Räumen zeigt: in jeder Alveole befindet sich gewöhnlich ein gut ausgebildetes Kriställchen in Form einer rhombischen Tafel, während rings um das Kristall, in einer breiten, leeren Zone, die Granula des Gels verschwinden, die eben zur Kristallbildung gedient haben³⁾.

Schließlich hat man aber eine wahre Lösung ohne Mizellen (Jodverbindung des Glycerins), aber, bei geeigneter Konzentration, mit zahlreichen schwebenden und fixierten Jodkriställchen.

Mit Terpentinöl bildet Jod ebenfalls eine gelbe Pseudolösung mit zahlreichen Mizellen. Im gelben Lichte verbleicht diese Lösung nach und nach ohne Vermehrung der Mizellen⁴⁾.

Die Lösung in Amylalkohol ist ebenfalls eine mizellare Pseudolösung, die aber sehr lichtempfindlich ist: durch die Belichtung erscheinen rasch Wolken von feinen Mizellen, welche sich nach und nach auf die Glasflächen feststellen. Bei Lichtabschluß findet eine teilweise Reversion dieser Mizellenbildung statt.

Die Lösung in Tereben bildet gewisse Eigentümlichkeiten. Das Jod scheint sich sehr

³⁾ Dieselbe wabige Struktur des Gels sieht man bei Alcohol absolutus sehr deutlich nach Einwirkung des weißen Lichtes; doch kommt es hier nicht zur Kristallbildung, sondern nur zur Aggregation von Mizellenhaufen in der Mitte der Alveolen.

⁴⁾ Das angewandte Terpentinöl war stark ozonhaltig!

rasch darin zu verflüssigen, unter Bildung einer eigentlichen Emulsion, deren Tröpfchen sich nach und nach auflösen. Die dadurch gebildete Lösung ist ebenfalls sehr lichtempfindlich: es entstehen rasch Mizellenwolken und die anfangs tiefbraune Lösung verbleicht nach und nach, um schließlich farblos zu werden.

Die Abhängigkeit der Intensität der Brown'schen Bewegung von der Zähigkeit der flüssigen Phase beobachtet man sehr deutlich, einerseits bei der Pseudolösung in Essigäther, wo die Bewegung sehr lebhaft ist, andererseits bei Paraffinöl und Amylalkohol, wo sie dagegen sehr träge, beinahe kaum sichtbar wird.

Es wären noch zahlreiche Eigentümlichkeiten zu beschreiben, welche bei diesen Experimenten beobachtet wurden: so sind z. B. die Aetzungsfiguren der Jodkristallflächen, die man mit den verschiedenen Lösungsmitteln erhält, sehr merkwürdig und sehr verschieden, doch muß ich mich vorderhand damit begnügen, zum Schlusse, das Beobachtungsmaterial in der Form einer tabellarischen Uebersicht der studierten Jodlösungen zusammenzustellen.

Ein Versuch, einige der beobachteten Erscheinungen in chemischer und physiko-chemischer Hinsicht zu deuten, soll einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

Lausanne, im März 1910.

Bildung amikroskopischer Goldkeime durch Bestrahlung von Goldsalzlösungen mit ultraviolettem Licht.

Von The Svedberg.

(Eingegangen am 31. März,

Durch einige im Zusammenhang mit meiner Untersuchung über Metallzerstäubung durch ultraviolettes Licht¹⁾ angestellten Versuche auf die große kondensierende Kraft der Lichtenergie aufmerksam gemacht, wurde ich ermutigt nachzusehen, in welchem Grade die Belichtung auf die Bildung einer kolloiden Lösung durch eine gewöhnliche chemische Kondensationsreaktion von Einfluß ist. Daß eine derartige Beeinflussung vorliegt, hat Mme. Fulhame²⁾ schon 1798 (Sonnenlicht), Küspert³⁾ 1902 und Vanino⁴⁾ 1907 (Hg-Lampe) nachgewiesen

¹⁾ Diese Zeitschr. 6, 129—136 (1910).

²⁾ Siehe in The Svedberg's „Herstellung kolloider Lösungen“ (Dresden 1909), S. 5 u. 14—15.

³⁾ Bericht d. deutsch. chem. Ges. 35, 2815, 4066, 4070 (1902)

⁴⁾ Diese Zeitschr. 2, 51 (1907).

Wo. Ostwald⁵⁾ gebührt der Verdienst auf die allgemeine Bedeutung des Lichtes als Kondensationsmittel zur Herstellung kolloider Lösungen aufmerksam gemacht zu haben.

Es wurde zunächst folgender Versuch angestellt. Eine mit Alkali versetzte sehr verdünnte Lösung von HAuCl_4 wurde 30 mm unter die Heräus'sche Hg-Lampe etwa 2 Min. bestrahlt und dann — noch belichtet — mit Hydrazindichlorid reduziert. Die gebildete kolloide Lösung zeigte, im Ultramikroskop betrachtet, einen amikroskopischen Lichtkegel.

Ein analoger Versuch ohne Belichtung gab eine Lösung mit gut sichtbaren, ziemlich großen Teilchen.

⁵⁾ Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), S. 303—304.

Die Versuche wurden mehrmals repetiert und immer mit gleichem Resultat: Diejenige Lösung, welche bei Belichtung hergestellt war, enthielt immer viel kleinere Teilchen als die ohne Belichtung hergestellte.

Um diese Erscheinung näher kennen zu lernen, bestimmte ich unter verschiedenen Umständen mit und ohne Belichtung den Dispersitätsgrad der gebildeten kolloiden Lösungen. Die Anzahl Teilchen in einem bestimmten Volumen wurde mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondy'schen Ultramikroskops ermittelt.

A. Goldkonzentration konstant = $1 \cdot 10^{-4}$ Mol HAuCl_4 pro Liter. Reduziert wurde mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, das bis zur Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter zugesetzt wurde.

Tabelle 1

Mol NaOH pro Liter	Teilchenzahl pro $384 \mu^3$		
	Bei Reduktion ohne Belichtung	Bei Reduktion nach einer Belichtung des Gemisches $\text{HAuCl}_4 + \text{NaOH}$ von etwa 2 Min. 100 mm unter der 50 mm unter der Hg-Lampe Hg-Lampe	
0	1,0	6,8	10,0
$5 \cdot 10^{-5}$	1,1	—	—
$1 \cdot 10^{-4}$	1,2	6,3	12,8
$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	—	—
$1,5 \cdot 10^{-4}$	4,9	—	—
$2 \cdot 10^{-4}$	6,8	5,7	12,10
$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,2	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	Eine Mischung von sehr un- gleichgroßen Teilchen	—	—
$8 \cdot 10^{-4}$		12,0	—
$1 \cdot 10^{-3}$		—	—

Tabelle 2

Mol K_2CO_3 pro Liter	Teilchenzahl pro $384 \mu^3$	
	Bei Reduktion ohne Belichtung	Bei Reduktion nach einer Belichtung des Gemisches $\text{HAuCl}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ von etwa 2 Min. 50 mm unt. d. Hg-Lampe
0	1,0	10,0
$1 \cdot 10^{-4}$	1,3	8,4
$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,6	10,8
$3 \cdot 10^{-4}$	1,2	—
$4 \cdot 10^{-4}$	5,6	10,8
$5 \cdot 10^{-4}$	10,2	—
$1 \cdot 10^{-3}$	11,5? Teilchen nicht gleichgroß	14,1
$5 \cdot 10^{-3}$	Teilchen nicht gleichgroß	Teilchen etwa $20 \mu\mu$ sehr gleichgroß Teilchen etwas größer als $30 \mu\mu$
$1 \cdot 10^{-2}$	5,6	
$2 \cdot 10^{-2}$	3,2	
$3 \cdot 10^{-2}$	—	5,6
$4 \cdot 10^{-2}$	—	1,2
$5 \cdot 10^{-2}$	3,0	0,1

Variiert wurde die Konz. des HAuCl_4 bei Ausführung der Reduktion.

Mol HAuCl_4 pro Liter	Teilchenzahl pro $384 \mu^3$ (auf die Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ normal HAuCl_4 zurückberechnet)		
	Mol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Bei Reduktion ohne Belichtung	Bei Reduktion nach einer Be- lichtung des Gemisches $\text{HAuCl}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ von etwa 2 Min. 50 mm unt. d. Hg-Lampe
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,34	0,24
$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	4,1	5,3
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	10,2	12,0
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	18,0	Teilchen 15 — $20 \mu\mu$

Bei sämtlichen dieser Versuche wurde das Reduktionsmittel noch während der Belichtung zugefügt. Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht notwendig ist. Der gleiche Effekt stellt sich ebensogut ein, wenn die Goldsalzlösung zuerst belichtet und dann ohne Belichtung mit dem Reduktionsmittel versetzt wird.

Der Dispersitätsgrad der gebildeten kolloiden Lösung ist aber von der Dauer der Belichtung abhängig. Folgende Messungsreihe zeigt diese Abhängigkeit.

C. Goldkonzentration konstant = $1 \cdot 10^{-4}$ Mol HAuCl_4 pro Liter. Alkaligehalt = 0. Reduziert wurde unmittelbar nach der Belichtung (jedoch ohne Belichtung bei Zusatz des Reduktionsmittels) mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter.

Abstand von der Hg-Lampe 50 mm.

Belichtungszeit in Sekunden	Teilchenzahl pro $384 \mu^3$
5	1,1
10	2,3
60	5,3
120	9,4

Bei noch längeren Belichtungszeiten wurde das Gold sichtbar ausreduziert. Beistehendes Diagramm gibt die Beziehung zwischen Teilchenzahl und Belichtungszeit graphisch wieder. Es ergibt sich eine fast gerade Linie.

Die durch eine gewisse Belichtung hervorgerufene Veränderung in der HAuCl_4 -Lösung verschwindet von selbst nur sehr langsam, denn eine $1 \cdot 10^{-4}$ normal HAuCl_4 -Lösung, die 120 Sekunden mit der Hg-Lampe belichtet wurde und dann 40 Min. im Dunkeln aufbewahrt wurde, gab bei der Reduktion 7,0 Teilchen pro $384 \mu^3$ statt der oben gefundenen Zahl 9,4.

Die obigen Resultate können meines Erachtens nur folgenderweise erklärt werden.

Durch das ultraviolette Licht wird eine Anzahl Goldmoleküle ausreduziert. Dieselben vereinigen sich zu Goldteilchen, welche zunächst amikroskopisch bleiben. Bei Zusatz des Reduktionsmittels wird eine stark übersättigte Goldmoleküllösung gebildet, auf der die Goldteilchen als Keime wirken, so daß das neu-reduzierte Gold sich hauptsächlich auf dieselben ablagert. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß die Teilchenzahl der Belichtungszeit proportional gefunden wurde, und ferner die Tatsache, daß die durch die Belichtung hervorgerufene Veränderung in der Goldsalzlösung nur langsam verschwindet. Außerdem konnte ich, wenn ich nach dem von Zsigmondy⁶⁾

angegebenen Prinzip fertige amikroskopische Goldlösung zur HAuCl_4 -Lösung vor dem Zusatz des Reduktionsmittels zufügte, auch ohne Belichtung ganz dieselbe Erscheinung hervorrufen.

Die oben mitgeteilten Versuche sind für den Photochemiker von Interesse, weil sie die Existenz und Bedeutung von Amikronen in belichteten Metallsalzen beweist und eine sehr einfache Beziehung — nämlich direkte Proportionalität zwischen Belichtungszeit und Anzahl der gebildeten Keime — anzeigt. Es kommt denselben auch eine gewisse methodische Bedeutung zu, denn es gelingt, nach diesem Prinzip — wie die Messungsreihe C es zeigt — eine gewisse Goldmenge innerhalb desselben Volumens mit verschiedenem Dispersitätsgrad zu zerteilen, ohne daß dazu verschiedene Zusätze eines Fremdstoffes nötig sind, wie z. B. bei Variierung des Dispersitätsgrades durch verschiedene Alkalizusätze. Dazu kommt noch der Umstand, daß die nach dieser Methode gewonnenen Goldsole aus sehr gleichgroßen Teilchen bestehen, was bei genaueren Messungen sehr wertvoll ist.

März 1910.

Chemisches Universitätslaboratorium
Upsala.

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 65—76 (1906).

Die Wirkung des destillierten Wassers auf Metalle.

Von Margherita Traube-Mengarini und Alberto Scala.

(Eingegangen am 19. März 1910)

Nachdem wir in früheren Abhandlungen¹⁾ die Wirkung des kochenden destillierten Wassers auf Silber und Platin nachgewiesen haben, welche diese in kolloide Lösung überführt, behandeln diese Versuche die Löslichkeit des Bleis in destilliertem Wasser bei Stubentemperatur.

Dieses Thema ist bereits in einer vielbändigen Spezialliteratur behandelt worden, aber so viel wir wissen, bis jetzt nur vom Standpunkte des Hygienikers aus. Der Hygieniker und durch ihn vor allem die englische Regierung, wollte untersuchen, unter welchen Umständen das Trinkwasser in Bleiröhren giftig würde, das heißt also Blei löste. Merkwürdigerweise waren die Resultate dieser einfachen Versuche nicht übereinstimmend. Die Forscher blieben uneins, ob destilliertes Wasser Blei löse oder nicht. Diese

Versuche wurden unter vielfach abgeänderten Umständen gemacht. Die von Antony und Benelli²⁾, welche fanden, daß sich Blei in destilliertem Wasser in Anwesenheit von Luft und ohne Luft löst, kamen dem Tatbestande am nächsten. Das heißt, sie hatten insofern recht, als das Blei in Anwesenheit sowohl als in Abwesenheit von Luft vom destillierten Wasser angegriffen wird. In das, was man bis jetzt Lösung nannte, wird es aber überhaupt nicht übergeführt. Das geht aus folgenden einfachen Versuchen zur Genüge hervor: Wenn man ein Stück Blei in destilliertes Wasser legt, es nach einiger Zeit herausnimmt und abwartet, bis das getrübbte Wasser wieder klar geworden ist, und dann vorsichtig das Wasser von dem weißen Bodensatz abgießt, so findet sich auch nicht eine Spur von Blei in dem Wasser. Dies und ein anderer Umstand, den wir sofort erläutern

¹⁾ Rendiconti d. R. Acc. d. Lincei, 16 maggio e 15 agosto 1909. Atti d. Società Italiana p. il progresso d. scienze 1910. Koll.-Zeitschr. 6, 65 (1910).

²⁾ Gazzetta chimica ital. 26, Parte IIa, 353.