

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

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.—

Handhabung des Immersionsultramikroskops.

Von R. Zsigmondy und W. Bachmann. (Eingegangen am 14. März 1914)

I. Mitteilung.

Vor einigen Monaten ist von dem einen von uns¹⁾ ein neues Ultramikroskop beschrieben worden, zu dessen Bezeichnung der Name Immersionsultramikroskop vorgeschlagen wurde, da sowohl zur Beobachtung wie zur Beleuchtung Immersionsobjektive hoher Apertur zur Anwendung kommen.

Das neue Instrument wird von der Firma R. Winkel in Göttingen hergestellt und zeichnet sich gegenüber dem Spaltultramikroskop von H. Siedentopf und R. Zsigmondy, das bisher hauptsächlich zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Hydrosolen verwendet wurde, durch große Helligkeit aus, während das Dunkelfeld ein so gutes ist, daß die Kontrastwirkung vorzüglich wird.

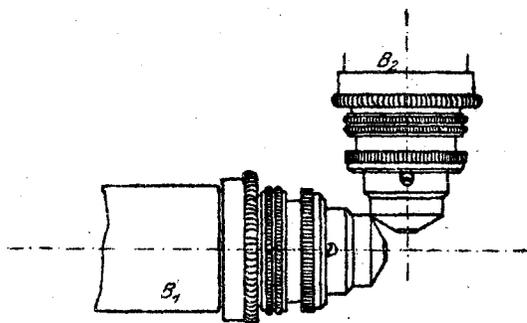


Fig. 1

Auch ist die Handhabung, wenn das Ultramikroskop einmal eingestellt ist, eine sehr ein-

fache, indem man mit Hilfe von Trichter, Schlauch und Küvette (wie beim Spaltultramikroskop) eine Flüssigkeit durch die andere ersetzen kann, ohne die Einstellung weiter ändern zu müssen.

Im folgenden soll die Aufstellung und Handhabung des neuen Instruments näher beschrieben werden; zunächst sei aber, um das Verständnis zu erleichtern, eine kurze, aus der zitierten Abhandlung entlehnte Beschreibung vorausgeschickt.

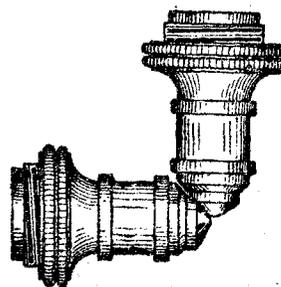


Fig. 2

Immersionsobjektive höherer Apertur lassen sich, wie aus Fig. 1 ersichtlich, nicht so weit nähern, daß eine Einstellung des Beobachtungsmikroskops auf ein vom Beleuchtungsobjektiv B_1 entworfenes Sonnenbild möglich ist; um dies zu erreichen, mußte ein Teil der Fassung, Frontlinse und Meniskuslinse weggeschliffen und das so geöffnete Objektiv wieder vollkommen flüssigkeitsdicht verschlossen werden. Wenn man zum Verschluss hinreichend dünne Metallblättchen wählt, so lassen sich die Objektive so weit nähern, als zur Einstellung erforderlich ist (Fig. 2). Aus verschiedenen Gründen war auch die Konstruk-

¹⁾ R. Zsigmondy, Physik. Zeitschr. 14, 975—979 (1913). Dasselbst finden sich auch die Literaturzitate.

tion eines neuen, diesem Zwecke angepaßten Objektivs hoher Apertur erforderlich.

Beschreibung des Apparats.

Das Ultramikroskop ist in seinen wesentlichen Teilen in Fig. 3 dargestellt. Das Beobachtungsobjektiv B_2 wird mittels Schlittens am Tubus T befestigt und kann eventuell durch andere von größerer oder geringerer Brennweite ersetzt werden.

Das Beleuchtungsobjektiv B_1 wird im Schlitten der Justiervorrichtung J bis zum Anschlag vorgeschoben; es kann leicht mit Hilfe zweier Schlitten $Schl_1$ und $Schl_2$ mit Mikrometerschrauben auf die optische Achse des Beobachtungsmikroskops eingestellt werden. Das Stativ A ist auf einem Eisentisch der optischen Bank befestigt, ähnlich wie beim Spaltultramikroskop (vgl. Fig. 6).

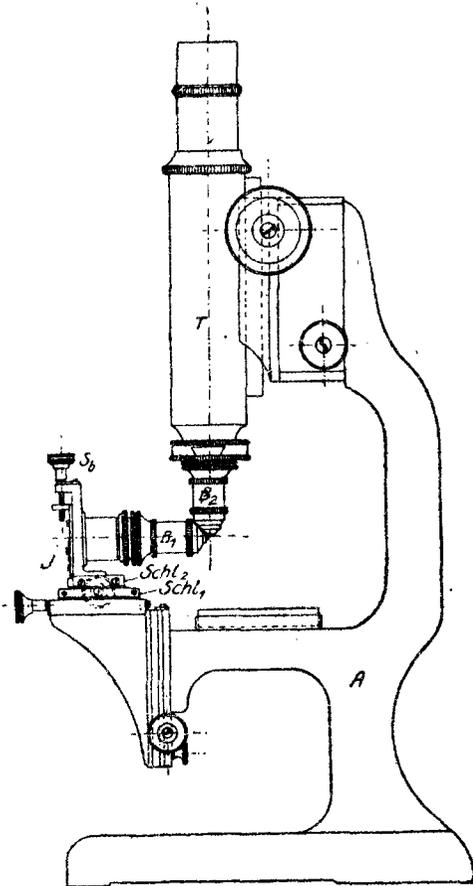


Fig. 3

Zur Beleuchtung wie auch zur Beobachtung von Hydrosolen kommen nur Objektive für Wasserimmersion in Betracht.

Die gegenwärtig von der Firma R. Winkel ausgeführten und von uns bevorzugten Objektive haben eine Brennweite von 6 mm bei einer numerischen Apertur $= 1,05$ und besitzen eine aus einem Stück geschmolzenen Quarzes angefertigte, stark überhalbkugelförmige Frontlinse, die vorn noch einen konisch geschliffenen Ansatz aus gleichem Material trägt. Dieser Ansatz erweitert die Frontlinse weit über das gewöhnliche Maß gegen den Beobachtungsraum, wodurch eine Anzahl Vorteile herbeigeführt werden, z. B. Möglichkeit der Beobachtung im hängenden Tropfen ganz ohne Küvette, Verkürzung des in der Flüssigkeit zurückgelegten Weges der Lichtstrahlen (vorteilhaft für Beobachtung von Farbstofflösungen) usw.

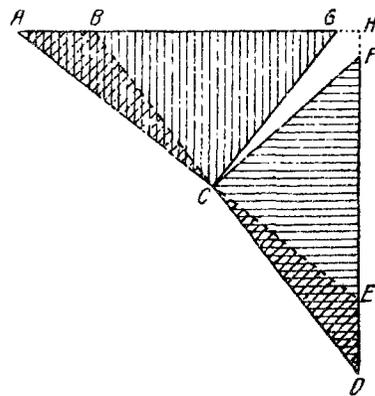


Fig. 4

Wie man aus Fig. 4 ersehen kann, durchdringen sich Beleuchtungs- und Beobachtungskegel teilweise, da die Öffnungswinkel über 90° betragen. Die vom Teil DCE des Beleuchtungskegels herrührenden Strahlen müssen daher abgeblendet werden. Man erreicht dies in einfacher Weise durch Benutzung der Blendschraube S_b (Fig. 3). Der dadurch herbeigeführte Lichtverlust ist gegenüber dem Gesamtlichtgewinn unbedeutend, da ja nur ein Teil der von unten kommenden Strahlen abgeblendet wird, während die Apertur bezüglich der seitlich eintretenden Strahlen voll ausgenutzt wird.

Man kann hier mit Spalt in der Beleuchtung arbeiten, wie beim Spaltultramikroskop, oder auch ganz ohne denselben. Das im Ultramikroskop ohne Spalt wahrnehmbare Bild hat das in Fig. 5 dargestellte Aussehen. Die beiden Lichtkegel a und b , der eine von den eintretenden, der andere von den austretenden Strahlen herrührend, berühren sich in der Zone engster Einschnürung (c). Dieser Zone ent-

spricht das Bild der Lichtquelle, und ihre Länge ist gleich der Bildtiefe des verwendeten Systems²⁾.

²⁾ Ann. d. Phys. 10, 11 (1903).

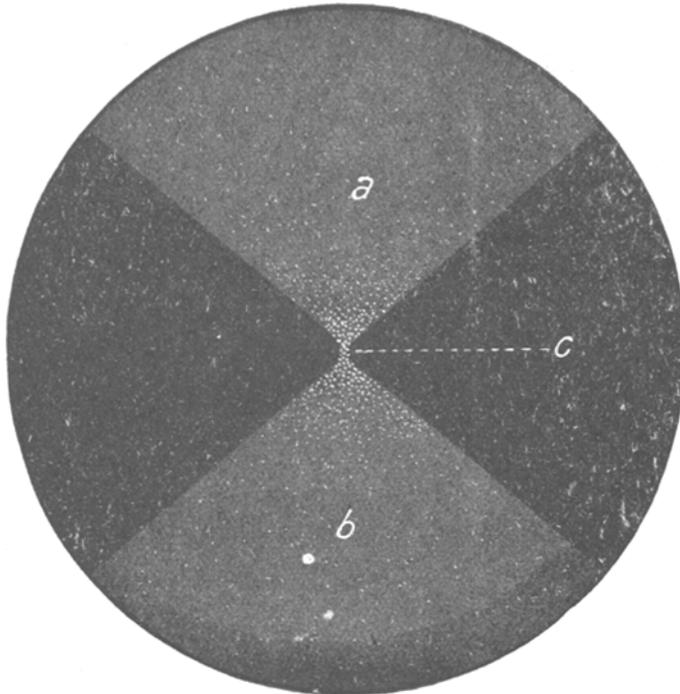


Fig. 5
Ultramikroskopisches Bild des Lichtkegels (ohne Bilateralspalt)

Auf diese engste Zone wird das Beobachtungsmikroskop eingestellt. Sie ist bei der hohen Apertur und der vollkommenen Strahlenvereinigung des angewendeten Kondensors zur Beobachtung von sehr kleinen Ultramikronen besonders geeignet. Tatsächlich konnten in ihr Teilchen wahrgenommen werden, die sich im Spaltultramikroskop der Beobachtung vollständig entzogen hatten. Größere Submikronen von Gold oder Silber leuchten in schönem Kontrast zur dunklen Umgebung und können, selbst wenn ihre Bewegung nicht durch Gelatinezusatz verlangsamt wird, durch Momentaufnahme als Pünktchen photographiert werden. Die Kontrastwirkung wird noch erhöht, wenn man mittels eines verstellbaren Okularspalts die Teile *a* und *b* des Lichtkegels abblendet.

Eine solche Präzisionsspaltblende mit Trommelteilung ist gleichfalls konstruiert worden und vorteilhaft anwendbar bei der Auszählung ultramikroskopischer Teilchen, wo es darauf ankommt, die Größe des erleuchteten Raumes in bestimmter Weise abzugrenzen. Dieser Raum kann auf wenige μ^3 eingengt werden, und man erreicht dadurch den

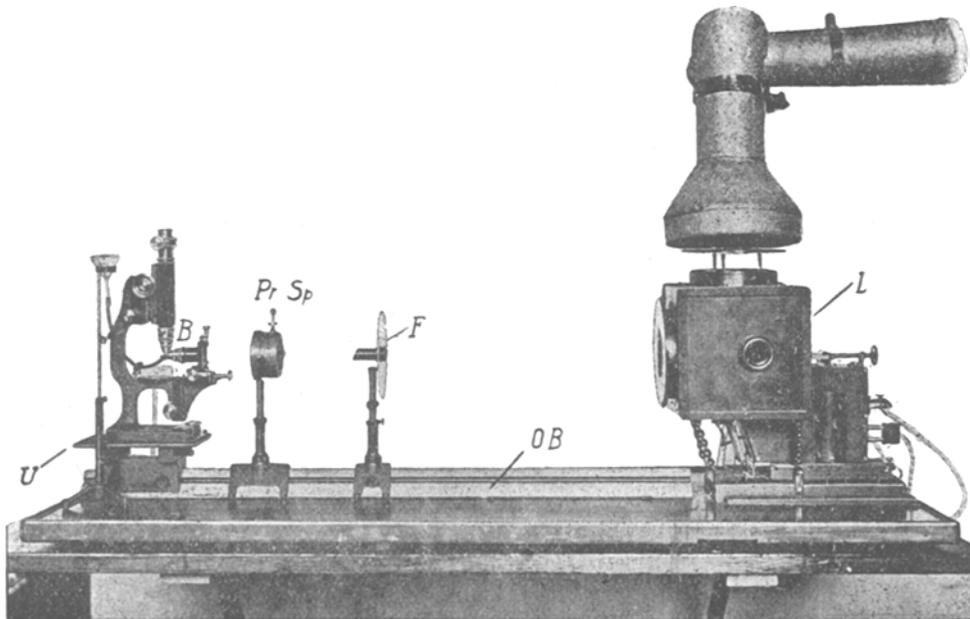


Fig. 6

Vorteil, die Kolloidlösungen nicht allzuweit verdünnen zu müssen.

Für Zwecke der Teilchenzählung bei Kolloidlösungen mit lebhaft bewegten Ultramikronen ist es zweckmäßig, den erleuchteten Raum nicht zu klein (etwa 100 bis 300 μ^3) zu wählen. Man erreicht dies am besten durch Anbringung eines Präzisions-Bilateralspalts (*Pr Sp*) in der Bildebene des Kondensors B_1 und Beleuchtung desselben mit einem Fernrohrobjektiv von nicht zu kleiner Brennweite [Fig. 6]³⁾. Der Spalt schneidet dann aus dem ziemlich großen Bild der Lichtquelle einen schmalen Streifen aus, der vom Kondensator B_1 im Präparat abgebildet wird (vgl. Fig. 7).

Die Breite bei *c* kann beliebig verengt oder erweitert werden; ebenso läßt sich die Tiefe des Spaltbilds beliebig variieren.

Bei richtiger Einstellung genügt es, wie schon erwähnt, einen Flüssigkeitstropfen auf die Frontflächen der beiden Objektive zu bringen, um sofort beobachten zu können. Sollte der Tropfen Neigung zeigen, an der Fassung des Beleuchtungsobjektivs herunterzulaufen, so ist diese etwas einzufetten.

Die Möglichkeit, im hängenden Tropfen die Beobachtung anstellen zu können, ist dort von Vorteil, wo es sich um Beobachtung von Flüssigkeiten handelt, die nur in geringer Menge zur Verfügung stehen. Man kann diesen Tropfen forspülen und durch einen anderen ersetzen, ohne die Einstellung ändern zu müssen. Die Untersuchung ohne Küvette ist auch zu empfehlen, wenn es sich um ultramikroskopische Prüfung von zähflüssigen Hydrosolen, von Schleimen oder von Gallerten handelt. — In vielen Fällen wird man den Gebrauch eines Flüssigkeitsbehälters *C* in Fig. 8 vorziehen.

Der hier zur Anwendung kommende Behälter wird vielleicht am besten charakterisiert, wenn man ihn mit der in der Abhandlung von H. Siedentopf und R. Zsigmondy beschriebenen Küvette⁴⁾ vergleicht. Von dieser Küvette sind zunächst die beiden Quarzfenster

³⁾ Vgl. H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. [4] 10, 6 ff. (1903).

⁴⁾ Ann. d. Phys. 10, 9. Fig. 5 (1903).

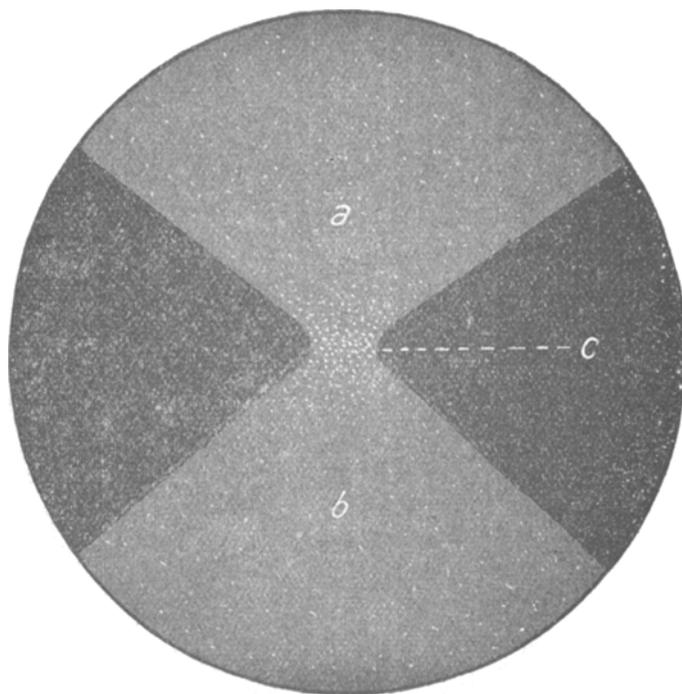


Fig. 7
Ultramikroskopisches Bild des Lichtkegels bei Anwendung des Bilateralspalts *Pr Sp*.

entfernt und mit den Frontlinsen der Objektive vereinigt. Die Röhre zur Ableitung der Flüssigkeit fällt fort, und der übrige Teil der Küvette

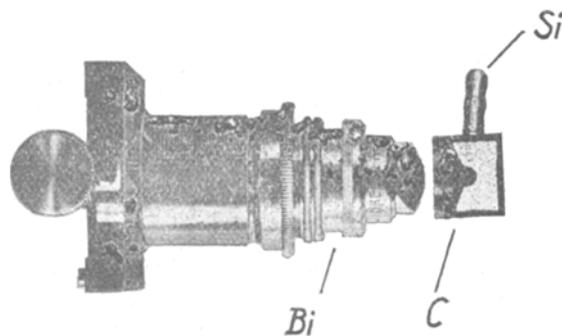


Fig. 8

wird aus Metall und Hartgummi hergestellt und so umgestaltet, daß er die aus Fig. 8 ersichtliche Form erhält; er wird mit Hilfe der Fassung auf das Beobachtungsobjektiv geschoben. Die Flüssigkeitszuführung erfolgt von rechts unten durch ein mit Gummischlauch und Trichter verbundenen Silberrohr (*Si*). Die einströmende Flüssigkeit fließt oben frei ab.

* * *

Aufstellung des Immersionsultramikroskops.

Die Aufstellung des neuen Ultramikroskops ist eine verhältnismäßig einfache, dennoch aber von dem bisherigen Typus mit gleichfalls seitlicher Lage der Beleuchtung, dem Spaltultramikroskop, so abweichend, daß sie eine spezielle Besprechung gerechtfertigt erscheinen läßt

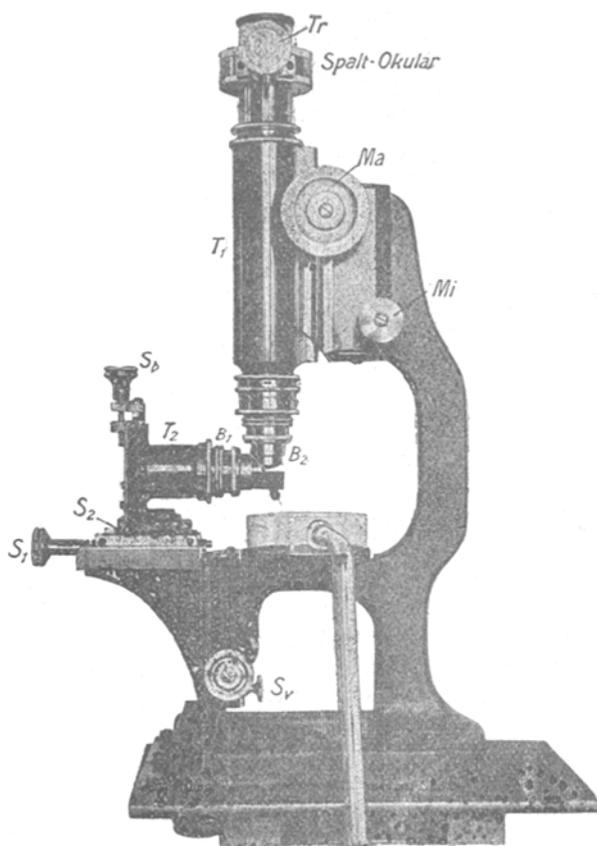


Fig. 9

Die beiden Immersionssysteme B_1 und B_2 (vgl. Fig. 9) sind in ihren Schlittenführungen von der Firma R. Winkel bereits so gegeneinander justiert, daß die Ingebrauchnahme des Instrumentes ohne weiteres erfolgen kann, wenn die im folgenden beschriebenen Vorarbeiten erledigt sind.

Zunächst versieht man das Mikroskopstativ mit seinen Objektiven, m. a. W. man bringt Beleuchtungs- und Beobachtungssystem (B_1 und B_2) an ihre durch die Besonderheit der einzelnen Schlittenführungen ohne weiteres kenntlichen Plätze⁶⁾ und montiert das Stativ in einfacher

⁶⁾ Das heißt man führt B_1 von vorne, B_2 von der Seite in die zugehörige Schlittenführung ein (vgl. Fig. 9).

Weise auf der optischen Bank OB (Fig. 6) unter Benutzung des hierfür vorgesehenen Untersatzes U , wobei man es (wie beim Spaltultramikroskop) bis zum Anschlag an die auf dem Untersatz befindlichen Leisten vorschreibt und mit den Feststellschrauben fixiert. Zu den Vorarbeiten gehört nun vor allem die Ausrichtung der Lichtquelle gegen das Beleuchtungssystem B_1 , in dessen optischer Achse sie angeordnet sein muß. Die Prüfung, ob dies Erfordernis erfüllt ist, geschieht am besten in folgender Weise: Eine etwaige seitliche Verschiebung der Lichtquelle gegen die optische Achse von B_1 wird vorteilhaft mittels zweier Lote festgestellt, die man in der in beistehender Figur 10 angedeuteten

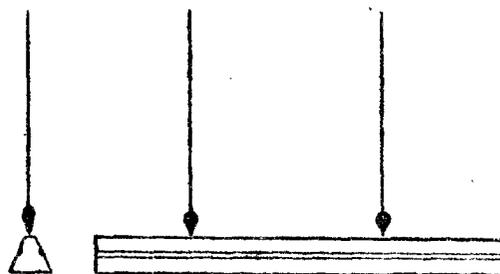


Fig. 10

Weise so anbringt, daß ihre Spitzen die Mitte der Schiene treffen. Die Lampe wird nun so weit verschoben, daß die Schattenbilder der Lottfäden sich decken⁶⁾ und gleichzeitig die Mitte der Tubusöffnung von B_1 durchschneiden. Dies letztere erreicht man entweder durch Verschiebung der ganzen Lampe um einen gewissen Betrag⁷⁾ oder, wenn dies nicht mehr zugänglich sein sollte, durch Verstellung der seitlich verschiebbaren Leiste auf dem Untersatz U und darauffolgende entsprechende Bewegung des Mikroskopstativs entlang der fixen Leiste.

Ist die Lampe nach diesen Angaben seitlich gegen das Mikroskopstativ justiert, so muß nunmehr die Höhenstellung der Lichtquelle gegen die optische Achse von B_1 geprüft und eventuell berichtigt werden. Es geschieht dies am einfachsten unter Zuhilfenahme des (seitlich ganz geöffneten) Spaltes auf Reiter, den man dem Augenmaß nach in die ungefähre Höhe der Lichtquelle bringt. Beim Verschieben des Reiters auf der Bank muß der von dem Spalt durchgelassene Lichtstreifen in seiner Lage un-

⁶⁾ Am besten auf einem in den Gang der Lichtstrahlen gehaltenen Stück weißen Papiers festzustellen.

⁷⁾ Bei Anwendung eines Heliostaten wird eine entsprechende Verschiebung am Spiegel oder an der optischen Bank vorgenommen.

verändert bleiben, er darf wohl größer und verwaschener (bei Annäherung an die Lichtquelle) bzw. kleiner und schärfer (bei Entfernung von der Lichtquelle) werden, aber seine Mitte darf keine Verschiebung nach oben oder unten erleiden⁸⁾. Ist das erreicht, so liegt Spalt und Lichtquelle (positiver Kohlenkrater) auf einer Horizontalen. Nunmehr schiebt man den Spalt nahe an das Mikroskop und prüft, ob der durch den Spalt fallende Lichtstreifen in die Mitte der kreisrunden Tubusöffnung von T_2 fällt. Trifft dies nicht zu, so kann durch Drehen an der Triebsschraube S_V (am Mikroskopstativ unten) die Beleuchtungseinrichtung symmetrisch in die Höhe des Spaltlichtstreifens gebracht werden, wobei man zur Vermeidung einer Beschädigung der Frontlinse usw. des Beobachtungsobjektivs B_2 den Tubus des Mikroskops hochstellt. Hat man keinen Spalt auf Reiter zur Verfügung, so benutzt man zum gleichen Zwecke die Blendscheibe auf Reiter, welche sonst die Beleuchtungslinse F (Fig. 6) trägt (nach Entfernung der letzteren), eventuell unter Einfügung einer noch kleineren Lochblende.

Nach diesen kleinen Vorarbeiten wird das Beleuchtungsobjektiv B_1 (mit dem auf einem Schlitten gleitenden Tubus T_2) in der Richtung auf die Lichtquelle zu aus der Führung herausgezogen und die Küvette angesetzt. Dies geschieht in der auf Fig. 8 kenntlich gemachten Weise, wobei man die Küvette in der Hand hält. Beim Aufschieben der Küvette auf B_1 hängt der Trichter (durch Schlauch mit der Küvette verbunden) in dem Halterstativ (vgl. Fig. 6). Die Küvette muß so gerichtet werden, daß sie nach Anbringung des ganzen Aggregates am Mikroskopstativ mit ihrer Oberseite horizontal zu stehen kommt. Das Aufschieben auf die Fassung des Objektivs speziell hat mit Vorsicht zu geschehen, um die Metallfolie, welche den Innenraum des Objektivs nach außen abschließt, nicht zu verletzen. Dies würde nämlich ein späteres Eindringen von Flüssigkeit oder Dampf in das Objektiv und damit ein Trübwerden der Linsen zur Folge haben können. Man kann in solchem Falle die Meniskus- und Frontlinsen leicht reinigen, da der Innenraum des Systems durch eine besondere Einrichtung⁹⁾ zugänglich ist (Fig. 11). Frontlinse samt Fassung mit der aufgekitteten Metallfolie sind abziehbar und der Raum zwischen beiden Linsen wird dadurch bequem zugänglich. Die Frontfassung

trägt Schlitz und Führung und ist mittels Verschraubung festzustellen, so daß sie nach dem Öffnen stets wieder in die richtige Lage gebracht werden kann (vgl. Fig. 11).

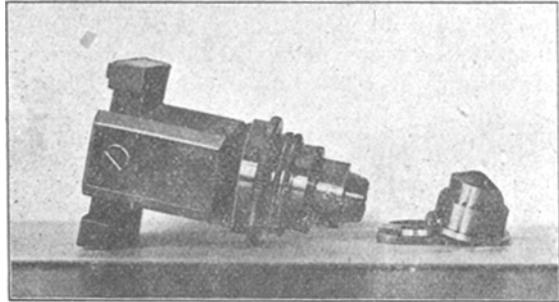


Fig. 11

Beim Füllen der Küvette mit der Untersuchungsflüssigkeit hat man so zu verfahren, daß die Luftblasen aus der Schlauchleitung usw. vorher durch Wasser gänzlich verdrängt werden; dann erst wird die Untersuchungsflüssigkeit eingegeben. Auch bei wiederholtem Füllen muß das Eintreten von Luftblasen in die Küvette vermieden werden. Bekommt man einmal schlechte Bilder, so ist dies (wie auch beim Spaltultramikroskop) fast immer auf Luftbläschen in der Küvette zurückzuführen.

Für die erste Untersuchung und das Einarbeiten mit dem Immersionsultramikroskop eignen sich kolloide Lösungen von Gold oder Silber mittlerer Teilchengröße. Ausgeschlossen für die Untersuchung mit dem derzeitigen Modell sind ätzende Flüssigkeiten (Säuren, Laugen), ferner harzlösende Flüssigkeiten, Alkohol usw.

Man füllt die Küvette mit einem der genannten Hydrosole und bringt durch Bewegung des Mikroskoptubus (Schraube Ma) das Beobachtungsobjektiv B_2 eben zum Eintauchen in die Flüssigkeit (Fig. 9). Nunmehr schaltet man die Beleuchtungslinse Nr. 1 [F] (vgl. Fig. 6) in den Gang der Lichtstrahlen ein, wobei man sie mit Hilfe der Schablone an die für dieselbe vorgesehene Stelle auf der optischen Bank setzt. Die richtige Höhenstellung von F läßt sich leicht daran erkennen; daß der von der Linse entworfene Lichtkreis konzentrisch zu der Tubusöffnung T_2 des Beleuchtungssystems fallen muß. Liegt F zu hoch, seine optische Achse also mit der Lichtquelle nicht in einer Horizontalen, so ist es unmöglich einzustellen, da der von dem Kondensor-Beleuchtungsobjektiv entworfene Lichtkegel in diesem Falle so weit nach unten (von der Horizontalen abweichend) gelagert ist, daß

⁸⁾ Am besten auf einem in den Gang der Lichtstrahlen gehaltenen Stück weißen Papiers festzustellen.

⁹⁾ Physik. Zeitschr. 14, 977 (1913).

die Immersionsobjektive zur Berührung kommen, bevor man den Lichtkegel scharf abgebildet sieht. Eine etwas zu tiefe Stellung von F ist dagegen schadlos. Bringt man jetzt das Auge bei nicht aufgesetztem Okular in die verlängerte Achse des Mikroskoptubus, so erblickt man ein größeres Bild des Lichtkegels, das im Gesichtsfelde eventuell noch etwas verschoben durch Betätigung der Schrauben S_1 und S_2 zentriert wird. Beobachtet man nunmehr mit aufgesetztem Okular¹⁰⁾, so bemerkt man störende Helligkeiten im Gesichtsfeld. Sie haben ihre Ursache darin, daß die Strahlenkegel beider Systeme sich teilweise gegenseitig durchdringen (vgl. Fig. 4). Man beseitigt die störenden Helligkeiten durch Betätigung der Blendschraube S_b (Fig. 9), wobei man S_b jedoch nur so weit drehen soll, bis die Blendungen eben verschwunden sind.

Zur Beobachtung ohne Spalt auf Reiter, schaltet man ein geeignetes Objektiv zwischen Lichtquelle und Mikroskop ein [Fig. 6]¹¹⁾. Hier sind Linsen kürzerer Brennweiten zu bevorzugen, die ein gutes Dunkelfeld im Ultramikroskop ergeben und es gestatten, ganz ohne einen noch zwischengeschalteten Bilateralspalt quantitative Messungen in einem annähernd gut bestimmbareren Raum auszuführen. Wir verwendeten für diesen Zweck zumeist die Beleuchtungslinse Nr. 1¹²⁾ von R. Winkel; aber auch Nr. 0 und 00 sind bei einem hinreichend kleinen Kohlenkraterquerschnitt gut verwendbar. Auf hinreichende Kleinheit des Durchmesserengster Kegeleinschnürung ist zu achten, weil es gegen ein Prinzip der Ultramikroskopie verstoßen würde, wollte man die Tiefe der beleuchteten Schicht größer wählen als die Tiefe der Einstellungsschicht¹³⁾. Das Fernrohrobjektiv muß so auf der Bank angebracht werden, daß das von ihm erzeugte Bild in die Bildebene des Kondensorobjektivs B_1 fällt. Ist diese Forderung nicht erfüllt, so scheinen sich die beiden Teile des

Lichtkegels zu durchdringen, die Strahlenvereinigung ist unschön, etwa wie in Fig. 12 schematisch dargestellt. Durch Verschieben des Reiters auf der Bank findet man leicht die richtige Stellung; das Bild erscheint dann wie in Fig. 5 angedeutet.

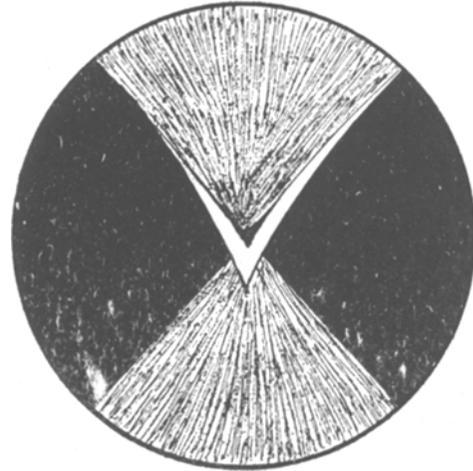


Fig. 12

Für lebhaft bewegte, also meist sehr kleine Teilchen, empfiehlt sich die Benutzung langbrennweitiger Beleuchtungslinsen (wir verwenden zumeist solche von beiläufig 100—150 mm Brennweite, bei Sonnenlicht eine solche von 230 mm Brennweite) in Verbindung mit einem Bilateralspalt, der an dem Bildorte der betreffenden Beleuchtungslinse anzubringen ist¹⁴⁾. Die einmal für den Bilateralspalt gefundene Stellung¹⁴⁾ bleibt auch bei Verwendung andersbrennweitiger Beleuchtungslinsen unverändert erhalten; diese Stellung wird neben der Stellung des Mikroskopuntersatzes U daher von der Firma R. Winkel bei Lieferung eines Instrumentes als Unveränderliche auf der optischen Bank oder einer zugehörigen Schablone markiert, so daß man den Bilateralspalt einfach mit seinem Reiter auf die Marke zu bringen und auf dem Spalt selbst durch geeignetes Verschieben des Beleuchtungslinsenreiters ein scharfes Bild der

¹⁰⁾ Vor dem Aufsetzen des Okulars senkt man den Tubus des Mikroskops vorsichtig, bis das Gesichtsfeld (ohne Okular betrachtet) gleichmäßig erhellt erscheint und setzt nunmehr erst das Okular auf. Man hat dann nur noch mit wenigen Drehungen der Mikrometerschraube M scharf einzustellen und das vielleicht nicht ganz symmetrisch im Gesichtsfelde stehende Bild vermöge der Schrauben S_1 und S_2 weiterhin zu zentrieren.

¹¹⁾ Worin man sich den Spalt $PrSp$ wegzudenken hat.

¹²⁾ Der Durchmesser des Kohlenquerschnittes der positiven Kohle betrug immer 8 mm, derjenige der negativen 6 mm.

¹³⁾ Vgl. H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. [4] 10, 5—6 (1903).

¹⁴⁾ Die Ermittlung der richtigen Spaltstellung auf der Bank soll hier angegeben werden, weil Fälle möglich sind, wo man diese Arbeit selbst vornehmen muß: Man bringt zunächst eine kurzbrennweitige Beleuchtungslinse, etwa Nr. 00, mit Reiter auf die Bank, prüft die Strahlenvereinigung im Mikroskop gewissermaßen als Indikator des Zusammenfallens von Beleuchtungslinsenbild und Bildebene von B_1 , worauf man den Bilateralspalt an den Bildort der Beleuchtungslinse führt, den man nach kurzem Hin- und Herschieben des Spaltes durch die scharfe Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt erkennt.

Lichtquelle zu entwerfen hat, um das Instrument alsbald in Gebrauch nehmen zu können.

Handhabung des aufgestellten Instrumentes.

Ist das Instrument einmal aufgestellt, so kann die weitere Handhabung äußerst einfach genannt werden: Man hat nichts weiter zu tun, als die Küvette am Beleuchtungsobjektiv anzubringen und mittels Trichter und Schlauchleitung die Untersuchungsflüssigkeit einzufüllen. Eine Flüssigkeit kann durch die andere ersetzt werden, indem man sie nach Durchspülung mit reinem Wasser in die Küvette einlaufen läßt. — Bei Beobachtung im hängenden Tropfen bedient man sich zum Anbringen der Flüssigkeit an die Immersionen zweckmäßig eines kleinen Pipettchens, dessen Spitze geeignet gebogen ist.

Wird die Arbeit am Ultramikroskop unterbrochen, so müssen Küvette und Objektive sorgfältig gereinigt und getrocknet werden.

Eine Beschädigung der Immersionsobjektive ist bei Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln ziemlich ausgeschlossen; wir selbst haben bei ca. zweijährigem Gebrauch des Instrumentes keine solche erlebt.

II. Mitteilung.

Abgrenzung des Raumes hellster Erleuchtung und Ermittlung seiner Größe.

Für viele Untersuchungen kolloider Lösungen im Ultramikroskop ist es erforderlich, den Raum hellster Erleuchtung geeignet abzugrenzen und seine Größe innerhalb zulässiger Fehlergrenzen richtig zu bestimmen. Wir haben diesem Gegenstande eine besondere Untersuchung gewidmet, über die im folgenden berichtet werden soll.

Es sei hier vorausgeschickt, daß für die allermeisten kolloidchemischen Untersuchungen eine genauere Raumbestimmung, wie sie hier angestrebt wird, nicht erforderlich ist, da die Teilchenzahl pro Volumeinheit der Hydrosole in außerordentlich weiten Grenzen schwankt und in den meisten Fällen zur Charakterisierung des Feinheitsgrades eines Hydrosols die Ermittlung der Größenordnung der mittleren Teilchenzahl und -masse ausreicht. Für diese Zwecke wird eine Raumbestimmung mit 10—20 Proz. Fehler vollkommen ausreichend sein, da es weniger auf genaue Ermittlung des Raumes als auf Beachtung anderer möglicher Fehler-

quellen, die an anderen Orten mitgeteilt sind, ankommt¹⁾.

Man muß sich z. B. davon überzeugen, ob nicht die Hauptmenge der dispersen Phase in amikroskopischer Form vorliegt, sonst kann man zu einer ganz falschen Beurteilung des Hydrosols gelangen.

In anderen Fällen bei gut charakterisierten Hydrosolen mit annähernd gleichgroßen Teilchen wird eine möglichst genaue Bestimmung des Raumes, in welchem die Teilchenzählung ausgeführt wird, erforderlich sein. Dieses Bedürfnis ist bereits in den vorzüglichen Untersuchungen von The Svedberg²⁾ und Sven Odén³⁾ öfter eingetreten und wird auch in Zukunft sich öfter einstellen, so bei Untersuchungen, welche im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen geplant sind. Als Vorarbeit für diese ist die Untersuchung, über welche im folgenden Mitteilung gemacht wird, anzusehen.

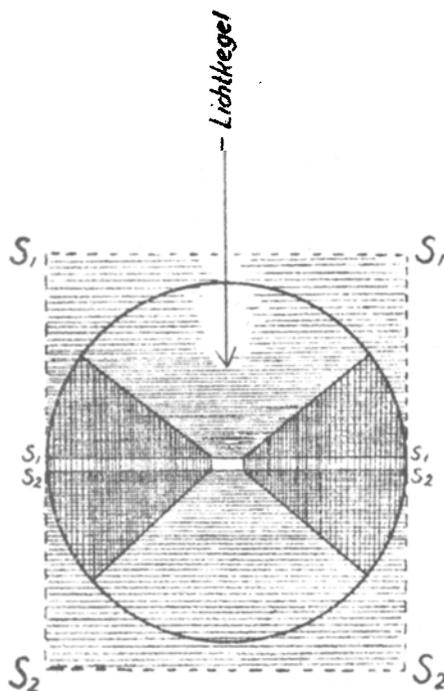


Fig. 1

Die horizontale Schraffierung deutet die Spaltbacken $S_{1,1}$ und $S_{2,2}$, die vertikale den dunklen Raum im Gesichtsfeld an.

¹⁾ Vgl. z. B. R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 11.

²⁾ Vgl. z. B. The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).

³⁾ Sven Odén, Der kolloide Schwefel (Upsala 1913).

Beim Spaltultramikroskop geschieht die Begrenzung entweder mit dem Okularmikrometer⁴⁾ oder in vollkommenerer Weise mit Hilfe einer an Stelle des letzteren eingesetzten Netzteilung⁵⁾. Die Tiefe des erhellten Raumes im Gebiete der engsten Einschnürung des Lichtkegels kann ermittelt werden durch Drehen des Spaltkopfes um 90° und Ablesen am Okularmikrometer. Beim neuen Ultramikroskop, bei welchem der Raum engster Einschnürung, wie an Fig. 1 ersichtlich, eine sehr geringe Länge hat, ist die erwähnte Art der Abgrenzung nicht durchführbar. Hier wird dieser Raum zweckmäßig durch einen im Okular angebrachten Präzisionspalt, dessen Schneiden durch s_1 und s_2 in Fig. 1 angedeutet sind, begrenzt. Das zugehörige Spaltokular ist in Fig. 2 abgebildet.

Arbeitet man mit Sonnenlicht, ohne Präzisionsbilateralspalt in der Beleuchtung, so wird dadurch ein nahezu zylindrischer Raum hellster Erleuchtung erhalten, dessen Größe nach Formel

$$V = l \cdot r^2 \pi$$

sich berechnen läßt, worin l die Länge, r den Radius des Zylinders bedeuten⁶⁾. Die Größe des Raumes kann auch durch Auszählen eines Hydrosols, dessen Teilchenzahl vorher ermittelt worden ist, festgestellt werden.

⁴⁾ H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, *Drude's Ann.* 10, 18 (1903).

⁵⁾ Carl Zeiss, *Druckschrift Mikro 229, Ultramikroskopie für Kolloide* (1910).

⁶⁾ Die annähernd geradlinige Begrenzung der Zone engster Einschnürung des Lichtkegels ist eine Folge der Bildtiefe des Kondensorobjektives; vgl. *Drude's Ann.* 10, 11 (1903). Engt man die Länge des Zylinders auf etwa 2 bis 3 μ ein, so läßt sich eine Abweichung von der geradlinigen Begrenzung der Strahlen in der Längsrichtung nicht mehr feststellen.

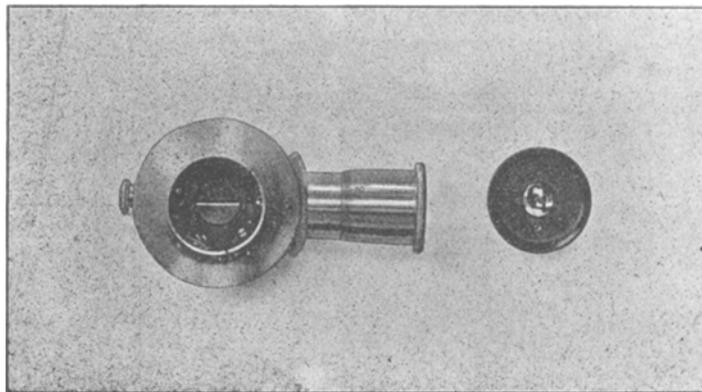


Fig. 2

Spaltokular, links: Okulargehäuse mit Spalt von oben gesehen; rechts: Okular abgenommen.

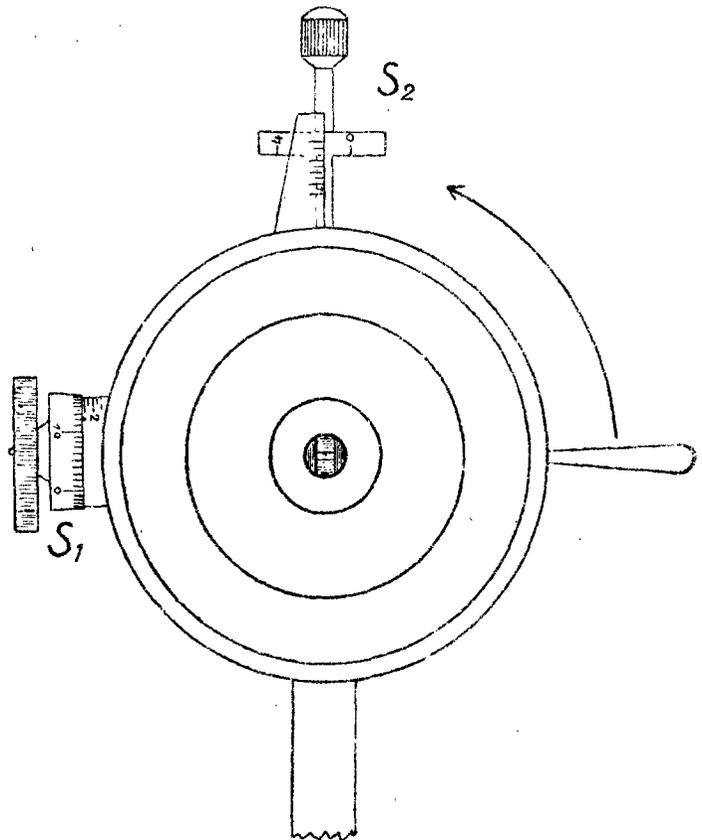


Fig. 3

Für viele Zwecke empfiehlt sich die Einschaltung eines Bilateralpräzisionspalts (*Pr Sp* Fig. 3 und Fig. 6 der vorhergehenden Abhandlung), der vom Spaltultramikroskop übernommen ist, in den Gang der Beleuchtung. Man erhält dadurch einen annähernd parallelepipedisch begrenzten hellen Raum, dessen Größe sich leicht variieren läßt. Wählt man ihn nicht zu klein, so kann man seine Dimensionen mit genügender Annäherung feststellen.

Der Bilateralspalt der Firma Winkel hat etwas größere Dimensionen als der von der Firma Carl Zeiss; der Spaltkopf ist in Fig. 3 abgebildet. Er besitzt zwei Mikrometerschraubentriebe S_1 und S_2 , welche die Stellung der Spaltbacken in zwei zueinander senkrechten Richtungen zu regeln gestatten. Die Fig. 3 zeigt die gewöhnliche Lage der beiden Mikro-

metertriebe S_1 und S_2 zueinander. S_1 , der feinere Trieb, liegt seitlich, S_2 oben in der Verlängerung des Dornes, welcher in den Reiter paßt. S_1 betätigt die Regulierung der Breite des „Längsspalt“ $a b$; S_2 diejenige des „Querspalt“ $c d$ (Fig. 4).

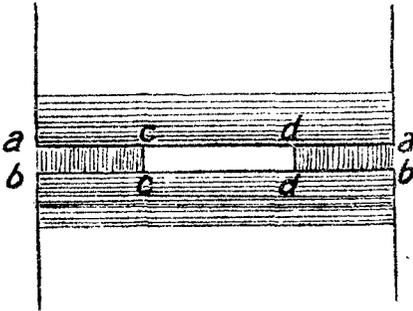


Fig. 4

Dieser Spalt wird in der in Fig. 6 der vorhergehenden Mitteilung dargestellten Weise in die Bildebene des Beleuchtungsobjektivs B_1 gebracht und von diesem beträchtlich verkleinert im Präparat abgebildet.

Die Tiefe des Spaltbildes $a' b'$ entspricht der Dimension $a b$ des Längsspalt, die Breite des Spaltbildes $c' d'$ der Dimension $c d$ des Querspalt. Man ermittelt die beiden Dimensionen $a' b'$ und $c' d'$ mittels des Okularmikrometers oder in der später eingehender zu erörternden Weise mittels des Spaltokulars, die Tiefe wie beim Spaltultramikroskop nach Drehen des Spaltkopfes um 90° in der Richtung des Pfeiles (Fig. 3). Dadurch wird der Längsspalt $a b$ (Fig. 3 und 4) vertikal gestellt und projiziert sich als Querdimension, die der mikrometrischen Messung zugänglich ist. Um seine Abmessung genau feststellen zu können, ist es noch erforderlich, den Querspalt $c d$ so weit einzuengen, daß das Bild kleiner wird als die Einstellschicht des Beobachtungsmikroskops, weil sonst die über und unter der Einstellschicht befindlichen Helligkeiten die Grenzen verwischen und die Dimensionen $a' b'$ zu groß erscheinen lassen.

Nach erfolgter Tiefenmessung dreht man den Spalt in seine ursprüngliche Lage zurück, öffnet den Lateralspalt $c d$ soweit als erforderlich und kann zur Bestimmung der Breite des Spalt schreiten ⁷⁾.

Zur Abgrenzung in der Längsrichtung dient das erwähnte Präzisionsspaltokular Fig. 2, dessen

⁷⁾ Die Raumbestimmung wird um so genauer, je breiter der Lateralspalt geöffnet wird; er darf natürlich nicht weiter geöffnet werden, als der Durchmesser des auf ihn projizierten Bildes der Lichtquelle beträgt.

Trommelteilung mit Hilfe eines Objektmikrometers ohne Deckglas geaicht werden muß. Wir verwandten dazu ein mit Diamant geritztes Objektmikrometer der Firma Carl Zeiss. Dabei ist die vorgeschriebene Tubuslänge 180 mm selbstverständlich einzuhalten, ebenso bei der Beobachtung. Die Aichung der Trommelteilung ist nicht ganz leicht, da der Spalt bloß fünf Teilstriche des Objektmikrometers umfaßt und die Diamantstriche der Teilung keine ganz scharfe Begrenzung haben. Wir bestimmten den Mittelwert aus über 60 Einzelmessungen. Derselbe betrug für 100 Trommelteile $3,20 \mu^8$). Die Tiefe des Spaltbildes soll die Tiefe der Einstellschicht (Tiefenperspektive oder Sehtiefe) des Beobachtungsmikroskops nicht überschreiten, sondern tunlichst um einen gewissen Betrag hinter derselben zurückbleiben. Die letztere läßt sich annähernd nach den von E. Abbe gegebenen Formeln berechnen ⁹⁾. Da die Bestimmung der darin enthaltenen Werte aber mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet ist, wird man besser tun, diese Größe direkt zu bestimmen. Man kann das in der von H. Siedentopf und R. Zsigmondy angegebenen Weise tun (Zerlegung des erleuchteten Raumes bekannter Tiefe in eine Anzahl Bilder), oder unter Benutzung der Mikrometerschraube des Mikroskops durch Bestimmung des Bereichs, innerhalb dessen ein bestimmtes, mit dem Auge fixiertes Teilchen deutlich wahrnehmbar ist, vom ersten Auftauchen bis zum Eben-Undeutlichwerden. Die erstere Methode scheint sich besser für starke Vergrößerungen, bei welchen die Fokustiefe sehr gering ist, die letztere für schwächere Vergrößerungen zu eignen. Obgleich die direkte Bestimmung der Sehtiefe keine sehr gut übereinstimmenden Werte liefert, ließ sich immerhin aus zahlreichen Einzelmessungen ¹⁰⁾ feststellen, daß die Sehtiefe in der von uns ge-

⁸⁾ Ein dritter Beobachter erhielt unabhängig aus 20 Einzelmessungen einen Wert = $3,22 \mu$.

⁹⁾ Vgl. z. B. L. Dippel, Handbuch der allgemeinen Mikroskopie 1, 202 (Braunschweig 1882).

¹⁰⁾ In der Regel wurde eine mit Goldhydrosol versetzte achtprozentige warme Gelatinelösung auf die Frontfläche der beiden Objektive gebracht und nach dem Erstarren durchschnitten. Nach Hochziehen des Tubus reinigte man das Beobachtungsobjektiv von der anhaftenden Gallerte, versah es mit einem Tropfen Immersionswasser und stellte auf die in der am Beleuchtungsobjektiv befindlichen Gallerte enthaltenen Submikronen mittlerer Helligkeit ein. Durch Hochstellen oder Senken des Mikroskops mittels der Mikrometerschraube ermittelte man den Bereich der Sichtbarkeit eines Einzelteilchens. Die Gallerte hatte einen Brechungsindex von 1,359.

brauchten Kombination (Wasser-Immersionsobjektiv 6 mm, n. Ap. 1,05 mit Okular 5/U der Firma Winkel bei 180 mm Tubuslänge) für die Augen verschiedener Beobachter größer war als $3,5 \mu$. Die Tiefe der erleuchteten Schicht wurde darum stets bis auf 3μ und darunter eingeengt.

Eine Anzahl Sehtiefenmessungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Zahlenangaben bedeuten Trommelteile der Mikrometerschraube à $1,2 \mu$.

Beobachter	Einzelwerte			Bei einer anderen Serie wurden gefunden:
	B	C	F	
	5,9	5,2	3,3	3,9
	3,9	2,3	4,2	3,7
	2,9	6,7	7,8	4,0
	4,1	4,8	3,1	3,5
	6,4	3,5	3,1	3,5
	4,8	2,3	4,8	3,0
	3,2	3,9	4,8	3,9
	3,0	3,9	6,2	3,2
	4,0	3,2	4,2	3,7
	3,0	5,0	7,2	4,0
Mittel	4,12	4,08	4,87	Mittel 3,64

Die genauere Ermittlung der Tiefe der erleuchteten Schicht hat uns anfangs große Schwierigkeiten gemacht, so einfach es auch ist, einen ungefähren Anhalt über diese Dimensionen durch Ablesung am Okularmikrometer zu erhalten. Die Einteilung des letzteren ist nicht fein genug, um eine Länge von 2 bis 3μ mit größerer Genauigkeit als etwa 10 Proz. Fehler zu schätzen. Auch kommen noch andere Fehlerquellen in Betracht, die erst in der letzten Zeit bei Anwendung des Spaltokulars Fig. 2 aufgedeckt wurden.

Wir haben daher für die genaueren Raumbestimmungen in der Regel das letztere benutzt und sind in der Tat, nach Auffindung der geeigneten Arbeitsmethoden, zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Es seien zunächst einige Vorsichtsmaßregeln angegeben.

Der Raum hellster Erleuchtung hebt sich nur dann genügend deutlich von der Umgebung ab, wenn er mit Ultramikronen, die einzeln nicht mehr sichtbar sind, homogen erfüllt ist. Ursprünglich wurde eine Annäherung an dieses Ziel erstrebt, indem man ein mit Submikronen erfülltes Goldhydrosol langsam durchströmen ließ; wir ziehen aber jetzt vor, amikroskopische Hydrosole zu verwenden. Diese Hydrosole müssen genügend stark opaleszierend sein, um

den hellen Raum mit scharfer Umgrenzung deutlich kenntlich zu machen.

Früher wurde kolloide Kieselsäure dafür verwendet, bedeutend besser eignet sich aber kolloider Schwefel, wie man ihn leicht beim Altern der Raffa'schen Hydrosole erhält¹¹⁾. Erst die Anwendung derartiger lichtstarker Hydrosole hat es ermöglicht, auch bei Bogenlicht Tiefenbestimmungen, bei welchen der Spalt Fig. 3 nach beiden Richtungen eingeengt werden muß, mit genügender Genauigkeit auszuführen. Auch fluoreszierende Farbstoffe wie Fluorescein in sehr verdünnter Lösung scheinen nach den Erfahrungen der letzten Zeit für diese Zwecke geeignet zu sein.

Sonnenlicht eignet sich nicht nur wegen seiner größeren spez. Helligkeit viel besser als Bogenlicht für ultramikroskopische Untersuchungen, sondern ist auch für Raumbestimmungen und Teilchenzählungen dem letzteren vorzuziehen. Wo es angeht, sollte man daher mit Sonnenlicht arbeiten.

Für volle Beleuchtung des Bilateralspalts ist natürlich Sorge zu tragen; auch soll man, um den toten Gang der Schrauben auszuschalten und Resultate, welche zu verschiedenen Zeiten gewonnen wurden, vergleichbar zu machen, die Mikrometerschrauben des Spaltes bei der Einstellung stets in einer Richtung drehen. Wir haben es uns zur Regel gemacht, alle Spalttriebe in der Richtung der Einengung des Spaltes zu bewegen. Bei der Auszählung sehr heller Teilchen muß man geeignete Lichtfilter in den Gang der Beleuchtungsstrahlen einschalten, um die Helligkeit der Submikronen herabzumindern. Es kommt sonst leicht vor, daß Teilchen, die außerhalb der erleuchteten Schicht sich befinden, durch Strahlen, die von den glänzend erleuchteten Submikronen abgelenkt werden, sichtbar gemacht und mitgezählt werden. Dadurch wird der Raum scheinbar vergrößert; auch kleine Unvollkommenheiten der Strahlenvereinigung werden von sehr hellen Teilchen sichtbar gemacht, während weniger helle Teilchen nur dann gesehen werden, wenn sie sich im Raume hellster Erleuchtung selbst befinden.

Breitenmessung. Die Bestimmung der Querdimension (rechts, links) gestaltet sich bei Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln sehr einfach und führt zu recht genauen Werten. Man stellt den Bilateralspalt ebenso wie er nachher bei der Teilchenzählung benutzt wird

¹¹⁾ Es ist darauf zu achten, daß diese Hydrosole von überschüssiger Schwefelsäure und von Schwefelwasserstoff vorher befreit werden.

(Fig. 3) und mißt mit Hilfe des Okularspaltes, indem man diesen parallel zur Richtung der Achse des Lichtkegels stellt, weit öffnet und dann so weit einengt, bis die Grenzen des Spaltbildes $c' d'$ eben von beiden Schneiden des Okularspaltes berührt werden.

Die Ablesung an der Trommelteilung ergibt die zu messende Breite. Die Uebereinstimmung der von verschiedenen Beobachtern auf diese Weise gefundenen Werte ist, die nötige Übung vorausgesetzt, vorzüglich, wie aus folgender Tabelle I ersichtlich ist.

Tabelle I¹²⁾

Trommelteile des Lateralspaltes	Trommelteile des Meßokulars (Spaltokulars)	Beobachter	Zahl der Einzelwerte
7	835,3 ¹³⁾	A	10
	835,6 ¹³⁾	B	10

¹²⁾ Zur Berechnung der Lineardimension in μ mußten von den beobachteten Werten noch 50 Trommelteile, entsprechend der wahren Nullstellung, abgezogen werden. 100 Trommelteile entsprechen $3,20 \mu$, so

Tiefenbestimmung. Zur Bestimmung der Tiefe der erleuchteten Schicht, die in der Regel kleiner als 3μ gehalten wird, ist es erforderlich, den Spaltkopf des Bilateralispaltes Fig. 3 um 90° zu drehen und den Lateralspalt $c d$ so weit einzuengen, daß das Bild $c' d'$ kleiner als etwa $3,5 \mu$ wird. Bei der Drehung des Spaltkopfes wird nämlich die ursprüngliche Tiefe als Querdimension in der Richtung rechts—links projiziert und kann so ausgemessen werden. Die ursprüngliche Länge des Spaltes projiziert sich aber als Tiefe. Diese soll die Tiefe der Einstellungsschicht nicht über- treffen, weil sonst die außerhalb derselben

daß die gemessene Dimension $25,1 \mu$ beträgt. Durch direkte Schätzung mit dem Skalenokular wurde von einem sehr geübten Beobachter als Mittelwert $25,4 \mu$ erhalten.

¹³⁾ Die Uebereinstimmung dieser Mittelwerte bis auf Einheiten der Trommelteilung ist eine zufällige; aber auch die Einzelwerte dieser Messung stimmen bis auf höchstens 2 Proz. Abweichung miteinander überein. Einzelwerte dieser Messung für A: 826, 826, 835, 838, 836, 835, 843, 835, 841, 838; für B: 836, 825, 834, 839, 839, 842, 841, 838, 825, 837. Ein Beobachter C erhielt folgende Einzelwerte: 840, 832, 834.

Tabelle II

Tiefenmessung. Sonnenlicht; Einstellung des Längsspalts: konstant 8 Trommelteile.

Objekt	Nr.	Querspalt $c d$ Trommelteile	Spaltokular Ablesung in Trommelteilen Mittelwerte	Zahl der Einzelwerte	Beobachter	Brennweiten derBeleuchtungs- linsen in mm
Kolloider Schwefel nach Raffo	1	7	159	5	B	150
	2	7	160	5	A	150
	3	7	165	10	B	100
	4	7	163	10	B	230
	5	7	162	10	A	230
	6	2	144	5	B	150
	7	2	140	5	A	150
	8	2	144,3	10	B	100
	9	2	150	10	B	230
	10	2	149	10	A	230
	11	0,5	135,4	5	B	150
	12	0,5	133,2	5	A	150
	13	0,5	132,2	10	B	100
	14	0,5	135,0	10	A	230
	15	0,5	134	10	B	230
Fluoreszein	16	0,5	136,2	10	B	230

Die Messungen der Tabelle II gelten für Sonnenlicht; für Bogenlicht sind die Werte in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Tiefenmessung. Bogenlicht; Einstellung des Längsspalts: konstant 8 Trommelteile.

Objekt	Nr.	Querspalt cd Trommelteile	Spaltokular Ablesung in Trommelteilen Mittelwerte	Zahl der Einzel- werte	Beobachter	Brennweiten der Beleuchtungs- linsen in mm
Kolloider Schwefel nach Raffa	1	7	156,7	10	B	100
	2	7	152,2	10	A	100
	3	2	142,5	10	B	100
	4	2	143,3	10	A	100
	5	0,5	132,8	10	B	100
	6	0,5	133,2	10	A	100

Die für die richtige Querspalttiefe $c d$ (0,5 Trommelteile) erhaltenen Werte für Bogenlicht und Sonnenlicht sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Tiefenmessung; sämtliche Werte für engste Querspaltstellung (0,5).

(Zusammenstellung.)

II Aus Tabelle II	14	0,5	135	10	A	230
	12	0,5	133,2	5	A	150
	13	0,5	132,2	10	B	100
	11	0,5	135,4	5	B	150
	15	0,5	134	10	B	230
	16	0,5	136,2	10	B	230
III	5	0,5	132,8	10	B	100
	6	0,5	133,2	10	A	100

M. W. 134,0

liegenden erleuchteten Schichten die zu messende Dimension vergrößern, was aus folgender Tabelle II zu ersehen ist. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so können die verschiedenen Beobachter sehr gut übereinstimmende Mittelwerte erhalten.

Berechnet man unter Berücksichtigung der Nullpunktkorrektur für den Okularspalt den Raum hellster Erleuchtung, so erhält man aus den Werten des Beobachters A: $25,13 \times 2,672 \times 2 = 134,3 \mu^3$, aus den Werten des Beobachters B: $25,14 \times 2,69 \times 2 = 135,3 \mu^3$, falls der Raum in der Längsrichtung mittels des Okularspaltes (vgl. Fig. 1) auf 2μ eingengt wird.

Voraussetzung für diese gute Übereinstimmung ist allerdings sorgfältige Arbeit und einige Übung des Experimentators.

Immerhin ist es möglich, daß noch unbekannte, konstante Fehler die Raumbestimmung fälschen. Daher war es von Bedeutung, durch eine ganz unabhängige Methode die Korrektheit jener Bestimmung zu erweisen. Eine derartige Prüfung war möglich durch Auszählen der Submikronen eines Hydrosols mit annähernd gleich-

großen Teilchen sowohl im Spaltultramikroskop wie im Immersionsultramikroskop und Berechnung der Teilchenzahl pro Kubikmillimeter Hydrosol aus beiden Beobachtungsreihen. Übereinstimmung der so ermittelten Werte ist beweisend für die Richtigkeit der Raumbestimmung.

Für diesen Zweck mußte der Raum im alten Ultramikroskop etwas genauer ermittelt werden, als für die gewöhnlichen kolloidchemischen Untersuchungen erforderlich ist. Auch mußte man geeignete kolloide Goldlösungen für diese Untersuchung mit annähernd gleicher Teilchengröße herstellen, denn Vorversuche hatten ergeben, daß bei ungleicher Größe der Submikronen im neuen Ultramikroskop beträchtlich mehr, bisweilen 10—20 mal soviel Teilchen gesehen wurden wie im alten. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß kleinere Ultramikronen vom Immersionsultramikroskop sichtbar gemacht werden können, die im Spaltultramikroskop der Beobachtung entgehen.

Raumbestimmung im Spaltultramikroskop. Wie erwähnt, ist im Okular der Firma Carl Zeiss eine Netzteilung angebracht;

die in einem Quadrat dieser Teilung im Gebiete engster Kegeleinschnürung befindlichen Submikronen werden nach der bekannten Methode von H. Siedentopf und R. Zsigmondy ausgezählt. Zur genaueren Ermittlung des dazugehörigen Raumes ist es erforderlich, den Flächeninhalt eines von den Strichen der Netzteilung umschlossenen Quadrates festzustellen. Die Dicke dieser Striche kann nicht mehr vernachlässigt werden, und man ist daher genötigt, dieselbe zu bestimmen und in Abzug zu bringen, wenn man mit dem Objektmikrometer die Länge mehrerer Quadrate bestimmt und daraus die Seitenlänge eines Quadrates berechnet; oder man muß die Innenmaße des Quadrates selbst feststellen. Beide Methoden wurden angewendet.

Die Teilung des Objektmikrometers ist aber viel zu grob, um eine direkte Messung dieser Dimensionen zuzulassen. Es wurde daher einmal mit dem Abbe'schen Zeichenapparat sowohl Netzokular wie Objektmikrometer gleichzeitig (bei 160 mm Tubuslänge) auf ein Zeichenpapier übertragen und die sehr stark vergrößerte Zeichnung dann mit dem Millimetermaßstab ausgemessen. Oder man fotografierte Netzteilung und Objektmikrometer gleichzeitig und benutzte die Photographie zur Feststellung der Innenlänge eines Quadrates, eventuell auf mikrometrischem Wege.

Die erste Methode ergab für die Innenlänge l_i eines Quadrates (160 mm Tubuslänge) $l_i = 7,71 \mu$; die zweite $l_i = 7,79 \mu$ als Mittelwerte einer Anzahl von Bestimmungen¹⁴⁾.

Die Tiefe des Raumes engster Einschnürung wurde nach Drehung des Spaltkopfes um 90° nach bekannter Methode durch Messung mit dem geachten Okularmikrometer oder auch durch Schätzung ermittelt. Sie betrug für unsere Einstellung des Bilateralspaltes annähernd 5μ bei einem möglichen Fehler von 5 Proz. Auch hier wurde mehrfach sorgfältig geprüft, ob die Bildtiefe des Beobachtungsmikroskops (D^* mit dem Huyghen's Netzokular Nr. 4 der Firma Carl Zeiss, 160 mm Tubuslänge) die Tiefe der erleuchteten Schicht überträte. Sie wurde von verschiedenen Beobachtern zu verschiedenen Zeiten geprüft. Die direkte Messung führte stets zu Mittelwerten der Bildtiefe, die

¹⁴⁾ Berücksichtigt man die Dicke der Striche nicht, so erhält man annähernd den von der Firma Carl Zeiss angegebenen Wert 9μ ; es ist übrigens zu beachten, daß die Quadrate untereinander nicht ganz gleich sind, was bei genaueren Messungen, als den vorliegenden, berücksichtigt werden müßte.

zwischen 6 und 10μ lagen, ja, bei jüngeren Beobachtungen zuweilen 10μ übertrafen¹⁵⁾.

In der Regel wurde vom Verschwinden des ersten Beugungsringes bis zum Eben-Undeutlichwerden eines in dünner Gelatinegallerte eingebetteten Teilchens durch neue Beugungserscheinungen eingestellt. Wählte man als Maß der Bildtiefe die Distanz, längs welcher das Teilchen mittlerer Helligkeit überhaupt, wenn auch undeutlich, bemerkbar ist, so erhält man etwas höhere Werte, als im ersten Falle.

Da bei der Auszählung der Ultramikronen auch undeutliche Teilchen mitgezählt werden, so könnte man unbesorgt die Tiefe der erleuchteten Schicht etwas größer als 6μ wählen. Daß man bei 5μ Tiefe die Einstellungsschicht nicht übertrifft, geht u. a. auch daraus hervor, daß alle Teilchen scharf sichtbar sind.

Raumvergleichung. Zur Auszählung kam eine geeignet verdünnte kolloide Goldlösung mit annähernd gleichhellen Teilchen. Bevor die Zählung im Immersionsultramikroskop vorgenommen wurde, wurde eine wassergefüllte Küvette in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltet und in diese so lange chinesische Tusche gebracht, bis die Ultramikronen in beiden Instrumenten gleich hell erschienen. Die Zählung im Spaltultramikroskop ergab für einen Raum von $299 \mu^3$ die Teilchenzahl $1,70$ als Mittelwert von 130 Einzelbeobachtungen. Die Zählung im Immersionsultramikroskop ergab für einen Raum von $216 \mu^3$ $1,21$ Teilchen. Daraus berechnet sich für das Spaltultramikroskop $5,69 \cdot 10^6$ Teilchen pro Kubikmillimeter, für das Immersionsultramikroskop aber $5,60 \cdot 10^6$, also in recht guter Uebereinstimmung¹⁶⁾.

Für die meisten ultramikroskopischen Untersuchungen, bei welchen in der Regel Hydrosolen ungleicher Teilchengröße vorliegen, genügt die Angabe der Größenordnung der mittleren Teilchenzahl oder Masse. Man wird sich dann mit einer annähernden Raumbestimmung begnügen, selbst wenn der Fehler derselben 10 — 20 Proz. beträgt. In einzelnen Fällen wird es jedoch bei Untersuchung über Zusammenhang zwischen Teilchengröße und physikalischen und chemischen Eigenschaften besser definierter kolloider Lösungen wünschenswert sein, den Raum mög-

¹⁵⁾ Nach der Abbe'schen Formel erhält man bei Einsetzung der von L. Dippel, loc. cit., für ein normales Auge angegebenen Werte eine kleinere Bildtiefe, nämlich etwa 3μ .

¹⁶⁾ Die Zählung an einem Mastixhydrosol mit etwas ungleicher Teilchengröße gab eine etwas weniger gute Uebereinstimmung mit etwa 10 Proz. Abweichung der Teilchenzahl pro μ^3 .

licht genau zu kennen. In solchen Fällen dürfte es von Wert sein, die Möglichkeit zu haben, den Raum hellster Erleuchtung so genau als möglich festzustellen.

So hat The Svedberg gelegentlich seiner Untersuchungen über die Brown'sche Bewegung hervorgehoben, daß die Tiefe des optisch abgegrenzten Volumens im Spaltultramikroskop nicht genau definiert ist¹⁷⁾.

Aus vorliegender Untersuchung geht hervor, daß der optisch abgegrenzte Raum hellster Erleuchtung sich beim Immersionsultramikroskop recht gut ausmessen läßt, und es ist wahrscheinlich, daß auch beim Spaltultramikroskop die Tiefe einer genaueren Definition zugänglich ist, wenn man sie etwa mit einem Spaltokular ausmißt und die übrigen hier angegebenen Vorsichtsmaßregeln beachtet.

¹⁷⁾ The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912), 149.

Zur Vereinfachung der Abgrenzung eines Raumes bestimmter Größe fertigt die Firma R. Winkel einen Spalt mit unveränderlichem und als vorteilhaft erprobtem Abstände der beiden Spaltbacken, welche den erleuchteten Raum nach der Tiefe hin abgrenzen sollen, an, während die seitlich den Raum begrenzenden Backen entfallen (Fixspalt). In gleicher Weise dient zur Beobachtung und Begrenzung des Kegelbildes im Gesichtsfelde ein Okular, in welchem durch je zwei zueinander senkrecht stehende 0,2 mm breite Striche ein schmales, rechteckiges Feld abgegrenzt wird, in dem man die Teilchenzählung vornehmen kann.

Von den Herren W. A. Patrick, K. Hiege und G. King wurden wir bei einzelnen Messungen in bester Weise unterstützt und sprechen ihnen hiermit unseren Dank aus.

Göttingen, im März 1914.

Institut für anorganische Chemie.

Ueber Berylliumborate.

Von B. Bleyer und L. Paczuski (München). (Eingegangen 4. März 1914)

Das normale Hydrat des Bors, $B(OH)_3$, die Orthoborsäure, die sowohl in freiem Zustand als auch in ihren Salzen bekannt ist, ist eine sehr schwache Säure; dies zeigt sich aus der Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen, die ihr unter den sehr schwachen Säuren den Platz zwischen Schwefelwasserstoff- und Zyanwasserstoffsäure gibt, und aus der stark ausgeprägten Tendenz des Boratanions analog denen zahlreicher anderer schwacher Säuren (z. B. Kieselsäure) zur Bildung komplexer und selbstkomplexer Molekelarten.

Die Borate sind teilweise sehr kompliziert zusammengesetzt, da sie sich sowohl von der normalen Säure als auch von kondensierten Säuren ableiten können. Borate, deren Zusammensetzung sichergestellt ist, gehören einem der Typen: $3MeO, BO_3 - 1,5MeO, BO_3 - 2MeO, B_2O_3$ und MeO, B_2O_3 an¹⁾ und sind nur in geringer Zahl bekannt und beschränken sich in der Hauptsache auf die Borate der Alkalien. Die Borate der schwachen Kationen können nur durch Schmelzen von Borsäureanhydrid mit dem betreffenden Metalloxyd gewonnen werden, da sie durch Wasser sehr schnell und weitgehend hydrolysiert und schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt

werden. Da der Hydrolysegrad der Alkaliborate schon ein beträchtlicher ist, muß für die schwächeren Basen die Hydrolyse erheblich größer werden und eventuell zur Ausfällung der schwerlöslichen Metallhydroxyde bzw. -oxyde führen.

An dem Beispiel des Silberborates haben R. Abegg und A. J. Cox²⁾ in grundlegender Weise die Bildungsmöglichkeit der Borate festgestellt und im allgemeinen folgendermaßen³⁾ interpretiert.

Aus der Lösung eines Metallsalzes, dessen Hydroxyd und Borat schwer löslich ist, kann durch Zusatz eines Borates, in dessen Lösung BO_2' - und OH' -Ionen vorhanden sind, ein Gemenge seines Borates und seines Hydroxydes ausfallen. Das Verhältnis von (OH') zu (BO_2') ist abhängig und steht im gleichzeitigen Gleichgewicht mit dem Verhältnis von Metalloxyd: Borat, das wieder gleich ist dem Verhältnis ihrer Löslichkeitsprodukte L_o und L_b . Bei Nichterfüllung dieser Bedingung kann nur ein Bodenkörper ausfallen. Welcher von beiden ausfällt, oder ob beide ausfallen, lehrt folgende allgemeine Ueberlegung:

²⁾ R. Abegg und A. J. Cox, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 1 (1904) und Zeitschr. f. Elektr. 9, 892 (1904).

³⁾ Abegg-Herz, Abegg's Handbuch der anorg. Chem. 3, 1. Abtlg., 30.

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 113, 1034 (1903).