

# Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie  
(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.

## Metallnebel und Pyrosole.

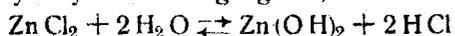
Von Richard Lorenz (Frankfurt a. M.) (Eingegangen am 30. März 1916.)

R. Lorenz wurde in den Jahren 1894 bis 1895, als er das seit Faraday's und Bunsen's klassischen Arbeiten nicht wieder theoretisch bearbeitete Gebiet der Elektrolyse geschmolzener Salze aufnahm, auf eine Erscheinung aufmerksam, die er mit dem Namen „Metallnebel“ bezeichnete. Schon Bunsen hat wiederholt die Tatsache beschrieben, daß bei der Ausführung von Schmelzflußelektrolysen eine eigentümliche „Verschmierung“ des zuerst ganz klarflüssigen Elektrolyten auftritt, welche die glatte Durchführung der Elektrolyse sehr erschwert und z. B. auch die Ausbeute an dem darzustellenden Metall außerordentlich herabsetzt und dessen Reinheit gefährdet. An diese Erscheinung wurde angeknüpft und sie wurde systematisch untersucht. Dabei fand sich, daß sie sich in einen ganzen Komplex von wesentlich verschiedenen Vorgängen auflöst. Tritt durch Luftzutritt eine Verbrennung des abgeschiedenen Metalles (z. B. eines Leichtmetalles) ein, so entsteht Oxyd. Das Oxyd ist zum Teil in der Schmelze (die z. B. ein Chlorid ist) als Oxychlorid löslich, zum anderen Teil wird der Elektrolyt durch ungelöste Flocken von Oxyd „verschmiert“. Durch die Auflösung erhält der Elektrolyt einen „basischen“ Charakter. Dieser bedingt, daß die Kohlenanoden lebhaft angegriffen werden, wodurch  $\text{CO}_2$  anstatt Halogen an der Anode gebildet wird, das seinerseits die Flockenbildung dadurch befördern kann, daß es im Elektrolyten zur Bildung von Karbonaten kommen kann, die, unlöslich, eine weitere Unbrauchbarmachung des Elektrolyten bewirken. Durch den Angriff der Kohlenanode findet eine Zersplitterung derselben statt. Kohlenflitterchen

schwimmen in dem Elektrolyten herum, die unter Umständen zur Karbidbildung an der Kathode (z. B. bei Kalzium) führen, die den Elektrolyten weiter mit festen Teilchen erfüllt. Als eine der ersten Bedingungen, die Elektrolyse einer Schmelze reinlicher und besser durchzuführen, mußte daher der Luftabschluß angesehen werden. Dies führte dazu im Gegensatz zu Bunsen, der fast stets im Tiegel elektrolysierte, auf die bereits von Faraday eingeführte Experimentalmethode der Elektrolyse in Glasröhren zurückzugreifen, so daß eine kleine Oberfläche des Schmelzflusses in möglichst geringer Berührung mit Luft ist. Sie bedeckt sich mit ihrem Dampfe, der vom Glasrohre nach Art eines Rückflußkühlers zusammengehalten wird<sup>1)</sup>. Hierbei zeigte sich aber die Tatsache, daß die Verbrennung des Metalles an der Luft nicht die einzige Ursache der „Verschmierung“ eines schmelzflüssigen Elektrolyten darstellt. Beispielsweise „verschmiert“ geschmolzenes  $\text{ZnCl}_2$  unweigerlich, auch wenn man es in einem U-Rohr mit langen Schenkeln der Elektrolyse unterwirft, obschon wegen der niedrigen Temperatur und der Natur des Zinks hier gar keine Verbrennung stattfindet. Trotzdem scheiden sich deutlich sichtbare Flocken von  $\text{ZnO}$  (bzw.  $\text{Zn(OH)}_2$ ) im Elektrolyten ab, von dem ein Teil offenbar zu basischem Zinkchlorid nebenbei gelöst ist, was den Schmelzpunkt wegen der Bildung von Zinkoxychlorid erhöht. Aber auch die Vorgänge an der Anode sind kaum wesentlich verbessert. Es bildet sich immer noch  $\text{CO}_2$  und eine Zer-

<sup>1)</sup> Natürlich können auch indifferentere Gase angewendet werden, um den Luftabschluß zu bewirken.

splitterung findet statt, so daß der Elektrolyt durch Kohlefitterchen schwarz wird. Außerdem bemerkt man aber im Glasgefäß auch an der Kathode einen eigentümlichen Vorgang (nämlich die Metallnebelbildung), auf den wir nachher unsere besondere Aufmerksamkeit wenden werden. Es wurde des weiteren festgestellt, daß geschmolzene Elektrolyte, was damals gänzlich unbekannt war, selbst bei 700° (je nach ihrer Natur mehr oder weniger) im Stande sind, hartnäckig noch gewisse Mengen Wasser zurückzuhalten. Für solche Elektrolyte hat später Le Blanc den ausgerechneten Namen „hygroscopische Schmelzen“ geprägt, um deren Untersuchung er sich insbesondere bei KOH, NaOH usw. bleibende Verdienste erworben hat. Aber nicht nur jene Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur hygroscopisch sind wie  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  usw. geben, wie Lorenz festgestellt hat, „hygroscopische Schmelzen“, sondern alle Salze, selbst das so „trockene“  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{AgCl}$  zeigen, wenn auch in viel geringerem Grade, diese Eigenschaft. Es mußte daher das Augenmerk zunächst auf die Vorbehandlung der Elektrolyte für den Schmelzfluß gerichtet werden. Die diesbezüglichen Untersuchungen über die Entwässerungs- und Trocknungsvorgänge von Salzen bei ihrer allmählichen Anwärmung bis auf höhere Temperaturen haben ergeben, daß die hartnäckig anhaftenden Spuren von Wasser (man denke an die „Zerknisterung“ von Kochsalzkristallen beim Erwärmen) nicht belanglos sind. Vielmehr setzt ein hydrolytischer Vorgang ein, z. B.



der wegen der Flüchtigkeit des entstehenden einen Produktes (in diesem Beispiel HCl) beim fortschreitenden „Entwässern“ durch Erwärmen fortwährend begünstigt wird und demgemäß die gewünschte „Entwässerung“ illusorisch macht, denn das in dem Elektrolyten vorhandene Hydroxyd ist ja auch „wasserhaltig“, indem es chemisch gebundenes Wasser enthält. Ueberdies zeigen solche Hydroxyde, wie wir heute aus der Kolloidchemie der wässrigen Lösungen genugsam wissen, die Erscheinung des „Alterns“. Die Teilchen ballen sich zusammen und flocken zum Teil aus. Auch sind die geflockten Teilchen nicht mehr so leicht durch HCl wieder ins hydrolytische Gleichgewicht zu bringen, da sich der notwendige Peptisierungsvorgang dazwischen lagert. Es kam also bei den weiteren Untersuchungen darauf an, die Hydrolyse, die die Salze beim Trocknen und Entwässern erleiden, zu verhindern. Wie

aus obiger Gleichung hervorgeht, muß dies nach dem Gesetz der Massenwirkung möglich sein, dadurch, daß man für einen Ueberschuß an HCl (bei den Chloriden) sorgt<sup>2)</sup>. Um also einen „gut elektrolysierbaren“ schmelzflüssigen Elektrolyten herzustellen, soll man das Salz in einem Strome von HCl (bei Chloriden) entwässern und dabei die Temperatur so langsam wie möglich steigern, um die Alterungserscheinungen zu vermeiden, die sich trotzdem einstellen. Es zeigte sich nun, daß so vorbereitete Schmelzelektrolyte an der Anode glattweg reines Chlor geben, und daß die Kohlenstäbe dabei nicht mehr angegriffen werden. Nun trat aber in diesen sehr „reinen“ Stoffen die merkwürdige, schon vorhin erwähnte Erscheinung an der Kathode in völliger Klarheit hervor. Von der Kathode sieht man eigentümliche Wolken entweichen, die sich in dem Elektrolyten ausbreiten und ihm außerordentlich starke Trübungen erteilen. Er bleibt jetzt zwar im durchfallenden Lichte durchsichtig (gefärbt), erscheint aber im auffallenden Lichte trübe. Diese Wolken habe ich mit dem Namen „Metallnebel“ bezeichnet. Sie können zum Teil von gefärbten Subchloriden herrühren, aber für die meisten Fälle habe ich die Hypothese aufgestellt, daß sie aus metallischen Teilchen bestehen. Die dunkel gefärbten Schmelzflüsse würden hiernach das völlige Analogon zu den Zsigmondy'schen Goldlösungen oder anderen Metallsolen, z. B. die Organosole The Svedberg's darstellen; und ich habe hierfür den Namen „Pyrosol“<sup>3)</sup> vorgeschlagen. Das hat natürlich zur Voraussetzung, daß die eben erwähnte Hypothese richtig ist. Es ist daher in diesem Zusammenhang sachgemäß darauf hinzuweisen, daß eine direkte Bestätigung dieser Hypothese zur Zeit noch nicht erbracht ist. Sie würde darin bestehen, daß man derartige schmelzflüssige Elektrolyte wie die Metallsole im Ultramikroskop optisch analysiert. Dies ist aber wegen der technischen Schwierigkeiten, die sich hierbei ergeben, trotz sehr zahlreicher Bemühungen bisher mir wenigstens noch nicht gelungen. Einige Sekunden lang, ehe die Gefäße sprangen und so lange das Mikroskop es ohne Schaden zu nehmen aushielt, glaube ich in einigen Fällen den „Tyndallkegel“ und in

<sup>2)</sup> Diese Tatsachen wurden auch von Th. W. Richards in vollem Umfange bestätigt und sind bei seinen Atomgewichtsbestimmungen mittelst der Chloride und Bromide entsprechend berücksichtigt.

<sup>3)</sup> R. Lorenz, van Bemmelen-Festschrift 1910.

ihm die kolloiden Teilchen im Schmelzfluß gesehen zu haben. Es könnte die Annahme gemacht werden, daß es sich bei der Elektrolyse um eine „Zerstäubungserscheinung“ an der Kathode handelt, wie solche z. B. im Wehneltunterbrecher oder bei den schönen Versuchen von Haber in wässrigen Lösungen bekannt geworden sind. Dem widerspricht aber die weitere Entdeckung, daß die Metallnebelbildung auch ohne die Anwendung des elektrischen Stromes eintritt, wenn man ein Metall in die betreffenden äußerst „reinen“ Schmelzen z. B. metallisches Blei in  $\text{PbCl}_2$  einwirft. Es findet dann, sobald das Metall geschmolzen ist, eine explosionsartige Ausstoßung der dunklen Wolken statt. Es handelt sich also ganz offenbar um eine Erscheinung, die mit Oberflächenkräften zusammenhängt. Daß dies in der Tat der Fall ist, konnte durch Messungen von Oberflächenspannungen von geschmolzenen Metallen in geschmolzenen Salzen gezeigt werden<sup>4)</sup>. Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Pb in  $\text{PbCl}_2$  wird z. B. durch Zusatz von KCl wesentlich erhöht, und es läßt sich ein Punkt finden, bei welchem die Explosion nicht mehr eintritt und keine Metallnebel von dem Metall mehr in die Schmelze entsendet werden.

Die metallische Natur der Metallnebel ist zunächst auf indirektem Wege erschlossen. Von den vielen hierher gehörigen Beobachtungen<sup>5)</sup> sei an dieser Stelle nur die sinnfälligste erwähnt. Der Schmelzpunkt von Kadmiunchlorid liegt bei etwa  $570^\circ$ , sein Siedepunkt bei etwa  $964^\circ$ . Kadmiunchlorid kann also zwischen diesen beiden Temperaturen im Glühflusse erhalten werden. Der Siedepunkt des Kadmiunmetalles liegt aber in der Mitte zwischen diesen beiden Temperaturen bei  $780^\circ$ . Es ist daher

<sup>4)</sup> R. Lorenz, Metallnebel, Stromausbeute und die Theorie der Zuschläge bei der Elektrolyse geschmolzener Salze (Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 582, 1907). R. Lorenz und A. Liebmann, Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei gegen geschmolzene Mischungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid (Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 459, 1913). G. v. Hevesy und R. Lorenz, Das kapillarelektische Phänomen im Schmelzfluß (Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 242, 1910).

<sup>5)</sup> Eine Zusammenstellung der Untersuchungen über Metallnebel findet man in R. Lorenz, Elektrolyse der geschmolzenen Salze. Monographien über angewandte Elektrochemie 20, 21, 22 (Halle a. S. 1905 und 1906). R. Lorenz und F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze (Bredig's Handbuch der angewandten physikalischen Chemie 11 [Leipzig 1909], 1).

möglich, metallisches Kadmium in einer Schmelze von Kadmiunchlorid zur Verdampfung und Destillation zu bringen. Man beobachtet in diesem Falle beim Einbringen eines Kadmiunregulus in geschmolzenes Kadmiunchlorid, in dem der Regulus infolge seines größeren spez. Gewichts untersinkt, beim allmählichen Erhitzen der Schmelze auf und über  $780^\circ$  keinerlei qualitativen Unterschied in der Nebelbildung. Nur quantitativ äußert sie sich verschieden. Schon unterhalb des Siedepunktes steigt der braune Nebel von dem Metall auf. Eine Dampfspannungstabelle des Kadmiuns ergibt im Zusammenhang damit leicht, daß das metallische Kadmium schon bei  $600^\circ$  und dann höher sehr merkliche Dampfdrucke besitzt. Steigert man die Temperatur der Schmelze bis zum Siedepunkt des Metalles, so wird die Nebelbildung immer intensiver, bis das Metall schließlich durch die Schmelze hindurchsiedet und sich oberhalb derselben an den kälteren Stellen des Gefäßes metallisch kondensiert. Nun muß doch aber oberhalb des Siedepunktes metallisches Kadmium in der Schmelze vorhanden sein, weil ja eben Metaldampf durch die Schmelze hindurchdringt, und somit muß wegen der beobachteten Stetigkeit auch unterhalb des Siedepunktes metallisches Kadmium in der Schmelze angenommen werden<sup>6)</sup>. Eine Bestätigung dieser Anschauung wird darin gefunden, daß die Metallnebelbildung auch bei anderen Metallen meist dann merklich wird, wenn die Dampfspannung entsprechend der Dampfspannungskurve merklich wird (allerdings ist letzteres keine durchgreifende Regelmäßigkeit). Eine weitere Bestätigung ergibt sich aus der Beobachtung, daß beim Auflösen einer mit Kadmium „genebelten“ Kadmiunchloridschmelze nach deren Erstarren zu einer grauen Masse (nebel-freies Kadmiunchlorid ist rein weiß) kleine Kriställchen von Kadmium in äußerst feiner Verteilung zu Tage treten.

Wie schon erwähnt, ist es noch nicht mit Sicherheit gelungen, die disperse Natur der Metallnebel im Schmelzflusse selbst unter dem Ultramikroskop nachzuweisen. Hingegen gelang mir dies im Verein mit meinen Mitarbeitern W. Eitel und K. Hiege, die jetzt beide im Felde stehen, in bezug auf die nach der „Ne-

<sup>6)</sup> Siehe auch R. Lorenz, G. v. Hevesy und E. Wolff, Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallnebel in Schmelzflüssen. Ferner A. H. W. Aten, Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen in ihren Salzen (Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 641, 1909 und 73, 624, 1910).

belung“ erstarrten Schmelzen. Dabei haben sich eine Reihe Tatsachen ergeben, welche für die Bildung „fester Sole“ sowie für die Theorie des latenten photographischen Bildes von grundlegender Bedeutung zu werden versprechen.

Um diesen Nachweis mit völliger Exaktheit zu führen, war es zunächst unumgänglich erforderlich, optisch leere, aus dem Schmelzfluß erstarrte Kristalle darzustellen. Dies gelang schließlich durch Verfeinerung der oben schon geschilderten Vorbereitung der „gutelektrolysierbaren“ Schmelzen. Die ultramikroskopische Untersuchung von Kristallen, die aus Schmelzen dargestellt waren, die ihrerseits durch Entwässerung und Trocknung der Salze im HCl-Strome (bei Chloriden) hergestellt waren, ergab nämlich stets das Vorhandensein ultramikroskopischer Teilchen, ein Zeichen dafür, daß offenbar Spuren von gealterten Oxyden, die durch Hydrolyse entstanden waren, in solchen Schmelzen immer noch vorhanden sind. Es gelingt aber durch sehr vorsichtiges Erwärmen und genügend sorgfältiges Arbeiten mit den Gasströmen in der Tat, diese zu beseitigen. Aber auch dann bleiben noch ultramikroskopische Teilchen übrig, die von den Metallnebeln herrühren. Hier muß nun erwähnt werden, daß man im Schmelzflusse jede metallnebelhaltige Schmelze ohne weiteres dadurch wieder entfärben kann, daß man Halogen (bei Chloriden als Chlorgas) einleitet. Das ist ja schließlich das Verfahren, das der chemische Analytiker auch anwendet, wenn er einen dunkel gewordenen Silberniederschlag (von AgCl) in seinem Porzellantiegel noch einmal mit ein paar Tropfen Königswasser behandelt, um ihn „weiß“ zu bekommen, ehe er ihn zur Wägung bringt. Um optisch leere Kristalle aus einem geschmolzenen Chlorid erstarren zu lassen, hat man daher schließlich die Schmelze mit einem Strome eines sorgfältig hergestellten Gemisches von HCl + Cl<sub>2</sub> zu behandeln, wobei es sich empfiehlt, zum Schlusse reines Cl<sub>2</sub> einwirken zu lassen. Auf diese Weise gelang es mir in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern, Bleichlorid, Silberchlorid und Silberbromid (in diesem Falle muß mit HBr und Br gearbeitet werden) in optisch leeren Kristallen zu erhalten. Die „Nebelung“ wird dann in der Weise vorgenommen, daß man das Präparat, welches die optisch leeren Kristalle ausscheidet, durch Hinzufügung einer kleinen Menge von regulinischem Metall nebelt. Hierbei hat man sich natürlich vorher überzeugt, daß es möglich ist, solche Bedingungen des

Wiedereinschmelzens und Wiedererstarrenlassens des die optisch leeren Kristalle ausscheidenden Reinpräparates einzuhalten, daß wieder optisch leere Kristalle ausgeschieden werden, wenn kein regulinisches Metall hinzugefügt wird. Auf diese Weise gelang es uns, die disperse Natur von Bleinebeln in Bleichlorid, Silber in Silberchlorid und -bromid und Thallium in Thallochlorid und -bromid nachzuweisen<sup>7)</sup>. Letzteres ist ein besonderer Fall, da die Thallosalze nie ganz optisch leer zu erhalten sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen an den beistehenden Figuren dargelegt werden:

Fig. 1 (Tafel I) stellt die photographische Abbildung des Augenblickes dar, in dem ein Tropfen von geschmolzenem Blei unter geschmolzenem Bleichlorid beginnt, die Nebel auszustößen. Man erkennt das raketenartige Aufschießen deutlich in der Mitte der Figur zwischen den beiden geraden Strichen, die von dem Glasgefäß herrühren. Das hier hochschießende Gebilde besitzt nach Art eines Kometen einen deutlich sichtbaren Kopf mit einem dunklen Kern. Rechts davon an der Seite des dickeren Striches bemerkt man ebenfalls eine wirbelförmig in die Höhe schießende Schliere. Die dunklen Schattenpartien bei der Einschnürung des Rohres rühren von unvermeidlichen Reflexen bei der Aufnahme des stark lichtbrechenden Bleichloridschmelzflusses im durchfallenden Lichte her und sind nicht mit den Nebeln zu verwechseln.

#### *Darstellung von reinem, optisch leeren Bleichlorid.*

Reinstes käufliches Bleichlorid von E. Merck-Darmstadt wurde in Röhren von schwerschmelzbarem Kaliglas (Bombenröhren) im elektrischen Röhrenofen mit Nickeldrahtheizung eingeschmolzen (je 100 g) und hierauf mit einem Strom von einem Gemisch von scharf getrocknetem Chlorgas und trockenem Chlorwasserstoff längere Zeit (1—2 Stunden) behandelt (siehe Fig. 1). Die Geschwindigkeit der Gasströme wurde durch Blasen-zählung in den Waschflaschen so bemessen, daß ungefähr gleiche Volume der Gase sich mischten. In runden Kaliglasröhren wurden in der Regel keine schönen Kristallisationen erzielt, weil sich hierbei die von Tammann beschriebene Erscheinung einstellt, daß die Kristalle sich

<sup>7)</sup> Rich. Lorenz und W. Eitel, Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 1, 2, 3, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 91 46, 57, 61 (1915).

durch die gleichmäßige Wärmeabgabe der zylindrischen Röhre radial oder längs der Röhrenachse anordnen und dann zu schmal ausfallen. Wir fanden, daß die besten Kristalle in Röhren erhalten wurden, welche an ihrem unteren geschlossenen Ende plattgedrückt sind, so daß annähernd ein parallelepipedisches Gefäß entsteht. Die Kristalle bilden sich dann meist nach der Basisfläche und der Längsfläche aus. Das Erkalten darf nicht zu langsam vor sich gehen, vielmehr hat sich als vorteilhaft herausgestellt, nach Beendigung des Reinigungsprozesses die Röhren aus dem Ofen herauszunehmen und an der Luft erkalten zu lassen. Um die sehr leicht spaltbaren Kristalle nicht zu

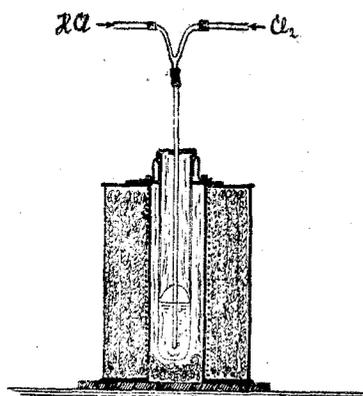


Fig. 1 Apparat zur Entfernung der Bleinebel in geschmolzenem Bleichlorid.

zertrümmern, wurden die Röhren behutsam am oberen und unteren Ende des plattgedrückten Teiles angefeilt und abgesprengt, worauf die erstarrte Schmelze sich fast immer in kompakter Form glatt herausnehmen ließ. Sie stellt eine vollkommen klare, weiße Kristallmasse dar (nicht etwa gelb oder gelblich!), aus der sich durch vorsichtiges Abspalten mit dem Taschenmesser leicht schöne Einzelkristalle gewinnen lassen, welche vollständig wasserklar und diamantglänzend und unter dem Ultramikroskop optisch leer sind.

Sie sind so gut ausgebildet, daß eine kristallographische Untersuchung möglich war. Tafel III, Fig. 13 stellt das Bild eines solchen Kristalles unter dem Ultramikroskop vor. Es ist, wie ersichtlich, optisch leer. Spaltrisse nach (001) und (010) zeigen sich in Gestalt scharf begrenzter heller Linien, die sich unter 90° treffen. Zuweilen bemerkt man Einschlüsse von Gasbläschen, welche wegen der starken Doppelbrechung der Kristalle doppelt erscheinen.

### Erzeugung der Bleinebel.

Reinstes optisch leeres Bleichlorid wurde im elektrischen Ofen in einem Kaliglasrohr von der beschriebenen Form eingeschmolzen und die Temperatur auf etwa 100–150° über den Schmelzpunkt des Bleichlorids gesteigert. Hierauf wirft man einige Schnitzel dünnen vorher blank geschabten Bleibleches in die Schmelze und läßt sie einige Zeit (ca. 5 Minuten) bei der höheren Temperatur einwirken. Jetzt wird das Rohr aus dem Ofen genommen und die nun ganz schwarz erscheinende Schmelze erstarren gelassen. Die wie früher gewonnene Kristallmasse ist grauglänzend, die einzelnen, aus derselben abgespaltenen Kristalle erscheinen jedoch immer noch durchsichtig, wenn auch nicht mehr wasserklar.

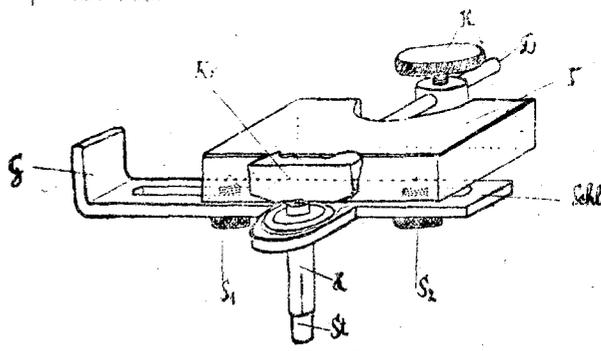


Fig. 2  
Vorrichtung zur Untersuchung von Salzkristallen auf Metallnebel.

### Ultramikroskopische Untersuchung.

Behufs ultramikroskopischer Untersuchung spaltet man einen Kristall möglichst glatt und poliert die erhaltene Fläche auf weichem Hirschleder bis auf Hochglanz. Dann verfährt man ebenso mit einer zweiten dazu senkrechten Fläche. Unter günstigen Umständen kann eine dieser Flächen erspart werden, indem man die glatten Absonderungsflächen der Kristalle von der Wandung des Gefäßes benutzt. Um diese kleinen Kriställchen im Spaltultramikroskop nach R. Zsigmondy und H. Siedentopf untersuchen zu können, wurde ein besonderer kleiner Apparat konstruiert, der zum Halten und Einstellen des Präparates geeignet ist. Er besteht (siehe Fig. 2) aus einem Tischchen *T*, das an einem Drahtstift *D* in einer am Ultramikroskop angebrachten Klemmschraube *K* eingespannt werden kann. Unterhalb *T* ist ein Schlitten *Schl*, der auf zwei Schrauben *S*<sub>1</sub> *S*<sub>2</sub> gleitet, angebracht, der mittelst des Handgriffes *G* senkrecht zur Achse des Beleuchtungskegels verschoben werden kann. Auf diesem Schlitten wird in einer federn-

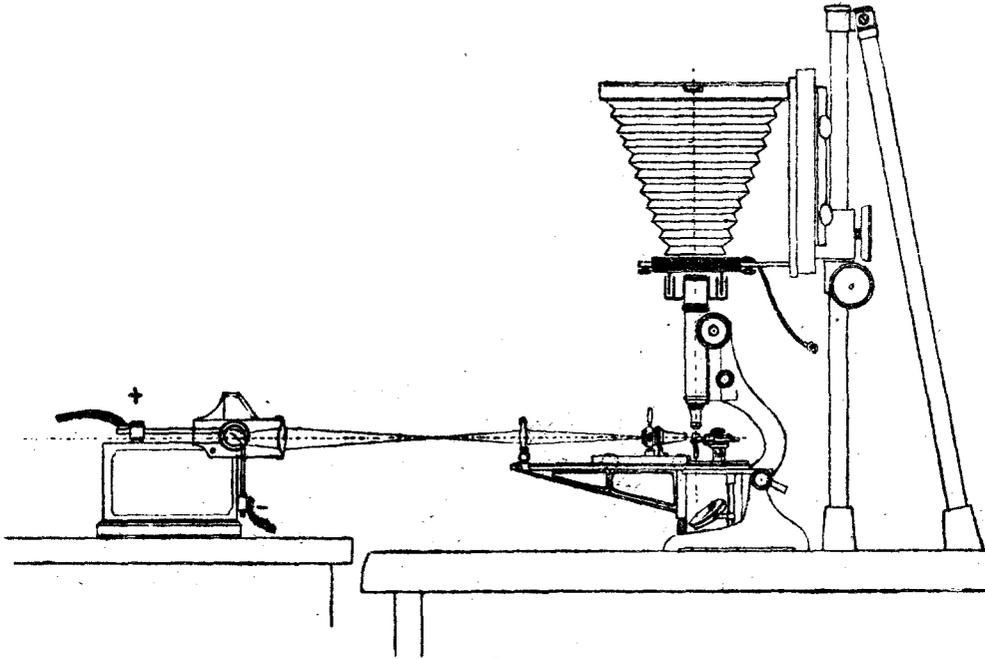


Fig. 3 Ultramikroskopischer Apparat zur Untersuchung der Metallnebel in Kristallen.

den Hülse *H* der zum Tragen des Kristalles bestimmte Messingstift *St* eingesückt und dann mit einem Klümpchen Plastolin der Kristall *Kr* auf *St* gekittet. Durch Verstellen des Stiftes *D* und des Schlittens *Schl* läßt sich jede beliebige Stelle des Kristalles in den Lichtkegel des Ultramikroskops bringen. Der ganze zur Untersuchung verwendete ultramikroskopische Apparat ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Das mit Bleinebeln erstarrte Bleichlorid zeigt unter dem Ultramikroskop einen überraschenden Anblick. Man erkennt ähnlich wie bei den Rubingläsern zahllose glänzende Lichtpünktchen auf tief schwarzem Grunde, die auf die Anwesenheit einer feinverteilten Materie in den Kristallen schließen lassen. Aber jedes Beugungsscheibchen erscheint infolge der starken Doppelbrechung des Bleichlorids doppelt und auch die um das Scheibchen konzentrisch liegenden farbigen Beugungsringe zeigen dieselbe Verdoppelung, so daß ein äußerst reizvolles Bild entsteht. In Tafel I, Fig. 2 und 3 sind solche Bilder wiedergegeben. Fig. 3 ist bei sehr schmalen Lichtkegel hergestellt. Hier erkennt man auch die Doppelbrechung besonders deutlich. Die Beugungsscheibchen selbst bestehen, bei starker Vergrößerung und großer Objektivapertur beobachtet, deutlich aus zwei rot bzw. blau erscheinenden Einzelbildchen, eine

Goldrubinteilchen beobachtet hat und die auf der hohen Dispersion für verschiedene Lichtarten beruht. Ferner erkennt man bei starker Vergrößerung eigentümliche Lichtschweife um die Beugungsbildchen, welche den sog. Lichtfiguren auf Kristallflächen überaus ähnlich sind und ähnliche Symmetrieverhältnisse wie diese zeigen. In Tafel I, Fig. 4 sind mehrere solcher Lichtfiguren in 6000facher Vergrößerung abgebildet<sup>8)</sup>. Das von den Beugungsscheibchen ausgesendete Licht ist vollkommen geradlinig polarisiert. Setzt man über das Mikroskopokular einen Analysator, so bemerkt man beim Drehen desselben abwechselnd Helligkeit und Auslöschung jeweils an der Hälfte der Bilder. Die Schwingungsrichtungen der geradlinig polarisierten Lichtstrahlen in den beiden Beugungsbildern stehen senkrecht aufeinander. Schon H. Siedentopf und R. Zsigmondy<sup>9)</sup> beobachteten an kolloiden Goldteilchen in wässriger Lösung, daß im polarisierten Lichte die von den Teilchen reflektierten Strahlen teilweise verschiedene Polarisationszustände zeigen können. Die hier beobachtete Erscheinung ist, worauf

<sup>8)</sup> Aufnahme einer Mikrophotographie bei 350-facher Vergrößerung im Ultramikroskop und Vergrößerung des Negativs im Mikroskop auf den genannten Betrag.

<sup>9)</sup> H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. [4] 10, 11 ff. (1913).

ausdrücklich hingewiesen werden soll, jedoch von der von Siedentopf und Zsigmondy beobachteten prinzipiell verschieden. Der Unterschied besteht vor allen Dingen darin, daß in diesem Falle das Licht in dem anisotropen Medium je nach Lage der Einfallsebene zu den optischen Hauptschnitten des Kristalles in verschiedenen Richtungen verschiedene Verzögerungen erleidet, was bei den von Siedentopf und Zsigmondy beschriebenen Erscheinungen in isotropen Medien nicht der Fall sein kann. Dementsprechend macht man in unserem Falle folgende interessante Beobachtung. Geht man unter Benutzung ein und desselben Kristalles mit dem Lichtkegel bei feststehendem Mikroskoptubus in die Tiefe des Kristalles, so scheinen sich die Lichtbildchen alle voneinander zu entfernen, während sie sich bei der umgekehrten Bewegung einander nähern, weil die Dicke der von dem Licht durchlaufenen Schicht des anisotropen Mediums zunimmt bzw. abnimmt. Von Präparat zu Präparat ist die Entfernung der Beugungsbildchen bei gleicher Tiefenbeobachtung verschieden. Dies liegt einfach daran, daß die Orientierung der künstlich angebrachten Schlißflächen gegen die optischen Bezugselemente eine verschiedene ist. Theoretisch ist der Fall denkbar, daß sogar nur ein Bild gesehen werden kann, wenn nämlich eine der optischen Achsen des Kristalles mit der optischen Achse des Mikroskops zusammenfällt und senkrecht auf der Achse des Beleuchtungskegels steht. In der Tat konnten Lorenz und Eitel bei einer größeren Reihe von Präparaten und Schlißen dies gelegentlich beobachten. Wir vermuten, daß die hier beschriebene Erscheinung der Beugung an kolloiden Teilchen in anisotropen Medien für die Theorie der Kristalloptik von Wichtigkeit werden kann, sobald es gelingt, dieselbe optisch messend genauer zu verfolgen.

Im Anschluß an das vorstehende sollen noch folgende Beobachtungen erwähnt werden. Das ultramikroskopische Bild gibt des öfteren Aufschluß darüber, ob ein Bleichloridkristall wirklich homogen ist oder aus einem Konglomerat mehrerer verschieden orientierter kleiner Kristalle besteht. Im letzteren Falle beobachtet man im Ultramikroskop sehr feine Trennungslinien zwischen den einzelnen Kristallindividuen (Tafel II, Fig. 5) (auch an metallnebelfreien Präparaten), und diese Trennungslinien erscheinen wie etwa vorhandene Teilchen, Einschlüsse u. dgl. im allgemeinen doppelt. Ferner erwähnen wir, daß die Teilchen selbst meist zwar unregelmäßig über das Gesichtsfeld verteilt sind, daß aber

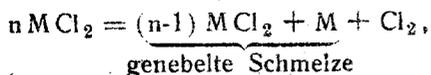
auch deutliche Orientierungen derselben vorkommen können. So ersieht man z. B. aus Tafel I, Fig. 3, daß in der Nähe der durch die Mitte des Bildes verlaufenden Trennungslinie der beiden Kristallindividuen nicht ein einziges Teilchen sich befindet, während alle im Innern des Kristalles angehäuft sind. Umgekehrt zeigt Tafel II, Fig. 6 eine eigentümlich netzartige Anordnung der Teilchen. Endlich kann es vorkommen, daß die Teilchen sich genau nach Kristallflächen anordnen, insbesondere in verzwillingten Kristallindividuen. Eine derartige Anordnung kann man z. B. in Tafel II, Fig. 7, 8 und 9 erkennen. Die Teilchen sind in Fig. 7, hier stufenweise nach (001) gelagert. Die Streifensysteme der beiden nach (012) verzwillingten Individuen in Fig. 8 und 9 bilden untereinander einen Winkel von etwa  $130^\circ$ , dessen Halbierende die Spur der Zwillingsebene ist. Ähnliche Erscheinungen sind bisher nur bei Gaseinschlüssen in vulkanischen Mineralien (vor allen Plagioklassen und Augiten) beobachtet worden, an kolloiden Teilchen unseres Wissens bisher nicht. Gaseinschlüsse finden sich übrigens in unseren Präparaten ebenfalls gelegentlich vor, doch sind dieselben ohne Schwierigkeit, schon wegen ihrer Größe, ihrer scharfen Einstellbarkeit und ihrer blendenden Lichtfülle von den kolloiden Teilchen zu unterscheiden (Tafel II, Fig. 10).

#### Nachweise zur Natur der Metallnebel.

Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Nebel, welche durch Zusatz von Blei zu geschmolzenem Bleichlorid auftreten, metallischer Natur sind (Metallnebel), so sind die vorbeschriebenen Erscheinungen leicht zu verstehen. Beim Erkalten werden die feinen, in der Schmelze schwebenden Metalltröpfchen in die Kristallstruktur eingelagert, und das entstehende Produkt gleicht den von Zsigmondy beobachteten Rubingläsern, in denen metallisches Gold angenommen wird. Wir haben uns weiter davon überzeugt, daß auch die auf chemischem Wege hergestellten Metallnebel<sup>10)</sup> dasselbe ultramikroskopische Bild liefern wie die bisher besprochenen. Zu diesem Zwecke wurden vollkommen reine und optisch leere Bleichloridschmelzen im geschmolzenen Zustand mit einer Spur von Kaliumcyanid versetzt, wobei eine lebhafte Reaktion und Gasentwicklung beobachtet wird, deren Resultat die Schwarzfärbung der Schmelze ist. Die

<sup>10)</sup> R. Lorenz, G. von Hevesy und E. Wolff, Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallnebel in Schmelzflüssen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 732, 1911.)

daraus erhaltenen Kristalle zeigen im Ultramikroskop dieselben Erscheinungen wie oben beschrieben, nur enthalten sie Gaseinschlüsse und kolloide Teilchen nebeneinander (siehe Tafel III, Fig. 11). Bei Zusatz von etwas mehr Kaliumcyanid erhält man Kristalle, welche mit zahllosen Gasblasen durchsetzt sind und die kolloiden Teilchen in weit größerer Konzentration enthalten, als dies durch direktes „Nebeln“ mittelst Blei bei kürzerer Einwirkung erhältlich ist (siehe Tafel III, Fig. 12). Beim Wiederaufschmelzen der metallnebelhaltigen Kristalle erhält man unabhängig von ihrer Erzeugungsweise höchst intensiv gefärbte Schmelzflüsse wieder. Diese lassen sich dann durch Behandlung mit dem erwähnten Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoffgas wieder wasserklar machen, und es läßt sich beweisen, daß nach genügend langer Einwirkung die daraus entstehenden Kristalle optisch leer werden (siehe Tafel III, Fig. 13). Diese Operationen lassen sich beliebig oft in dem einen oder anderen Sinne wiederholen. Hierbei zeigt sich das Ultramikroskop von außerordentlicher Empfindlichkeit beim Nachweis solcher Nebelteilchen. Denn beim bloßen Wiederaufschmelzen einer optisch leeren Kristallmasse und Wiedererstarrenlassen derselben treten im Beleuchtungskegel sofort wieder kolloide Teilchen auf (s. Tafel III, Fig. 14). Aus diesem Grunde ist auch käufliches Bleichlorid, wenn es auch als „chemisch rein“ bezeichnet ist, nach dem Umschmelzen niemals optisch leer. Diese Beobachtungen sprechen außerordentlich zugunsten der von R. Lorenz<sup>11)</sup> ausgesprochenen Vermutung, daß in den Metallhalogeniden sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand ein Dissoziationsgleichgewicht besteht, das durch die Formel



ausgedrückt werden kann. Der optisch leere Kristall ist eine Substanz, die sich bezüglich der Metallnebel im metastabilen Zustande befindet. Für diese Auffassung spricht auch die oben S. 181 bereits erwähnte Tatsache, daß optisch leere Kristalle nur erhalten werden, wenn man die „reinen“ Schmelzen nicht zu langsam abkühlt. Ferner läßt sich beobachten, daß das Innerste von Schmelzflüssen, welche optisch leere Kristalle liefern, stets noch wenige kolloide Teilchen aufweist, weil hier die Erstar-

rung zuletzt vor sich ging. Da der innere Kern am längsten flüssig war, so konnte sich in dieser Zeit das Gleichgewicht bereits wieder ausbilden.

#### *Geschmolzenes Thallochlorid und -bromid.*

Käufliches reines Thallochlorid von E. Merck-Darmstadt wurde im elektrischen Nickeldrahtofen in einem schwerschmelzbaren Glasrohr, das wie oben beschrieben an seinem unteren Ende parallelepipedisch plattgedrückt war, eingeschmolzen (jeweils 25 g). Das Thallochlorid, welches im ursprünglichen Zustand ein weißes Kristallmehl darstellt, färbt sich im Schmelzfluß tief honiggelb. Das Thallobromid ist ursprünglich bereits hell zitronengelb gefärbt und wird im geschmolzenen Zustande tief braun- gelb. Nachdem die Massen geschmolzen sind, entfernt man das Rohr aus dem Ofen und läßt es an der Luft rasch abkühlen. Die abgekühlte Masse des Chlorürs sieht grauweiß, diejenige der Bromürs bräunlichgelb aus; sie ähneln beiden entsprechenden Silbersalzen, auch in ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften. Man bemerkt des öfteren reguläre Wachstumsformen, welche dem oktaedrischen Habitus der Kristalle entsprechen. Die Härte ist etwas größer als bei den Silbersalzen, doch besitzen auch Thallochlorid und -bromid die bei jenen so ausgeprägten Duktilitätseigenschaften; sie lassen sich daher biegen und nur schwer mit einem sehr scharfen Messer zerschneiden. Es war infolgedessen bei der ultramikroskopischen Untersuchung erforderlich, auf eine Anbringung künstlicher hochpolierter Flächen zu verzichten, und die Absonderungsflächen von der Glaswandung anzuwenden. Die so erhaltenen Kristalle erwiesen sich im Ultramikroskop als niemals optisch leer. Es gelang nicht, optisch leere Kristalle von Thallochlorid und -bromid herzustellen. Beim Behandeln der Schmelzen mit Chlor und Brom bildet sich nämlich Trichlorid bzw. -bromid, welches zum Teil in Form von Doppelsalzen von der Schmelze zurückgehalten wird. Die geschmolzenen Massen sehen tief bordeauxrot aus und kristallisieren außerordentlich feinkörnig, sodaß die ultramikroskopische Untersuchung nicht mehr möglich war.

#### *Darstellung des Thalliumnebels.*

Das Thallochlorid wurde durch Elektrolyse „genebelt“. Die Schmelze, welche anfangs sehr schlecht leitet, färbt sich allmählich immer tiefer dunkel und wird schließlich tiefschwarz. Nach Beendigung der Elektrolyse werden die

<sup>11)</sup> Vgl. Elektrolyse der geschmolzenen Salze 2 (Halle 1905), 64.

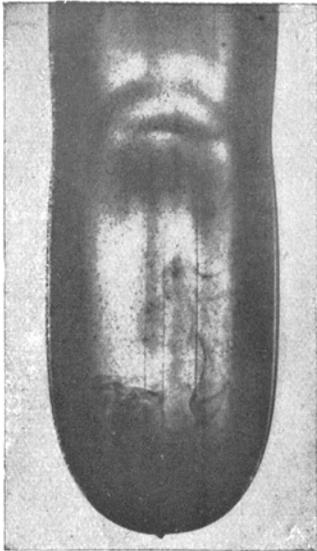


Fig. 1 Bleinebel in Bleichlorid  
Natürl. Größe

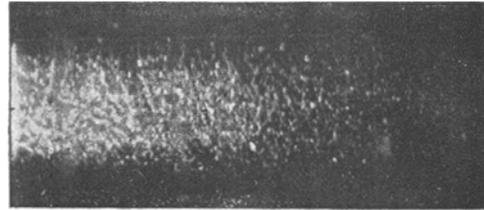


Fig. 2 Vergr. 120

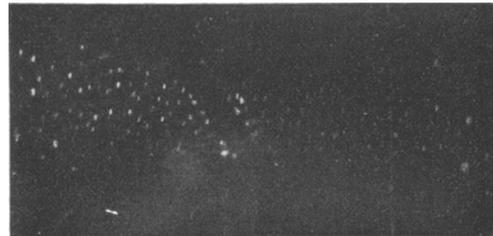


Fig. 3 Vergr. 180

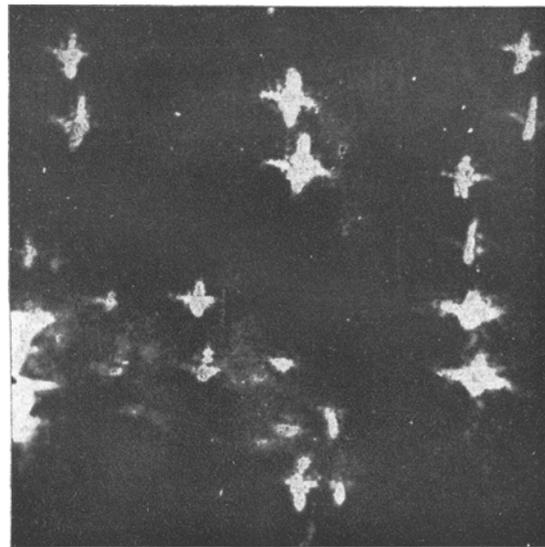


Fig. 4 Vergr. 5850



Fig. 5 Vergr. 60



Fig. 6 Vergr. 82



Fig. 7 Vergr. 82

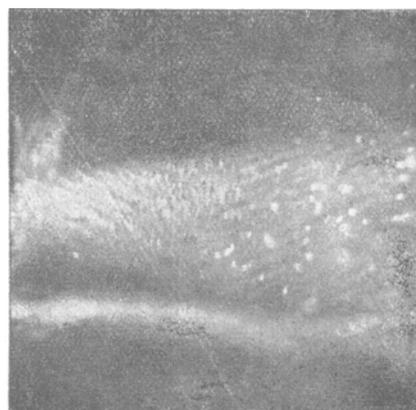


Fig. 8 Vergr. 57

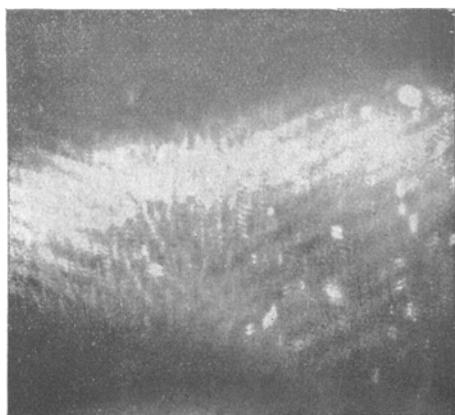


Fig. 9 Vergr. 103



Fig. 10 Vergr. 27

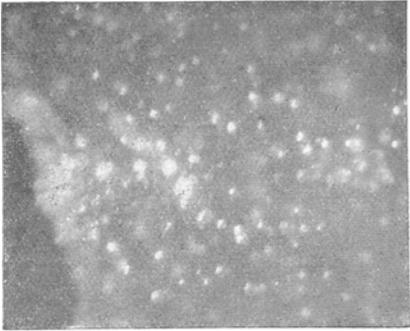


Fig. 11 Vergr. 51

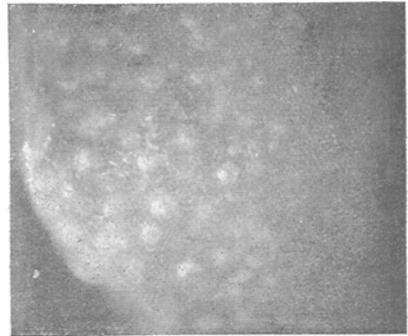


Fig. 12 Vergr. 51



Fig. 13 Vergr. 27

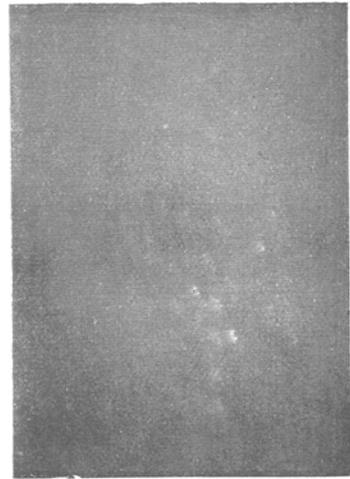


Fig. 14 Vergr. 103

TlCl — TlBr

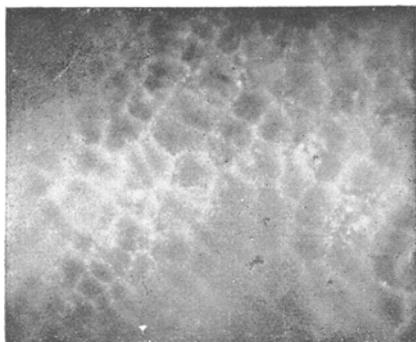


Fig. 15 Vergr. 100

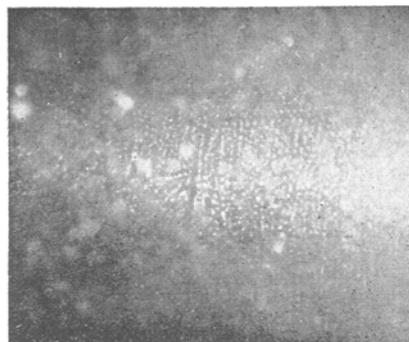


Fig. 16 Vergr. 80



Fig. 17 Vergr. 80

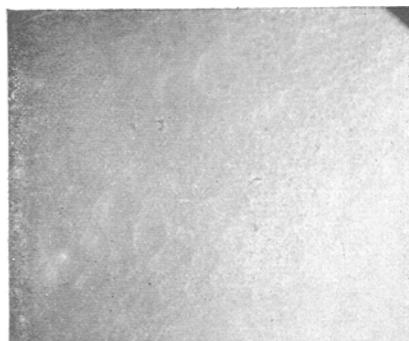


Fig. 18 Vergr. 51

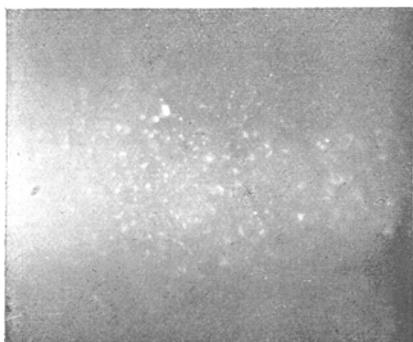


Fig. 19 Vergr. 403

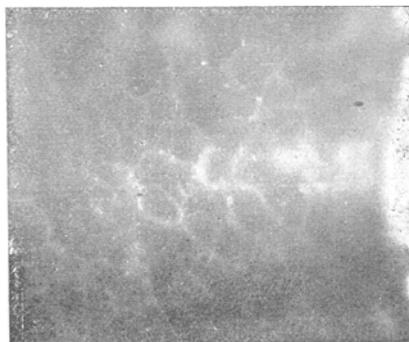


Fig. 20 Vergr. 100

Ag Cl — Ag Br



Fig. 21 Vergr. 51

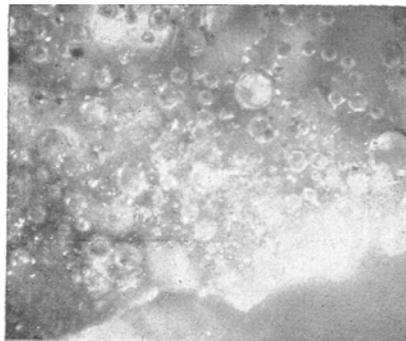


Fig. 22 Vergr. 51

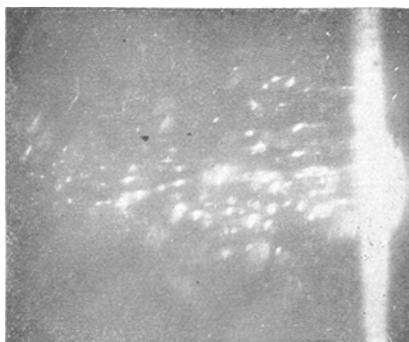


Fig. 23 Vergr. 51

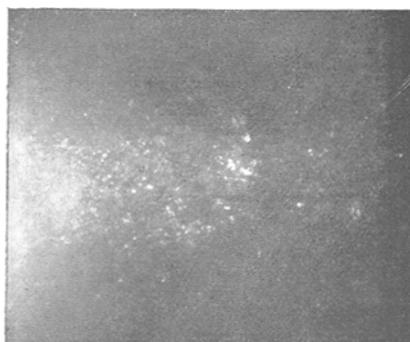


Fig. 24 Vergr. 103

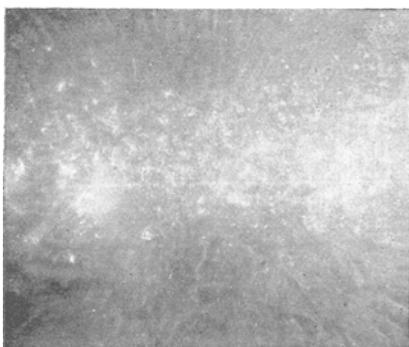


Fig. 25 Vergr. 180

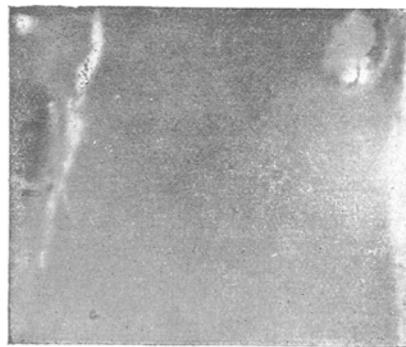


Fig. 26 Vergr. 51

Elektroden entfernt und der Inhalt des Tiegels in ein vorher gewärmtes Kaliglasrohr mit parallel-epipedischem Ende übergossen. Hierbei fand sich in dem Tiegel ein kleiner Regulus von silberglänzendem Thalliummetall vor. Die Schmelze wurde in dem Röhrchen erkalten gelassen. Es zeigt sich hierbei, daß die Farbe in sehr dünner Schicht in intensivem durchfallendem Licht gesehen tief braunrot ist. Die beim Erstarren erhaltenen Kristalle des Thallochlorids sind braun gefärbt und zeigen im Ultramikroskop ungeheure Massen von feinen Teilchen.

Die Nebelung des Thallobromids würde sich ohne Zweifel ebenfalls durch Elektrolyse herstellen lassen, doch führten wir sie mittelst des im vorigen Versuche erhaltenen Thalliummetalls durch, um auch diese Methode an den Thalliumsalzen erprobt zu haben. Das Bromür wurde in einem der beschriebenen Kaliglasröhren eingeschmolzen, mit metallischem Thallium versetzt und einige Zeit auf 50° über dem Schmelzpunkt des Bromürs (450°) erwärmt. Die Schmelze färbt sich hierbei tief schwarz. Der Versuch muß jedoch (mit 20 g) wenigstens eine halbe Stunde fortgesetzt werden. Ueber die durch Behandeln der wieder eingeschmolzenen Präparate von Thallochlorid und -bromid mit Chlor bzw. Brom entstehende Veränderungen wird unten berichtet.

#### Ultramikroskopische Untersuchung.

Das eingeschmolzene Thallochlorid zeigt im Ultramikroskop besehen, feine Kristallpolygone. Auf den Trennungslinien der einzelnen Kristalle bemerkt man zahlreiche sehr feine kolloide Teilchen, die darauf schließen lassen, daß das Thallochlorid stets nebelhaltig ist (siehe Tafel IV, Fig. 15).

Das genebelte Thallochlorid zeigt, wie bereits oben erwähnt, außerordentlich viele sehr feine Teilchen, welche sich gerne einheitlich (in den Kristallen) nach Kristallflächen orientieren und zwar nach der Oktaederfläche (siehe Tafel IV, Fig. 16). Die Thalliumnebel sind stets von ganz besonderer Feinheit, so daß die Teilchen beim Thallochlorid, gelegentlich beim -bromid fast immer schöne grüne oder rote Farben zeigen. Die Beugungsbilder sind einfach (nicht doppelt), weil die Kristalle regulär sind.

Das eingeschmolzene Thallobromid zeigt sehr wenige, äußerst feine Teilchen mit lebhaften Farben, daneben kleinste Blaseneinschlüsse. Die Präparate sind sehr lichtschwach und ließen sich nicht gut photographieren.

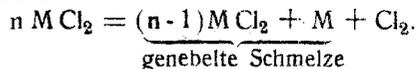
Das genebelte Thallobromid zeigt gegenüber den vorigen Präparaten große Mengen kleiner, meist in rötlichem Lichte erstrahlender Teilchen, welche allerdings im Gegensatz zum Thallochlorid keine Orientierungen aufweisen (siehe Tafel IV, Fig. 19).

Es gelang beim Thallobromid die Teilchenzahl durch eine kurze Behandlung des wieder eingeschmolzenen Salzes mit Brom erheblich zu verringern. Die so erhaltenen Kristalle zeigten aber bereits deutlich polygonale Struktur, ein Zeichen dafür, daß bereits eine Doppelsalzbildung mit dem Tribromid angefangen hatte (siehe Taf. IV, Fig. 20).

Das mit Chlor behandelte genebelte Thallochlorid wird in stärkerem Maße als das Bromid chemisch verändert. Es bildet sich hierbei die Doppelsalzstruktur in viel stärkerem Maße aus. Ueber die feinkörnige Beschaffenheit der Schmelze ist schon oben berichtet worden. Die Kristallmassen des Thalli-Thallochlorids sind zitronengelb gefärbt und zeigen in einem sehr schmalen Lichtbündel im Ultramikroskop betrachtet eine äußerst zarte Wabenstruktur; die Beobachtung von kolloiden Teilchen in dieser Masse ist nicht möglich (siehe Tafel IV, Fig. 18).

#### Innere Umsetzungen.

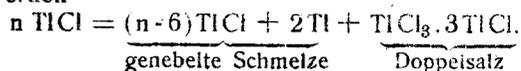
Es ist schon in den vorhergehenden Abschnitten darauf hingewiesen worden, daß sich in den geschmolzenen Salzen offenbar eine Reaktion in dem Sinne abspielt, daß das Metallhalogenid durch Wärme zum Teil in freies Halogen und Metall gespalten wird, wobei letzteres in Gestalt von Nebeln in der Schmelze verbleibt. Man kann diesen Vorgang durch die Gleichung ausdrücken



Es war von vornherein zu erwarten, daß auch bei den Thalliumhalogeniden eine derartige Umsetzung stattfindet. Aber hier zeigte sich diese Erscheinung in ganz außerordentlichem Maße und offenbar dadurch begünstigt, daß das abgespaltene Halogen von der Schmelze ebenfalls und zwar unter Bildung von Trichlorid bzw. -bromid addiert werden kann, nach der Gleichung



Bei Annahme eines übrigens bekannten, wohldefinierten Doppelsalzes kann auch geschrieben werden



Man kann den Vorgang auch so ausdrücken, daß man sagt, Thallohalogenid wird durch Erwärmen in Thallihalogenid und Thalliumnebel gespalten. Demgemäß genügt es zur Erzeugung von metallnebelhaltigen Schmelzen von Thallochlorid bzw. -bromid diese Salze einfach auf eine den Schmelzpunkt überschreitende Temperatur längere Zeit zu erhitzen. Wie schon in den früheren Arbeiten erwähnt, lassen sich Bleinebel auf diesem Wege erzeugen, doch ist diese Fähigkeit bei den Thalliumsalsen besonders ausgeprägt.

Auf Tafel IV zeigt Fig. 17 das gleiche Präparat wie Fig. 15 nach dem Wiedereinschmelzen und Erhitzen auf eine den Schmelzpunkt etwas stärker übersteigende Temperatur (ca. 500°). Man erkennt eine größere Anzahl von Teilchen in bedeutend dichter Lagerung.

*Darstellung von reinem,  
optisch leerem Silberchlorid und Silberbromid.*

Schon R. Lorenz und A. Helfenstein beobachteten, daß die Silbernebelbildung in geschmolzenem Silberchlorid erst eintritt, wenn das Silber geschmolzen ist und die Temperatur den Schmelzpunkt beträchtlich übersteigt.

Reines gefälltes Silberchlorid und -bromid von E. Merck in Darmstadt wurden in Portionen von je 100 g in weiten Porzellantiegeln im elektrischen Ofen (mit Nickeldrahtheizung) eingeschmolzen. Silberchlorid bildet hierbei eine honigfarbige, eigentümlich braungelbe, Silberbromid eine tief braune Schmelze. Um die Chloridschmelze zu reinigen, wurde ein Strom von scharf getrocknetem reinen Chlorgas, dem eine kleine Menge scharf getrockneter Chlorwasserstoff beigemischt war, eingeleitet. Nach etwa einstündiger Behandlung wird der Tiegel aus dem Ofen entfernt und mit einem Deckel bedeckt an einem vor Licht geschützten Orte abkühlen gelassen. Meist ließ sich dann die Schmelze glatt aus dem Tiegel herausklopfen. Sie ist in diesem Zustande weißlich fettglänzend und durchscheinend. Um die Bromidschmelze zu reinigen, wurde flüssiges Brom aus einem Tropftrichter mit ausgezogenem Rohr sehr langsam unter ständigem Umrühren mit einem Porzellanstäbchen auf die Schmelze tropfen gelassen. (Guter Abzug!) (Fig. 4.) Nach etwa einstündiger Einwirkung wird der Tiegel aus dem Ofen entfernt, mit Deckel bedeckt und an einem dunklen Orte erkalten gelassen. Die herausgeklopfte Schmelze stellt eine hellzitronengelbe klare Kristallmasse dar. Einzelne Kristallstücke dieser Schmelzen werden erhalten, indem man

von dem Schmelzkuchen mit einem sehr scharfen Messer unter leichtem Klopfen mit dem Holzhammer parallelepipedische Stücke abschneidet. Die Kristalle von Silberchlorid und -bromid zeigen unter dem Mikroskop in der Regel keine ausgebildeten Kristallflächen, doch erkennt man zuweilen sehr schöne Skelette, welche auf den oktaedrischen Habitus schließen lassen, in Uebereinstimmung mit den Angaben der kristallographischen Literatur über diese

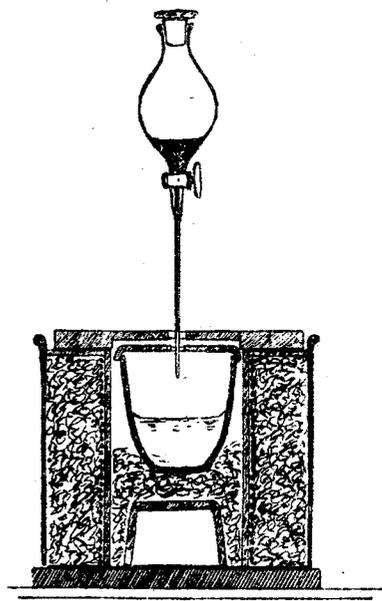


Fig. 4  
Vorrichtung zur Befreiung von geschmolzenem Silberbromid von Silbernebeln.

Salze. Die Härte ist sehr gering und wenig mehr als die des Talkes. Interessant ist die Duktilität; die Kristalle lassen sich biegen, ausschlämmen und sind kaum politurfähig, was ihre ultramikroskopische Untersuchung sehr erschwert. Luftblasen oder andere Einschlüsse zeigen daher oft verzerrte in die Länge gestreckte Bilder, wie dies auf Fig. 21, Tafel V ersichtlich ist. Es war infolgedessen meistens erforderlich die glatten Absonderungsflächen der am Tiegelboden ausgebildeten Kristalle zur Untersuchung zu benutzen. Die Lichtbrechung ist sehr bedeutend, sie findet sich in der Literatur für Silberchlorid zu 2,071 angegeben. Der Glanz ist seltsam fettartig. Die Kristalle erweisen sich unter dem Ultramikroskop als optisch leer.

*Erzeugung der Silbernebel.*

Optisch leere Kristalle von Silberchlorid und -bromid werden in Probierröhren aus Porzellan

im elektrischen Kurzschlußofen nach T a m m a n n eingeschmolzen (bei ca. 500°). Dann wird die Temperatur allmählich auf 1000° gesteigert und hierauf reinstes, metallisches Silber<sup>12)</sup> in kleinen Stücken zugefügt. Man steigert hierauf die Temperatur weiter bis auf 1100° und hält sie fünf Minuten lang konstant. Man läßt im Ofen bei etwa 500—600° abkühlen, entnimmt dem Ofen das Rohr und gießt den noch flüssigen Inhalt in einen weiten Porzellantiegel, der im Nickeldrahtofen bereits auf dieselbe Temperatur vorgewärmt ist. Der Tiegel wird dann wie früher mit Deckel bedeckt und an einem dunklen Ort abkühlen gelassen. Die Anwesenheit der Nebel zeigt sich an der tiefschwarzen Farbe der noch flüssigen Schmelzen und der braunen Farbe der Kristallmassen.

#### Ultramikroskopische Untersuchung.

Die reinen, metallnebelfreien Kristalle von Silberchlorid und -bromid sind optisch leer. Höchstens zeigen sich einzelne kleine Einschlüsse von Gasbläschen, die durch ihre blendende Lichtfülle auffallen. (Taf. V, Fig. 22.)

Metallnebelhaltige Kristalle zeigen außerordentliche Mengen äußerst feiner kolloider Silberteilchen, welche ein den Goldrubingläsern völlig analoges Bild darbieten. Auf Tafel V stellt Fig. 23 das ultramikroskopische Bild der Teilchen in Silberchlorid, Fig. 24 dasjenige in Silberbromid dar. Die Salze sind isotrop, und daher ist die genannte Analogie im Gegensatz zum Bleichlorid eine größere. Unterschiede gegenüber dem Rubinglas ergeben sich aus dem Umstande, daß ein regulärer Kristall vorliegt, während bei diesen die Teilchen in ein amorphes Medium eingelagert sind (vgl. Silberteilchen in Gelatine). In den ultramikroskopischen Bildern bemerkt man des öfteren sehr schöne regelmäßig ausgebildete Polygone (Tafel V, Fig. 25). Eine Anordnung der Teilchen nach bestimmten Richtungen im Kristall wie beim Bleichlorid ist nicht vorhanden. Da bei der ultramikroskopischen Untersuchung die Silberhalogensalze notwendigerweise mit einem intensiven Lichtkegel durchleuchtet werden müssen, so sind hierüber noch folgende besondere Bemerkungen zu machen. Bringt man einen reinen Silberchloridkristall in den Strahlenkegel des Ultramikroskops, so erweist er sich als optisch leer und bleibt es auch

bei längerer Belichtung. Jedoch bemerkt man, daß er mehr und mehr undurchsichtig wird und sich violett bis schwarz verfärbt. Die violette Farbe gleicht beim Silberchlorid völlig derjenigen der Auskopierpapiere und geht allmählich in den bekannten schwarzen Ton über. Silberbromid verhält sich analog, nur konnten die violetten Töne nicht beobachtet werden. Es muß ausdrücklich bemerkt werden, daß der Lichtkegel während dieser Beobachtungen von uns nicht gesehen werden konnte. Wenn also Teilchen hierbei ausgeschieden werden, so müssen sie submikronisch sein und bleiben. Beim Belichten von nebelhaltigen Silberhalogeniden macht man in den klaren Zwischenräumen zwischen den leuchtenden Teilchen dieselben Beobachtungen. Die genebelte belichtete Substanz zeigt dann mit freiem Auge betrachtet dieselben Färbungen.

#### Gegenseitige Umwandlungen.

Metallnebelhaltige Kristalle von Silberchlorid und -bromid lassen sich in optisch leere zurückverwandeln. Die Umwandlung des Bromids ist jedoch schwieriger. Die metallnebelhaltigen Salze werden eingeschmolzen; das Chlorid wird wie oben beschrieben, im chlorwasserstoffhaltigen Chlorstrom, das Bromid mit Brom umgewandelt. Eine einstündige Behandlung genügt, um das Chlorid optisch leer zu machen, während das Bromid noch nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung des Broms im Ultramikroskop Teilchen zeigt, wenn auch fortschreitend weniger (Tafel V, Fig. 26). Vollkommen optisch leer wird vorher nebelhaltiges Bromid erst nach noch längerer Behandlung. Daß sich diese Präparate wieder „nebeln“ und abermals „entnebeln“ lassen, wurde der Vollständigkeit halber experimentell nachgewiesen.

#### Zur Theorie des latenten photographischen Bildes<sup>13)</sup>.

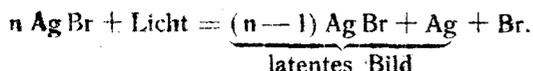
Bereits im Jahre 1900 hat R. Lorenz<sup>14)</sup> unmittelbar im Anschluß an die Mitteilungen über die ersten Beobachtungen und Untersuchungen über die Metallnebel auf den Zusammenhang hingewiesen, den diese Erscheinung mit der Theorie des latenten photographischen

<sup>13)</sup> Vgl. R. Lorenz und K. Hiege, Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 4: Ueber den Belichtungsvorgang in festem Silberchlorid und Silberbromid. Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 27 (1915).

<sup>14)</sup> R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 277 (1900). Vgl. auch Elektrolyse geschmolzener Salze 2, 64 (1905).

<sup>12)</sup> Dasselbe wurde uns von der Gold- und Silberseide-Anstalt in Frankfurt a. M. in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Bildes haben muß. Dieser Zusammenhang läßt sich in erster Annäherung in der Gleichung schreiben:



Diese Gleichung ist eine der Silberkeimtheorie entsprechende. Es sind ja bekanntlich im wesentlichen zwei Annahmen, welche die Entstehung des latenten Bildes zu erklären versuchen.

Die erste, die Silberkeimtheorie, vertritt die Ansicht, daß beim Belichten Spuren metallischen Silbers gebildet werden, deren Anwesenheit die Ursache der Entwickelbarkeit einer photographischen Platte sei.

Die zweite, die Subhaloidtheorie, geht von der Vorstellung aus, daß die vom Licht getroffenen Stellen zunächst umgewandelt werden in eine halogenärmere Verbindung (z. B. Ag Cl in Ag<sub>2</sub>Cl), aus welcher der Entwickler alsdann weiterhin metallisches Silber ausscheidet<sup>15)</sup>.

Man bevorzugte in damaliger Zeit trotz der entgegenstehenden Arbeiten von R. Abegg die Subhaloidtheorie. Inzwischen hat man sich, geleitet von ausführlichen Studien an der photographischen Platte, auch in photochemischen Kreisen mehr und mehr von der Subhaloidtheorie abgewendet<sup>16)</sup>, und nach Schäum<sup>17)</sup> dürfte diese heute als erledigt betrachtet werden können. Es wird jetzt im Sinne der Metallnebeltheorie von Lorenz wohl ziemlich allgemein eine Verbindung von kolloidem Silber mit Halogensilber angenommen<sup>18)</sup>, welche als Photohaloid bezeichnet wird.

Durch die oben erwähnten Arbeiten von Lorenz und Eitel ist gezeigt worden, daß in Silberhaloidkristallen tatsächlich kolloide Nebelteilchen von Silber auftreten und sichtbar werden. Diese Beobachtungen bestätigen also die früher ausgesprochene Möglichkeit eines Zusammenhanges der Photohaloidtheorie oder Silberkeimtheorie mit der Erscheinung der Metallnebel.

<sup>15)</sup> Einzelheiten über die verschiedenen Theorien des photographischen Prozesses sehe man in der Fachliteratur nach.

<sup>16)</sup> Siehe auch Lüppo-Cramer, Studien über die Natur des latenten Lichtbildes (Photogr. Corr. 1901, 1).

<sup>17)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, 488. Vgl. ferner K. Schäum, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 13, 676 (1911), besonders auch Anm. auf S. 678; siehe auch Max Volmer und K. Schäum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 14, 1 (1914).

<sup>18)</sup> Vergleiche die Ausführungen von R. Lorenz, G. v. Hevesy und E. Wolff, loc. cit.

In der nachfolgend besprochenen Arbeit von Lorenz und Hiege wird gezeigt, daß das durch Belichten eines, von Nebeln optisch leer gemachten, Halogensilberkristalles entstehende ultramikroskopische Bild identisch ist mit jenem durch „Nebelung“ erzeugten. Hierdurch wird der behauptete Zusammenhang für einen Halogensilberkristall, der vorher geschmolzen war, zur Gewißheit, für die photographische Platte daher mindestens wahrscheinlich.

*Nachweis der Entstehung ultramikroskopischer Teilchen bei der Belichtung von optisch leeren Halogensilberkristallen, und deren Wachstum im Lichtkegel.*

Das benutzte Silberbromid und -chlorid wurde stets sorgfältig so weit gereinigt, daß seine Kristalle unter dem Ultramikroskop sich als optisch leer erwiesen. Die flüssige Schmelze wurde nach dem Reinigen auf einen möglichst glatten und etwas vorgewärmten Tiegeldeckel ausgegossen, gut bedeckt und möglichst schnell an einem dunklen Ort erkalten gelassen. Aus dem dünnen Schmelzkuchen konnten in leichter Weise beliebige Stücke herausgeschnitten werden.

Nach diesen Vorbereitungen wurde ein Silberbromidkristall mit ebener Oberfläche unter das Ultramikroskop gebracht und durchleuchtet. Es fanden sich die früheren Beobachtungen bestätigt. Der Kristall trübte sich, ohne daß ein Lichtkegel sichtbar gewesen wäre. Um die durch die Trübung des Kristalls eingetretene Erschwerung der Beobachtung zu umgehen, wurde der Beleuchtungskegel direkt auf die Oberfläche des Kristalls eingestellt und die Veränderungen der Oberfläche verfolgt. Es zeigte sich, daß der Kristall zunächst gleichmäßig beleuchtet blieb, das Vorhandensein des Lichtkegels demnach nicht konstatiert werden konnte. Nach kurzer Zeit jedoch bemerkte man an der Stelle, wo der Kegel die Oberfläche durchsetzte, eine Bräunung, die immer intensiver wurde. Schließlich bildete sich in dem braunen und demnach sichtbar gewordenen Kegel eine große Anzahl sehr kleiner, äußerst heller Pünktchen, die sich im Verlaufe der Belichtung immer mehr vergrößerten. Zur Erläuterung dieser Erscheinung mögen einige Aufnahmen dienen.

Fig. 27 (Tafel VI) zeigt den Anfang der Belichtung (Vergrößerung 200fach). Der Lichtkegel ist durch das Auftreten der Bräunung bereits sichtbar geworden. Die großen hellen Punkte sind Verunreinigungen der Oberfläche auf dem Bilde.

Fig. 28 (Tafel VI) zeigt dieselbe Stelle nach einer Belichtungsdauer von 15 Minuten (im Ultramikroskop). Man sieht, daß zahlreiche kleine weiße Pünktchen den Lichtkegel durchsetzen. Diese Pünktchen sind also im Strahlenkegel des Ultramikroskopes vor den Augen des Beobachters entstanden!

Fig. 29 (Tafel VI) gibt uns ein anschauliches Bild, wie sich diese einzelnen Pünktchen bei weiterer Belichtung vergrößern. Es ist hier dieselbe Stelle wie bei den vorhergehenden Aufnahmen nach einer Lichtexposition von 30 Minuten photographiert. Die Teilchen sind also im Strahlenkegel des Ultramikroskopes vor den Augen des Beobachters weiter gewachsen.

In Fig. 30 (Tafel VI) ist eine belichtete und unbelichtete Stelle nebeneinander aufgenommen worden. Die obere Begrenzung des Lichtkegels ist auf dem Bilde nicht zu sehen; die unbelichtete Stelle unterscheidet sich fast in nichts von ihrer schwarzen Umgebung. Das Bild wurde in der Weise erhalten, daß die belichtete Stelle in Fig. 29 (Tafel VI) um die Hälfte der Breite des Lichtkegels verschoben wurde, so daß sich der gesamte Kegel aus einer unbelichteten Hälfte zusammensetzte.

Die Erklärung der beobachteten Tatsachen läßt sich leicht unter der Annahme durchführen, daß die Teilchen, welche sich während der Beobachtung im Lichtkegel des Ultramikroskopes gebildet haben, metallisches Silber sind. Die Teilchen sind anfangs unmerklich klein und vergrößern sich durch allmähliches Wachstum. An den Stellen, wo das Licht den Kristall trifft, wird zunächst metallisches Silber in der äußerst feinen Form Zsigmondy'scher Submikronen ausgeschieden (Braunfärbung). An einzelnen Stellen, wo vielleicht die Bestrahlung eine intensivere ist oder kleine Unebenheiten bzw. Erhöhungen der Oberfläche vorhanden sind, wird sich mehr Silber abscheiden können, so daß die kleinen, submikroskopischen Silberpartikelchen zu größeren, ultramikroskopisch sichtbaren Komplexen heranwachsen können: Lichtpünktchen aus metallischem Silber im Strahlenkegel. Hiermit steht in Einklang, daß durch verdünnte Salpetersäure die Lichtpünktchen zum Verschwinden gebracht werden können und bei erneuter Belichtung wieder auftreten.

Ganz analog ist das Verhalten des Chlorsilbers. Auch hier färbt sich die den Lichtstrahlen ausgesetzte Oberfläche des Kristalls zunächst braun; und in dem braunen belichteten Teil kommen nach einiger Zeit weiße, helleuchtende

Pünktchen zum Vorschein, die sich im Verlaufe der Belichtung allmählich vergrößern. Der geringeren Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers entsprechend, nimmt dieser Vorgang eine etwas längere Zeit in Anspruch, als dies beim Bromsilber der Fall ist. Durch verdünnte Salpetersäure können die durch das Licht hervorgerufenen Oberflächenänderungen des Chlorsilberkristalls wieder beseitigt werden.

#### *Ueber das Wärme-Wachstum der bei der Belichtung entstandenen Teilchen.*

Den Schluß der Arbeit von Lorenz und Hiege bildeten Versuche, die durch Lichtexposition ausgeschiedenen kleinen Silberpartikeln durch Wärmeexposition zu vergrößern. Zu diesem Zwecke wurde ein Kristall von Silberbromid, der zwei Minuten im Strahlenkegel des Ultramikroskops belichtet worden war, sechs Stunden im Dunkeln auf ca. 350° erhitzt. Um gleichzeitig festzustellen, ob Temperaturerhöhung allein genügte, um in einem vorher optisch leeren Kristall Teilchen hervorzurufen, wurde dem belichteten ein unbelichtetes Präparat beigegeben. Der Erfolg dieser Erwärmung läßt sich wiederum am besten an der Hand einiger photographischer Aufnahmen übersehen. Bemerkenswert muß noch werden, daß der Lichtkegel, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen, auf die Oberfläche des betreffenden Kristalls eingestellt wurde.

Fig. 31 (Tafel VI) zeigt uns eine Stelle des belichteten Silberbromidkristalls in 80facher Vergrößerung. In dem ziemlich dichten Lichtkegel sind bei aufmerksamer Betrachtung deutlich die sehr feinen weißen Lichtpünktchen erkennbar. Die auf diesem Bilde dargestellten Verhältnisse entsprechen ungefähr denen von Fig. 27 (Tafel VI).

Fig. 32 (Tafel VI) ist das Bild einer Stelle des unbelichteten Kristalls, der mit dem belichteten Präparat zusammen sechs Stunden auf 350° erhitzt worden war. Man sieht, daß die Wärmeexposition in dem vorher optisch leeren Kristall keine wesentlichen Veränderungen hervorgerufen hat. Die hier wiedergegebene Kopie des Negativs erscheint einfach als ein schwarzes Feld. Um den beabsichtigten Beweis objektiv zu veranschaulichen, ist die Reproduktion dieses Bildes, auf welchem nichts weiter zu sehen ist, dennoch durchgeführt worden.

In Fig. 33 (Tafel VII) ist eine Stelle des belichteten Bromsilbers (Fig. 31, Tafel VI) nach der Erwärmung photographiert (dieselbe Vergrößerung, 80fach). Wie ein Vergleich mit Fig. 31 lehrt, sind die Teilchen ganz wesentlich gewachsen. Die durch Lichtwirkung in

einem optisch leeren Kristall von Silberbromid ausgeschiedenen sehr kleinen Teilchen besitzen hiernach die Fähigkeit, im Dunkeln in der Wärme zu wachsen.

Außerdem erkennt man durch vergleichende Betrachtung von Fig. 33 und Fig. 31 folgende Tatsache deutlich. Die auf Fig. 33 befindlichen Teilchen sind nicht bloß gröber, vielmehr tritt der zwischen ihnen liegende Zwischenraum verschärft hervor.

Diese letztere Tatsache, die ausnahmslos an zahlreichen Präparaten beobachtet werden kann, ist für die Auffassung der Befunde sehr wichtig. Sie zeigt, daß die Teilchen auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Aber dieser Umstand stellt die hier beobachteten Teilchen in so völlige Analogie mit den Goldteilchen, an denen Zsigmondy und viele andere Forscher Wachstumserscheinungen beobachtet haben, daß es abermals sehr wahrscheinlich wird, daß hier Teilchen von metallischem Silber vorliegen. Es handelt sich bei diesen um das Wachsen eines Kristalls auf Kosten anderer infolge von Oberflächenkräften, wie dies von Tammann beobachtet worden ist, und auf die er den Rekrystallisationsvorgang zurückführt.

Auch beim Chlorsilber konnte durch Wärmeexposition die Anzahl der Teilchen vermindert und ihre Masse vergrößert werden, wie aus den drei letzten Aufnahmen zu ersehen ist.

Fig. 34 (Tafel VII) gibt uns das Bild eines Chlorsilberkristalls, der vier Minuten im Brennpunkt der Linse des Ultramikroskops belichtet wurde, in 140facher Vergrößerung.

Fig. 35 (Tafel VII) ist eine Stelle eines unbelichteten, 18 Stunden auf  $410^{\circ}$  erhitzten Präparats in derselben Vergrößerung. Wie beim Bromsilber sind auch hier bei bloßer Erwärmung keine Teilchen zum Vorschein gekommen.

Figur 36 (Tafel VII) endlich zeigt den Einfluß einer 18stündigen Erwärmung auf  $410^{\circ}$  bei dem belichteten Präparat (Fig. 34, Tafel VII). Die Vergrößerung ist dieselbe wie bei

den beiden vorhergehenden Bildern. Während in Fig. 34 (Tafel VII) der Lichtkegel so dicht war, daß kaum einzelne Teilchen wahrgenommen werden konnten, sieht man in dem letzten Bild große, durch beträchtliche Zwischenräume getrennte Teilchen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob die belichtete Stelle in Fig. 34 (Tafel VII) durch die Temperaturerhöhung zu einzelnen heileuchtenden Punkten zusammengeschrumpft wäre.

Aus diesen Veränderungen, die durch Belichtung an der Oberfläche von geschmolzenem Brom- und Chlorsilber hervorgerufen werden, ist auch ersichtlich, warum sich bei Durchleuchtung der Kristalle das Innere trübte, ohne daß ein Lichtkegel wahrgenommen werden konnte. Auf der vorderen Fläche des Kristalls, wo der Lichtkegel auftrifft, wird Silber ausgeschieden, das im Laufe der Belichtung immer mehr heranwächst und einen großen Teil der Strahlen von der ursprünglichen Richtung ablenkt. Infolgedessen wird das Innere des Kristalls immer dunkler und lichtschwächer und vorher sichtbar gewesene Einschlüsse verschwinden aus dem Gesichtsfeld.

Fig. 37 (Taf. VII) stellt einen Mangannebel dar, der in einer technischen Schlacke aufgefunden wurde.

\* \* \*

Durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen von R. Lorenz, W. Eitel und K. Hiege dürfte die Theorie der Metallnebel und Pyrosole eine weitgehende Klärung erfahren haben. Die Untersuchungen an Bromsilber- und Chlorsilberkristallen sind für die Theorie des latenten photographischen Bildes von Wichtigkeit. Die bereits begonnene Fortsetzung dieser Arbeiten, insbesondere in letzterer Hinsicht ist zur Zeit durch den Krieg unterbrochen, sie soll aber wieder aufgenommen werden.

Frankfurt a. M.

Institut für physikalische Chemie der Universität.  
Physikalischer Verein.

## Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide.

Von M. v. Smoluchowski (Krakau).

(Eingegangen am 8. April 1916.)

In Würdigung der Bedeutung, welche Viskositätsanomalien als Kennzeichen gewisser, sonst schwer quantitativ zugänglicher Vorgänge in kolloiden Lösungen besitzen, ist in den letzten Jahren das experimentelle Studium der

Viskosität von Kolloiden seitens einer Reihe hervorragender Forscher in Angriff genommen worden. Es scheint mir jedoch, daß in den diesbezüglichen theoretischen Ueberlegungen, welche meist an die schöne Arbeit Ein-