

7. *Über die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten; von F. Kirchner und R. Zsigmondy.*

Einleitung.

Vor einiger Zeit machte F. Kirchner die Beobachtung, daß nach Lippmanns Verfahren hergestellte und entwickelte Bromsilbergelatineplatten beim Trocknen ihre Farbe im durchfallenden Lichte änderten, und führte diese Erscheinung auf die Änderung der Abstände der in den Emulsionen enthaltenen Silberteilehen zurück.¹⁾

Ganz ähnliche Farbenänderungen, die in demselben Sinne verliefen, hatte auch R. Zsigmondy schon vor längerer Zeit beim Eintrocknen der Mischungen von kolloidalem Golde mit wenig Gelatine beobachtet und ebenfalls dafür in der Änderung der Abstände beim Eintrocknen eine Erklärung gefunden.²⁾

Sowohl die Silber- wie die Goldgelatinepräparate zeigten beim Anfeuchten einen Farbumschlag, der in gleicher Weise bei beiden von einer Verengung des Absorptionsbandes und einer Verschiebung des Maximums der Absorption gegen das blaue Ende des Spektrums begleitet war. Die blauen Präparate zeigten z. B. beim Anfeuchten einen Umschlag in Hochrot und wurden beim Trocknen wieder blau, gleichgültig ob der färbende Bestandteil Gold oder Silber war.

1) F. Kirchner, Ber. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig vom 30. Juni 1902 und Inaugural-Dissert., Leipzig 1903. In diesen beiden Arbeiten finden sich noch die Literaturangaben über Arbeiten von Garbasso, Aschkinass und Schäfer, Planck, Wood u. a.

2) Bisher noch nicht ausführlich publiziert. Die erste hierher gehörige Beobachtung rührt wohl von Faraday her, der (Phil. Trans. 147. p. 175. 1857) mitteilt, daß Gallerte („jelly“) mit Goldchlorid oder mit fein zerteiltem Golde rot wird und beim Eintrocknen entweder rot bleibt oder auch violett oder blau wird. Faraday ist der Ansicht, daß in den roten Flüssigkeiten eine Vereinigung (association) zwischen Goldteilchen und Wasser besteht, und daß die Flüssigkeiten dieser Vereinigung ihre rote Farbe verdanken. Nach Entfernen des Wassers werden sie blau. — Gegen diese Ansicht spricht aber der Umstand, daß manche Gallerten beim Eintrocknen rot bleiben.

Es lag nun nahe, die von Kirchner bereits für die Silberpräparate versuchte Anwendung der Theorie M. Plancks¹⁾ auf die weit besser definierbaren Goldpräparate auszudehnen. Denn für die letzteren ließ sich sowohl die mittlere Größe (Masse) der ultramikroskopischen Goldteilchen, die wir mit der weiter unten gegebenen Begründung als Resonatoren auffassen, wie auch ihr gegenseitiger Abstand und die in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl der Goldteilchen durch das Experiment annähernd bestimmen; man hatte auf diese Weise die Möglichkeit, die Voraussetzungen und die Konsequenzen der Theorie mit den Ergebnissen der Praxis zu vergleichen.

Wir geben die Resultate unserer Untersuchungen in zwei Abschnitten; der erste soll vorwiegend die Anwendung der Planckschen Theorie auf ein gegebenes Gold-Gelatinepräparat, der zweite die Herstellung der Präparate und ihre nähere Beschaffenheit behandeln.

Erster Teil.²⁾

Resonanzwirkungen für lange elektromagnetische Wellen sind schon seit den klassischen Versuchen von Hertz bekannt. Später haben andere³⁾ die selektive Absorption von einzelnen Resonatoren und von Resonatorsystemen untersucht. Es fehlte dagegen bis vor kurzem ein Nachweis, daß auch für elektromagnetische Wellen von der Größe der Wärme- und Lichtwellen Resonatoren möglich oder vorhanden seien. Versuche haben in dieser Richtung angestellt für Wärmewellen Rubens und Nichols⁴⁾, für Lichtwellen Wood⁵⁾, Kirchner⁶⁾, Kossonogoff⁷⁾ und Ehrenhaft.⁸⁾

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 92. 1900; Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin, 1. Mai 1902.

2) Verfasser: F. Kirchner.

3) A. Garbasso, Atti di Torino 28. p. 475. 1903; E. Aschkinass und Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901.

4) H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. 60. p. 489. 1897.

5) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 3. Nr. 16.

6) F. Kirchner, l. c.; vgl. auch: M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1903. p. 480.

7) J. Kossonogoff, Phys. Zeitschr. 4. p. 208 u. 258. 1903.

8) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 112. p. 181 (1903) untersuchte für eine Reihe von kolloidalen Metallen

Unsere Resonatoren bestanden aus Gold, und zwar aus den in einer nach Zsigmondys Verfahren¹⁾ hergestellten kolloidalen Goldlösung enthaltenen Teilchen. Diese Goldlösung wurde nach der von Siedentopf und dem einen von uns²⁾ beschriebenen Methode untersucht und die Anzahl der in einer Volumeneinheit vorhandenen Teilchen festgestellt; aus dieser Zahl und dem bekannten Goldgehalt der Lösung kann man dann die durchschnittliche Masse eines einzelnen Teilchens errechnen. In unserem Falle war die durchschnittliche Masse eines Teilchens annähernd gleich $7 \cdot 10^{-14}$ mg. Die Lösung hatte die bekannte rote Farbe und ein Absorptionsband bei $\lambda = 5,26 \cdot 10^{-5}$ cm. Durch Mischen derselben mit Gelatine in wechselnden Verhältnissen, Dialysieren, Einengen und Ausgießen auf Platten nach dem im zweiten Teile beschriebenen Verfahren erhielten wir goldhaltige Gelatinehäutchen, welche in trockenem Zustande blau bis violettrot, im nassen Zustande aber rot erschienen.

Wie im zweiten Abschnitt gezeigt werden soll, bestehen die Goldgelatinehäutchen aus einer erstarrten Emulsion von Gelatine, welche in einer farblosen Grundmasse eine außerordentlich große Anzahl von winzig kleinen Klümpchen einer

(nach Bredigs Verfahren hergestellt) die Abhängigkeit der Polarisation des diffus reflektierten Lichtes vom Winkel gegen den einfallenden Strahl und fand, daß die Winkel der maximalen Polarisation mit dem von J. J. Thomson geforderten 120° teils übereinstimmten, teils aber zwischen 110° und 120° lagen. Des weiteren versucht Ehrenhaft aus dem Maximum der Absorption kolloidaler Metalle die Größe ihrer Teilchen abzuleiten unter der Annahme, daß dieselben Kugelgestalt haben. Da aber, wie Siedentopf und Zsigmondy in Übereinstimmung mit Faraday gefunden haben, ein deutlich erkennbarer Zusammenhang zwischen Masse der Teilchen und Lichtabsorption *nicht* besteht (H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 35. 1903 und Verhandl. d. Deutschen Phys. Gesellsch. 5. p. 212. 1903), da ferner die Ehrenhauptsche Annahme in Verbindung mit der bekannten oberen Grenze der Teilchenmasse in unserem Falle zu viel zu kleinen Wellenlängen für die Eigenschwingung führen würde (sie würde weit im Ultraviolett liegen), so folgt daraus, daß die Ehrenhauptsche Annahme der Kugelgestalt den Tatsachen *nicht* entsprechen kann.

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301. p. 30. 1898; ausführlicher: Zeitschr. f. analyt. Chemie 40. p. 710. 1901.

2) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, l. c.

dichteren und intensiv gefärbten Gold-Gelatinemischung enthält. Jedes dieser Klümpchen enthält hunderte von ultramikroskopischen Goldteilchen, den eigentlichen Resonatoren, die sich durch nachträgliches Auflösen der Emulsion in heißem Wasser wieder voneinander trennen lassen. Die Größe der Klümpchen ist so gering, daß man sie im durchfallenden Licht nur mit

Hilfe höchster numerischer Aperturen (1.3 und 1.4) als Pünktchen wahrnehmen kann.

Die Klümpchen scheinen, wenn der Gelatinegehalt eine gewisse Grenze überschritten hat, bei weiterem Gelatinezusatz die gleiche Zusammensetzung und die gleiche räumliche Verteilung des Goldes beizubehalten, denn die Absorptionskurven bleiben bei den Präparaten e_2 bis e_4 innerhalb der Ablesungsfehler, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, untereinander parallel,

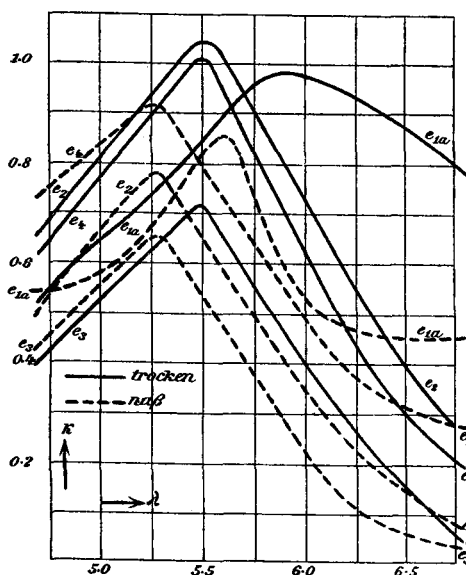


Fig. 1.

obgleich die Gelatinemenge auf das 6,5 fache gestiegen ist. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf trockene, die punktierten auf nasse Emulsion.

Würde die Vermehrung der Gelatine aber den Goldgehalt der Klümpchen vermindern, also verdünnend wirken, so müßten dadurch die Goldteilchen voneinander entfernt werden, und daher das Absorptionsband verengert und nach der Seite der kürzeren Wellenlängen verschoben werden¹⁾, was wohl bei der

1) Es müßten sich also die Absorptionskurven bei den gelatine-reicheren Präparaten der Gestalt und der Lage nach den Kurven für die nassen Präparate nähern. Mit dem geringen Unterschiede des Brechungsindex der trockenen und nassen Platten ist die Verschiebung nicht zu erklären.

ersten Verdünnung durch Gelatine (vgl. die Kurven der Präparate e_{1a} und e_2), nicht aber bei weiterem Zusatz von Gelatine zu beobachten war (vgl. die Kurven e_3 bis e_4). Bei dem Präparate e_{1a} , das statt auf Glas auf eine Platte photographischer Gelatine ausgegossen war, und den größten Goldgehalt hatte (vgl. die Tabelle im zweiten Teile der Arbeit), waren die Goldteilchen offenbar auch innerhalb der Klümpchen dichter aneinander gedrängt als in den anderen Präparaten. Der Farbumschlag im Präparat e_{1a} war ganz bedeutend, wie die weiter unten folgenden Messungen und Rechnungen zeigen werden.

Da nun für die Gestalt der Absorptionskurve sowohl wie überhaupt für die optischen Eigenschaften der Emulsion nach dem Vorhergehenden nur die Goldgelatineklümpchen in Betracht kommen, so ist die Dicke der absorbierenden Schicht natürlich kleiner als die Dicke der ganzen Emulsionshaut. Die absorbierende Schicht ist repräsentiert durch die Summe aller in der Richtung des Lichtstrahles befindlichen Klümpchen, unabhängig von ihrer gegenseitigen Entfernung.

Zur theoretischen Betrachtung wollen wir uns (unter einer gleich zu erwähnenden Reserve) an die Plancksche Theorie¹⁾ anschließen.

Die Anwendung der Theorie Plancks auf fein zerteilte Metalle hat auf den ersten Blick etwas Bedenkliches. Denn einerseits ist bei der großen Annäherung der Teilchen, wie sie in unseren Präparaten vorliegen, der Abstand der Teilchen nicht mehr groß gegen ihren Durchmesser, dann haben die Teilchen keine Kugelgestalt, und endlich ist die Voraussetzung einer *kleinen* Dämpfung nicht erfüllt. Wenn es sich daher verbietet, die Theorie Plancks in der Weise anzuwenden, daß die genaue Größe der Teilchen (was eine Kenntnis ihrer Gestalt voraussetzen würde) und die genaue Anzahl derselben in der Volumeneinheit berechnet werden, so wird man gegen eine *formal-qualitative* Anwendung der Theorie weniger einwenden. Die von Planck für den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten gefundenen Formeln gehören nicht allein der

1) M. Planck, l. c.

Planckschen Theorie an, auch die von Drude¹⁾ und die von A. H. Lorentz²⁾ führen zu formell denselben Ausdrücken, nur haben die dabei auftretenden Größen eine einfachere oder eine kompliziertere Bedeutung. Es kommt also nur darauf an, nachzuweisen, daß man den Gang der Absorption unter der *vorläufigen* Annahme der Planckschen Theorie genügend genau darstellen kann, wenn man dabei bedenkt, daß die Größen α , β , g eben nur Rechengrößen sind und man ihnen eine modifizierte Bedeutung beilegen muß. Am nächsten verwandt mit Plancks Theorie ist bekanntlich die von Lorentz. Die Drudesche entfernt sich schon weiter. Nun lehrt eine Rechnung, wie hier erwähnt werden mag, daß man den Gang der Absorption in unseren Präparaten mit der einfacheren Drudeschen Theorie *nicht* darstellen kann. Die Absorptionskurven müßten ganz anders aussehen. Daraus folgt schon, daß die Verhältnisse bei unseren Gold-Gelatineemulsionen durchaus nicht ganz einfache sein können. Wie im folgenden gezeigt werden wird, kann man dagegen die Kurven im großen und ganzen mit Hilfe der Planckschen Theorie darstellen. Es werden sich aber dabei systematische Abweichungen zeigen, die darauf hinweisen, daß die Bedenken gegen eine quantitative strenge Anwendung der Planckschen Theorie berechtigt sind und man die Größe g nicht so einfach interpretieren kann, wie bei Planck.

Daß wir zur Erklärung der Erscheinungen überhaupt Resonanzwirkungen der *Teilchen als Ganzes* annehmen, hat seinen Grund erstens darin, daß sich die selektive Absorption, wenigstens bei unseren Emulsionen, nicht durch Interferenz und Beugung erklären läßt, denn dazu liegen die Teilchen zu nahe aneinander und sind auch viel zu klein; zweitens kommt man mit der alleinigen Annahme molekularer Resonanz nicht durch. Die Schwingungen eines *isolierten* Moleküls werden ja ohne Zweifel andere sein, als die eines von etwa hundert oder tausend gleicher Moleküle umgebenen, aber, wenn ich eine Gruppe von tausend Molekülen habe, so wird sich die Schwingungs-

1) P. Drude, Wied. Ann. 48. p. 536. 1893.

2) H. A. Lorentz, La théorie electromagnetique de Maxwell, Leyde 1892.

dauer und Dämpfung der einzelnen Moleküle wohl nicht weiter ändern, wenn ich dieser Gruppe eine zweite und dritte gleichartige anlagere. Den Farbumschlag könnte man also durch molekulare Resonanz nur dann erklären, wenn die Moleküle einzeln voneinander getrennt oder einander genähert werden könnten, wie bei Gasen unter wechselndem Druck. Eine weitere Stütze für die Annahme, daß die Teilchen als Ganzes schwingen, finden wir darin, daß es möglich ist Gold in Glas so fein zu zerteilen, daß die erhaltene Zerteilung bez. Lösung vollständig farblos erscheint.¹⁾ Da wir nun der Überzeugung sind, daß die Goldteilchen nicht isodimensional sind, und es für wahrscheinlich halten, daß sie Blättchenform haben, so liegt in unserer Annahme kein Widerspruch mit der schon von Faraday konstatierten Tatsache, daß Goldteilchen von sehr verschiedener Masse keinen merklichen Unterschied in der Farbe der Lösungen hervorrufen. Denn wenn wir mehrere Teilchen wie die Blätter eines Buches aufeinander legen, so können wir die Masse derselben vervielfachen, ohne die Schwingungsdauer wesentlich zu beeinflussen, wenn nur die Dicke der Blättchen klein gegen ihren Durchmesser bleibt. Schließlich verliert das Bedenken, das H. Pockels²⁾ gegen die Annahme der Teilchenresonanz ausspricht, nämlich das ungünstige Verhältnis des Leitungsstromes zum Verschiebungsstrom, an Bedeutung, je flächenhafter der schwingende Körper wird. Wenn man Hrn. Pockels durchaus Recht geben wird für den Fall der Kugelgestalt, so wird man für den Fall dünner Blättchen jene Bedenken fallen lassen können.

Im zweiten Teile der Abhandlung sind die Erfahrungstatsachen angegeben, welche zu der Überzeugung geführt haben, daß die Abstände der ultramikroskopischen Goldteilchen selbst, die wir also als Resonatoren auffassen, und nicht etwa diejenigen molekularer Bruchteile derselben, von wesentlichem Einflusse auf die Farbenänderungen der Gold-Gelatinepräparate sind.

Zum bequemeren Anschluß sollen dieselben Bezeichnungen

1) Vgl. z. B. W. Spring, Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. Nr. 12. p. 1019—1027. 1900; H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 19. 1903.

2) F. Pockels, Phys. Zeitschr. 5. p. 152. 1904.

gewählt werden wie bei Planck.¹⁾ Es sei also N die Anzahl der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Resonatoren; λ_0 die Wellenlänge der Eigenschwingung des Resonators; σ sein logarithmisches Dekrement. Zur Abkürzung werden eingeführt

$$(1) \quad g = \frac{\sigma N \lambda_0^3}{4 \pi^3}, \quad \alpha = \frac{\lambda_0^2 - \lambda^2(1-g)}{3 g \lambda^2}, \quad \beta = \frac{\sigma \lambda_0}{3 \pi g \lambda}.$$

Dann ergeben sich für Brechungsindex und Absorptionskoeffizient die Werte:

$$(2) \quad \begin{cases} n^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)^2 + \beta^2} + (\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)}{2(\alpha^2 + \beta^2)}, \\ \kappa^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)^2 + \beta^2} - (\alpha^2 + \beta^2 - \alpha)}{2(\alpha^2 + \beta^2)}. \end{cases}$$

Hier interessiert uns nur κ .

Wenn man den Ausdruck für κ^2 nach Potenzen von β entwickelt und nur die ersten Glieder nimmt, so findet man für die maximale Absorption ($\lambda = \lambda_m$)

$$(3) \quad \kappa_m^2 = \frac{9 \pi g}{8 \sigma} \sqrt{\frac{3}{1-g}}.$$

Für $\lambda' = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1-g}}$ wird dagegen

$$(4) \quad \kappa'^2 = \frac{3 \pi g}{2 \sigma \sqrt{1-g}}.$$

Wenn man nun die von der absorbierenden Schicht durchgelassenen Intensitäten mit d bezeichnet, so ist, wenn die einfallende Intensität gleich Eins gesetzt wird, in erster Näherung:

$$(5) \quad d = e^{-4 \pi \kappa \frac{\delta}{\lambda}},$$

wo δ die Dicke der absorbierenden Schicht ist. Bildet man also das Produkt $\lambda \cdot \log 1/d$, so stellen diese Werte ein genaues Bild vom Verlaufe der Werte von κ (bis auf einen konstanten Faktor f) dar. Auf diese Weise sind (unter Benutzung gemeiner Logarithmen) sowohl die Kurven Fig. 1 erhalten, wie Fig. 2, die die Werte $f \cdot \kappa$ für das Präparat $e_{1\alpha}$ darstellt. Die Abszissen sind die Wellenlängen in 10^{-5} cm, die Ordinaten die Werte $\lambda \cdot \log 1/d$.

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiesensch. zu Berlin 1903. p. 480 ff.

λ_m und $f \cdot \kappa_m$ sind aus der Figur sofort zu entnehmen, wie obige Formeln (3) und (4) zeigen, stehen κ_m^2 und $\kappa_m'^2$ in einem konstanten Verhältnis, nämlich

$$(6) \quad \kappa'^2 = \kappa_m^2 \cdot \frac{4}{3 \sqrt{3}}.$$

Man findet also leicht $f \cdot \kappa'$. Mit diesem Wert dann

$$\lambda' = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1-g}}$$

wieder aus der Kurve. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß alle diese Rechnungen nur Näherungswerte liefern.

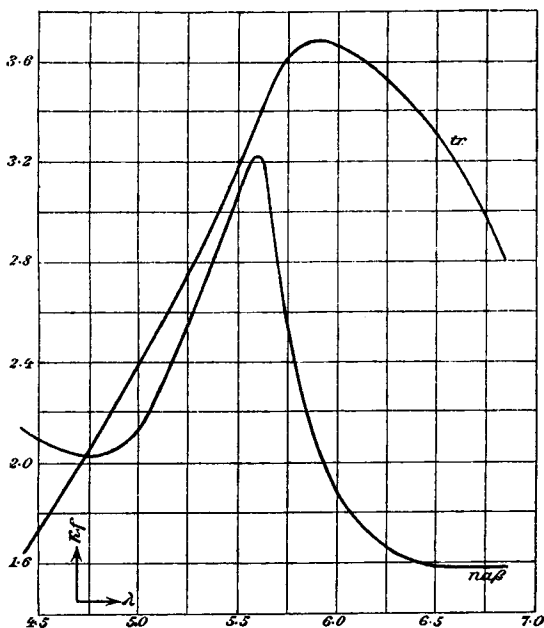


Fig. 2.

Wenn wir nun noch einen dritten Punkt der Kurve nehmen, und zwar den, für den $2\alpha = 3\beta$ ist, so erhalten wir

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_3 = \lambda' \left[\sqrt{1 + \frac{9}{16\pi^2} a^2} - \frac{3a}{4\pi} \right], \\ \text{wo} \\ a = \frac{\sigma}{\sqrt{1-g}} = \pi \sqrt{3} \left[1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda'^2} \right]. \quad \kappa_3^2 = \frac{3g}{1-g} \frac{\lambda_3^2 + \lambda_m^2 - \lambda'^2}{\lambda'^2 - \lambda_3^2}. \end{array} \right.$$

Zunächst findet man λ_3 durch Rechnung, dann $\kappa_3 \cdot f$ aus der Kurve. Auf diese Weise hat man dann eine genügende Anzahl von Beziehungen zwischen f , g und λ_0 und σ um diese Werte zu finden.

Für das Präparat e_{1a} gibt nun eine derartige Rechnung $\lambda_0 = 5,26 \cdot 10^{-5}$ cm; also denselben Wert, den das Absorptionsmaximum der kolloidalen *Lösung* zeigt, ein bemerkenswerter Umstand. Nach der Theorie ist dies zu erwarten, da für die *Lösung*, also für den Fall sehr weit voneinander entfernter Teilchen das Maximum der Absorption bei λ_0 liegen muß. Für g und σ erhält man die Werte 0,37 und 0,89.

Nun ist aber, wie die Rechnung zeigt, der Quotient σ/g nicht klein, wie bei Entwicklung der Formeln vorausgesetzt war. Da man wird annehmen können, daß σ zwischen 0,5 und 1,0 liegt, jedenfalls nicht klein ist, so kann man zwei Grenzwerte für g berechnen, indem man Gleichung (2), unter der Voraussetzung σ/g groß, vereinfacht. Die Rechnung liefert unter Beibehaltung des Wertes $\lambda_0 = 5,26 \cdot 10^{-5}$ cm:

$$\begin{array}{ll} \text{Für } \sigma = 1,0 & g = 0,36 \\ \text{,, } \sigma = 0,5 & g = 0,30 \end{array}$$

Weil es sich sowieso um eine Näherungsrechnung handelt, können wir, ohne einen allzugroßen Fehler zu begehen, für g einen zwischen 0,30 und 0,35 liegenden Wert nehmen, also

$$g = 0,32.$$

Der Vergleich mit dem oben, unter der Annahme σ/g klein, erhaltenen Resultat lehrt, daß durch die veränderte Rechnungsmethode kein großer Unterschied in g erzielt wurde. Weiter finden wir

$$\sigma = 0,9.$$

Mit diesen Werten: $\lambda_0 = 5,26 \cdot 10^{-5}$, $g = 0,32$, $\sigma = 0,9$ wurde nun eine theoretische Kurve berechnet. Die Resultate sind in Tab. 1 und in Fig. 3 enthalten. Die ausgezogene Kurve stellt die berechneten, die punktierte die beobachteten Werte dar.

Tabelle 1.

λ	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75
$\kappa_{\text{cal.}}$	0,76	0,91	1,07	1,21	1,31	1,35	1,31	1,25	1,08
$f \cdot \kappa_{\text{obs.}}$	2,05	2,38	2,74	3,17	3,61	3,65	3,58	3,33	3,06
f	2,69	2,50	2,56	2,62	2,76	2,70	2,70	2,67	2,85
$f \cdot \kappa_{\text{cal.}}$	2,02	2,42	2,85	3,22	3,48	3,59	3,48	3,32	2,87

$$f_m = 2,66.$$

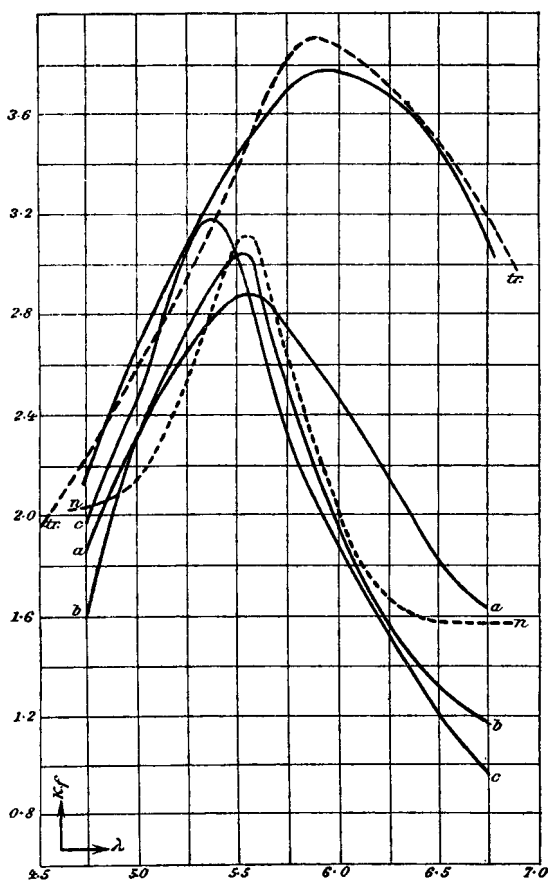


Fig. 3.

Hierbei bedeuten $\kappa_{\text{cal.}}$ die berechneten Werte von κ , $f \cdot \kappa_{\text{obs.}}$ die beobachteten multipliziert mit dem erwähnten konstanten

Faktor f , der den Modul der Logarithmen, 4π und die Schichtdicke δ enthält; f_m ist der Mittelwert aller f . Mit diesem f_m wurden die Werte $\kappa_{\text{cal.}}$ multipliziert und so die Zahlen der letzten Horizontalreihe und die ausgezogene Kurve in Fig. 3 erhalten.¹⁾

Da nun nach der Planckschen Theorie allein die Variation der Anzahl N der Resonatoren in der Volumeneinheit maßgebend sein soll für die Veränderung der Absorptionskurve, müßte man mit den für die trockene Emulsion errechneten Werten durch passende Veränderung (Verkleinerung) von N (bez. g) die für die nasse Emulsion gefundene Kurve darstellen können. Die Aufquellung unserer Emulsion ließ sich nun leider nicht messen, dagegen zeigte sich, daß *reine* Gelatine von der hier verwendeten Sorte auf das 7—9fache Volumen aufquoll. Nun zeigen die Kurven der Fig. 3, daß eine Aufquellung der für die Absorption allein in Frage kommenden Klümpchen auf das 4fache die Erscheinung gut darstellt. Dies würde einem Goldgehalte von 50 Volumenproz. in den Klümpchen entsprechen.

Zur besseren Illustration dieser Verhältnisse sind hier drei theoretische Kurven wiedergegeben, und zwar Kurve a) für den Fall einer Aufquellung (der Klümpchen!) auf das Doppelte, Kurve b) für den eben genannten Fall einer Vierfachung, und Kurve c) für Verachtfachung des Volumens. In Tab. 2 sind die Zahlen für Kurve b) enthalten.

Tabelle 2.

λ	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75
$\kappa_{\text{cal.}}$	0,232	0,338	0,396	0,424	0,358	0,286	0,225	0,194	0,141
$f \cdot \kappa_{\text{obs.}}$	(2,03)	2,13	2,56	3,09	2,67	1,85	1,66	(1,59)	(1,59)
f	(8,75)	6,30	6,47	7,28	7,46	6,47	7,38	(8,20)	(11,28)
$f \cdot \kappa_{\text{cal.}}$	(1,60)	2,33	2,73	3,04	2,47	1,97	1,54	(1,34)	(0,97)

$$f_m = 6,89.$$

Mit Ausnahme des ersten und der beiden letzten Werte, wo wahrscheinlich gröbere Messungsfehler vorliegen, ist die

1) Bei den Kurven für die trockene Emulsion sind die Ordinaten um 0,2 zu groß gezeichnet, um sie deutlicher von den übrigen zu trennen.

Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung auffallend groß.

Wollte man die Daten für die nasse Emulsion ebenso berechnen, wie dies für die trockene geschehen ist, so fände man $\lambda_0 = 5,21 \cdot 10^{-5}$ cm (hierin zeigt sich also der geringe Einfluß des veränderten Brechungsexponenten der nassen Gelatine), $g = 0,15$, $\sigma = 0,34$. Die damit berechnete Kurve stimmt nun gar nicht mit der beobachteten überein. In Tab. 2a sind die Resultate dieser Rechnung dargestellt. Es zeigt sich, daß f , das doch eine Konstante sein soll, dies durchaus nicht ist, und überdies einen deutlichen Gang der Verschiedenheit zeigt.

Tabelle 2a.

λ	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00	6,25	6,50	6,75
$f_{\text{cal.}}$	0,49	0,80	1,10	1,48	1,25	0,70	0,40	0,26	0,20
$f \cdot \kappa_{\text{obs.}}$	2,03	2,13	2,56	3,09	2,67	1,85	1,66	1,59	1,59
f	4,15	2,65	2,42	2,09	2,14	2,64	4,15	6,24	7,09

Aus Gleichung (1) könnten wir nun mit Hilfe von g und σ die Zahl N berechnen, wenn g in unserem Falle wirklich durch (1) dargestellt wäre, also die Voraussetzungen der Planckschen Theorie erfüllt wären. Wenn wir nun nach der Formel

$$N = \frac{4 \pi^3 g}{\sigma \cdot \lambda_0^3}$$

N berechnen und für die trockene Emulsion $\sigma = 0,9$, $g = 0,32$, für die nasse $\sigma = 0,34$, $g = 0,15$ (Tab. 2a) annehmen, so erhalten wir das Wertepaar $N_t = 3,0 \cdot 10^{14}$, $N_n = 3,9 \cdot 10^{14}$, für die aufgequellte Emulsion also bedeutend mehr Teilchen als für die trockene. Dies steht aber in Widerspruch mit den Tatsachen. Hier also zeigt sich, daß man die Plancksche Theorie *nicht* buchstäblich anwenden darf. Aus den Werten der Tab. 2 dürfen wir N natürlich nicht berechnen, denn hier haben wir ja angenommen, daß $N_n = N_t/4$ sei.

Es wäre nun Sache der Theorie zu entscheiden, inwiefern man durch Annahme komplizierterer Resonanzvorgänge eine größere Übereinstimmung erzielen könnte.

Ganz ähnlich wie für Präparat e_{1a} verhalten sich die Kurven für die übrigen Präparate. Die Übereinstimmung für e_2 ist beispielsweise etwa gleich der für die nasse Platte e_{1a} .

Hier mag es genügen, wenn für dies eine Präparat gezeigt wurde, daß man angenähert, zum Teil sogar in hohem Grade, den Absorptionsverlauf durch die Annahme bestimmt verteilter Resonatoren von gegebener Eigenschwingung und Dämpfung darstellen kann.

Aber einen Schluß kann man noch ziehen. Wenn man, wie hier in unserem Falle, ein Urteil darüber hat, welches Volumen die einzelnen Teilchen höchstens ausfüllen können, so ist man in der Lage anzugeben, ob die oben erwähnte Eigenschwingung möglich ist unter der Annahme der Kugelgestalt. Dies ist hier nun nicht möglich, denn mit dem vorhandenen Volumen kann man nur dann eine genügend große Lineardimension erreichen, wenn man annimmt, daß die Teilchen *nicht* isodimensional sind, also Blättchen- oder Stäbchenform haben. Gelingt es, die Ursachen der noch vorhandenen Abweichungen der Theorie von der Beobachtung aufzudecken, so wird man, aber auch erst dann, imstande sein, bestimmte Aussagen über die Gestalt der Goldteilchen machen können.

Ferner würde man, wenn man ein genügend großes Spektralgebiet — z. B. bolometrisch — mit genügender Genauigkeit untersuchte, die Anwesenheit von anderen Schwingungsdauern (also von kleineren oder größeren Lineardimensionen) nachweisen können. In gewisser Hinsicht kann man schon aus der Gestalt einer Absorptionskurve vom Bereich der unserigen auf die Anwesenheit von Eigenschwingungen anderer Dauer schließen. Denn jede Schwingungsdauer wird mit ihrer zugehörigen Dämpfung eine Absorptionskurve zur Folge haben, die dem einfachen Fall nur *einer* Eigenschwingung entspricht. Alle diese einfachen Kurven werden sich nun zu einer komplizierteren zusammensetzen, und diese ist es, die man beobachtet.

Dieser Einfluß anderer Schwingungsdauern wird sich folgendermaßen dokumentieren. Ist die zweite vorhandene Eigenschwingung die kleinere, so wird die zugehörige Kurve in ihrer ganzen Ausdehnung weiter nach links (nach kleineren Wellen) zu liegen. Der Erfolg ist dann, daß der linke Ast der hauptsächlich beobachteten Absorption — sie heiße Absorptionskurve der Hauptschwingung — erhöht wird und sogar einen tiefsten Punkt haben kann. — Liegt die Nebenschwingung

nach längeren Wellen zu (nach rechts), so wird der rechte Ast der Hauptkurve verflacht, und die vorher unsymmetrische Gestalt derselben kann symmetrisch oder sogar im entgegengesetzten Sinne unsymmetrisch werden.

Um derartige Verhältnisse näher zu studieren, wäre es eine dankbare Aufgabe, erstens die Kurven möglichst weit, sowohl ins Ultraviolett als ins Ultrarot zu verfolgen. Ferner aber verschiedene Dielektrika an Stelle der Gelatine zu verwenden, z. B. Eiweiß. Ebenso müßte man versuchen, andere Mittel zum Aufquellen als gerade Wasser zu benutzen. Daß dieser letzte Umstand von zurücktretender Bedeutung sein würde, ist für unseren speziellen Fall schon von uns erwiesen.¹⁾ Es zeigte sich nämlich, daß Eisessig dieselbe Wirkung hervorbrachte wie Wasser.

Hierher gehören Versuche von Ambronn „Über Pleochroismus pflanzlicher und tierischer Fasern, die mit Silber- oder Goldsalzen gefärbt sind“²⁾ und von Ambronn und Zsigmondy „Über Pleochroismus doppeltbrechender Gelatine nach Färbung mit Gold- und Silberlösungen.“³⁾ In diesen Abhandlungen wurde unter anderem gezeigt, daß Gelatine, welche mit kolloidalem Gold gefärbt und durch Dehnung doppeltbrechend gemacht wurde, sehr starken Dichroismus zeigt. Die beiden Farben waren den von uns bei trockener und nasser Gelatine beobachteten ganz ähnlich: standen Polarisationssebene des Nicols und Dehnungsrichtung der Goldgelatine parallel, so erschienen die Streifen hellrot oder gelblich rot; waren beide Richtungen gekreuzt, so trat blauviolette Färbung ein. Schon Ambronn zieht zwei verschiedene Vorstellungen zur Erklärung dieser und ähnlicher Erscheinungen in Erwägung. Nach ihm kann der Pleochroismus erklärt werden einerseits aus den Abständen der Teilchen („Gitterstäbe“), die in der Dehnungsrichtung größer als in den anderen Richtungen sein müssen; andererseits aus einer anisotropen Eigenschaft der Teilchen des färbenden Körpers selbst, die dann zur Geltung

1) F. Kirchner, l. c.

2) H. Ambronn, Ber. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 7. Dez. 1896.

3) H. Ambronn u. R. Zsigmondy, Ber. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 31. Juli 1899.

kommt, wenn alle seine Teilchen durch die Dehnung gleichsinnig orientiert sind.

Auf Grund zahlreicher Beobachtungen an den verschiedensten Medien und mit verschiedenen, färbenden Körpern hält Ambronn die letztere Erklärung des Dichroismus für die zutreffendere, ohne jedoch die erstere dabei auszuschließen.

Die spektralphotometrische Untersuchung des Pleochroismus gedehnter Goldgelatine wird auch hier voraussichtlich eingehendere Aufschlüsse ergeben über die in Betracht kommenden Fragen. Zunächst müssen wir uns aber mit der Andeutung dieser Arbeitsgebiete begnügen.

Zweiter Teil.¹⁾

A. Bereitung der Gold-Gelatinepräparate.

Die zur Herstellung der Gold-Gelatinepräparate verwendete hochrote kolloidale Goldlösung war, wie schon erwähnt, nach dem von dem einen von uns²⁾ angegebenen Verfahren hergestellt worden und hatte einen Gehalt von 0,005 Proz. Au. Durch eine große Reihe von Einzelschätzungen, mehr als 300, mit zwei verschiedenen Meßokularen und bei verschiedenen Graden der Verdünnung wurde von uns der mittlere Teilchenabstand der in derselben enthaltenen ultramikroskopischen Goldteilchen annähernd festgestellt zu $1,1 \mu$ ($1 \mu = \frac{1}{1000} \text{ mm}$).³⁾ Dies entspricht einer Teilchenzahl 0,7 Milliarden im Kubikmillimeter Goldlösung, dessen Gesamtgoldgehalt $5,10^{-5} \text{ mg}$ beträgt. Die Masse eines Teilchens ist demnach annähernd

$$\frac{5 \cdot 10^{-5}}{0,7 \cdot 10^9} = 7 \cdot 10^{-14} \text{ mg}$$

und die Lineardimension unter Voraussetzung der Würfelgestalt

1) Verfasser: R. Zsigmondy.

2) R. Zsigmondy, Ann. d. Chem. 301. p. 30. 1898 und genauer Zeitschr. f. analyt. Chem. 40. p. 710. 1901.

3) Der Mittelwert der Abstände für die unverdünnte Flüssigkeit war $0,97 \mu$, für die verdünnte aber

	Teilchen- abstand	berechneter Abstand für die unverdünnte Flüssigkeit
bei der Verdünnung 1 : 8	$2,33 \mu$	$1,16 \mu$
„ „ „ 1 : 125	$5,67 \mu$	$1,13 \mu$

der Teilchen und voller Raumerfüllung mit metallischem Golde von normalem spez. Gew. ca. 15 $\mu\mu$.

50 ccm dieser kolloidalen Goldlösung wurden nun mit 0,35 ccm einer $\frac{1}{2}$ proz. Gelatinelösung versetzt und auf etwa 12 ccm eingekocht; hierauf wurde die Flüssigkeit der Dialyse unterworfen (zur Entfernung der gelösten Salze).

Dabei trat Volumenvermehrung ein bis 13,6 ccm. Von der dialysierten Flüssigkeit wurde nun ein bestimmter Teil auf Glas, Präparat e_1 , ein anderer Teil auf einer unbelichteten, aber entwickelten und fixierten, farblosen Brom-Silber-Gelatineplatte ausgebreitet, Präparat e_{1a} .

Während bei Präparat e_1 kein zusammenhängender Überzug zu erhalten war¹⁾, trocknete e_{1a} zu einer äußerst dünnen, goldbronzegläänzenden, im durchfallenden Lichte blauen und homogenen Schicht ein, die beim Befeuchten einen wunder-schönen Farbumschlag in Rot zeigte.

Der Rest der Flüssigkeit wurde weiter eingekocht; es hinterblieb eine tiefrote Flüssigkeit, von der je $\frac{1}{2}$ ccm mit steigenden Mengen Gelatinelösung gemischt wurde. Die Mischungen e_2 , e_3 und e_4 wurden hierauf auf Glas gegossen.

B. Beschreibung der Präparate.

Nach dem Trocknen erschienen e_2 , e_3 und e_4 schmutzig violett, wurden aber beim Anfeuchten rot (e_{1a} , wie schon erwähnt, trocken blau, naß rot). Die Kurven für die Absorption dieser Präparate finden sich im ersten Teile der Abhandlung.

Tabelle A.

Bezeichnung	Gehalt an Gold ²⁾		Gehalt an Gelatine		Gesamt-volumen
	in mg	in cmm	in mg	in cmm	
e_1 und e_{1a}	0,092	0,0046	0,064	0,046	0,051
e_2	0,315	0,0158	0,72	0,52	0,536
e_3	0,315	0,0158	1,72	1,26	1,276
e_4	0,315	0,0158	4,72	3,45	3,466

1) Er zeigte aber trotzdem den Farbumschlag von Blau in Rot. Dieses Präparat konnte nicht spektralphotometrisch gemessen werden.

2) Die Volumina von Gold und Gelatine wurden unter der Annahme berechnet, daß in vorliegenden Präparaten das spez. Gew. des Goldes 20, das der Gelatine 1,37 beträgt.

Der aus dem Gehalt der abgemessenen Gold-Gelatine-mischung berechnete Gelatine- und Goldgehalt der lufttrockenen Präparate e_1 bis e_4 ist in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Wenn man eine fertige Gold-Gelatineplatte nach dem Trocknen *im durchfallenden Licht* unter dem Mikroskop betrachtete, so sah man bei Anwendung höchster Aperturen (1,4), daß die vorher homogene Masse sich auflöste in ein Gemenge intensiv gefärbter Körner, die wirr in anscheinend farblosen Grundmassen lagen. Es besteht also die fertige Emulsion aus reiner Gelatine, in der sich Gebilde aus Gold und Gelatine befinden. Jedes einzelne dieser Gold-Gelatineklümpchen (oder Körner) muß eine große Menge Goldteilchen enthalten, denn die Goldteilchen der kolloidalen Goldlösung sind so klein, daß sie nicht im durchfallenden Lichte gesehen werden können, sondern nur nach der Methode von Siedentopf und Zsigmondy¹⁾ bei Seitenbeleuchtung mit direktem Sonnen- oder Bogenlicht.

Auch eine Betrachtung über die Abstände der ultramikroskopischen in der ursprünglichen kolloidalen Lösung und die Abstände der Klümpchen in der Gelatine ergibt, daß eine sehr große Zahl (mehrere hundert oder tausend)²⁾ Goldteilchen in einem Klümpchen enthalten sein muß.

Da nun bei der Auflösung der trockenen Emulsion meist wieder die ursprüngliche Zerteilung und Farbe des Goldes hergestellt wird, so ergibt sich, daß in diesen Klümpchen die Goldteilchen nicht untrennbar miteinander vereinigt sind, sondern jedes einzelne von dem anderen durch eine äußerst dünne Gelatineschicht getrennt sein muß.

Aus diesen Betrachtungen geht demnach hervor, daß beim Eintrocknen der Gold-Gelatinemischung sich zunächst goldreichere Gold-Gelatinetröpfchen abscheiden und als Emulsion in der übrigen goldärmeren oder -freien, überschüssigen Gelatine enthalten sind.

1) R. Zsigmondy, l. c.

2) Die Rechnung ergab für ein hier nicht beschriebenes Präparat, das größere Klümpchen enthielt, die sich auszählen ließen, 3000, unter der Voraussetzung, daß alles Gold in den dunklen Körnchen enthalten sei. Meist ist die Zerteilung eine feinere; die Körnchen sind schwerer wahrzunehmen, und enthalten dann auch viel weniger Goldteilchen im Klümpchen, wie das eben erwähnte Präparat.

Die Größe dieser Tröpfchen ist, trotzdem sie viele Goldteilchen enthalten, gering; sie erscheinen im getrockneten Präparate unter dem Mikroskop meist als Pünktchen oder Beugungsscheibchen, und Details lassen sich in ihnen nicht oder nur zuweilen erkennen.

Eines läßt sich aber mit Sicherheit aussagen: sie müssen beträchtlich mehr Gold enthalten, als die Gold-Gelatinemischung im Durchschnitt enthält, und jedes einzelne der in ihnen enthaltenen Goldteilchen muß von dem benachbarten durch Gelatine getrennt sein.¹⁾ Präparat e_{a1} enthält im Durchschnitt 9 Volumenproz. Gold, in den Klümpchen muß das Gold demnach in höherer Konzentration enthalten sein. Die in Fig. 3 des ersten Teiles enthaltenen Kurven sprechen dafür, daß der Goldgehalt in den Klümpchen annähernd 50 Volumenproz. beträgt, was den Tatsachen sehr gut entsprechen würde.

Versuche, welche die Annahme stützen, daß die ultramikroskopischen Goldteilchen selbst als Resonatoren aufzufassen sind. Zur Stütze der weiter oben (p. 578) gemachten Annahme von Resonanzwirkungen der Teilchen als Ganzes mögen noch einige Mitteilungen hier Platz finden.

Schon in seinem ersten Vortrage über kolloidales Gold²⁾ erwähnte der eine von uns, daß die rote Goldlösung bei Zusatz von Elektrolyten, z. B. Kochsalz, einen Farbumschlag in Violett oder Blau zeige, und daß dieser Farbumschlag auf einer Vereinigung der kleinsten Goldteilchen zu größeren Teilchen beruhe, die nunmehr aus der Flüssigkeit absetzen. Dieser Mitteilung waren Versuche vorausgegangen, die hier erwähnt sein mögen:

a) wurde die kolloidale Goldlösung (0,005 Proz. Au) mit so viel Kochsalzlösung versetzt, daß die Mischung nach dem Umschütteln 0,5 Proz. NaCl enthielt, so trat momentan der Farbumschlag ein;

b) wurde aber die Goldlösung vor dem Kochsalzzusatz stark verdünnt und hierauf wieder so viel Kochsalzlösung zugesetzt, daß die Mischung abermals 0,5 Proz. NaCl enthielt,

1) Letzteres folgt aus der Möglichkeit, die Goldteilchen wieder durch Behandlung mit Wasser voneinander zu trennen.

2) R. Zsigmondy, Zeitschr. für Elektrochemie 4. p. 546. 1898; Liebigs Ann. 301. p. 29. 1898.

so dauerte es längere Zeit, bis der Farbumschlag eintrat. In beiden Fällen sedimentierte das Gold nach eingetretenem Farbumschlag.

c) Endlich konnte der Farbumschlag, den Kochsalz hervorruft, und das Absetzen des Goldes gänzlich verhindert werden durch Hinzufügen minimaler Mengen von Kolloiden (Schutzkolloiden), wie Gelatine, Globulin, Albumin, Gummi arabicum etc.

Aus diesen Versuchen konnte nun geschlossen werden, daß

1. die Veränderung der Brechungsexponenten durch NaCl- oder Gelatinezusatz ohne Einfluß auf die Farbe der Lösung ist; denn sonst hätte der Farbumschlag ebenfalls sofort eintreten müssen in den unter b) und c) angeführten Fällen;

2. daß der Farbumschlag auf einer Vereinigung von kleinen Goldteilchen zu größeren beruhe;

3. daß die mittleren Abstände der einzelnen rotfärbenden Goldteilchen durch Verdünnung erweitert werden können.

Die Erweiterung der Abstände hatte im Falle b) eine Verzögerung der Teilchenvereinigung zur Folge und damit auch eine Verzögerung des Farbumschlags.¹⁾

Endlich war durch diese Versuche eine Hypothese, daß die in der kolloidalen Goldlösung enthaltenen Teilchen leimartig gequollen von Wasser durchdrungen seien, in hohem Grade unwahrscheinlich gemacht. Man hätte ja annehmen können, daß die gequollenen Goldteilchen durch den osmotischen Druck des Elektrolyten zum Schrumpfen gebracht worden wären, und daß auf dieses Schrumpfen der Farbumschlag zurückzuführen sei. Das Schrumpfen hätte aber im Falle b) ebenso schnell wie im Falle a) eintreten müssen; der Versuch sprach also gegen die erwähnte Annahme.

Die eben erwähnte Schlußfolgerung fand durch spätere Untersuchungen namentlich mit dem Ultraapparate weitere Bestätigung. Es zeigte sich, daß je eine gewisse (meist große) Anzahl Teilchen, die grünes Licht abbeugen, durch Elektrolytzusatz zur Vereinigung gebracht werden zu einem Teilchen, welches gelbes oder rotes Licht mit viel größerer Intensität abbeugt als seine Komponenten. Mit dieser Teilchenvereinigung

1) Es spricht dies sehr zugunsten der Auffassung einer Resonanzwirkung der Teilchen als Ganzes.

tritt der Farbumschlag der Flüssigkeit von Rot in Blau ein; wird dieselbe aber verhindert, so tritt auch kein Farbumschlag ein.

Es fragt sich nun, wie man sich ein solches Teilchen, das im Ultraapparate als einzelnes gelbes oder rotes Beugungsscheibchen erscheint, vorzustellen habe. Besteht das Teilchen aus massivem Golde, etwa durch Zusammenkristallisieren der kleinen Teilchen entstanden, oder ist es flockenartig aus kleinen Resonatoren zusammengesetzt?

Die Analogie mit der Flockung mikroskopisch sichtbarer Teilchen in Suspensionen spricht dafür, daß die letztere Vorstellung die richtige ist ¹⁾ (wobei aber ausdrücklich hervorgehoben werden muß, daß die Analogie keine vollständige ist, und daß die Koagulation einer Goldlösung einer anderen Größenordnung angehört als die Flockung trüber Medien. ²⁾)

Nun aber bemerken wir eine große Analogie zwischen den *trockenen* Gold-Gelatinepräparaten und der „geflockten“ Goldlösung. In beiden Fällen liegt ein farbloses Medium vor, das Klümpchen oder Körner enthält, die aus einem innigen Gemenge von Gold mit dem Medium bestehen. In der Gesamtmenge erscheinen beide goldhaltige Medien im durchfallenden Lichte blau oder violett. Der wesentliche Unterschied besteht nur darin, daß das Medium im einen Falle quellbare Gelatine, im anderen Falle unquellbares, elektrolythaltiges Wasser ist. Dieser Unterschied bedingt, daß die Resonatoren im ersten Falle durch Quellung voneinander entfernt werden können und im zweiten Falle nicht, was zur Folge hat, daß im ersten Falle der Farbumschlag reversibel, im zweiten Falle irreversibel ist.

Man erkennt auch, daß der Unterschied in den Brechungsexponenten der Gelatine und des Wassers für das Zustandekommen der violetten oder blauen Farbe nicht von Belang

1) Vgl. C. Barus u. C. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 278—298. 1891; G. Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig 1901; A. Lottermoser, Über anorgan. Kolloide. Stuttgart 1901; G. Quincke, Ann. d. Phys. 7. p. 57. 1902; woselbst sich auch die Literaturangaben befinden.

2) Ausführlicheres darüber soll demnächst publiziert werden.

ist, denn auch ohne Gelatine tritt Farbumschlag ein, sobald die Teilchen zusammentreten.

Die wesentliche Ursache für das Zustandekommen der Flocken im Wasser und der Klümpchen in der Gelatine scheint uns in Anziehungskräften (Kohäsionskräften) zwischen den untereinander gleichartigen Goldteilchen zu liegen, die eine Vereinigung derselben anstreben. — Den großen Einfluß der Kohäsionskräfte auf die optischen Konstanten der Metalle hat insbesondere Wernicke hervorgehoben.¹⁾

Fassen wir die bisherigen Erfahrungen kurz zusammen.²⁾

Die rote kolloidale Goldlösung besteht aus Wasser, in welchem sehr kleine Goldteilchen, die hauptsächlich grünes Licht abbeugen, zerteilt sind. Die rote Farbe wird nicht merklich verändert, wenn der Brechungsexponent des Mediums durch Hinzufügen von Gelatine, Eiweiß, Zucker, Kochsalz etc. geändert wird, solange die mittleren Abstände der Teilchen annähernd dieselben bleiben. Auch weitgehendes Verdünnen oder Einengen der Goldlösung ändert nichts an der Farbe.

Erst wenn die Teilchen einander außerordentlich genähert werden (durch Flockenbildung in wässriger Flüssigkeit, oder beim Eintrocknen von Gold-Gelatineklümpchen), dann aber — bei genügender Annäherung — immer, tritt Farbumschlag der Mischung in Blau oder Violett ein.

Die einzelnen Goldteilchen, welche die Fähigkeit haben, hauptsächlich grünes Licht abzubeugen, können sehr verschieden große Masse besitzen³⁾; nach den bisherigen Erfahrungen läßt sich die Farbe der Teilchen auf ihre Masse als einzige, ausschlaggebende Ursache nicht zurückführen.

Der Farbumschlag von Rot in Blau (oder Violett) tritt ein, sobald die Teilchen zu Klümpchen vereinigt werden, gleichgültig ob die der Flüssigkeit die rote Farbe erteilenden Teilchen klein oder groß waren, und ob die gebildeten Klümpchen groß oder klein sind. Der Farbumschlag beruht nicht auf einer Teilchenvergrößerung, sondern ist auf eine Annähe-

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 52. p. 515—535. 1894.

2) Ein Teil dieser Erfahrungen ist in früheren Publikationen von R. Zsigmondy l. c. ausführlicher mitgeteilt, ein anderer wird hiermit gegeben, die übrigen sollen demnächst publiziert werden.

3) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, l. c.

rung der Einzelteilchen bei der Flockenbildung zurückzuführen; daß eine untrennbare Vereinigung der Einzelteilchen dabei nicht erforderlich ist, geht aus der Umkehrbarkeit der Farbenänderung bei den Gold-Gelatinepräparaten hervor. Zahlreiche Teilchen sind meist zu einer Flocke vereinigt, doch scheint die absolute Teilchenzahl in einer Flocke oder in einem Klümpchen ohne Einfluß auf die Farbenänderung zu sein.

Die soeben mitgeteilten, durch rein experimentelle Untersuchung, unabhängig von jeder Theorie gewonnenen Erfahrungen und die daraus gezogenen Schlüsse fanden eine Bestätigung, als der Versuch gemacht wurde, die Plancksche Theorie auf die Farbenänderungen der Gold-Gelatinepräparate anzuwenden, und zwar unter der Annahme, daß die ultramikroskopischen Goldteilchen der ursprünglichen Lösungen als Resonatoren aufgefaßt werden können. Es zeigte sich, daß bei allen untersuchten Präparaten durch Anfeuchten das Maximum der Lichtabsorption qualitativ in dem Sinne verschoben wird, welchen die Theorie voraussehen ließ, und daß in einem speziellen, näher untersuchten Präparate sogar bis zu einem gewissen Grade quantitative Übereinstimmung statthat. Allerdings führt die Rechnung auch zu beträchtlichen Abweichungen zwischen Theorie und Versuch, die auf eine mangelhafte Erfüllung der Voraussetzungen der Theorie zurückgeführt werden dürften.

Leipzig und Jena, September 1904.

(Eingegangen 20. September 1904.)