen finden nämlich bei der Erregung durch Licht nicht im ganzen Komplex statt, wie z. B. beim Aufquellen in Wasser, sondern sie sind auf die Zonen innerhalb des Mizells beschränkt, wo die Absorption für eine bestimmte Farbe besonders stark ist, und außerdem finden sie nur in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors statt. Bei Roterregung tritt die Dilatation vorwiegend im inneren Teil des Komplexes, bei Grünerregung in den mittleren und bei Blauerregung in den äußeren Zonen ein. Mit diesen lokalen Dilatationen sind Kompressionen in anderen Zonen des Komplexes verbunden, und es ist klar, daß sie in der Richtung von außen nach innen konzentrisch stärker sein werden, als von innen nach außen¹⁾.

Man kann nun das Modell der Fig. 3 für die verschiedenen Farben diskutieren, was ausführlich an Hand zahlreicher Figuren in der Kolloidzeitschrift beabsichtigt ist. Es ergeben sich dann alle die dichroitischen Veränderungen in Abhängigkeit von der Erregungsdauer, welche in den Figuren 2 bis 6 der IV. Mitteilung für die vier Meßfarben Rot, Gelb, Grün und Blau wiedergegeben sind. Hier soll nur kurz darauf hingewiesen werden, daß z. B. bei Roterregung im Innern des Komplexes eine Dilatation und gleichzeitig eine Absorptionsverringerung für Rot eintritt. In diesem Gebiet bewirkt aber eine Verminderung der optischen Packungsdichte eine Absorptionsverstärkung für alle Farben kürzerer Wellenlänge, also bei Erregung mit polarisiertem Licht einen inversen Effekt. Die Verhältnisse kehren sich aber um, wenn bei fortgesetzter Roterregung die Dilatationen sich bis in die mittleren Zonen des Komplexes ausdehnen, wo

¹⁾ Diese Folgerungen aus der optischen Struktur sind etwas andere als die im § 17 der III. Mitteilung wiedergegebenen speziellen Vorstellungen über die Dilatationsvorgänge in den einzelnen Zonen des Komplexes. Ihnen lag ein sehr viel geringeres experimentelles Material zugrunde. Besonders war zu jener Zeit noch nicht der inverse Effekt bekannt, der die einzelnen Spektralgebiete miteinander verknüpft. Ich möchte deshalb die früheren Vorstellungen über den Aufbau der Komplexe durch die hier wiedergegebenen besser gestützten ersetzen.

die Rotabsorption allerdings nicht mehr maximal, aber noch merklich ist. Dabei wird zuerst das Absorptionsmaximum für Gelb und dann auch das für Grün überschritten und in dieser Reihenfolge verwandelt sich der inverse Effekt für diese Farben in einen normalen. (Vgl. Fig. 2 bis 4 der IV. Mitteilung.)

Bei Blau- und Grünerregung erlauben die analogen Veränderungen die normalen Effekte in den langwelligeren Farben zu deuten und die Kompressionswirkungen nach innen die inversen. Durch diese Gegenwirkung sind auch die merkwürdigen Umkehrungserscheinungen bei Blauerregung zu verstehen. (Fig. 6 der IV. Mitteilung.)

Auch die Veränderung der Doppelbrechung, wie sie sich aus der Fig. 7 in § 25 der IV. Mitteilung bei Roterregung ergibt, folgt direkt aus dem Schema. Es muß jedoch bei dieser Betrachtungsweise beachtet werden, daß die Doppelbrechung eines Spektralgebietes vorzugsweise an den Stellen des Komplexes zur Beobachtung kommt, an denen die Absorption gering ist. Die stark absorbierenden, wenig farbiges Licht durchlassenden Gebiete fallen automatisch bei der Messung aus. Für die Doppelbrechung der roterregten Schichten kommen daher vorzugsweise die äußeren Komplexzonen in Betracht. In diesen hat durch die primären Dilatationswirkungen von innen heraus eine Kompressionswirkung¹⁾ in der Richtung des elektrischen Vektors stattgefunden. Hiermit steht der experimentelle Befund im Einklang, daß der Charakter der Doppelbrechung für Rot negativ gefunden wurde. Im Gegensatz hierzu liegen für Gelb, Grün und Blau die Maximalgebiete der Absorption in den Druckzonen, geringere Absorption dagegen im Innern, wo durch die Roterregung Dilatationen in der Richtung des elektrischen Vektors aufgetreten sind. Diese Zugwirkungen bewirken also für diese Farben eine positive Doppelbrechung, wie sie in der Fig. 7 der IV. Mitteilung zum Ausdruck kommt. Auch die Umkehr des Vorzeichens für Gelb und später auch für Grün bei zunehmender Belichtungsdauer erklärt sich ohne weiteres aus dem Verlauf der Isochromaten in dem Mizell.

Weiter ergibt sich aber aus der Betrachtung des Schemas, daß die dichroitischen Effekte um so stärker sein müssen, je weiter das Spektralgebiet der Erregung von der Eigenfrequenz nach dem langwelligen Ende entfernt ist, und daß gerade im Gebiet der Eigenfrequenz überhaupt keine dichroitischen Effekte eintreten, weil das Maximum der Absorption der Eigenfrequenz in den äußersten

¹⁾ Auch diese Druckwirkungen lassen sich elektrostatisch auf Ladungsverschiebungen zurückführen, welche durch die Strahlungsabsorption bewirkt werden. (Vgl. Anm. auf S. 445).

Zonen, im Gebiet des Minimums der optischen Packungsdichte liegen würde, also keine weitere Verringerung mehr eintreten kann. Auch diese etwas paradoxe Folgerung tritt in der schon in der ersten Mitteilung beschriebenen auffallenden Verringerung der Effekte nach dem kurzwelligen Spektralgebiet zutage.

§ 33. Die Veränderungen im natürlichen Licht und der indirekte Effekt. Es seien hier noch die Veränderung der Absorption durch natürliches einfarbiges Licht und die Erscheinungen des „indirekten Effektes“ kurz diskutiert. Die in der IV. Mitteilung § 23 beschriebenen „Absorptionsverschiebungen“ in natürlichem Licht ergeben sich ohne weiteres aus den Diskussionen des vorigen Abschnittes, wenn man berücksichtigt, daß die Dilatationen und die sekundären Druckwirkungen innerhalb eines Komplexes nach allen Richtungen stattfinden.

Dies führt auch zur Deutung der beobachteten Farbenverschiedenheiten, wenn eine Photochloridschicht einmal mit linear polarisiertem, ein anderes Mal mit natürlichem oder zirkulärpolarisiertem Licht derselben Energie belichtet wurde. Diese indirekte Möglichkeit des Nachweises der spezifischen Wirkung des polarisierten Lichtes ist in § 12 der II. Mitteilung zuerst besprochen und eingehend im Abschnitt III und VIII B der ausführlichen Arbeit ¹⁾ dargestellt.

In linear polarisiertem roten Licht findet nach Fig. 3 eine Aufhellung im Rot in einer Schwingungsrichtung statt, die mit zunehmender Intensität immer geringer wird, weil die Wirkung in immer weiter vom Zentrum abstehende Zonen eindringt. In natürlichem Licht bleibt die Wirkung derselben Energie gering, allerdings nach allen Richtungen verteilt, in den näheren Zonen stecken. Die mit bloßem Auge zu beobachtende Aufhellung im Rot ist in natürlichem Licht daher stärker. Umgekehrt wird durch das weitere Eindringen der Dilatationen in das maximale Absorptionsgebiet für Grün für diese Farbe die Aufhellung im polarisierten Licht stärker sein als im natürlichen Licht. Beides wurde beobachtet.

Auch für natürliches Licht gilt, daß die auffallenden Wirkungen um so stärker sind, je weiter die Erregungsfarbe von der Eigenfrequenz entfernt ist. Da aber in diesem Gebiet ein starkes Abklingen der Gesamtabsorption stattfindet, so muß die Wirkung ein Maximum auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande haben.

Wir haben also einen Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum des lichtempfindlichen Systems und dem „Empfindlichkeits-

¹⁾ Ann. d. Phys. 63, 686, 717, 1920.

spektrum“ für den eigentlich beobachteten Vorgang. Für eine derartige Verschiedenheit sind in der Literatur schon ziemlich zahlreiche Beispiele bekannt, von denen hier nur die bekannte Verschiebung des Sensibilisierungsmaximums der photographischen Platten nach der langwelligen Seite der Absorptionsbande des sensibilisierenden Farbstoffes, als ein Beispiel für photochemische Vorgänge, und die vor wenigen Monaten von Gudden und Pohl¹⁾ aufgefundenen Leitfähigkeitserhöhungen fester Dielektrika als ein Beispiel für photoelektrische Prozesse angeführt seien. An anderer Stelle sollen die Gründe diskutiert werden, die es wahrscheinlich machen, daß diesen und anderen Erscheinungen ähnliche Ursachen zugrunde liegen, wie den Farbenanpassungen der Photochloride.

§ 34. Nachbehandlung erregter Schichten. Am Schluß des Abschnittes 31 wurden an Hand des Modells der optischen Struktur der Komplexe die Farbenänderungen der Photochloride bei verschiedenen Nachbehandlungen diskutiert, und in den Abschnitten 32 und 33 bei Erregung mit polarisiertem und natürlichem mehrfarbigem Licht. Daß tatsächlich sowohl Quellungs- und Lösungsmittel als auch die farbige Lichterregung die Absorptionsverhältnisse in derselben Weise beeinflussen, geht aus Versuchen hervor, in denen die Schichten beiden Einflüssen gleichzeitig unterworfen wurden.

Die Versuche wurden so angestellt, daß eine Photochloridschicht zuerst mit langwelligem linearpolarisiertem Licht erregt wurde und dann die Veränderung des Dichroismus für die verschiedenen Meßfarben nach einer Nachbehandlung bestimmt wurde. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen tabellarisch eingetragen. Die Zahlen bedeuten den Dichroismus $\log I_e/I_m$. (Vgl. IV. Mitteilung, § 24.)

Auch die ausführliche Diskussion dieser Versuche ist in der Kolloidzeitschrift an Hand von Figuren beabsichtigt. Hier sei nur das Ergebnis kurz wiedergegeben. Alle Veränderungen des Dichroismus durch Nachbehandlungen lassen sich an Hand der Fig. 3 dadurch deuten, daß das bei der polarisierten Roterregung entstandene anisotrope Dilatationsgebiet im Zentrum des Komplexes erhalten bleibt. Bei der Verringerung der optischen Packungsdichte des Gesamtkomplexes durch das Aufquellen und durch das Herauslösen der verschiedenen farblosen Beimengungen wandern die Absorptionsmaxima für die kurzwelligen Strahlen in das Dilatationsgebiet hinein und die dichroitischen Effekte für diese Farben werden zunehmend positiver. Die Maxima der langwelligen Isochromaten werden immer kleiner

¹⁾ Gudden u. Pohl, ZS. f. Phys. 1, 365; 2, 181, 361, 1920.

und verschwinden im Zentrum. Dies bedingt einen abnehmenden dichroitischen Effekt für diese Farben. Es findet also dasselbe statt, was im § 32 beim Ausdehnen des Dilatationsgebietes in die äußeren Zonen des Komplexes mit zunehmender Erregungsdauer beschrieben wurde, nur daß jetzt bei der allgemeinen Verringerung der optischen Packungsdichte die Maxima in das konstante zentrale Dilatationsgebiet hineinlaufen.

1. Aufquellen der Schicht.

Meßfarbe	Rot (etwa 650)	Gelb (579)	Grün (546)	Blau (434)
10' rot erregt, trocken .	+ 0,031	+ 0,088	+ 0,036	— 0,009
" " " feucht .	+ 0,021	+ 0,044	+ 0,046	— 0,005
" " " trocken .	+ 0,029	+ 0,074	+ 0,027	— 0,011

Wie die Farbenänderungen beim Kirchner-Zsigmondy-Effekt sind auch die dichroitischen Veränderungen annähernd reversibel. Für Blau und Grün ist der Effekt im feuchten Zustand positiver, für Rot und Gelb schwächer positiv als im trockenen Zustand.

2. Auswaschen des Silbernitrats und der organischen Säuren. In der Tabelle sind die Ergebnisse zweier Versuche eingetragen. Die Absorption im Blau war so stark, daß keine sicheren Messungen gemacht werden konnten.

Meßfarbe	Rot	Gelb	Grün
I. { unausgewaschen . .	+ 0,118	+ 0,076	— 0,085
{ ausgewaschen . . .	+ 0,052	+ 0,106	+ 0,098
II. { unausgewaschen . .	+ 0,142	+ 0,043	— 0,118
{ ausgewaschen	+ 0,055	+ 0,095	+ 0,069

Hier findet die Positivierung für Gelb und Grün statt. Im Grün tritt sogar ein Wechsel des Vorzeichens ein. Im Rot der Erregungsfarbe ist der positive Dichroismus in der ausgewaschenen Schicht geringer.

3. Fixieren.

Meßfarbe	Rot	Gelb	Grün	Blau
ausgewaschen, trocken .	+ 0,064	+ 0,191	+ 0,136	— 0,032
fixiert, trocken	+ 0,038	+ 0,075	+ 0,096	— 0,015
" feucht	+ 0,021	+ 0,034	+ 0,053	+ 0,017

Die optische Packungsdichte verringert sich schrittweise von der ausgewaschenen trockenen Schicht über die fixierte trockene zur fixierten feuchten Schicht. Dabei nimmt der positive Dichroismus für die langwelligen Farben, zu denen in diesem Fall auch das Grün

gehört, dauernd ab, während er sich für Blau dauernd positiviert. Es findet in den feuchten Schichten auch hier ein Wechsel des Vorzeichens statt.

Alle in den Tabellen wiedergegebenen Versuche sind nur Beispiele aus Reihen, die immer ein qualitativ ähnliches Resultat ergeben haben. Die Diskussion der letzten Versuche läßt eine interessante Schlußfolgerung auf die Möglichkeit zu, die dichroitischen Effekte durch Thiosulfat zu fixieren. Diese Beständigkeitserhöhung beruht einfach darauf, daß die optische Packungsdichte so weit herabgesetzt ist, daß eine durch Strahlungsabsorption bewirkte weitere Veränderung keine merkliche Absorptionsveränderung mehr zur Folge haben kann. Die gelbe Farbe entspricht schon annähernd der Farbe des molekular-dispersen Silbers.

Auch die Veränderung der Doppelbrechung der polarisiert erregten Photochloridschichten nach den verschiedenen Nachbehandlungen ist in Übereinstimmung mit dem Schema für die optische Struktur der Komplexe. Die Besprechung dieser allzu speziellen Fragen soll jedoch an dieser Stelle unterbleiben.

Daß die einzelnen Komplexe, nachdem ihre optischen Packungsdichten lokal durch farbige Erregung verändert sind, ganz überraschend stabil sind, geht aus dem S. 445 beschriebenen Versuch hervor. Die Veränderung der optischen Struktur des Mizells bleibt in der flüssigen Emulsion erhalten. Die gerichteten Wirkungen verschwinden natürlich beim Schmelzen.

Alle diese Betrachtungen gelten nur für die Aufhellungserscheinungen in den angelaufenen, Silberteilechen enthaltenden Photochloridmizellen. Die Dunkelung durch Silberabscheidung ist ein viel verwickelterer Vorgang, der mit dem Einfluß der optischen Packungsdichte auf das Absorptionsspektrum des Chlorsilbers, welches im Ultraviolett liegt, im Zusammenhang steht. Das Studium, welches besonders für die photographischen Prozesse wichtig ist, kann erst nach Ausbildung quantitativer dichrometrischer Methoden im Ultraviolett in Angriff genommen werden.

§ 35. Über dichroitische Effekte durch natürliches Licht. Schon im § 21 der IV. Mitteilung wurde gezeigt, daß man bei seitlicher oder streifender Erregung von Photochloridschichten mit natürlichem Licht dichroitische Veränderungen feststellen kann. Die bevorzugte Richtung kam hier durch die bevorzugte Komponente der elektrischen Vektoren in der Schichtebene in das System hinein. Um auch beim normalen Lichteinfall in das lichtempfindliche System und bei normaler Beobachtung gerichtete Wirkungen hervorzurufen, müssen

schon von vornherein in diesem besonders bevorzugte Richtungen vorhanden sein.

Ein experimentelles Beispiel hierfür wurde schon von Ambronn¹⁾ geliefert, der zeigte, daß natürliche Fasern, welche mit Silbersalzen getränkt sind, im Licht metallisches Silber abscheiden, und daß die Silberfärbung sehr stark dichroitisch ist. Ambronn hat dann mit diesen Fasern eine Reihe von photographischen Operationen vorgenommen: Er hat das Silber in andere Formen umgewandelt, hat es durch Gold ersetzt usw. und konnte immer den Dichroismus erhalten. Es ist diese Erscheinung so zu deuten, daß die gerichtete Struktur der Fasern ihre Richtung auch auf die Form der färbenden Komplexe überträgt.

Eine neue Beobachtung schien nun in derselben Richtung zu liegen. Wenn man nämlich mit rotem polarisierten Licht stark erregte blaurote nicht ausgewaschene Photochloridschichten nachher mit natürlichem blauen Licht weiter belichtete, hatte sich der Dichroismus an diesen nachbelichteten Stellen verstärkt.

Bei diesen Versuchen hat sich das in der ausführlichen Arbeit²⁾ beschriebene Halbschatten-Dichrometer als ein sehr empfindliches Instrument erwiesen, noch sehr geringe Veränderungen des Dichroismus durch eine Differentialbeobachtung festzustellen. In dem hier interessierenden Fall wurde wie gewöhnlich ein kreisrundes Feld mit

linear polarisiertem Licht erregt.

Dann wurde durch einen schwarzen Papierstreifen, dessen Kante als Durchmesser senkrecht zur Richtung des elektrischen Vektors durch das erregte Feld ging, die eine Hälfte abgedeckt und die

andere mit blauem natürlichem Licht nachbelichtet. Nach dem Fortnehmen des Blendenstreifens war die nachbelichtete halbkreisförmige Hälfte deutlich dunkler.

Die erregte Plattenstelle wurde dann so auf der drehbaren Trommel des Lippichschen Halbschattenapparates befestigt, daß die Trennungslinie der beiden Halbkreise als Durchmesser durch den Halbschatten ging und entweder unter $+45^\circ$ oder -45° dazu eingestellt werden konnte. Der Dichroismus konnte jetzt durch Drehen des Analysators beobachtet werden und die allergeringsten Verschiedenheiten des Dichroismus in den beiden Halbfeldern konnten dadurch

¹⁾ Ambronn, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 31. Juli 1899.

²⁾ Ann. d. Phys. 63, 699, 1920.

erkannt und gemessen werden, daß die Halbschattentrennungslinie nicht in beiden Feldern gleichzeitig verschwindet. Das Bild, welches sich im Okular des Halbschattenapparates darstellt, ist in der Fig. 4¹⁾ wiedergegeben.

Bei dem beschriebenen Versuch wurde nun in allen Fällen festgestellt, daß der Dichroismus durch die Nachbehandlung mit natürlichem blauen Licht verstärkt war. Der Unterschied blieb beim Auswaschen und Fixieren bestehen, und auch nach dem Verstärken war er noch schwach zu bemerken. Wir haben hier also eine Neuabscheidung von metallischem Silber in dichroitischer Form durch natürliches blaues Licht vor uns, und es liegt nahe, diese neue Erscheinung auf die gerichteten Dilatations- und Kompressionswirkungen innerhalb des Mizells zurückzuführen, welche durch die vorhergehenden Erregungen mit linear polarisiertem Licht ausgeübt worden sind.

Um dieses festzustellen, wurde in einem kleinen Membran-Dehnapparat, den mir Herr Professor Ambronn in freundlicher Weise leihweise zur Verfügung gestellt hat, eine normale abgezogene Chlorsilbergelatineschicht im gedehnten Zustand mit natürlichem blauen Licht dunkel gefärbt. Nach dem Belichten einer benachbarten Stelle im entspannten Zustand konnte im Dichrometer differentiell festgestellt werden, daß die bei der ersten Belichtung aufgetretenen dichroitischen Eigenschaften auch im entspannten Zustand erhalten blieben. Es ist also durch Dunkelung von gedehnten Chlorsilberschichten im natürlichen Licht ein dauernder Dichroismus erzeugt worden²⁾.

Die Analogie der von Ambronn beobachteten Erscheinungen an den natürlichen Fasern mit den beiden zuletzt beschriebenen ist so groß, daß man allein hieraus schließen könnte, daß bei der Erregung mit polarisiertem Licht mechanische Druck- und Zugwirkungen in den Schichten auftreten.

Die auf S. 444 beschriebenen geringen Verdunkelungen und der schwache Rest-Dichroismus nach dem Verstärken der erregten Schichten nahmen zu, je mehr kurzwelliges Licht der erregenden Strahlung beigelegt war. Diese Erscheinungen sind gleichartig wie die dichroitische Neubildung von Silber durch natürliches Licht auf vorher erregten

¹⁾ Die mit blauem natürlichem Licht nachbelichteten Sektoren sind durch einen Stern bezeichnet. Wenn durch die Nachbelichtung keine Veränderung des Dichroismus eingetreten ist, kann beim Drehen des Analysators ein Bild wie I eingestellt werden, falls eine Veränderung des Dichroismus stattgefunden hat nur ein Bild wie IIa oder IIb.

²⁾ Prinzipiell ist es auf diese Weise möglich, die Zug- und Druckrichtungen in einem irgendwie belasteten lichtempfindlichen durchsichtigen Stoff auch nach der Beanspruchung dauernd festzuhalten.

Schichten. Die Beständigkeit dieser dichroitischen Dunkelung auch chemischen Umwandlungen gegenüber wird aus der folgenden Überlegung verständlich. Durch die Einlagerung der Silberchloridteilchen in die natürlichen Fasern, durch die mechanische Dehnung der Gelatineschichten und durch die polarisierte Erregung mit langwelligem Licht werden die Komplexe in einer Richtung besonders stark deformiert. Ihre Lichtabsorption verändert sich dadurch in der Dehnungsrichtung. Wenn jetzt Licht auf diese deformierten Teilchen wirkt, wird es längs der Dehnungsrichtung anders wirken als senkrecht zu ihr, und das Silber scheidet sich in dem Komplex nicht gleichmäßig verteilt ab, sondern in Form von parallelen Stäbchen oder scheibchenförmigen Anhäufungen. Diese Verteilung bleibt nun auch bei der Entspannung und bei beliebigen Nachoperationen, welche nicht zu einer Verflüssigung führen, erhalten und bewirkt im Sinne der lamellaren oder Stäbchen-Doppelbrechung Wieners eine dauernde Anisotropie und Dichroismus.

Im Gegensatz hierzu werden die kleinsten Teilchenverschiebungen, welche allein dem eigentlichen neuen Effekt zugrunde liegen, durch chemische Umwandlung der verschobenen Teilchen ungeordnet und führen dadurch zu einem vollständigen Verschwinden des Effektes.

§ 36. Schluß. Die in den vorstehenden Abschnitten mitgeteilten neuen experimentellen Ergebnisse bei der Untersuchung der spezifischen Wirkung des linear polarisierten Lichtes auf Photochlorid-Gelatineschichten haben insofern eine Vereinfachung des Problems gebracht, als sie das Gebiet, in dem sich die neuen Erscheinungen abspielen, begrenzen.

So wurde durch die ultramikroskopischen Versuche festgestellt, daß die Absorptionsverschiebungen und dichroitischen Effekte nicht an Komplexe gebunden sind, die ultramikroskopisch sichtbar sind. Die spektrophotometrischen Messungen an gequollenen und geschmolzenen Emulsionen zeigten, daß die Farbänderungen sich in sehr kleinen heterogenen Teilchen, Amikronen, abspielen, die in ihrer Form und Struktur außerordentlich stabil sind. Das Verschwinden des Dichroismus und der Aufhellungen durch den Übergang der färbenden Silberteilchen in den Ionenzustand beweist ferner, daß bei der Erregung mit farbigem Licht die vorher in der Flächeneinheit enthaltene Silbermenge ungeändert bleibt. Die Wirkung der Erregung ist daher eine physikalische.

Die in der IV. Mitteilung beschriebenen Absorptionsverschiebungen stellen die neuen Erscheinungen in Parallele zu den Farbenänderungen kolloider Metallsysteme, deren letzte Ursache die variable Beeinflussung der optischen Eigenschaften der Moleküle durch die elek-

trischen Felder eng benachbarter Teilchen im Sinne des Starkeffektes ist. Um die tatsächlichen Verhältnisse zu kennzeichnen, wird für die integrale Zusammenfassung aller in diesem Sinne wirkenden Faktoren der Ausdruck „optische Packungsdichte“ vorgeschlagen. Dann kann man sagen, daß die farbige Erregung das System im Sinne einer Verringerung der optischen Packungsdichte in der Richtung des elektrischen Vektors beeinflusst. Da die chemische Zusammensetzung der heterogenen Komplexe oder Mizelle konstant bleibt, entspricht dies einer scheinbaren oder wahren Dilatation in der Richtung des elektrischen Vektors.

Unter Hinzuziehung der Erfahrungstatsache, daß mit zunehmender optischer Packungsdichte eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach dem langwelligen Ende des Spektrums stattfindet, und der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß die Dichte der sich langsam bildenden Komplexe und daher auch ihre optische Packungsdichte von außen nach dem Kern zunimmt, kann man sich ein schematisches Bild von der „optischen Struktur“, der Verteilung der Absorption innerhalb der Komplexe machen, deren Größe unterhalb der Grenze der ultramikroskopischen Wahrnehmung liegt. Die quantitativen Unterlagen wurden den Berechnungen von Maxwell-Garnett über die Farben von kolloiden Metallen entnommen.

Die Diskussion dieses Modells, aus dem hervorgeht, daß die Hauptabsorption für die langwelligen Strahlen im Kern des Mizells liegt, für die kurzwelligen dagegen in den äußeren Zonen, erlaubt nicht nur sämtliche Beobachtungen über die Wirkungen der verschiedenen Farben, welche in der IV. Mitteilung beschrieben worden sind, in bezug auf die spektrale Verteilung des Dichroismus und der Doppelbrechung zu deuten, sondern auch die dichroitischen Verschiebungen, welche durch verschiedenartige Nachbehandlung der polarisiert erregten Schichten bewirkt werden, und welche im § 34 mitgeteilt werden.

Diese Diskussionen bedienen sich nur der einen beschreibenden Vorstellung, daß durch die Erregungen mechanische Verschiebungen innerhalb der Komplexe stattfinden. Hiermit ist noch nichts ausgesagt, wie diese Verschiebungen tatsächlich zustande kommen. Es scheint aber wohl unzweifelhaft, daß sie sehr eng mit dem primären Prozeß der Strahlungsabsorption zusammenhängen, da die vektoriellen Eigenschaften der Strahlung in den beobachteten Erscheinungen noch erkennbar sind.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.