

4. *Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen;* *von Walter Steubing.*

(Mit einer Korrektur versehener Abdruck der Greifswalder Dissertation.)

Allgemeines.

Die eigentümlichen Farbenerscheinungen an kolloidalen Goldlösungen haben bereits die Aufmerksamkeit Faradays¹⁾ auf sich gezogen, dem es gelang, einige wesentliche Punkte aufzuklären, indem er feststellte, daß der bei blauen, roten und violetten Lösungen ausfallende Bodensatz aus metallischem Golde bestand. Desgleichen erhielt er auf Glas und Quarz durch Zerstäubung Goldniederschläge von gleicher Färbung wie die Flüssigkeiten. Erst in neuerer Zeit haben dann eine Reihe von Forschern die Untersuchungen von Goldlösungen wieder aufgenommen, haben sich aber hauptsächlich mit den chemischen Vorgängen — verschiedenen Methoden zur Herstellung der Goldhydrosole — befaßt. Von einigen liegen auch Absorptionsmessungen und Polarisationsbeobachtungen vor, die späterhin erwähnt sind. Zu einer genaueren Erkenntnis konnte man jedoch erst dann gelangen, als durch die von Hrn. H. Siedentopf und R. Zsigmondy²⁾ ausgebildete Methode der sogenannten ultramikroskopischen Untersuchung ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung der Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen geschaffen wurde, denn hierdurch war eine Möglichkeit gegeben, die Lösungen auf ihre Reinheit, d. h. auf die vollkommene Gleichartigkeit der vorhandenen Goldteilchen, zu prüfen. Von den genannten Forschern wurde die Methode alsbald zu genauen Beobachtungen an Goldrubingläsern an-

1) M. Faraday, Phil. Trans. 147 I. p. 145. 1857.

2) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen usw. Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1903.

gewandt, die ein völliges Analogon zu der roten Goldhydrosole bilden.

Außer den genannten Autoren befaßten sich noch mit optischen Untersuchungen über Goldhydrosole und Rubingläser Hr. Ehrenhaft¹⁾, Kirchner und Zsigmondy²⁾ und Maxwell-Garnett.³⁾ In dieser neuesten Abhandlung über vorliegenden Gegenstand wird die rote Farbe in Goldlösungen und -gläsern theoretisch erklärt, unter der Annahme, daß das Gold in Gestalt zahlreicher kleiner Kügelchen, die aber kleiner als Lichtwellenlänge sein müssen, im Wasser bzw. Glas enthalten sei. Die Farbe an blauen und violetten Lösungen findet nach der Theorie noch keine Erklärung und ist auch experimentell nicht weiter untersucht worden. — Im folgenden sind nun Beobachtungen an verschiedenen roten, violetten und blauen Lösungen unter Benutzung des Ultraapparates gemacht, und zum ersten Male ist dabei die Ausstrahlung an den Lösungen quantitativ, nach eigener Methode, bestimmt. Für die rote Hydrosole bestätigen die Absorptionsmessungen im großen und ganzen das theoretische Resultat Maxwell Garnetts.⁴⁾

Versuchsanordnung.

Zuerst bemühte ich mich für jede an Goldlösungen charakteristische Farbe — blau, rot, violett — eine Reihe von haltbaren Lösungen herzustellen, die, ungeachtet verschiedener Ausstrahlung und Teilchengröße, doch in der Durchsicht möglichst ähnliche und reine Farben zeigten. Die gewonnene Goldhydrosole wurde hierauf im Ultramikroskop einer ersten Betrachtung in bezug auf Farbe, Helligkeit und Größe der Teilchen, Bewegung usw. unterworfen. Dann wurde an den

1) F. Ehrenhaft, Über kolloidale Metalle (Wien. Anz. 1902) und das optische Verhalten der Metallkolloide und ihre Teilchengröße (Ann. d. Phys. 11. p. 489. 1903).

2) F. Kirchner u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 13. p. 239. 1904.

3) J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203. p. 385. 1904 und 205. p. 237. 1906.

4) Eine theoretische Untersuchung von Hru. Prof. G. Mie über die „Optik trüber Medien“ (Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908), die erst nach der Vollendung meiner Arbeit erschienen ist, habe ich mit meinen experimentellen Ergebnissen noch nicht verglichen.

zweckmäßig verdünnten Lösungen die Absorption im Spektralphotometer gemessen. Weiter wurde das abgebeugte Licht in bezug auf Farbe und Intensität wieder im Photometer mittels einer geeigneten Anordnung bestimmt. Alsdann wurde die Hydrosole in einer Kombination von Ultramikroskop und Babinets Kompensator auf ihre Polarisisation hin geprüft. Eine zweite genaue Betrachtung im Ultramikroskop sollte zeigen, ob die Lösungen während der eine ziemliche Zeit in Anspruch nehmenden vorhergehenden Untersuchungen keine Veränderung erlitten hatten, wobei jetzt auch möglichst sicher die mittlere Teilchengröße festgestellt wurde. Schließlich wurde auf zweierlei Weise, nämlich durch eine Art Elektrolyse und Ausfällen mittels Elektrolyten, der vorhandene Goldgehalt ermittelt. Dies hatte sich als nötig herausgestellt, da häufig nicht die ganze in Lösung befindliche Goldmenge auch kolloidal ausgeschieden war.

Herstellung der Lösungen.

Bei der Bereitung der Goldhydrosole, speziell der roten, hielt ich mich zuerst nur an das von Hrn. Zsigmondy¹⁾ angegebene Rezept und benutzte als Reduktionsmittel der Goldchloridlösung Formaldehyd. Nach dieser Methode kann man rote Lösungen in der Wärme erhalten. Aber trotz Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln — Verwendung von doppelt destilliertem Wasser usw. — wurden nur selten Lösungen von *rein* roter Färbung erhalten. Meist zeigten sie eine Färbung zum Violett hin und hatten auch, wie die Beobachtung im Ultramikroskop zeigte, verschiedenartige Teilchen, was Farbe und Helligkeit anbelangt. Außerdem hatten die mit Formalin hergestellten Lösungen eine nur mittlere Ausstrahlung und in vorliegender Untersuchung kam es darauf an, möglichst verschieden stark strahlende Flüssigkeiten gleicher Farbe zu erhalten. Was ferner die mit konzentriertem Formalin in der Kälte hergestellten Lösungen angeht, so hatten sie niemals eine reine blaue Farbe und ließen beim Stehenlassen meist schon nach wenigen Tagen einen Teil ihres Goldes fallen, waren also schlecht zu verwenden. — Blaue haltbare Lösungen

1) R. Zsigmondy, Lieb. Ann. d. Chemie. **301**. p. 29. 1898.

ließen sich nun leicht herstellen nach einer Angabe von Hrn. Gutbier¹⁾ mittels Hydrazinhydrat.

Im Verlaufe der Versuche ergab sich, daß Hydrazin ein überaus geeignetes Reduktionsmittel zur Herstellung von Goldlösungen jeder Art ist, mittels dessen man in ziemlich einfacher und sicherer Weise rote, blaue und violette Hydrosole von guter Haltbarkeit bekommen kann, je nach Konzentration des Reduktionsmittels und Verwendung doppelt oder einfach destillierten Wassers in Wärme oder Kälte. Dabei ist es möglich, Lösungen mit groben oder feinen Teilchen zu bekommen, die ziemlich nur Goldpartikel einer Färbung enthalten und wochen- oft monatelang beständig sind.

Zur Herstellung hochroter Lösungen ist gerade wie bei Verwendung von Formaldehyd Wärme erforderlich, doch ist kein Aufkochen nötig, sondern eine Temperatur der Lösung von ca. 70° an aufwärts genügt. Je reiner das verwendete Wasser ist, desto schneller geht die Reaktion vor sich, und je schneller die Reaktion, desto größer sind die Teilchen in der Flüssigkeit unter sonst gleichen Verhältnissen; außerdem ist natürlich von Bedeutung der Goldgehalt und die Konzentration des Hydrazinhydrats. Letzteres wurde gewöhnlich 1:2000 verdünnt; wenige Tropfen, rasch unter Umrühren zugesetzt, genügen. — Um blaue Lösungen zu erhalten, war, wie auch Gutbier angibt, unbedingt Kälte nötig; bei Verwendung doppelt destillierten Wassers waren die erhaltenen Lösungen ebenfalls stark strahlend, d. h. grobe Teilchen enthaltend, und in der Durchsicht schön indigoblau. Hauptsache ist, daß das Reduktionsmittel recht rasch und nicht zu sehr verdünnt zugesetzt wird, sonst beobachtet man in der Flüssigkeit erst das Auftreten einer schwach roten Färbung, die zwar bald durch Blau verdrängt wird, aber unter dem Mikroskop erscheinen neben den gelbroten, die blaue Färbung bewirkenden Teilchen eine große Zahl schwach leuchtender, hellgrüner Partikel: die Lösung ist nicht homogen. Durch Zusatz von einfach destilliertem Wasser und Verminderung des Goldgehaltes erhält man auch hier weniger stark getrübbte Flüssigkeiten.

Violette Lösungen sind am leichtesten — häufig unfrei-

1) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chemie 31. p. 448. 1902.

willig — zu erhalten, und zwar geht der Prozeß wie bei den letzterwähnten blauen vor sich. War bei den Versuchen zur Herstellung blauer Flüssigkeiten das Wasser etwas zu warm oder umgekehrt bei roten Flüssigkeiten noch nicht heiß genug, oder endlich wurde das Reduktionsmittel zu langsam zugesetzt, so trat zuerst bei dem Zusatz des Hydrazins rote Färbung auf, die alsbald zum Violett hin sich trübte, bis die ganze Hydrosole schön violett durchsichtig war; unter dem Mikroskop zeigte eine derartige Lösung stets verschieden gefärbte Teilchen, grüne und gelbrote, von verschiedener Helligkeit und Menge, je nachdem die Hydrosole mehr rotviolett oder blauviolett war. Hieraus ergab sich, daß die so erhaltene violette Goldlösung nicht eine eigene Art ist, sondern als Gemisch einer roten und blauen entsteht. Mischt man nachträglich eine rein rote mit einer rein blauen zu ungefähr gleichen Teilen, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die sich in nichts von einer bei der Reduktion erhaltenen unterscheidet. Auch die spätere Betrachtung der Absorptions- und Strahlungskurven an blauvioletten Lösungen bestätigt dies: man kann sie entstanden denken durch Zusammenwirken der Absorption bzw. Strahlung einer blauen und roten Hydrosole. (Lösung D.)

So war es verhältnismäßig leicht, rote, blaue und violette Lösungen mit größeren und mittleren Teilchen zu erhalten; dagegen Hydrosole mit sogenannten Submikronen oder Teilchen, die an der Grenze der Sichtbarkeit liegen, in einigermaßen konzentrierter Lösung zu bekommen, gelang verhältnismäßig schwer. Allerdings erhält man mit Hydrazinhydrat in sehr starker Verdünnung und zwar schon in der Kälte bei ganz langsamem Mischen rote Lösungen mit Submikronen, doch eignet sich zur Herstellung von roter Hydrosole mit feinen Teilchen die von Hrn. Zsigmondy¹⁾ angegebene Methode, weil sicherer, weit besser. Hierzu wird als Reduktionsmittel ätherische Phosphorlösung verwendet. Auf keine Weise wollte es aber glücken, einwandfreie, blaue Lösungen mit feinsten Teilchen zu erhalten. Alle erhaltenen Flüssigkeiten zeigten kein reines Indigo wie Hydrosole mit größerer Verteilung, sondern ein mehr schmutziges Blau oder Stahlblau. Außerdem

1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. p. 100.

waren die Lösungen — obwohl haltbar — in stärkerer Konzentration, wie sie bei roten Lösungen möglich war, nicht herzustellen. Ich mußte daher auf die Untersuchung dieser Lösungen verzichten.

Wie das Alter der zur Reduktion benutzten Phosphorlösung von großer Bedeutung ist¹⁾, so ist das auch bei dem Hydrazinhydrat der Fall. Nach längerem, monatelangem Stehen läßt die Wirkung wesentlich nach und verschwindet schließlich ganz.

Von Hrn. Zsigmondy²⁾ ist in einer neueren Arbeit eine Methode angeführt worden, die es ermöglichen soll, von einer Goldlösung mit Submikronen (Teilchen, die unter der Sichtbarkeitsgrenze liegen) ausgehend, stufenweise Lösungen mit größeren Teilchen durch eine Art Impfprozeß zu erhalten. Bei Benutzung von Hydrazin ist mir dies selten geglückt, dagegen gelang es mir verschiedentlich in ähnlicher Weise, Lösungen mit allmählich größeren Teilchen zu erhalten, indem ich partienweise verdünnte Goldchloridlösung zu der Hydrosoloe fügte, während noch die Reduktion mit ätherischer Phosphorlösung im Gange war. Doch enthalten in dieser Art hergestellte Flüssigkeiten neben der Mehrzahl von Teilchen einer bestimmten Größe und Helligkeit verschiedene andere, größere sowie auch kleinere, die sowohl Absorption als auch Strahlung merklich beeinflussen können.

Endlich ist noch eine merkwürdige Erscheinung, die an einer blauen Lösung beobachtet wurde, zu erwähnen. Die betreffende Hydrosoloe war in der bereits angegebenen Weise mit Hydrazin erhalten worden. Die benutzte Goldchloridlösung war vor der Reduktion durch Zusatz von ein wenig Natronlauge möglichst neutral gemacht. Nach der Herstellung zeigte die Flüssigkeit eine indigoblaue Farbe in der Durchsicht und in der Aufsicht eine merkliche graugrüne Trübung. Nach zweitägigem Stehen der Lösung beobachtete ich in der Aufsicht statt der vorherigen graugrünen eine intensiv braunrote Trübung (Kupfer-Goldfarbe), ohne daß sich in der Durchsicht

1) R. Zsigmondy, l. c. p. 101 Anm.

2) R. Zsigmondy, Über amikroskopische Goldkeime. Zeitschr. f. phys. Chemie. 56. p. 65. 1906.

das geringste geändert hätte. Abgesetzt hatte sie ebenfalls nicht und blieb etwa vierzehn Tage so unverändert, bis allmählich das Gold ausfiel. Höchstwahrscheinlich hatte die Lösung beim Stehen an der Luft etwas Kohlensäure aufgenommen, die ein Zusammenklumpen der vorher kleinen Teilchen bewirkte, wie ja der Zusatz von Elektrolyten allgemein Koagulation und Ausfall der Teilchen bewirkt; zu letzterem kam es nicht gleich, weil die vorhandene Säuremenge nur äußerst gering sein konnte. Durch Versuche ließ sich dies nachprüfen. Jedesmal, wenn eine Lösung genau neutral oder schwach alkalisch war, wurden unter sonst gleichen Bedingungen blaue Lösungen mit graugrüner Strahlung erhalten; sowie die Lösung auch nur ein wenig sauer reagierte, solche mit braunroter, starker Trübung, aber beide Arten in der Durchsicht gleich gefärbt. Letzteres erklärt sich leicht, da — auch bei roten Lösungen — sich zeigt, daß bei gleichem Goldgehalt die Absorption von der Teilchengröße wenig beeinflußt wird. Im folgenden wird gezeigt werden, daß bei allen blauen Lösungen die Strahlung nach dem Rot zu steigt und so ist verständlich, daß mit wachsender Teilchengröße — hier durch Zusammenballen bewirkt — die rotbraune Färbung weit stärker hervortreten muß.

(Man vergleiche hierzu die Strahlungskurven *E* und *F* mit *G*.)

So eigenartig es ist, daß sich in der Goldchloridlösung das Gold bei der Reduktion nahezu gleichzeitig in zwei verschiedenen Arten ausscheiden kann (gelbrote und grüne Teilchen in violetten Lösungen!), so auffällig ist es, daß die Reduktion selbst bei Zusatz größerer Mengen des Reduktionsmittels nur teilweise vor sich geht. Die benutzten Goldchloridlösungen enthielten meist ca. 0,005 Proz. Gold, bisweilen weniger. — Wie schon bekannt, kann man in kolloidalen Lösungen durch Zusatz eines Elektrolyten das Gold zum Ausfall bringen. Der Vorgang vollzieht sich bei den roten Lösungen erst nach einem Farbwechsel zum Blau. Ob das Gold tatsächlich ganz niedergeschlagen ist, läßt sich an der absoluten Farblosigkeit der Lösung und durch Betrachtung im Ultramikroskop leicht feststellen. Bei einer Reihe von Lösungen, blauen, roten und violetten, zeigte sich nun in den so vorher untersuchten farb-

losen Rückstandslösungen eine nicht unbeträchtliche Menge unreduzierten Goldchlorids, das beim Zusatz von Hydrazinhydrat alsbald kolloidal ausgeschieden ward und die Lösung lebhaft färbte, bald rötlich, bald mehr bläulich und violett. Die Strahlung dieser Hydrosole war kaum wahrnehmbar, die Teilchen unter dem Mikroskop lichtschwach, zahlreich, aber meist noch einzeln erkennbar; bisweilen sah man den diffusen Schein im Lichtkegel des Mikroskops, der auf Submikronen schließen läßt. Gleichgültig war es hierbei, ob die früheren Teilchen aus der Hydrosole durch Niederschlagen mittels Säure oder durch Elektrolyse entfernt waren. (Die Bezeichnung „Elektrolyse“ kann zu Mißverständnissen führen, da es sich hierbei nur um die mechanische Fortschaffung der Teilchen durch den elektrischen Strom handelt.)

In einigen seltenen Fällen ließ sich dieser Prozeß noch einmal wiederholen, indem die so erhaltenen Goldteilchen noch einmal entfernt wurden, worauf die Rückstandslösung, mit Hydrazin versetzt, sich aufs neue — allerdings viel schwächer — färbte. Weder Farbe noch Teilchengröße in der Rückstandshydrosole zeigte einen erkennbaren Zusammenhang mit der ursprünglichen Lösung. — Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, bei jeder untersuchten Lösung den ausgeschiedenen Teil des Goldes besonders zu bestimmen. Mit dieser unvollständigen Reduktion des Goldes erklärt sich auch wohl die Beobachtung Zsigmondys¹⁾, daß der durch Elektrolyte gefällte Bodensatz aus verschiedenen Goldlösungen gleicher Konzentration quantitativ nicht übereinstimmte.

Die Haltbarkeit der Goldhydrosole war im allgemeinen gut, doch zeigte sich bei einigen Lösungen mit *großen* Teilchen, sowohl rein roten, als auch blauen nach mehrwöchentlichem Stehen allmähliche Entfärbung, beginnend in den oberen Schichten der Flüssigkeit; gleichzeitig begann ein Absetzen des Goldes am Boden, ohne daß bei den roten Lösungen ein Farbwechsel zum Blau erfolgt wäre. Nach längerer Zeit war die Hydrosole farblos und hatte, wie eine Untersuchung im Ultramikroskop zeigte, alles Gold abgesetzt. Durch Aufschütteln ließ sich aber die ursprüngliche Lösung genau wieder-

1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. p. 77 Anm. 3.

herstellen, nur daß der Wiederausfall des Goldes in einigen Tagen aufs neue erfolgte. Letzterer Vorgang ließ sich durch allmähliches Anwachsen der farblosen Schicht ziemlich genau verfolgen. Es wurde nun der Versuch gemacht, aus dem Sinken der Teilchen, das infolge der Reibung gleichmäßig erfolgte, in gemessenen Zeiten die Größe der Partikel zu bestimmen, aber da sich die Resultate nicht in Übereinklang bringen ließen, wurde die Sache aufgegeben.

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Aufbewahrung der Flüssigkeiten in Jenenser Gläsern geschehen muß, da am anderen Glase sich das Gold leicht abscheidet und festhaftet, während in ersterem selbst das ausgeschiedene sich leicht wieder aufschütteln läßt.

Die untersuchten Lösungen.

Zur genauen Untersuchung gelangten die Lösungen, die in bezug auf Farbe usw. den anfangs erwähnten Forderungen möglichst entsprachen. Die im folgenden beschriebenen Flüssigkeiten waren in der angegebenen Weise hergestellt (vgl. Tab. I und II p. 338):

A und *C* heiß mit Hydrazin (*A* durch Impfen).

B durch ätherische Phosphorlösung.

D lauwarm mit Hydrazin.

E und *F* kalt mit Hydrazin.

G kalt mit Hydrazin. (Aufgeschüttelter Bodensatz einer früher bereiteten Lösung.)

H kalt mit Hydrazin, war etwas alkalisch, durch Zusatz von etwas verdünnter Kalilauge.

Die Absorptionsmessungen.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem König-Martensschen Spektralphotometer der Firma Fr. Schmidt & Haensch-Berlin¹⁾ ausgeführt. Der Apparat ist ein Polari-

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12. p. 984. 1903.

Tabelle I.

Aussehen der Lösungen untern Ultramikroskop.

Aussehen der Lösungen ohne Mikroskop.

Tabelle II.

Aussehen der Lösungen untern Ultramikroskop.		Aussehen der Lösungen ohne Mikroskop.	
Lösung mit Datum der Herstellung	In der Durchsicht	In der Aufsicht	Bemerkungen
Teilchen dicht gedrängt, mäßig hell, sehr viel grüne, nur ganz vereinzelt wenig hellere rote	rot	getrübt, mittelmäßig	Hielt sich während der Messungen ungesändert
Viele sehr schwach sichtbare grüne Teilchen nebst einer Anzahl wesentlich hellerer rotgelber	rot (mehr purpur)	getrübt, wenig	Dasselbe
Recht helle grüne Teilchen, ganz vereinzelt mal ein rotgelbes	schön hochrot	stark getrübt	Dasselbe
Eine große Zahl sehr großer, mittlerer und kleiner, ganz verschieden heller, gelbroter und grüner Teilchen. (Nach gründlichem Schütteln)	tiefviolett	sehr stark getrübt	Hatte wegen großen Goldgehaltes bald nach d. Herstellung abgesetzt, blieb aber zieml. in demselb. Zustand
Eine Anzahl ziemlich großer gelbroter Teilchen gleicher Helligkeit	blau-indigo	getrübt, mäßig graugrün strahlend	Hatte sich durch Zusammenklumpen der Partikel etwas während der Mess. geändert. Vgl. später
Dasselbe; Teilchen etwas weniger hell	"	getrübt, ein wenig mehr als <i>E</i> strahlend	Dasselbe, nur weniger
Große Zahl gleich großer gelbroter Teilchen, recht hell; nur vereinzelt mal ein grünes Teilchen	"	sehr stark getrübt, rotbraun strahlend	Wurde vor jeder Mischung gründlich geschüttelt und hielt sich dann stundenlang unverändert
Große Zahl gelblicher Teilchen, schwächer als bei <i>G</i> , aber ziemlich hell; vereinzelt rote dazwischen	graugrün	stark getrübt, graugrün strahlend	Hielt sich gut

D und *G* kamen hauptsächlich qualitativ in Betracht, weil bei *D* die Teilchengröße in weiten Grenzen variierte und weil sie beide abgesetzt hatten. Für *G* war die Messung der Ausstrahlung im Vergleich zu *E* und *F* wichtig.

sationsphotometer, nämlich die durch den Objektivdoppelspalt eintretenden, miteinander zu vergleichenden Lichtbündel werden durch ein doppelbrechendes Wollastonprisma in je zwei zueinander senkrecht schwingende Komponenten zerlegt. Von jedem gelangt aber nur die eine Komponente, die senkrecht zur anderen polarisiert ist, ins Okular, und so lassen sich die Vergleichsfelder im Apparat durch ein mit Teilkreis versehenes Okularnicol auf gleiche Helligkeit bringen. Das Verhältnis der Intensitäten läßt sich dann einfach ermitteln. Zur Messung der Absorption wurde am Apparate die von Hrn. Martens konstruierte Beleuchtungsvorrichtung¹⁾ angebracht, die die Vorschaltung verhältnismäßig langer Röhren mit Flüssigkeiten gestattet. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe (200 Volt, 1 Amp.), die so durch ein Gestell befestigt wurde, daß während der Messungen eine Verschiebung nicht auftreten konnte. Es zeigte sich nämlich, daß bei Benutzung intensiver Lichtquellen schon eine geringe seitliche Verschiebung ungleiche Beleuchtung beider Spalte und somit Fehler in der Messung bewirkte. Vor Beginn wurde der Apparat unter Beleuchtung mit homogenem Licht auf seine Justierung hin geprüft. Dasselbe geschah zur Kontrolle nach beendeter Untersuchung. Der Meßbereich lag zwischen den Grenzen $0,414\mu$ und $0,700\mu$. Die beobachteten Werte lagen durchschnittlich $0,008\mu$ auseinander. Zum Violett hin sind die Messungen infolge störender Reflexe im Photometer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so daß auch der durchschnittliche Fehler hier größer ist, als im übrigen Spektrum. Die Lösungen wurden zur Untersuchung in den 10 cm langen Röhren zweckmäßig verdünnt, und einmal vor dem linken, dann vor dem rechten Spalt des Photometers durchgemessen, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Öffnung der Eintrittsspalte betrug 0,10 mm, die des Okularspaltes ca. 0,3 mm.

In folgender Tabelle sind die berechneten Werte für die Absorptionskoeffizienten k eingetragen.

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, l. c.

Tabelle III.

μ	A	B	C	D	E	F	G	H
0,419	0,0348	0,0422	0,0392	0,0309	0,0481	0,0463	0,0416	0,0221
0,424	0,0394	0,0404	0,0482	0,0335	0,0461	0,0452	0,0418	0,0193
0,430	0,0346	0,0399	0,0422	0,0293	0,0443	0,0453	0,0396	0,0183
0,436	0,0357	0,0412	0,0403	0,0303	0,0426	0,0398	0,0411	0,0180
0,444	0,0357	0,0387	0,0372	0,0299	0,0408	0,0399	0,0387	0,0185
0,452	0,0379	0,0386	0,0412	0,0296	0,0403	0,0405	0,0383	0,0167
0,460	0,0365	0,0395	0,0398	0,0293	0,0402	0,0387	0,0382	0,0184
0,469	0,0372	0,0402	0,0408	0,0292	0,0386	0,0387	0,0373	0,0174
0,479	0,0425	0,0431	0,0417	0,0304	0,0383	0,0376	0,0363	0,0169
0,490	0,0446	0,0488	0,0460	0,0327	0,0376	0,0381	0,0365	0,0169
0,496	0,0485	0,0542	0,0504	0,0335	0,0385	0,0378	0,0373	0,0172
0,502	0,0535	0,0585	0,0549	0,0361	0,0399	0,0407	0,0391	0,0178
0,508	0,0614	0,0658	0,0640	0,0394	0,0414	0,0420	0,0406	0,0186
0,515	0,0655	0,0712	0,0718	0,0418	0,0432	0,0438	0,0427	0,0192
0,522	0,0724	0,0737	0,0819	0,0466	0,0455	0,0457	0,0453	0,0198
0,530	0,0724	0,0712	0,0877	0,0468	0,0448	0,0476	0,0479	0,0203
0,538	0,0682	0,0648	0,0881	0,0469	0,0465	0,0488	0,0508	0,0205
0,546	0,0604	0,0547	0,0833	0,0460	0,0484	0,0506	0,0538	0,0208
0,555	0,0526	0,0451	0,0734	0,0438	0,0496	0,0528	0,0562	0,0209
0,564	0,0439	0,0357	0,0603	0,0412	0,0503	0,0546	0,0587	0,0210
0,574	0,0355	0,0284	0,0448	0,0386	0,0518	0,0565	0,0613	0,0212
0,584	0,0262	0,0224	0,0337	0,0355	0,0523	0,0583	0,0633	0,0217
0,590	0,0218	0,0197	0,0316	0,0339	0,0536	0,0586	0,0642	0,0213
0,596	0,0206	0,0178	0,0268	0,0334	0,0540	0,0587	0,0644	0,0210
0,602	0,0211	0,0162	0,0232	0,0302	0,0549	0,0591	0,0650	0,0212
0,609	0,0190	0,0138	0,0190	0,0308	0,0557	0,0600	0,0650	0,0212
0,615	0,0163	0,0120	0,0159	0,0298	0,0563	0,0602	0,0647	0,0213
0,621	0,0142	0,0109	0,0129	0,0290	0,0567	0,0602	0,0638	0,0217
0,628	0,0132	0,0097	0,0126	0,0278	0,0583	0,0607	0,0625	0,0211
0,635	0,0089	0,0086	0,0088	0,0269	0,0590	0,0615	0,0619	0,0212
0,641	0,0099	0,0079	0,0084	0,0258	0,0595	0,0608	0,0601	0,0225
0,649	0,0132	0,0071	0,0084	0,0244	0,0593	0,0594	0,0583	0,0217
0,656	0,0118	0,0068	0,0076	0,0243	0,0602	0,0596	0,0568	0,0218
0,665	0,0118	0,0064	0,0073	0,0231	0,0608	0,0588	0,0548	0,0219
0,674	0,0065	0,0052	0,0065	0,0223	0,0618	0,0600	0,0532	0,0225
0,683	0,0074	0,0045	0,0050	0,0212	0,0625	0,0585	0,0510	0,0219
0,692	0,0065	0,0040	0,0056	0,0203	0,0631	0,0577	0,0496	0,0227
0,703	0,0043	0,0037	0,0059	0,0195	0,0640	0,0568	0,0469	0,0233

Diese Werte der Absorptionskurven sind, wie später angegeben, für gleichen Goldgehalt berechnet. Man sieht aus den Tabellen (vgl. auch die Kurven im Anhang), daß sich bei roten wie blauen Lösungen die Absorption bei gleichem Goldgehalt mit der Teilchengröße, die bei allen Lösungen eine andere ist, kaum ändert. Das Maximum liegt bei den roten Hydrosolen zwischen $525\ \mu\mu$ bis $530\ \mu\mu$. Hiermit stimmen die Resultate von Zsigmondy¹⁾, die an Rubingläsern und roten Lösungen erhalten wurden, überein. Das gleiche fanden Ehrenhaft²⁾ an Goldhydrosole und Maxwell-Garnett³⁾ an Rubingläsern. Die blauen Flüssigkeiten zeigen eine gänzlich andere Absorption, die aber bei den drei blauen Flüssigkeiten untereinander wieder sehr ähnlich ist. Das Maximum liegt hier nach dem Orangerot zu und das Minimum übereinstimmend bei ca. $0,49\ \mu$. Die Lösung *G* zeigt schon etwas Annäherung in der Form der Kurve an die violette *D*, die augenscheinlich genügend erklärt ist, als Mischung von blauer und roter Hydrosole. Die grüngraue Lösung *H* endlich zeigt, sowohl was Menge des absorbierten Lichtes angeht, als auch in der Gestalt der Absorptionskurve, ein von den anderen Flüssigkeiten stark abweichendes Verhalten.

Messung der Ausstrahlung.

Die von den ultramikroskopischen Teilchen bewirkte seitliche Ausstrahlung, durch die die Trübung der Goldhydrosole in der Aufsicht hervorgerufen wird, ist, im Vergleich zur gesamten auffallenden Lichtenergie, in den meisten Fällen außerordentlich gering. Den Bruchteil der letzteren, der durch Strahlung verloren geht, zu bestimmen, war Aufgabe der folgenden Untersuchung, um so feststellen zu können, wieviel von dem absorbierten Licht auf Rechnung des seitlich abgelenkten zu setzen ist. Da diese ausgesandte Energie nur

1) R. Zsigmondy, Über wäßrige Lösungen metallischen Goldes, Ann. d. Chem. 301. p. 47. 1898.

2) F. Ehrenhaft, l. c.

3) J. C. Maxwell-Garnett, l. c.

von der Größe der Goldteilchen und der spezifischen Intensität der Beleuchtungsquelle abhängig sein kann, mußte als möglichst kräftige Lichtquelle das elektrische Bogenlicht gewählt werden. Um von Fehlern frei zu sein, die durch Schwankungen im Kohlebogen entstehen könnten, wurde die Anordnung so getroffen, daß dieselbe Energiequelle, die zur Beleuchtung diente, direkt mit der Ausstrahlung verglichen werden konnte.

Die Theorie erfordert, daß das von kleinen Partikeln (klein gegen Lichtwellenlänge) im Winkel 90° abgebeugte Licht linear polarisiert ist. In der Tat ist dies längst beobachtet, wenn auch bei Betrachtung mit Analysator im Ultramikroskop sich zeigt, daß stets ein schwacher Bruchteil des Lichtes in der Dunkelstellung des Nicols verbleibt; dieser Rest ist unpolarisiert.

Im Widerspruch hierzu steht eine Beobachtung der Herren Stoeckl und Vanino¹⁾, die nach Einschaltung einer Viertelundulationsglimmerplatte vollkommenes Verschwinden des Lichtes beobachtet haben und außerdem feststellen, daß das Licht total elliptisch polarisiert war. Dagegen haben Hr. Ehrenhaft²⁾ und Hr. Müller³⁾, die ebenfalls an mehreren Lösungen die Ausstrahlung beobachteten, wahrgenommen, daß sie aus einem Gemisch von linear polarisiertem mit unpolarisiertem Licht bestand. Die von mir untersuchten Lösungen schickten unter 90° eine Strahlung aus, die fast vollständig linear polarisiert war. Es wurde auch der nicht polarisierte Bruchteil des ausgestrahlten Lichtes mit dem Spektralphotometer gemessen. Er betrug rund 10 Proz. vom Ganzen. — Für beide Messungen diente folgende Versuchsanordnung (Fig. 1).

An dem Spaltkopf des Photometers war ein Gestell aus Messing angeschraubt, das die Vorrichtung trug. In die eine

1) K. Stoeckl u. L. Vanino, Über die Natur d. sog. kolloidalen Metallösungen, Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, p. 98. 1899.

2) F. Ehrenhaft, Das optische Verhalten d. Metallkolloide, Ann. d. Phys. **11**, p. 513. 1903.

3) E. Müller, Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle, Ann. d. Phys. **24**, p. 1. 1907.

Seitenwand dieses Gestelles war eine Öffnung O eingeschnitten, groß genug, das zur Beleuchtung dienende Mikroskopobjektiv durchzulassen. Letzteres gehörte zu der, auch hierbei verwendeten, ultramikroskopischen Beleuchtungsanordnung und ließ in die Versuchsanordnung einen eng begrenzten Lichtkegel eintreten. Unter 45° Neigung gegen die Spaltkopfebene und diese Öffnung befand sich vor dem Spalt b_2 ein Glasplättchen C (sogenanntes Deckgläschen). Dieses reflektierte einen bestimmten Bruchteil des Beleuchtungskegels in den Spalt, während die

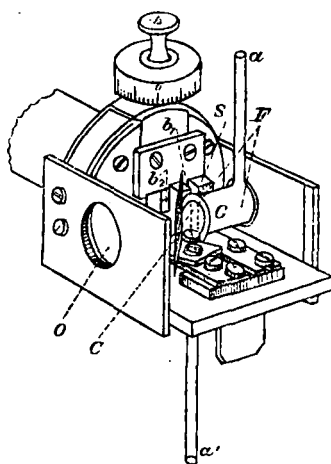


Fig. 1.

Hauptmenge des Lichtes, weiter gehend, in einen besonderen Glastrog G eintrat, der vor dem Spalt b_1 montiert war und die zu untersuchende Lösung enthielt. Dieser Trog bestand aus einem kurzen Stück abgeschliffenen Glasrohres von ca. 1 cm Weite, das oben und unten kleine Ansatzröhren a und a' trug zum Durchleiten der Flüssigkeit. Seitlich, dem Spalt b_1 gegenüber, befand sich ein eingeschliffenes rundes Fenster, um das abgebeugte Licht ins Photometer treten zu lassen. Alle drei Öffnungen waren durch aufgeklebte, dünne Deckgläschen verschlossen. Durch das vordere Fenster (F) trat der Lichtkegel in den Trog, am Seitenfenster vorbei, um sich durch das hintere Fenster (F) auf der geschwärzten Wand des Messinggestelles

zu verlieren. Der Trog bestand aus früher erwähntem Grunde (vgl. p. 337) aus Jenaer Glas.

Ursprünglich sollte statt des beschriebenen Troges die Küvette benutzt werden, die im Ultraapparat gebräuchlich ist; sie erwies sich aber als ungeeignet, da durch Reflexion an der Rückwand der Küvette, die aus rotem Glase bestand, an der Grenzfläche Glas–Luft ein merklicher Teil roten Lichtes in das Photometer gesandt wurde; daneben wurde auch noch ein wenig andersfarbiges Licht bemerkt. Bei der Verwendung des Glastroges ließ sich reflektiertes Licht überhaupt nicht wahrnehmen.

Der Zwischenraum: Photometerspalt–Seitenfenster war durch eine Platte *S* ausgefüllt, die einen senkrechten Schlitz von gemessener Breite trug. Hierdurch ward alles übrige Licht abgeblendet, so daß nur die Strahlung von einem bekannten Abschnitt des Lichtkegels gemessen wurde. Durch eine Prüfung mit dem statt des Nicols eingesetzten Okular des Photometers wurde festgestellt, daß das Licht richtig eintrat und nicht zum Teil durch den Okularspalt weggeblendet wurde.

Vor dem anderen Spalt b_2 des Apparates, zwischen Spalt und Glasplättchen *C*, wurde noch ein lichtschwächendes Medium (in Fig. 1 der Einfachheit halber fortgelassen) angebracht; denn der wirksame Teil des bei *C* reflektierten Lichtes zeigte sich soviel stärker als die ausgesandte polarisierte Strahlung, daß ein direkter Vergleich unmöglich war. Das anfangs zur Abschwächung benutzte Rauchglas zeigte sich nicht recht brauchbar, weil es die einzelnen Farben nicht gleichmäßig genug absorbierte. Besonders nach dem Rot zu war die Absorption zu schwach. Als besser erwiesen sich geschwärzte photographische Trockenplatten, obgleich auch sie nach dem Rot zu etwas durchlässiger waren. Aus verschiedenen mehr oder weniger geschwärzten Platten wurden die besten herausgesucht und wiederholt auf ihre Absorption hin gemessen. Je nach Bedarf wurde eine stärker oder schwächer durchlässige Platte vorgeschaltet. Wichtig war es, diese Platten unmittelbar vor den Spalt zu setzen; waren sie in einiger Entfernung dahinter im Spaltkopf montiert, so zeigten die Vergleichsfelder im Apparat verschiedene Färbung, wodurch die Messung erschwert wurde. Diese verschiedene Färbung zeigt sich auch

sonst, z. B. bei Absorptionsmessungen — nur bei Anwendung weißen Lichtes —, wenn die Absorptionskurve sich plötzlich stark ändert. Es war dies auch ein Kennzeichen bei den Strahlungsmessungen für plötzliche starke Änderung der Strahlungskurve (z. B. Strahlungskurve von Lösung *C* und *G*).

Zu Beginn der Messungen wurde die Lösung in den Glas-trog eingefüllt, und dann das Mikroskopobjektiv so lange verschoben, bis sich die Zone engster Einschnürung des Lichtkegels vor dem Schlitz *S* befand. Dieses engste Stück des Lichtkegels, bei der geringen Schlitzbreite (1,7 mm) annähernd gleich dick, vertrat die Stelle des Objektivspaltes b_1 , der ebenso wie b_2 ganz weit geöffnet war. Spalt b_2 wurde entsprechend vertreten durch den Querschnitt des bei *C* reflektierten Lichtkegels (vgl. hierzu auch Fig. 3 p. 360). Da zur Beleuchtung ein Objektiv mit ziemlich langer Brennweite und geringer Apertur benutzt wurde, also ein langer dünner Lichtkegel entstand, waren beide „Spalte“ hinsichtlich ihrer „Öffnung“ einander gleich. Dies ließ sich auch durch Betrachtung mit dem Okular bei Beleuchtung mit homogenem Licht (vgl. folgendes) feststellen. Endlich wurde durch Höher- oder Tieferschrauben des Mikroskopobjektives der Lichtkegel so einreguliert, bis er sich genau in der Mitte der geöffneten Objektivspalte befand. Zur Kontrolle wurde Beleuchtung mit homogenem Licht — Na im Kohlebogen — verwandt. Erst wenn die vom Lichtkegel erzeugte gelbe *D*-Linie bei derselben Stellung der Mikrometerschraube am Beobachtungsrohr im Okular sichtbar ward, wie sonst bei Verwendung enger Spalte, war die Versuchsanordnung justiert. Während der Messungen war dann nur darauf zu achten, daß nicht durch Verschiebung des Kohlebogens der Lichtkegel seine Höhe änderte. Es wurde dies zwischendurch in der angegebenen Weise wiederholt nachgeprüft.

Wegen der gewissen endlichen Breite der leuchtenden „Spalte“ sind die gemessenen Werte für die Strahlung natürlich nicht so genau wie bei Benutzung regulärer Spalte oder gar wie bei Beleuchtung mit homogenem Licht, wenigstens da, wo die Kurven stark steigen oder fallen. Diese Stellen waren stets ausgeprägt durch die verschiedene Färbung der Gesichtsfelder.

Die zur Ausrechnung der Kurven erforderlichen Konstanten Schlitzbreite am Trog, Öffnungswinkel φ des reflektierten Lichtkegels, Absorption der geschwärzten Trockenplatte, waren durch eine Reihe von Untersuchungen bestimmt. Von besonderer Wichtigkeit war die genaue Stellung des Glasplättchens *C* unter 45° . Um diese zu erreichen, wurde der Spaltkopf mit Messinggestell und Glasplättchen auf dem Tisch eines Goniometers montiert und die Neigung des Plättchens so lange geändert, bis ein Lichtstrahl, der durch den Spaltkopf in der Richtung der optischen Achse des Photometers auf das Plättchen traf, von diesem genau senkrecht zum Photometerrohr reflektiert wurde. So ward eine unveränderliche Stellung des Glasplättchens gegen den Spalt gesichert (die Abweichung von dem $\neq 45^\circ$ betrug $12'$). Dann wurde der Spaltkopf mit der Anordnung wieder im Photometer befestigt und senkrecht zum Beleuchtungskegel aufgestellt. Die Prüfung geschah mittels geeigneter Visiervorrichtung unter Anwendung eines Transporteurs. Diese umständliche Manipulation war nötig, weil das reflektierte Licht bei geringer Änderung des Einfallwinkels an Intensität sich verhältnismäßig stark ändert und die Intensität für einen bestimmten Winkel berechnet wurde (vgl. p. 363).

Der Meßbereich bei dieser Strahlungsmessung war infolge der Schwäche des ausgesandten Lichtes geringer als bei der Absorptionsbestimmung der Lösungen und lag zwischen ca. $445\ \mu\mu$ und $640\ \mu\mu$. In der Tab. IV sind die Werte der Strahlung des polarisierten Lichtes pro Kubikmillimeter angegeben.

Nachstehende Tabellen, ebenfalls für gleichen Goldgehalt berechnet, geben den Bruchteil des absorbierten Lichtes an, der durch seitliche Strahlung verloren geht. Man ersieht daraus, daß der größte Teil der Absorption durch Vernichtung des Lichtes im Metall zustande kommt.

Die roten Lösungen zeigen ein Maximum der Strahlung ungefähr bei $570\ \mu\mu$ bis $560\ \mu\mu$. Für $560\ \mu\mu$ hat es Maxwell-Garnett¹⁾ durch Rechnung für Rubinglas mit dem

1) J. C. Maxwell-Garnett, l. c. p. 250 (5).

Tabelle IV.

μ	A	B	C	D	E	F	G	H
0,446	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$8,52 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$13,68 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
0,454	1,51 "	0,45 "	5,38 "	8,56 "	9,43 "	6,20 "	8,75 "	2,73 "
0,462	1,48 "	0,43 "	4,10 "	2,93 "	6,83 "	5,58 "	9,12 "	2,97 "
0,472	1,48 "	0,48 "	3,86 "	3,01 "	4,80 "	5,68 "	6,83 "	3,13 "
0,482	1,46 "	0,45 "	3,78 "	2,08 "	3,89 "	5,82 "	5,76 "	2,13 "
0,493	2,42 "	0,48 "	4,56 "	2,08 "	5,23 "	5,82 "	7,41 "	2,54 "
0,499	2,35 "	0,65 "	6,77 "	2,83 "	6,18 "	5,71 "	8,19 "	3,12 "
0,505	4,06 "	0,62 "	8,76 "	3,13 "	8,81 "	7,59 "	9,98 "	3,19 "
0,511	5,06 "	0,78 "	13,36 "	6,30 "	11,10 "	10,22 "	12,65 "	4,07 "
0,518	8,53 "	0,92 "	18,67 "	7,64 "	13,86 "	12,10 "	16,57 "	4,56 "
0,526	9,46 "	1,27 "	21,93 "	8,59 "	13,40 "	11,85 "	21,60 "	4,88 "
0,534	11,13 "	1,59 "	27,02 "	11,34 "	17,00 "	15,03 "	25,43 "	5,71 "
0,542	12,45 "	2,19 "	35,92 "	12,18 "	16,61 "	16,54 "	28,86 "	5,11 "
0,551	14,27 "	2,89 "	37,41 "	14,57 "	17,03 "	15,67 "	33,40 "	6,28 "
0,560	14,82 "	2,56 "	42,76 "	17,58 "	19,01 "	18,89 "	36,94 "	5,96 "
0,569	16,81 "	2,81 "	38,58 "	20,07 "	20,48 "	21,47 "	42,84 "	5,60 "
0,579	14,23 "	2,72 "	31,17 "	21,73 "	23,13 "	23,13 "	60,23 "	5,72 "
0,590	11,24 "	2,75 "	25,83 "	27,56 "	19,43 "	19,99 "	63,02 "	6,14 "
0,596	9,21 "	2,72 "	25,56 "	23,60 "	20,81 "	21,84 "	60,53 "	5,96 "
0,602	8,86 "	2,89 "	21,81 "	24,01 "	22,73 "	26,76 "	70,98 "	6,11 "
0,609	8,70 "	2,56 "	20,37 "	24,99 "	22,10 "	24,12 "	74,72 "	5,59 "
0,615	9,93 "	2,37 "	17,66 "	19,68 "	23,36 "	31,50 "	79,60 "	5,77 "
0,621	8,43 "	2,31 "	15,50 "	29,95 "	24,80 "	32,59 "	82,82 "	5,90 "
0,628	9,46 "	2,32 "	14,58 "	3,83 "	25,84 "	31,37 "	83,57 "	6,28 "
0,635	9,64 "	2,97 "	11,50 "	—	25,08 "	38,24 "	82,87 "	5,45 "
0,641	9,12 "	2,49 "	10,48 "	—	24,12 "	37,06 "	80,32 "	5,45 "

Brechungsindex $n = 1,56$ bestimmt, unter der Annahme, daß das färbende Gold in Gestalt zahlreicher kleiner Kugeln eingebettet sei. Wie man aus der Tabelle sieht, liegt aber an dieser Stelle ($560 \mu\mu$) das Maximum der roten Hydrosol *C* (Brechungsindex 1,33), das man danach an anderer Stelle erwarten müßte. Die Lösung *C* war am genauesten gemessen wegen ihrer verhältnismäßig großen Ausstrahlung und war vollständig homogen (vgl. Tab. I). Die Verschiebung des Maximums nach dem Rot zu, die sich bei *A* und noch mehr bei *B* zeigt, überhaupt die verhältnismäßig große Zunahme der Strahlung im Rot verglichen mit der im Violett, erklärt sich leicht, wenn man berücksichtigt, daß die beiden letzten Lösungen nicht ganz frei von blauabsorbierenden, gelbrots strahlenden Teilchen waren (vgl. Tab. I), die wegen ihrer wesentlich größeren Helligkeit die ohnehin schwache Strahlung bedeutend mehr beeinflussen müssen, als etwa die Absorption.

Mit wachsender Teilchengröße nimmt die Strahlung bei den roten Lösungen rasch zu, ungefähr im Verhältnis der Teilchenvolumina, wie sich dies schon nach der Rayleighschen Theorie¹⁾ erwarten ließ.

Die Ausstrahlung der blauen Lösungen ist verhältnismäßig größer, als die der roten und zeigt zwei Maxima, am deutlichsten das erste nach dem Rot zu, ein zweites ungefähr bei $576 \mu\mu$, also im Gelb, was nach dem gelbroten Aussehen der Teilchen vorauszusehen war. Bei Lösung *G* ist der Anstieg der Kurve ein außerordentlich rascher, wodurch sich die auffällige, braunrote Trübung dieser Flüssigkeit gegenüber den mehr graugrün getrübten *E* und *F* erklärt.

Die Strahlungskurve der violetten Lösung *D* bestätigt aufs beste den Schluß, den wir aus der Art der Entstehung und aus der Gestalt ihrer Absorptionskurve gefolgert hatten, daß wir diese violette Goldhydrosol als Mischung einer roten und blauen betrachten können. Die Kurve zeigt nämlich deutlich das Maximum, das sie den roten Teilchen (grünstrahlenden) verdankt und auch den Anstieg nach dem Rot zu, den die blauen Teilchen hervorrufen.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 47. p. 379. 1899.

Die grüngraue Flüssigkeit *H* zeigt, wie bei der Absorption, so jetzt auch in der Ausstrahlung, besonders in der Menge derselben, von den anderen Lösungen gänzlich abweichendes Verhalten.

In der erwähnten Weise waren die Lösungen nacheinander durchgemessen und so das polarisierte Licht quantitativ bestimmt. Um nun auch das im Mikroskop und bei den — später erwähnten — Polarisationsmessungen beobachtete, unpolarisierte Licht zu messen, löste ich den Spaltkopf des Photometers, drehte ihn mit dem Messinggestell um 180° im Photometerrohr und montierte ihn aufs neue, so daß auf diese Weise die Anordnung vor den Spalten wechselte. Der Trog mit der Flüssigkeit kam in den Strahlengang von Spalt b_2 zu liegen. War also vorher von der Flüssigkeit die vertikal schwingende Komponente des ausgesandten Lichtes — in diesem Falle die polarisierte Strahlung plus der einen Komponente natürlichen Lichtes — gemessen, so jetzt die horizontale, d. h. die zweite Komponente der unpolarisierten Strahlung.

Die so erhaltenen Kurven für das natürliche Licht zeigten in ihrer Form und in der Lage der Maxima große Ähnlichkeit mit denen der polarisierten Strahlung. Sie bieten deshalb kein weiteres Interesse, zumal der Meßbereich bei ihnen geringer als bei letzteren und der mittlere Fehler entsprechend größer war, beides bedingt durch die geringere Lichtintensität.

Mit Hilfe der gefundenen Werte¹⁾ läßt sich der Polarisationsgrad des senkrecht ausgestrahlten Lichtes feststellen. Aus den am Schlusse befindlichen Kurven, die den „Polarisationsfaktor“ bei verschiedenen Wellenlängen angeben, läßt sich ersehen, daß die Polarisation bei den verschiedenen Lösungen näherungsweise gleiche Beträge erreicht. (Polarisationsfaktor: $= \frac{P - N}{P + N}$, worin *P* die gemessene vertikal schwingende Strahlung, in der auch eine Komponente des natürlichen Lichtes enthalten ist, und *N* die für sich gemessene horizontal schwingende Komponente des natürlichen Lichtes bedeuten.) Die merkwürdige Ähnlichkeit der Lösungen in der

1) *Anmerkung:* Diese Werte für das natürliche Licht sind in der Dissertation des Verf. infolge eines Versehens zu klein angegeben worden.

Polarisation des ausgestrahlten Lichtes und die Ähnlichkeit der Kurven polarisierten und unpolarisierten Lichtes gab Veranlassung zu einigen Kontrollversuchen.

Da das Verhältnis von polarisiertem Licht zur Gesamtmenge hier auf einem recht umständlichen Wege ermittelt wurde, schien es wünschenswert, direkt das polarisierte mit dem natürlichen Licht zu vergleichen. Dies geschah in folgender Weise. Eine vorn und hinten durch aufge kittete Glasfenster verschlossene Glasröhre wurde mit der Untersuchungsflüssigkeit horizontal vor beide Spalte gebracht und von einem engbegrenzten Parallelstrahlenbündel (Lichtkanal) horizontal durchleuchtet (ähnlich wie bei obigen Messungen. So wurde vom Spalt b_1 das vertikal schwingende Licht (polarisiertes + Hälfte des natürlichen), vom Spalt b_2 das horizontal schwingende Licht (die zweite Komponente des natürlichen Lichtes) aufgenommen, und ein direkter Vergleich war möglich. Dabei waren die Versuchsbedingungen für beide Spalte die gleichen; denn selbst der Fehler, welcher auftrat, weil die Absorption in der Flüssigkeit die Intensität des Lichtkanals in der Lösung verringerte, ließ sich eliminieren, indem einmal das Licht von rechts nach links, dann umgekehrt am Spaltkopf vorbeigeführt und aus den beidesmaligen Messungen das arithmetische Mittel genommen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Resultat stimmte mit dem auf die indirekte Methode erlangten gut überein. (Leider ließen sich diese Kontrollversuche nicht mehr an den erwähnten Lösungen A bis H anstellen und wurden an einer anderen roten stark strahlenden Lösung gemacht.)

Weiter wurde geprüft, ob nicht Apparatfehler das Resultat fälschen konnten. Die vorerwähnte Versuchsanordnung hatte zur Voraussetzung, daß linear polarisiertes Licht im Photometer auch nur als solches gemessen wurde. Tatsächlich aber wurde Licht, das linear polarisiert in den Apparat trat, in schwach elliptisches verwandelt, wie folgendermaßen festgestellt wurde.

Das sorgfältig justierte Photometer wurde mit der Beleuchtungsanordnung versehen; alsdann wurde vor seinem einen Spalt ein meßbar drehbares Nicolsches Prisma befestigt, um die Intensität des von dem Nicol bei den verschiedenen Stellungen durchgelassenen Lichtes mit der des

anderen Spaltes vergleichen zu können. Die Messungen wurden abwechselnd mit zwei Nicols vorgenommen und dabei fand sich in keiner Stellung die Intensität gleich Null, vielmehr betrug das wahrgenommene Licht, selbst in größter Dunkelstellung des Nicols, durchschnittlich 1—2 Proz. des Vergleichslichtes vom anderen Spalt. Die verwendeten Nicols waren fehlerfrei, denn brachte man sie gekreuzt vor einen Spalt, so ließ sich kein Licht mehr bemerken. Hieraus folgt, daß ca. 1,5 Proz. des vertikal polarisierten Lichtes fälschlich als horizontal polarisiertes mitgemessen wurde und von diesem abzuziehen ist. Diese Korrektur ist bei der Berechnung des in den Kurven am Schluß dargestellten Polarisationsfaktors schon vorgenommen.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde ferner noch nachgeprüft, ob die in der Versuchsanordnung verwendete, geschwärzte Trockenplatte einwandfrei war und nicht etwa depolarisierend wirkte. Zu diesem Zwecke wurde die Absorptionsmessung der Platte, die unter Beleuchtung mit natürlichem Licht vorgenommen war, bei Beleuchtung des Photometers mit polarisiertem Licht wiederholt. Das gewonnene Resultat stimmte mit dem früher erhaltenen recht gut überein.

Polarisationsbeobachtungen.

Bei den Polarisationsbeobachtungen kam es vor allem darauf an, die Teilchen einzeln in polarisiertem Licht sehen zu können. Es mußte also wieder der Ultraapparat — allerdings mit einer Änderung — angewendet werden. Es wurde nämlich die Küvette mit der Untersuchungsflüssigkeit nicht horizontal am Mikroskop, sondern vertikal auf einem Goniometer in der Drehachsenrichtung des Apparates befestigt, und statt des horizontal drehbaren Fernrohres wurde das Beobachtungsmikroskop angebracht. Hierdurch war es möglich, das Mikroskop nicht allein senkrecht zum Beleuchtungskegel, sondern unter jeder beliebigen Neigung gegen denselben zu benutzen. Im Tubus des Mikroskops befand sich — um die optische Achse drehbar — ein Babinetscher Kompensator und im Okular ein analysierendes Nicolsches Prisma. Beide ließen sich aber schnell herausnehmen, um zwischendurch mit gewöhnlichem Mikroskop beobachten zu können. Die Drehbar-

keit des letzteren sollte zur Feststellung dienen, unter welchem Winkel gegen den Beleuchtungskegel das Maximum der Polarisation läge. Diese Messung war undurchführbar, weil auch in Dunkelstellung des Nicols, die Neigung des Mikroskops mochte sein, welche sie wollte, das Licht nie völlig verschwand (wegen des vorher erwähnten natürlichen Lichtes). Die erhaltenen Resultate waren zu unsicher, doch schien nach ihnen das Maximum der Polarisation unter 90° gegen die Beleuchtungsstrahlen zu liegen. Dies geht übrigens ohne weiteres aus den bei dem Winkel 90° vorgenommenen Strahlungsmessungen des polarisierten Lichtes hervor, wonach letzteres ungefähr 90 Proz. der Gesamtstrahlung betrug. Es ergibt sich nämlich aus den Beobachtungen des Hrn. Müller¹⁾, daß das Polarisationsmaximum stets bei 90° liegt, sobald der polarisierte Bruchteil des Lichtes den unpolarisierten so stark überwiegt. Unter diesem Winkel wurden dann die in folgender Tab. V angeführten Beobachtungen angestellt. — Zur Beleuchtung diente einmal natürliches Licht, dann auch linear polarisiertes, das durch ein Nicolsches Prisma in der Beleuchtungsanordnung erzeugt wurde.

Endlich ist noch über eine merkwürdige Erscheinung zu berichten, die in einigen Fällen (vgl. Tabelle V) beobachtet wurde.

Während man nämlich im gewöhnlichen Ultramikroskop die Goldteilchen wie leuchtende Sternchen durcheinanderwirbeln sieht, ließ sich in polarisiertem Licht eine eigentümliche Änderung ihrer punktförmigen Gestalt wahrnehmen. Die Teilchen erschienen auseinandergezerrt, und zwar in zwei Richtungen, horizontal und vertikal, bisweilen nur in einer allein, manchmal in beiden zugleich. In diesem Falle bildeten sie eine Art Kreuz. Auffällig ist, daß die Erscheinung bei allen blauen, auch bei der violetten Lösung deutlich wahrgenommen wurde, nicht aber bei der roten Hydrosol C, obschon in dieser die Teilchen erheblich größer waren, als bei den blauen Flüssigkeiten E und F. Es weist dies auf einen charakteristischen Unterschied in der Gestalt der blauen

1) E. Müller, l. c.

und roten Teilchen hin. Das Aussehen der Teilchen im Mikroskop in dieser Änderung war etwa dieses:

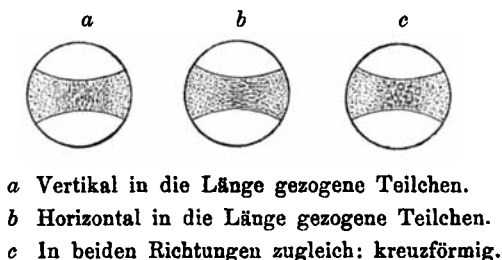


Fig. 2.

Hierbei möchte ich darauf hinweisen, daß die beobachtete Gestaltsänderung der Teilchen nicht zusammenhängen kann, mit dem von Hrn. Siedentopf¹⁾ erwähnten Auftreten der Doppelstäbchen in polarisiertem Licht, die jedenfalls nur bei starker Vergrößerung sichtbar sind, während bei diesen Untersuchungen nur mäßige Vergrößerung (Objektiv 3 von Leitz-Wetzlar) verwendet wurde; außerdem war diese Erscheinung zum Teil ohne Analysator sichtbar.

Aus den Beobachtungen mit dem Babinetschen Kompensator ergibt sich, daß das ausgesandte Licht partiell linear — nicht etwa elliptisch — polarisiert ist. Es entsteht nun die Frage, wie der wahrgenommene unpolarisierte Bruchteil entstanden sein kann. Das Nächstliegende wäre, daß das natürliche Licht durch wiederholte Reflexion an den dicht gedrängten Teilchen hervorgerufen würde. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß die Teilchen mit ihrer Form dafür verantwortlich zu machen sind. Die Gestalt kleiner Kugeln anzunehmen, wie dies in der Theorie geschehen ist, ist jedenfalls nur annäherungsweise erlaubt. Auch ist sicher anzunehmen (z. B. nach p. 352 unten), daß die Teilchen in roten und blauen Lösungen ganz verschiedene Form besitzen. Vielleicht wirken bei der Entstehung des unpolarisierten Lichtes beide Ursachen zusammen.

1) H. Siedentopf, Ann. d. Phys. 10. p. 12. 1903.

Tabelle V.
Mit Analysator im Mikroskop betrachtet; die Verzerrung der Teilchen am sichersten bei *D*, dann *F*, *E* und *G*.

Lösung	Mit Analysator betrachtet Mit natürlichem Licht beleuchtet		Mit polarisiertem Licht beleuchtet	
	Maximum der Polarisation	Größe im Dunkelh. Analysator	Rest des Lichtes und Farbe	Polarisator \perp zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop
A	Liegt bei ca. 90° gegen Beleuchtungskegel. Messung unsicher	Bei 90° Neigung der Polarisationsebene im Analysator gegen die Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	grüne Farbe; Teilchen noch einzeln sichtbar (?)	Polarisator \parallel zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop
B			etwas mehr rötlich als A. Teilchen nicht einzeln trennbar	
C			Teilchen einzeln sichtbar; grünlich	wie nebenstehendes
D			die deutlich erkennbaren Teile erscheinen in die Länge gezogen, u. zwar wenn der Analysator \perp steht zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel	nichts Besonderes erkennbar
			vertikal 0°, wenn \parallel zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel horizontal 0°	Teilchen einzeln punktförmig sichtbar
E			rötlich, ziemlich schwach, Teilchen einzeln sichtbar	Teilchen schon ohne Analysator als Stäbchen \circ vertikal sichtbar. Mit Analysator \parallel zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel dasselbe. Wenn Analysator \perp zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop schwache Kreuzung der Teilchen
F			dasselbe	Teilchen punktförmig; nur wenn Analysator \perp zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel gekreuzt
G			heller als E und F, rötlich; Teilchen deutlich erkennbar	Teilchen einzeln sichtbar, aber deutlich gekreuzt, gleichgültig, wie der Analysator steht
H			Farbe rötlich, Teilchen in die Länge gezogen wie bei D	Kreuzung schlecht ausgeprägt

schwach grünlich

dasselbe, nur schwächer

dasselbe, nur schwächer

Analysator \perp zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel, Kreuzung der Teilchen. Analysator \parallel zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel dasselbe, nur viel schwächer

auffallend rötliche Färbung; von Kreuzchen nichts zu sehen

dasselbe, Färbung rötlich

ausgesprochen rote Färbung; sonst dasselbe

Stäbchen nicht mehr erkennbar. Helligkeitsunterschied größer als bei den anderen Flüssigkeiten

wie nebenstehendes

nichts Besonderes erkennbar

Teilchen einzeln punktförmig sichtbar

Teilchen schon ohne Analysator als Stäbchen 0° vertikal sichtbar. Mit Analysator \parallel zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel dasselbe. Wenn Analysator \perp zur Ebene Lichtkegel-Mikroskop schwache Kreuzung der Teilchen

Teilchen punktförmig; nur wenn Analysator \perp zur Ebene Mikroskop-Lichtkegel gekreuzt

Teilchen einzeln sichtbar, aber deutlich gekreuzt, gleichgültig, wie der Analysator steht

Kreuzung schlecht ausgeprägt

wie bei D

Tabelle VI.
Untersuchung mit Babinet's Kompensator.

Lösung	Beleuchtung mit natürlichem Licht		Beleuchtung mit polarisiertem Licht		Bemerkung
	Stärkste Streifen und Farbe	Drehung des Kompensators	Polarisator senkrecht zur Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	Polarisator parallel zur Ebene Mikroskop-Beleuchtungskegel	
A {	bei 45° Neigung gegen die Horizontale sind die Streifen am kräftigsten	Bei der Drehung des Kompensators (incl. Analysators) um 90° wechseln die zum Haden symmetrischen Streifen maximaler Dunkelheit mit größter Helligkeit ab	kräftige braunrote Streifen	sehr schwach wahrnehmbare Streifen	Letztere Streifen nur wahrnehmbar, wenn nicht scharf auf den Lichtkegel eingestellt war
B	Farbe braunrot, Stärke mittel		dasselbe	Streifen nicht mehr erkennbar	
C	dasselbe		dasselbe	Streifen recht schwach	
D {	dasselbe, aber schwächere Streifen als oben		dasselbe	recht deutliche Streifen	
E {	Streifen stärker als bei A, B, C und D		dasselbe	schwache Streifen	
F	dasselbe		dasselbe	dasselbe	
G	dasselbe		Streifen mäßig hell	recht schwache Streifen	
H	Streifen mittelstark		Streifen kräftig	deutlichere Streifen	

Zählung im Ultramikroskop.

Durch die zweite Untersuchung im Ultraapparat sollte festgestellt werden, ob die Lösungen im Lauf der Messungen sich geändert hatten, ferner war möglichst genau die durchschnittliche Teilchengröße zu ermitteln.

Die roten Lösungen *A*, *B* und *C* waren gänzlich unverändert, die violette *D* hatte vielleicht (?) etwas stärker abgesetzt. Für diese Lösung hat die angegebene Teilchengröße auch nur bedingten Wert, denn von Anfang an enthielt die Hydrosole neben kleinen Teilchen ganz unverhältnismäßig hellere und größere. — Die blauen Lösungen *E* und *F* hatten unter dem Mikroskop ihr Aussehen etwas geändert.

E eine große Zahl rotgelber Teilchen von mittlerer Helligkeit, daneben eine geringere Zahl mehr gelber. *F* eine Anzahl rotgelber Teilchen, wie *E*, von mittlerer Helligkeit, daneben eine Zahl ziemlich heller gelblicher. Keine andersfarbigen (vgl. Tab. I u. II). Beide Lösungen, die an der Gleichartigkeit ihrer Teile eingebüßt hatten — durch beginnendes Zusammenklumpen (?) —, wurden auf Absorption und Strahlung aufs neue durchgemessen. Das Resultat war bei den Absorptionsmessungen dasselbe. Die Strahlung dagegen hatte ein wenig zugenommen. (Die Zahlenwerte in Tab. IV entsprechen letzterer Messung.)

Bei Hydrosole *H* und *G* wurden irgendwelche Änderungen nicht weiter bemerkt.

Die Zählung der Teilchen wurde an allen Lösungen wiederholt, bei zehn-, zwanzig-, vierzigfacher Verdünnung durchgeführt und der Mittelwert aus den gemachten Beobachtungen genommen. (Zur Beleuchtung diente: Objektiv *aa*, zur Beobachtung: *D*, Zeiss-Jena.) Bei der Flüssigkeit *B* ließ sich die Messung nicht durchführen; die grünen, für die rote Hydrosole charakteristischen Teilchen waren zwar in der konzentrierten Lösung gerade noch sichtbar, verschwanden aber, wenn die Lösung so weit verdünnt war, wie es die Zählung erforderte. Sie standen also etwas über der Grenze der Auflösbarkeit mit Bogenlicht und werden einer Größenordnung von ca. 20 $\mu\mu$ entsprechen. Die Mittelwerte der anderen Lösungen für die Zahl der Teilchen in 1 cmm waren:

<i>A</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
11,22.10 ⁸	5,724.10 ⁸	7,013.10 ⁸	3,782.10 ⁸	5,727.10 ⁸	2,549.10 ⁸	4,922.10 ⁸

Im Abschnitt über Herstellung der Lösungen (vgl. p. 335 bis 336) ist berichtet worden, daß in den Goldhydrosolen häufig ein Teil des Goldchlorids unreduziert zurückbleibt. Wird nach Niederschlagen des kolloidalen Goldes eine derartige Rückstandslösung mit Hydrazinhydrat versetzt, so färbt sich die Lösung aufs neue und wandelt sich in eine kolloidale Flüssigkeit um. Dieser Vorgang ließ sich auch direkt im Ultramikroskop verfolgen. — Verschiedentlich wurde eine solche klare Rückstandslösung im Ultramikroskop untersucht; abgesehen von ein oder zwei größeren Gold- und Staubeilchen im erleuchteten Volum, schien die Lösung frei von suspendierten Partikeln, denn auch nicht der diffuse Schein, wie ihn eine Hydrosole mit Submikronen aussendet, war erkennbar. Ließ man nun durch den Trichter der Küvette Hydrazinhydrat eintreten, so tauchten mit einem Schlage in dem vorher ein oder zwei Teilchen enthaltenden Volum eine große Zahl — 20—30 oder mehr — Teilchen mäßiger Helligkeit auf, und die Lösung, in der Durchsicht betrachtet, erschien lebhaft gefärbt. Bisweilen wurde das Gold auch in Submikronen ausgeschieden; man sah dann das plötzliche Auftauchen eines diffusen Scheines, der in stärkerer Verdünnung verschwand.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß es zur Wahrnehmung der kolloidalen Goldteilchen nicht immer des Ultramikroskops bedarf. Es ist nur bei Betrachtung im durchfallenden Licht darauf zu achten, daß die von den einzelnen Partikeln entstehenden Beugungsbilder sich nicht übereinanderlagern können und so die Erscheinung verwischen. Bringt man einen Tropfen einer Goldhydrosole auf ein Objektglas und läßt denselben langsam verdunsten, so scheidet sich das Gold entsprechend dem allmählichen Verdunsten des Tropfens in konzentrischen Ringen ab; legt man dann diese Platte unter ein Mikroskop mit hinreichender Vergrößerung (benutzt wurde ein Objektiv von Leitz-Wetzlar, Nr. 9) und beleuchtet mit durchfallendem, intensivem Licht (Bogenlampe), so sieht man das Gold in schwarzen Punkten ringförmig angeordnet. Kennt man die Größe des Tropfens, so ist durch einfache Auszählung wie beim Ultramikroskop die Möglichkeit gegeben, die Größe der Teile zu bestimmen. Der Vorteil hierbei ist, daß die Bewegung der Teilchen fortfällt, die die Zählung stets erschwert;

der Nachteil, daß eine Farbe der Teilchen wie im Ultraapparat nicht erkennbar ist und ferner, daß wahrscheinlich auch die Sichtbarkeitsgrenze höher liegt. Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen. Eine derartig beobachtete Hydrosol enthielt eine mittlere Teilchengröße von 60 μ .

Goldbestimmung.

Daß eine besondere Goldbestimmung des kolloidal ausgefällten und in Lösung befindlichen Metalls nötig war, hat sich aus früherem ergeben. Die Bestimmung wurde auf zweierlei Weise ausgeführt, elektrolytisch und durch Eindampfen. Die Elektrolyse wurde bei allen Lösungen wiederholt. Anfangs wurde ein U-förmiges Glasgefäß benutzt, in das als Elektroden Platinbleche eintauchten. Da das Leitvermögen der Hydrosol wegen Benutzung möglichst reinen Wassers außerordentlich gering ist, konnte hohe Spannung verwendet werden. Elektrolysiert wurde mit 440 Volt und 0,1—0,3 Milliamp., je nach Leitfähigkeit der Lösung. Um die auftretende, starke Erwärmung zu verhindern, stand das Glasgefäß in einem Kühlbade, durch das beständig kaltes Wasser geleitet wurde. Erhitzte sich die Flüssigkeit dennoch über ein gewisses Maß, so setzte sich an den Glaswänden ein feiner Goldbelag an. Aus diesem Grunde wurde die Messung an allen Lösungen wiederholt, mit dem Unterschied, daß statt des Glasgefäßes ein größerer Platintiegel benutzt wurde, der gleichzeitig als Kathode diente; das Platinblech als Anode wurde beibehalten. Vor Beginn der Untersuchung wurde die Kathode ausgeglüht und sorgfältig gewogen; dasselbe geschah nach beendeter Messung, um die Gewichtszunahme festzustellen. Da der Platintiegel nach längerem, wiederholtem Glühen seine Oberfläche änderte, wurde er vor jeder Messung aufs neue blank geputzt. — Jede Einzeluntersuchung dauerte je nach Beschaffenheit der Lösung 2—7 Stunden. In Hydrosol mit groben Teilchen wanderte das Gold schneller, als in solcher mit feinen. Ob alles kolloidale Gold ausgeschieden war, wurde, wie früher erwähnt, durch die absolute Farblosigkeit der Lösung in dickeren Schichten und durch Betrachtung im Ultramikroskop festgestellt. Gewöhnlich sah man in dem Licht-

kegel noch einzelne größere Teilchen schweben, die aber zur Gesamtmenge in keinem Verhältnis standen.

Es war jetzt nur die Frage, ob tatsächlich auch nur das kolloidale Gold so abgeschieden war. Um dies zu kontrollieren, wurde die Elektrolyse der Rückstandslösung noch einige Stunden fortgesetzt und die Kathode aufs neue gewogen. Eine Gewichtszunahme, die nicht innerhalb der Wägefehler gelegen hätte, war nicht zu bemerken. Daß aber die Lösung noch Goldchlorid enthielt, zeigte sich bei Zusatz von Hydrazinhydrat. Die Höchstmenge von unreduziert gebliebenem Golde, die beobachtet wurde, betrug ca. 10 Proz., bei mehreren Flüssigkeiten wurde unreduziertes Gold überhaupt nicht gefunden. Ob das kolloidale Gold durch Elektrolyse entfernt oder durch Elektrolyte niedergeschlagen wurde, blieb sich für die Rückstandslösung gleich. Von jeder Hydrosol wurden 100 ccm zu einer Messung verbraucht, sowohl bei der Elektrolyse als auch beim Eindampfen. Hierzu wurde erst das Gold durch Zusatz von Elektrolyten niedergeschlagen, die klare Flüssigkeit bis auf einen geringfügigen Rest abgehebert und der Rest eingedampft. Als Mittelwert aus diesen Bestimmungen ergab sich für die verschiedenen Lösungen auf 100 ccm ein Goldgehalt:

A	B	C	D	E	F	G	H
2,0	7,2	2,9	8,6	1,5	1,4	2,0	4,7 mg

Gemeint ist nur der Teil des Goldes, der in der Lösung von Anfang an ausgeschieden und allein optisch wirksam war. Aus den gefundenen Einzelwerten ergab sich, daß größere Fehler bis etwa 15 Proz. nicht ausgeschlossen sind.

Mit Hilfe der Zahlen auf p. 356 wurde aus der gefundenen Goldmenge als mittlerer Teilchendurchmesser bestimmt:

A	C	D	E	F	G	H
36	51	69	47	40	59	63 $\mu\mu$

Interessant sind die auf dem Platinblech erhaltenen Goldniederschläge. Im reflektierten Licht betrachtet, gibt der ausgeglühte Goldüberzug die Farbe der entsprechenden Lösung, Blau, Rot, bzw. Violett, wieder. Dies spricht auch gegen die Auffassung, daß die Farben durch Resonanz der in den Flüssigkeiten eingebetteten Goldteilchen entstünden — da die Wellenlänge des Lichtes in Luft sehr verschieden von der in Wasser

folglich ist die gesamte entsandte Lichtmenge, die durch die vertikal schwingende Komponente des Beleuchtungskegels erregt wird:

$$A = A_0^2 \cdot 2\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos^3 \vartheta d\vartheta.$$

$$= \frac{8\pi}{3} \cdot A_0^2.$$

Nun gelangt nicht die gesamte Lichtmenge zur Messung, sondern nur der Bruchteil, der in dem praktisch als unendlich klein zu betrachtenden Öffnungskegel: „Spalt-Eintrittspupille des Photometers“ enthalten ist. Bezeichnen wir also den Öffnungskegel mit $\pi \cdot d \vartheta^2$, so ist der bestimmte Bruchteil:

$$A_0^2 \cdot \pi d \vartheta^2 / \frac{8\pi}{3} A_0^2 = \frac{3}{8} d \vartheta^2.$$

Bezeichnet man ferner die für die Strahlung in Betracht kommende Länge des Beleuchtungskegels mit L , mit x die Lichtmenge, die von einem mit der Intensität 1 beleuchteten Kubikmillimeter ausgesandt wird, mit A_1 die zur Beleuchtung der Hydrosol *wirksame* Lichtmenge (Intensität der vertikal schwingenden Komponente \times Querschnitt des Beleuchtungskegels), so ergäbe sich — ohne die Verluste, die das abgebeugte Licht noch erfährt — die ins Photometer tretende Lichtmenge:

$$J_1 = \frac{x \cdot L \cdot A_1 \cdot d \vartheta^2 \cdot 3}{8}.$$

Nun erfährt dieselbe aber eine zweimalige Schwächung, einmal durch Absorption in der Hydrosol selbst, weil ja der Lichtkegel nicht unmittelbar neben dem Seitenfenster vorbeigehen kann, zweitens durch Absorption und Reflexion am Seitenfenster. Bezeichnet man die Durchlässigkeit der Flüssigkeit für den Abstand: Lichtkegel-Seitenfenster mit D , die des Fensters mit F , so ist

$$J_1 = \frac{x \cdot L \cdot 3 d \vartheta^2 \cdot D \cdot F \cdot A_1}{8}.$$

Um das Verhältnis der *wirksamen* Lichtmenge des Beleuchtungskegels A_1 mit der ursprünglich vorhandenen A zu ermitteln, so ist zu bedenken, daß A dreimal verringert wurde, erstens durch die Reflexion an dem schrägen Glasplättchen C , zweitens durch Reflexion und Absorption im Vorderfenster des Troges und drittens durch Absorption in der Hydrosol. Das

Glasplättchen C reflektiert von der vertikal schwingenden Komponente des Lichtes einen gewissen Bruchteil R_v . Der Lichtverlust am Vorderfenster ist ebenso groß wie am Seitenfenster, d. h. der durchgelassene wirksame Bruchteil F . Die Absorption in der Hydrosol wird bei der Ermittlung von L mitberücksichtigt werden und kommt daher hier nicht in Betracht. Es ergibt sich also:

$$A_1 = A \cdot (1 - R_v) \cdot F,$$

folglich:

$$J_1 = \frac{3 \pi L \cdot d \vartheta^2 \cdot D \cdot F^2 \cdot (1 - R_v) \cdot A}{8}.$$

Auf der anderen Seite ist die zum Vergleich dienende Lichtmenge J_2 zu ermitteln. Der vom Glasplättchen C reflektierte, wirksame Bruchteil A_2 breitete sich in einem Öffnungskegel W aus; von letzterem kam wieder nur der Bruchteil in Frage, den der Öffnungswinkel: „Spalt-Eintrittspupille“ herauschnitt, also $\pi \partial \vartheta^2 / W$ oder $\partial \vartheta^2 / \alpha^2$, wo α den Kegelwinkel bedeutet.

Von dem Glase wird ein Bruchteil R_p der horizontal schwingenden Komponente des Lichtes reflektiert. Diese Komponente ist genau gleich der vertikal schwingenden, also A .

Zu beachten ist ferner, daß nach p. 351 nach 1,5 Proz. des vertikal schwingenden Lichtes R_p mitgemessen werden; dieser Teil darf nicht gegen R_p vernachlässigt werden, da R_p bedeutend kleiner als R_v ist (ungefähr $1/9$). Schließlich tritt noch eine Schwächung des Lichtes durch die geschwärzte Trockenplatte ein. Ihre Durchlässigkeit sei r . Es ergibt sich also

$$A_2 = A (R_p + 0,015 R_v) r.$$

Demnach ist die ins Photometer eintretende Lichtmenge

$$J_2 = A \cdot \frac{(R_p + 0,015 R_v)}{\alpha^2} \cdot r \cdot \partial \vartheta^2.$$

Am Photometer gemessen, ist das Verhältnis:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{3 \pi L \cdot D \cdot F^2 \cdot \alpha^2 (1 - R_v)}{8 \cdot (R_p + 0,015 R_v) \cdot r},$$

folglich:

$$x = \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{8 \cdot (R_p + 0,015 R_v) \cdot r}{3 \alpha^2 \cdot L \cdot D \cdot F^2 \cdot (1 - R_v)}.$$

Von den in dieser Formel vorkommenden Werten wurden durch direkte Messung ermittelt:

$$\frac{J_1}{J_2}, \quad r, \quad \alpha, \quad F.$$

R_v und R_p , die beiden Komponenten des am Glasplättchen

reflektierten Lichtes wurden nach den Fresnelschen Formeln berechnet. Hiernach ergibt sich für *einmalige* Reflexion die eine Komponente

$$\sigma_1 = \frac{\sin^2(\varphi - \chi)}{\sin^2(\varphi + \chi)},$$

und die andere

$$\sigma_2 = \frac{\operatorname{tg}^2(\varphi - \chi)}{\operatorname{tg}^2(\varphi + \chi)}.$$

φ und χ bedeuten Einfallswinkel und Brechungswinkel. Ersterer war bekannt ($= 45^\circ$), letzterer wurde berechnet, nachdem der Brechungsindex des benutzten Glases mit Pulfrichs Totalreflektometer bestimmt war. Für das gesamte, an Vorder- und Rückwand des Plättchens, reflektierte Licht ergibt sich:

$$R_s = 2 \cdot \sigma_1 \cdot (1 - \sigma_1). \quad R_p = 2 \cdot \sigma_2 \cdot (1 - \sigma_2).$$

Der von der Hydrosol im Trog durchgelassene Teil des ausgestrahlten Lichtes D wurde aus der Absorptionsformel: $D = e^{-k \cdot d}$ ermittelt, worin d — der mittlere Abstand zwischen Lichtkegel und Seitenfenster — durch Ausmessung und k durch die vorangegangene Absorptionsmessung bekannt war.

Endlich war für L nicht die gemessene Schlitzbreite einzusetzen, denn die ausgesandte Strahlung ist nur so lange der Länge des leuchtenden „Spaltes“ proportional, als man die Intensität in ihm konstant annehmen kann. Dieselbe nimmt aber durch Absorption in der Flüssigkeit ab. — Bedeuten l_1 den Weg, den der Lichtstrahl vom Eintrittsfenster bis zum Schlitzanfang zurückzulegen hatte, l_2 die Schlitzbreite, so ist die wirksame Länge des Lichtkegels gegeben durch

$$L = \int_{l_1}^{l_1+l_2} e^{-k y} dy,$$

worin k wieder aus der Absorptionsmessung zu entnehmen ist.

Alle untersuchten Lösungen wurden auf gleichen Goldgehalt berechnet, für eine Konzentration von 0,0025 Proz. Gold, indem sowohl Absorptionskoeffizient als auch Strahlung einer jeden Lösung einfach dem Goldgehalt proportional angenommen wurden, was bei der geringen Dichtigkeit der Teilchen zweifellos richtig ist.

Die Teilchengröße wurde unter Annahme von Kugelgestalt berechnet als:

$$\sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \cdot \frac{m}{n \cdot s}},$$

worin m den Goldgehalt im cmm, n die Zahl der Teilchen darin, s spezifisches Gewicht des Goldes bedeuten.

Zusammenfassung.

I. Es ist eine Methode gewonnen worden, um das von kolloidalen Lösungen seitlich abgebeugte Licht quantitativ zu bestimmen.

II. Aus diesen Strahlungsmessungen im Vergleich mit den Absorptionsmessungen ergibt sich, daß im allgemeinen nur ein geringer Teil des Lichtes durch seitliche Strahlung verloren geht und die Hauptmenge im Metall vernichtet wird. Nur in der blauen Lösung G war der durch Strahlung im Rot bedingte Lichtverlust beträchtlich, im Vergleich zur gesamten Absorption. Eine Erklärung der Farbenerscheinung durch Resonanz ist nicht möglich. Dagegen sprechen auch

III. die auf Platinblechen erhaltenen, ausgeglühten Goldüberzüge, die die gleiche Farbe — rot bzw. blau — zeigten, wie die Lösungen, aus denen sie erhalten wurden, obschon die Wellenlängen des Lichtes in Luft und Wasser stark verschieden sind.

IV. Die Strahlungskurven stehen bei den roten Lösungen im Verhältnis der Teilchenvolumina zueinander.

V. Die Strahlung in homogenen, roten Lösungen (grüne Teilchen) zeigt ein Maximum bei $560-570\ \mu\mu$, in blauen (rotgelbe Teilchen) ein geringes bei $570\ \mu\mu$, ein stärkeres im Rot. Die violette Lösung (rotgelbe und grüne Teilchen) entspricht einer Mischung von blauer und roter Hydrosol. Die graugrüne Lösung H (gelbliche Teilchen) zeigt verhältnismäßig geringe Strahlung ohne ausgeprägtes Maximum.

VI. Der Absorptionskoeffizient des Goldes in Hydrosol verhält sich anders wie der des kompakten Goldes. Die Absorption zeigt in roten Flüssigkeiten ein deutliches Maximum bei $525-530\ \mu\mu$. In blauen Flüssigkeiten, die nicht das einheitliche Verhalten der roten zeigen, liegt ein Minimum bei $490\ \mu\mu$, und ein Maximum schwankend in gelb-orange-rot. Die graugrüne Lösung H zeigt ziemlich gleichmäßige Absorption.

VII. Die Polarisationsmessungen ergeben, daß das ausgestrahlte Licht partiell linear polarisiert ist und zwar liegt

das Maximum bei 90° , wie sich aus der gemessenen Menge polarisierten Lichtes (ungefähr 90 Proz.) ergibt.

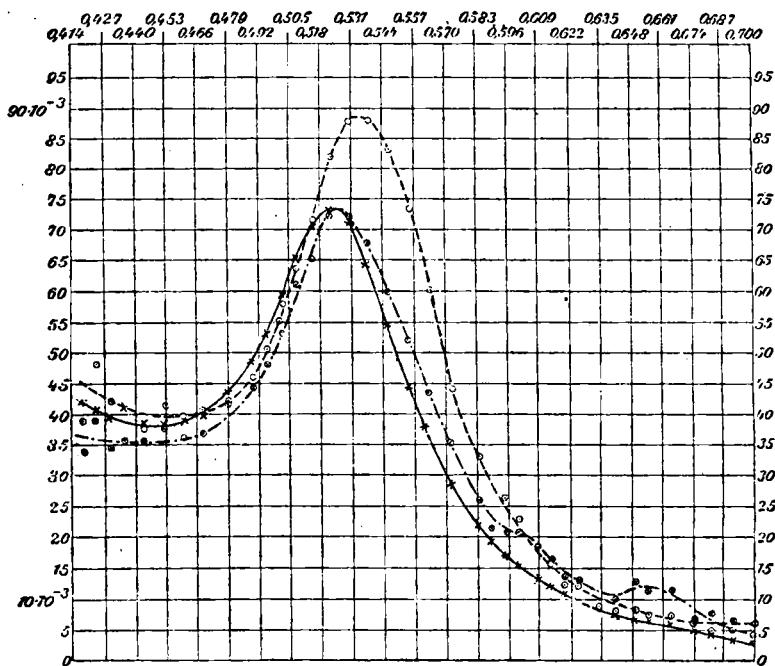
VIII. Die roten und blauen Flüssigkeiten zeigen in polarisiertem Licht ultramikroskopisch betrachtet, wesentliche Unterschiede in der Gestalt der Teilchen bzw. ihrer Beugungsscheibchen, die im ersten Falle ungeändert rund bleiben, im anderen merkwürdige Verzerrungserscheinungen darbieten, woraus auf verschiedene Form der Teilchen beider Arten färbenden Goldes geschlossen werden kann.

IX. Es lassen sich bei Benutzung von Hydrazin als Reduktionsmittel haltbare, homogene, blaue und rote Flüssigkeiten von gleicher Farbe und verschiedensten Teilchengrößen erhalten, von ganz feinen zu ziemlich großen. Die ganz feinen sind bei blauer Hydrosol nur sehr schwer erhältlich, doch gibt es sicherlich rote Lösungen mit viel größeren Verteilungen, als in blauen häufig zu bekommen sind. Daraus läßt sich schließen, daß wir es mit verschiedenen Arten von Goldteilchen zu tun haben, nämlich solchen, die die Lösungen rot färben, und solchen, die eine blaue Farbe hervorbringen. Sie können getrennt oder nebeneinander auftreten. In diesem Falle bildet sich violette Hydrosol. Ob die gelblichen Teilchen in der graugrünen Lösung *H* noch eine eigene Kategorie bilden, oder durch Zusammenklumpen entstanden sind, bleibt dahingestellt.

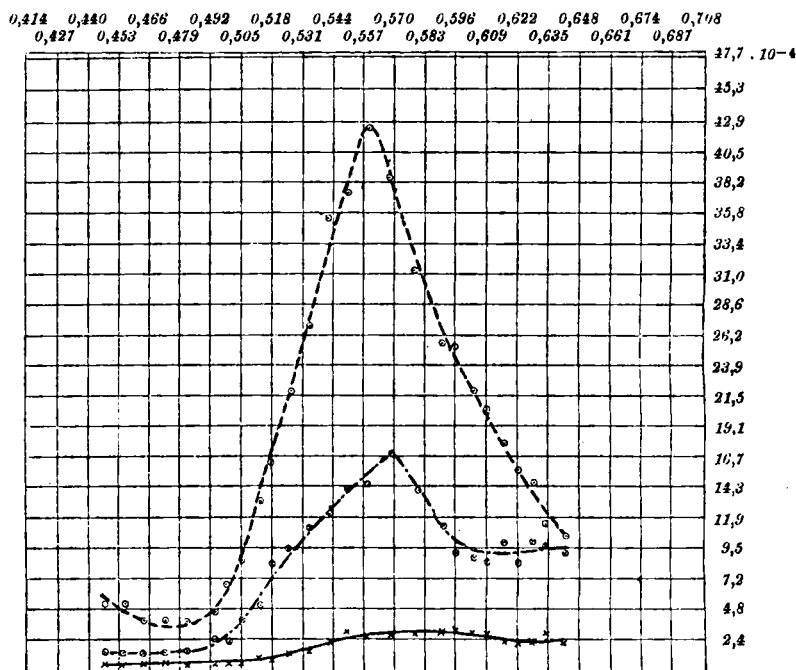
X. Diejenigen blauen Flüssigkeiten, deren Teilchen durch Zusammenklumpen einfacher Goldpartikelchen entstanden sind, zeigen sich von den blauen Lösungen mit einfachen Partikelchen, bei Betrachtung mit bloßem Auge, verschieden; die einen strahlen stark *rotbraun*, die anderen mehr *graugrün*. Ein Beispiel für erstere ist Lösung *G*, für letztere *E* und *F*.

XI. Es ist nicht immer alles vorhandene Gold auch kolloidal ausgeschieden, was für Berechnung der Teilchengröße in Betracht kommt.

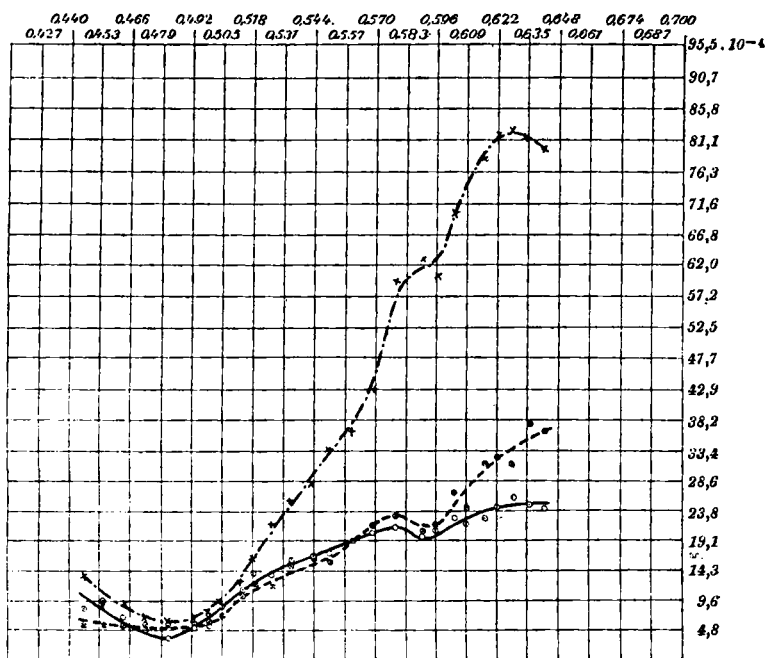
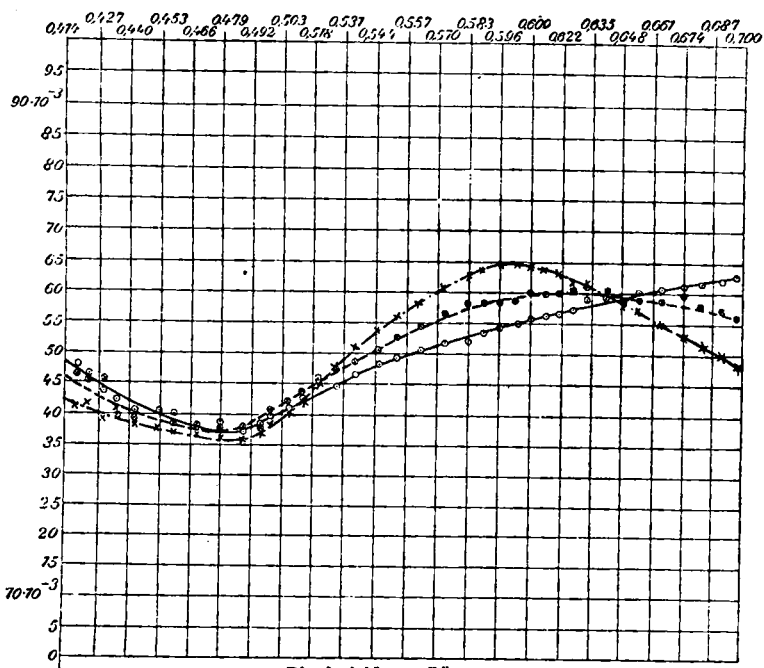
Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Hrn. Prof. Mie, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für sein stets bewiesenes freundliches Interesse und seine liebenswürdigen Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen.

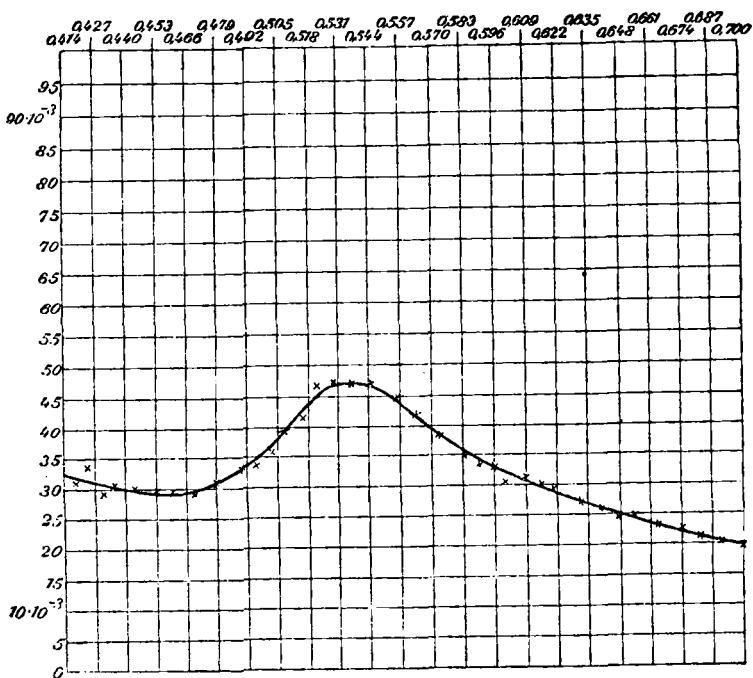


Die drei roten Lösungen.
Lösung B — x — x — } Absorption.
" A — • — • — }
" C — o — o — }



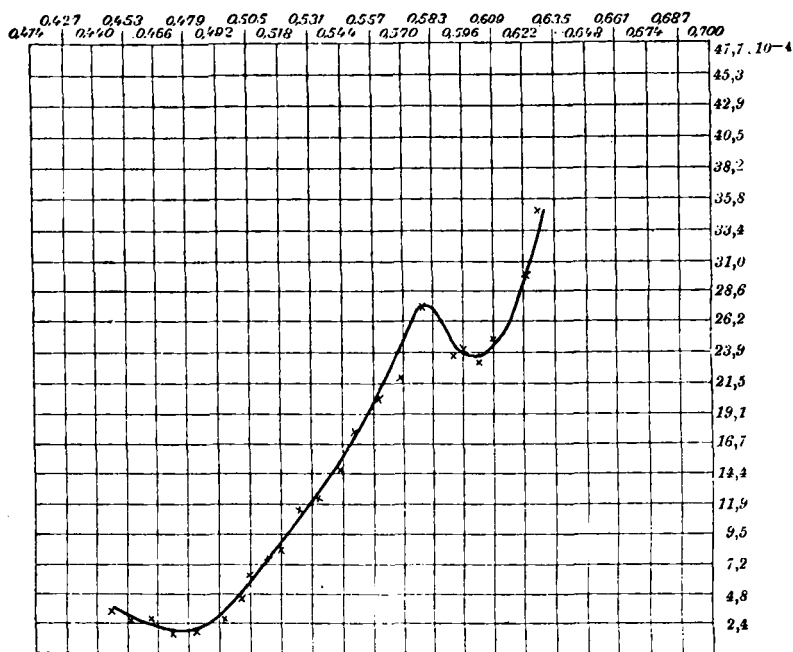
Die drei roten Lösungen.
Lösung B — x — x — } Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].
" A — • — • — }
" C — o — o — }





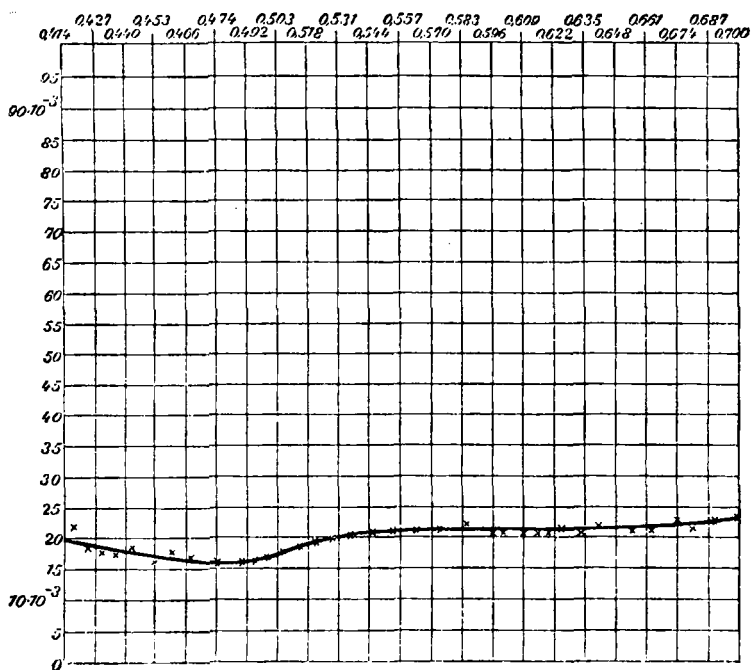
Die violette Lösung D.

— x — x — x — Absorption.



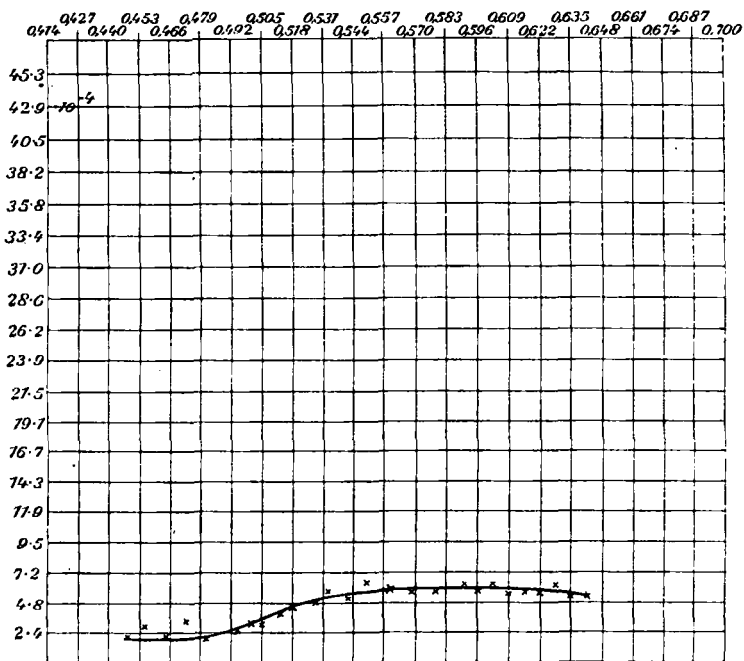
Die violette Lösung D.

— x — x — x — Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].



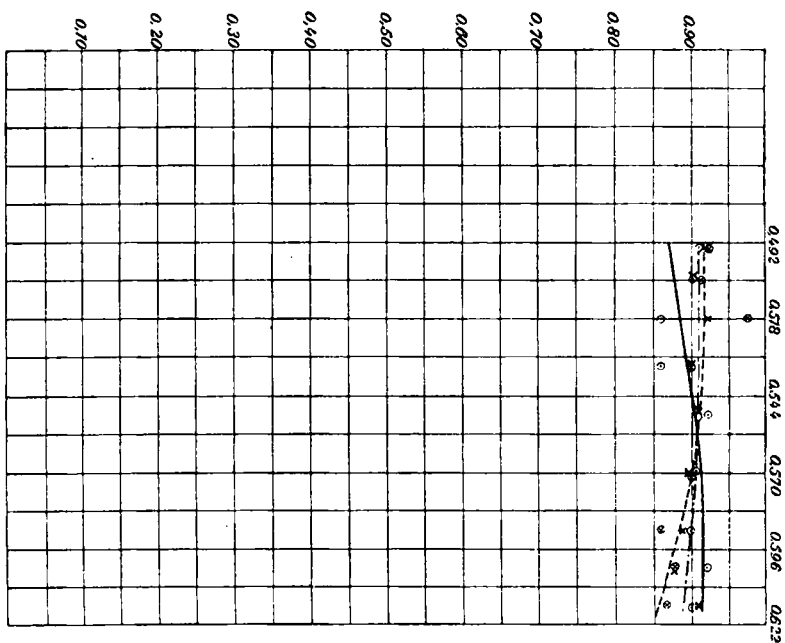
Die graugrüne Lösung H.

— x — x — x — Absorption.



Die graugrüne Lösung H.

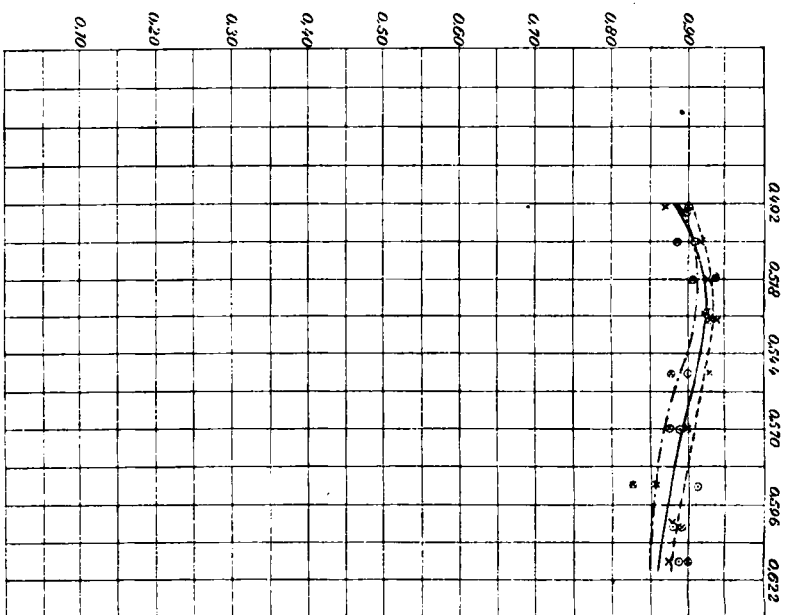
— x — x — x — Das ausgestrahlte polarisierte Licht [in vergrößertem Maßstabe].



A ——— x ———
 B ——— o ———

C ——— o ———

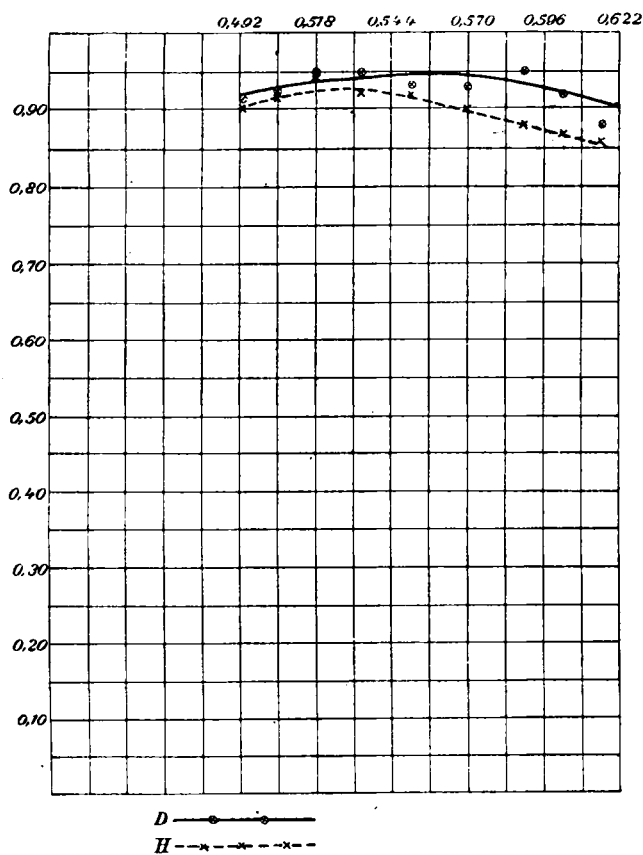
Polarisationsfaktor der drei roten Lösungen.



E ——— x ———
 F ——— o ———

G ——— o ———

Polarisationsfaktor der drei blauen Lösungen.



Polarisationsfaktor der violetten Lösung D und graugrünen H

(Eingegangen 29. April 1908.)