

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 216

Über Sole in Krystallen

I. Mitteilung¹

Von

Franz Urbach

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Februar 1928)

1. Fremdatome im Krystall. Die Untersuchung der Absorption und Lumineszenz der Alkalihalogenide hatte gezeigt, daß die Lumineszenzerscheinungen weitgehend mit den Lockerstellen des idealen Gitterbaues verknüpft sind, und daß sie eine wesentliche Modifikation erleiden, wenn an solchen Stellen das Ion des Alkalimetalls durch das neutrale Metallatom ersetzt wird. Die Untersuchungen am blauen Steinsalz zeigten weiters, daß auch kolloide Komplexe der Alkalimetallatome durchaus verwandte Erscheinungen hervorzurufen vermögen.

Beobachtungen über die Wirkung von Verunreinigungen, insbesondere von Schwermetallzusätzen zu den Alkalihalogeniden zeigten, daß in mancher Hinsicht das fremde Metall eine ähnliche Rolle zu spielen vermag, wie bei den reinen Alkalihalogeniden das Alkalimetall. Es blieb fraglich, in welcher Form sich dabei das Schwermetall im Krystall ausgeschieden hatte.²

Die Analogie mit den Verfärbungserscheinungen legte die Frage nahe, ob überhaupt kolloide Teilchen eines Fremdstoffes im makroskopisch ungestörten Krystallgefüge existenzfähig seien. Dies war keineswegs selbstverständlich; denn jene kolloiden Färbungen von Krystallen, welche bisher bekannt waren — vor allem durch die Arbeiten von Richard Lorenz — waren mit einer Ausnahme³ vom Typus des blauen Steinsalzes, Metall, kolloid im eigenen Salz, also wie Na in NaCl; K in KCl; Cd in CdCl; Pb in PbCl; Tl in TlCl; Ag in AgCl oder AgBr etc.⁴

¹ Vorläufige Mitteilung: F. Blank und F. Urbach, Die Naturwiss., 15, 700. 1927.

² Die Untersuchungen der Göttinger Schule haben seither gezeigt, daß es sich wenigstens zum Teil um Ionen handelt.

³ K in NaCl (Siedentopf).

⁴ Alle diese Metallsole wurden nebst der kolloidgefärbten Gläsern von Lorenz und Eitel als Pyronephelite bezeichnet, durch welchen Namen auch darauf hingewiesen werden sollte, daß die Mehrzahl dieser Substanz durch Erstarrung aus dem glühend-flüssigen Zustand erhalten wurde. Dieser Umstand durch die zufällige Schmelztemperatur der benutzten Dispersionsmittel bedingt, wird aber wohl kaum für die in Frage stehende Stoffklasse als charakteristisch gelten können.

Zur experimentellen Lösung der Frage wurde als Beimengung zu den Alkalihalogenidkrystallen Gold gewählt, dessen Eigenschaften im kolloiddispersen Zustand am besten bekannt sind (Sol im Wasser, Rubingläser). Es zeigten tatsächlich schon die ersten Versuche, daß die Herstellung von Goldsolen in Alkalihalogeniden relativ leicht gelingt. Die Fülle interessanter Erscheinungen, die hiebei auftraten, ließ eine eingehende Untersuchung wünschenswert erscheinen. Es möge im folgenden ein Überblick über die Resultate der bisherigen, meist qualitativen Beobachtungen gegeben werden; dies soll schon deshalb geschehen, weil die im Gang befindliche systematisch-quantitative Untersuchung nur langsam vorzudringen vermag. In Anbetracht dessen wird man auch vorläufig nur mit größter Vorsicht eine Deutung der Erscheinungen versuchen dürfen.

2. Herstellung der Präparate. Die zunächst untersuchten Präparate wurden auf folgende Weise hergestellt: Dem Salz, das als Dispersionsmittel verwendet werden sollte, wurde in einem Porzellantiegel eine kleine Menge einer ziemlich verdünnten AuCl_3 -Lösung zugesetzt. Die Menge des zugesetzten Goldes variierte bei den verschiedenen Präparaten in weiten Grenzen. Nach langsamem Erhitzen auf 100° (zur Entfernung des Wassers) wurde die meist ziemlich intensiv gefärbte Salzmasse geschmolzen und mehr oder weniger lang im flüssigen Zustand, welcher farblos zu sein scheint, erhalten.¹ Die Geschwindigkeit der darauffolgenden Erstarrung und Erkal tung wurde gleichfalls in weiten Grenzen variiert. Nach dem Erstarren beginnt sich das Salz allmählich zu färben, und zwar erst bei ziemlich tiefen Temperaturen (vgl. das »Anlaufen« des Goldglases). Die Färbung ist in der Mitte des Tiegels im allgemeinen intensiver als in den äußeren Partien. Bei hoher Konzentration und langsamer Abkühlung erfolgt in der Mitte des Tiegels Ausscheidung von größeren Goldklümpchen. Dies weist schon darauf hin, daß, wie es bezüglich der Konzentration zu erwarten und bezüglich der langsamen Abkühlung nicht unverständlich ist, beide Faktoren für die Bildung größerer Goldteilchen günstig sein werden. Das In-die-Mitte-Drängen der ausgeschiedenen Substanz ist ja bei vielen Erstarrungsprozessen bekannt, und daß auch nach der Erstarrung die krystalline Masse noch fähig ist, in ihr enthaltene Fremdsbstanz zu verdrängen (bei Rekristallisation) zeigt in besonders schöner Weise die Krystallisation von Bensophenon, welches mit Azobenzol gefärbt wurde.² Daß diese Verteilung der Färbung jedoch nicht so einfach ist, wie es nach flüchtiger Betrachtung schien, erwies die mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchung.

¹ Hiebei war oft eine Art Nebelbildung in der glühend-flüssigen Substanz zu beobachten, welche vielleicht mit den von Lorenz beschriebenen Metallnebeln im Schmelzen zu vergleichen ist; jedoch haben wir vorläufig zu wenig Anhaltspunkte, um zu vermuten, daß auch in der Schmelze eine kolloide Lösung vorliegt; vielmehr ist es trotz der erwähnten Beobachtung nicht unwahrscheinlich, daß sich in der Schmelze eine wahre Lösung bildet. Diese Frage soll einer besonderen Untersuchung unterzogen werden.

² Siehe z. B. Freundlich, Kapillarchemie, p. 451.

3. Zonenausbildung; Einkrystalle. Es zeigten sich bei den besten Präparaten (Au in KBr) die folgenden konzentrischen Zonen:

a) In der Durchsicht erscheinen die Zonen *A* und *B* fast farblos, die Zone *C* rotviolett bis blaugrün gefärbt, die Zonen *E* und *F* fast farblos, die schwache Färbung von *A*, *B*, *E* und *F* erscheint meist etwa in der Komplementärfarbe zu *C*. Die Zone *G*, welche grobkristallines Gefüge zeigt, ist meist ähnlich gefärbt wie *C*, nur intensiver in der Mitte des Tiegels, *H*, tritt schon ausgeschiedenes Gold in gelber bis grünlicher Farbe auf. Über die Farbe der Zone *D*, welche außerordentlich schmal ist, läßt sich nichts Bestimmtes sagen.

b) Im intensiven Lichtstrahl erscheint in *A* ein schwacher rötlichgelber bis weißer Tyndallkegel, in *B* verschwindet er fast

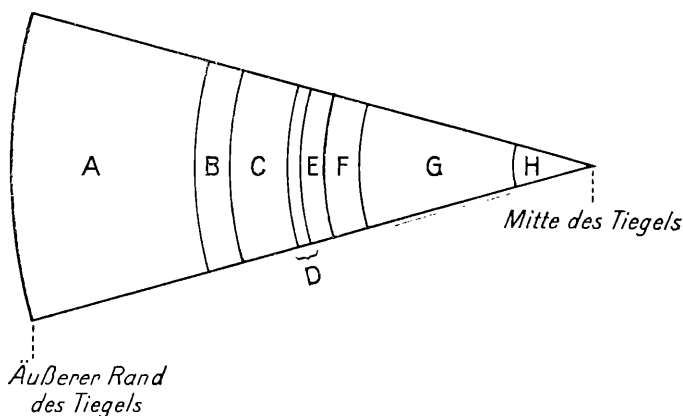


Fig. 1.

vollständig, in *C* ist er prachtvoll leuchtend gelbrot, in *D* (welches nur manchmal beobachtet werden konnte) erscheint er bläulich, in *E* verschwindet er wieder, um in *F* in weißlicher Farbe wieder zu erscheinen; in der grobkristallinen Zone ist der Tyndallkegel nur schwer zu beobachten.

c) Im Ultramikroskop können fast ausnahmslos die verschiedenen Tyndallkegel in Einzelteilchen aufgelöst werden, über welche weiter unten berichtet wird.¹

Die Ausbildung der verschiedenen Zonen ist im höchsten Grad von den Präparationsbedingungen, vor allem von der Konzentration und der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig, aber auch von der chemischen Natur des Dispersionsmittels. So erschien die besonders interessante Zone *C* eigentlich nur bei KBr und KJ in einiger Breite, während sie in KCl und besonders in NaCl nur sehr schlecht

¹ Selbstverständlich wurden Kontrollversuche mit Krystallen ohne jeden Zusatz angestellt. Diese ließen sich leicht nahezu vollkommen optisch leer herstellen.

beobachtet werden konnte. Da das KJ noch eine besondere Komplikation aufwies, wurden die meisten Beobachtungen an KBr-Präparaten ausgeführt. Es wäre natürlich besonders wünschenswert, größere Krystalle von einheitlicher Färbung herstellen zu können. Jedoch war es anfangs zweifelhaft, ob nicht die Ausbildung der kolloiden Teilchen eine so wesentliche Störung des Gitters hervorbringt oder voraussetzt, daß eine Herstellung makroskopisch guter, homogen gefärbter Krystalle hiedurch verhindert würde. Die seither begonnenen Versuche zur Herstellung guter Krystalle haben jedoch schon zu recht günstigen Ergebnissen geführt. Von ihrer ziemlich langwierigen Fortführung hängt die Herstellung wohldefinierter Präparate und damit die quantitative Fortsetzung dieser Untersuchung ab.¹

Nur mittels solcher Präparate wird sich entscheiden lassen, unter welchen Umständen beigemengte Metalle sich in Ionenform an den Lockerstellen abscheiden und wann die Bildung kolloider Teilchen erfolgt.

4. Übersicht der Krystallosole. Der Untersuchung mit Hilfe des Tyndallkegels und des Ultramikroskopes wurde, außer den von Blank und dem Verfasser hergestellten Präparaten, noch eine Anzahl der NaCl-Krystalle, die zum Zweck der Lumineszenzuntersuchung von Jahoda mit verschiedenen Zusätzen hergestellt wurden,² unterzogen. Auch diese zeigten charakteristische Ultramikronen, so daß zu den bisher bekannten Pyronepheliten die in der folgenden Tabelle angegebenen Sole in Krystallen³ hinzutreten. In der ersten Spalte der Tabelle ist jenes Metall angegeben, dessen Salz dem Dispersionsmittel vor dem Schmelzen zugesetzt wurde und von dem es fast sicher ist, daß es den Hauptbestandteil der beobachteten Mizellen bildet.

Allerdings muß hier vermerkt werden, daß im Verhalten unserer Sole eine große Ähnlichkeit mit dem blauen Steinsalz, die noch im folgenden hervortreten wird, zu der Vermutung Anlaß geben könnte, daß in Wirklichkeit Na-Teilchen die disperse Phase auch in unseren Präparaten darstellen. Jedoch widerspricht dem sowohl die Unwahrscheinlichkeit der chemischen Reaktion, welche in diesem Fall angenommen werden müßte, als auch einige immerhin merkbare Unterschiede in den Eigenschaften der Mizellen (Farbe, Verhalten beim Erhitzen). Herr Blank hat außerdem beim Versuch, Krystallosole unter Schutzkolloid (Wasser mit Gelatine) aufzulösen, aus unseren Krystallen kolloide Goldlösungen erhalten,

¹ Die Versuche, die Herr F. Blank mit dem Verfasser gemeinsam durchführt, werden nach einer Modifikation der von Kyropoulos (Zeitschr. f. anorgan. und allgem. Chem. 154, 308, 1926) angegebenen Methode angestellt. Herr Blank hatte die Freundlichkeit, eine Anzahl von Präparaten für den Verfasser herzustellen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

² E. Jahoda, Wiener Ber. IIa, 135, 675, 1926, Mitt. Rad.-Inst. 193.

³ So mögen vorläufig die kolloiddispersen Verteilungen irgendwelcher Stoffe in makroskopisch ungestörten Krystallen genannt werden. Die »Pyronephelite« mit kristallinem Dispersionsmittel erscheinen als spezielle Gruppe dieser »Krystallosole«.

nicht aber analoge Lösungen aus Na-gefärbtem Steinsalz, so daß das vorgebrachte Bedenken kaum in Betracht zu kommen scheint; jedoch möchte ich es noch nicht als unbedingt widerlegt ansehen.

Metall	Dispersionsmittel	Durchsichtsfarbe	Farbe des Tyndallkegels	Hergestellt von
Au	KCl	rot	rotgelb	B. u. U.
	KBr	blaugrün blauviolett	gelbrot	
	KJ	violett	gelbrot und blau	»
	NaCl	rot	rotgelb	
	NaBr	blauviolett	gelbrot	
	Na ₂ SO ₄	rosa	—	
	NaNO ₃	rosa	—	
Pt	NaCl	farblos bis gelb	weißlich	J.
	KCl	—	weißlich bis rötlich	B. u. U.
	KBr	—	weißlich	
Cu	NaCl	—	rot	J.
Mn	NaCl	—	rot	»

Mit dieser Tabelle ist die Reihe solcher Sole aber noch keineswegs erschöpft. Weder die Identität oder nahe Verwandtschaft des zugesetzten Metalles mit dem im reinen Dispersionsmittel enthaltenen noch die hohe Schmelztemperatur des Dispersionsmittels scheinen notwendige Vorbedingungen ihrer Bildung zu sein. So wird bei Aufsuchung geeigneter Präparationsbedingungen die Reihe der Sole in Krystallen noch außerordentlich vergrößert werden können.

5. Die Ultramikronen. Die ultramikroskopische Untersuchung der Präparate lieferte neben einigen Aufklärungen ein fast noch nannigfaltigeres Bild der Erscheinungen. Sie wurde zum größten Teil mit einem Spaltultramikroskop nach Siedentopf und Szigmondy durchgeführt, dessen Beleuchtungsintensität für unsere Zwecke vollkommen ausreichte. Nur einige wenige Beobachtungen wurden mit dem Siedentopf'schen Kardioidultramikroskop ausgeführt. Die verwendeten Vergrößerungen waren je nach den Präparaten sehr verschieden (von 20- bis 800fach). Da eine sehr große Anzahl kleiner Krystalle, manchmal auch Teile des krystallinen Gefüges (Zone G) beobachtet werden sollten, war es praktisch fast ausgeschlossen, jedes einzelne Stück sorgfältig zu schleifen. Statt dessen wurden die Flächen des Krystalles mit Zedernholzöl oder mit Brombenzol in geeigneter Weise benetzt.¹

Auf diesem Weg wurden die in Fig. 1 bezeichneten Zonen an einem KBr-Au-Sol untersucht, für die übrige Goldsole ergaben sich sehr ähnliche Befunde (mit Ausnahme des KJ).

In der Zone *A* waren meist ziemlich helle, nicht sehr zahlreiche Teilchen, die schon bei schwacher Vergrößerung einzeln sichtbar waren. Ihre Farbe¹ war bei verschiedenen Präparaten verschieden, wie es scheint, von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig:

a) Bei rasch gekühlten Präparaten traten hauptsächlich gelbe Teilchen in relativ größerer Anzahl auf;

b) bei manchen langsam gekühlten Präparaten traten alle möglichen Farben mit leichtem Überwiegen roter oder gelber Töne auf, relativ häufig auch grüne Teilchen;

c) bei manchen Präparaten überwogen sehr stark die (sicher ziemlich großen) weißen Teilchen. Die verschiedenfarbigen Teilchen und besonders die weißen sandten nicht besonders stark polarisiertes Licht aus, während beim Überwiegen der gelben Teilchen die normale Polarisation ziemlich stark war.²

Beim Fortschreiten in der Zone *B* verschwanden die Teilchen allmählich und es tritt nur ein außerordentlich schwacher, nicht auflösbarer Tyndallkegel auf, der ziemlich plötzlich beim Eintritt in die Zone *C* in einen sehr starken roten Kegel übergeht, der bei einigermaßen starker Vergrößerung leicht in Einzelteilchen aufgelöst werden kann, unter denen neben den stark überwiegenden gelbroten Teilchen auch einzelne andersfarbige auftreten. Das von den gelbroten Teilchen ausgesendete Licht ist ziemlich stark normal polarisiert, die farbigen, aber auch manche der gelbroten Teilchen zeigen deutlich anormale Polarisation und Dichroismus, also offenbar starke Abweichung von der Kugelform. Die Teilchen haben erhebliche Ähnlichkeit mit den Na-Teilchen in blauem NaCl und noch auffallender mit den Au-Teilchen im Saphiringlas.

In der Zone *D* treten im wesentlichen blaugrüne bis blaue Teilchen an Stelle der roten;³ das von ihnen abgebeugte Licht scheint etwas stärker polarisiert zu sein als das der roten, jedoch läßt sich hierüber ebenso wie über den Helligkeitsunterschied der Teilchen aus physiologischen Gründen nichts Bestimmtes aussagen. Die ultramikroskopischen Bilder anderer Präparate zeigen im allgemeinen ähnliche Merkmale wie die eben beschriebenen. Charakteristisch ist bei den Mn- und Cu-Solen von Jahoda das Auftreten ziemlich heller tiefroter Teilchen;⁴ bei den von uns hergestellten

¹ Wenn im folgenden von der Farbe der Teilchen gesprochen wird, so ist immer die Farbe des abgebeugten Lichtes gemeint (welche viel leichter feststellbar ist als die Durchsichtsfarbe; so daß es nicht unmöglich erscheint, daß kolloide Teilchen, welche ultramikroskopisch ohne weiteres nachweisbar sind, sich im Absorptionsspektrum des Krystalls kaum bemerkbar machen).

² Teilchen dieser letzten beiden Arten [*b*), *c*)] traten, wenngleich sehr spärlich, auch in goldfreien Krystallen auf; sie dürfen also nicht ganz sicher als spezifisch für die Goldsole angesehen werden.

³ Selten aber deutlich beobachtbar.

⁴ Die Beugungsscheibchen zeigen hier oft erhebliche Abweichung von der Kugelform, die Teilchengröße reicht bis ins mikroskopische Gebiet.

Pt-Solen weiße Teilchen neben etwas weniger hellen von den verschiedensten Farben (sie sind schon bei geringer Vergrößerung sehr gut sichtbar). Bei den Präparaten von Jahoda ist hin und wieder ein Überwiegen von roten Teilchen zu beobachten und außerdem ein ziemlich heller weißlicher bis bläulichweißer Tyndallkegel, der fast nicht auflösbar und nahezu vollständig polarisiert ist.

6. Die Sole in KJ. Ein sehr merkwürdiges Bild geben einige Sole von Au in KJ; neben den auch bei KBr beschriebenen gelbroten Teilchen und den entsprechend blauen tritt in manchen Partien rasch abgekühlter Präparate ein ganz abweichendes Verhalten auf. Der Tyndallkegel erscheint im unpolarisierten Licht schmutziggelblich; wird das einfallende Licht parallel zur Hauptbeugungsebene polarisiert, so wird die Farbe merklich rötlicher, dreht man nun die Polarisationssebene um 90° , so erscheint der Tyndallkegel blaugrün bis prachtvoll tiefblau. Die ziemlich schwierige Beobachtung des Verhaltens der Einzelteilchen zeigt, daß diese zum Teil stark dichroitisch sind, also zweifellos von der Kugelform sehr stark abweichen. Die Vermutung liegt nahe, daß in diesem Fall das J, welches ja bei der Reduktion des Au frei wird, eine entscheidende Rolle spielt, sei es in Form ultramikroskopischer blättchenförmiger Krystalle, sei es als Komplexverbindung an das Gold gebunden.¹

7 Allgemeine Eigenschaften der Teilchen. Über einen allgemeinen Zusammenhang der Polarisation, Farbe und Helligkeit der kolloiden Teilchen läßt sich, auch wenn man die Teilchen in KJ ausschaltet, vorläufig noch wenig sagen, was ja weiter nicht verwunderlich ist, wenn man in Betracht zieht, als wie kompliziert sich diese Verhältnisse bei den bekannten Goldsolen erwiesen haben. Nur ein Zusammenhang zwischen Helligkeit und Polarisation der Einzelteilchen läßt sich insofern erkennen, als das von den sehr hellen Teilchen herrührende Licht relativ wenig polarisiert ist, während bei sehr schwach sichtbaren Teilchen die normale Polarisation nahezu vollständig war. Über die so wichtige Relation zwischen Größe und Farbe wird sich wohl erst etwas aussagen lassen, wenn durch quantitative Analyse und entsprechender Teilchenzählung die Teilchengrößen bekannt sein werden, und wenn es gelingt, den Entstehungsprozeß der Teilchen ultramikroskopisch zu verfolgen. Erst dann werden auch die Resultate einiger Erhitzungsversuche verständlich werden, die jetzt schon vorgenommen wurden, deren Deutung aber so unsicher ist, daß hier nur rein beschreibend einige der auffallendsten Resultate verzeichnet werden mögen:

8. Erhitzungsversuche. Bei Erhitzung über zirka 400° tritt bei allen beobachtbaren Farbtönen eine nahezu völlige Entfärbung

¹ Es sei hier erwähnt, daß beim Versuch, die beschriebenen KJ-Präparate im Ultramikroskop auf 100° zu erhitzen, mehrere Male von verschiedenen Beobachtern ein Verschwinden der anomal polarisierten Farbe festgestellt wurde. Jedoch gelang späterhin keine Reproduktion des einfachen Versuches.

ein, die bei Abkühlung nur zum Teil rückgängig wird.¹ Der anormal polarisierte Tyndallkegel in KJ verschwindet vollständig. Die ultramikroskopische Beobachtung zeigt, daß Teilchen vom Typus *A, a)* nicht wesentlich verändert sind, während bei Zonen vom Typus *C* Umwandlung etwa in den Typus *A, a)* stattfindet. Ob es sich um einen wenigstens vorübergehenden Zerfall der Teilchen oder um ein Zusammentreten kleinerer Teilchen zu größeren Komplexen handelt, läßt sich, wie gesagt, noch nicht entscheiden.

9. Die Anordnung der Teilchen. Recht aufschlußreich kann die Untersuchung der Anordnung der Teilchen in den Krystallen werden. Es treten alle Erscheinungen auf, welche bei blauem Steinsalz beobachtet werden konnten: neben wolkenförmiger Anordnung treten die Teilchen in gekrümmten oder geraden Kanälen auf. Letztere wurden hauptsächlich nahe den Spaltflächen der Krystalle gefunden, zeigten sich also besonders deutlich bei der Beobachtung im Kardiodikondensor. Auch in den wolkenförmigen Teilchenanordnungen herrscht insofern noch eine besondere Ordnung, als wenigstens ein erheblicher Prozentsatz der Teilchen nicht beliebig über das Volumen des Krystalles verteilt ist. Es konnte an Einkrystallen, welche bei besonders guter Ausbildung nur relativ geringe Goldmengen enthielten, leicht beobachtet werden, daß die Teilchen in Flächen angeordnet sind, welche durch geeignete Verschiebung des Präparates, des Lichtkegels und des Mikroskopobjektes genau verfolgt werden konnten, so daß genaue Zählungen nicht nur eine Raumdichte, sondern auch eine Flächendichte der Teilchenzahl liefern werden. Diese zweidimensionalen Systeme von Stellen, welche von den Goldteilchen bevorzugt werden, sind offenbar als submikroskopische »Spalten« im Krystallgefüge anzusehen.²

Diese Spalten sind zum größten Teil nicht eben und anscheinend auch nicht krystallographisch orientiert.³ Infolge ihrer geringen Breite zeigen sie weder Reflexionen noch Farben dünner Blättchen und es bleibt fraglich, ob sie in jedem normal ausgebildeten Krystall vorhanden sind und nur durch die in ihnen sich abscheidenden Au-Teilchen sichtbar werden, oder ob die Abscheidung der Goldteilchen erst diese Störung im Krystall hervorbringt. Um dies zu untersuchen, wurde ein Stück eines gut ausgebildeten Krystalles, welches zum Teil durch Au gefärbt, zum Teil ungefärbt war, starker Ra-Bestrahlung ausgesetzt; weder in der Lumineszenz noch in der Verfärbung ließ sich eine wesentliche Verschiedenheit

Beides besonders auffallend bei der Zone *G*.

Diese sind also gewissermaßen zusammenhängende Systeme von »Lockerstellen« des Krystallbaues (Smekal) und sind als solche vielleicht für die elektrische Leitung im Krystall von Bedeutung. (Vgl. auch die Erscheinungen beim Elektrizitätsdurchgang durch erhitzte Krystalle.) Über die Allgemeinheit ihres Auftretens siehe weiter unten.

³ Von besonderem Interesse dürfte die diesbezügliche Untersuchung nicht regulärer Krystalle werden.

der goldhaltigen von den goldfreien Partien beobachten, was für die erste der erwähnten Möglichkeiten spricht und überhaupt dafür, daß es möglich ist, die Au-Sole so herzustellen, daß sich die Struktur des Krystalls nicht wesentlich von der ohne Gold entstehenden unterscheidet.¹

Eine sehr schöne Erscheinung konnte leider nur in einem einzigen Falle beobachtet werden; auf einer freien Oberfläche der Zone G fanden sich über 100 Goldteilchen verschiedener Helligkeit in einem vollkommen regelmäßigen quadratischen ebenen Gitter angeordnet. Die Erscheinung erinnert an die hin und wieder beobachtete regelmäßige Anordnung von Einschlüssen in Krystallen.

10. Bewegung der Teilchen im Krystall. Es fiel bei vielen Präparaten auf, daß in der Nähe größerer »Spalten« mit zahlreichen Teilchen die Verteilungsdichte erheblich abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß während des Abkühlungsprozesses die Teilchen aus kleineren Störungen des Krystalls nach größeren Störungen hinwandern, wie dies allgemein bei Rekristallisation der Fall zu sein scheint.^{2, 3}

Ähnlich wird wohl auch die Erscheinung zu deuten sein, die als Sammelkrystallisation der Na-Teilchen im blauen Steinsalz von Przibram beobachtet wurde; es treten unter den gelbroten, mäßig hellen Partikeln einzelne sehr helle Beugungsscheibchen auf, die auch manchmal merklich von der Kreisform abweichen. In der Nähe dieser großen Teilchen ist die Verteilungsdichte erheblich herabgemindert; oft zeigt sich auf dem mäßig hellen Grund ein völlig dunkler Hof um das sehr helle Teilchen. Solches »Wachsen« größerer Teilchen auf Kosten der kleineren wurde von Siedentopf als Folge des verschiedenen Dampfdruckes der verschieden großen Kugeln gedeutet. Diese Deutung ist jedoch hier in Anbetracht des sehr geringen Dampfdruckes des Goldes wohl kaum ausreichend und es scheint sich also auch bei dieser Erscheinung um den oben geschilderten Vorgang der Verdrängung zu handeln, über dessen Mechanismus allerdings nur Vermutungen aufgestellt werden können.

Dieselbe Annahme vermag auch vielleicht das oben erwähnte Auftreten der Teilchen in (meist gekrümmten) Kanälen zu erklären; diese wären dann als Schnittlinien submikroskopischer Spalten zu betrachten; bei dem angenommenen Wanderungsvorgang müßten die Teilchen aus den Spalten nach deren Schnittlinien wandern, welche ja jedenfalls die stärkeren Gitterstörungen darstellen.

Es scheint, daß auch die Zonenbildung in der Schmelze zu einem wesentlichen Teil durch diese Wanderung bewirkt wird.⁴

¹ Hier muß auf eine Fehlerquelle hingewiesen werden, die bei weiteren Versuchen ausgeschaltet werden wird. Bei der Reduktion von AuCl_3 in der KBr-Schmelze entsteht offenbar neben dem vorhandenen KBr auch KCl, welches die Struktur der KBr-Krystalls immerhin beeinflussen könnte.

² Vgl. auch die Selbstreinigung flüssiger Krystalle.

³ Ob die Beobachtungen an den erhitzten Krystallen durch diesen Prozeß allein erklärt werden können, läßt sich noch nicht entscheiden.

⁴ Über die Größe der wandernden Teilchen kann vorläufig nichts gesagt werden.

Die ultramikroskopischen Teilchen an freien Oberflächen ließen sich unter Umständen vom Krystall loslösen. Bei Benetzung der Oberfläche mit Brombenzol konnte man an einzelnen Teilchen sehr schön beobachten, wie sie allmählich aus ihrem Platz herausgelöst werden, in zitternde Bewegung geraten, manchmal wieder hängen bleiben und schließlich unter lebhafter Brown'scher Bewegung fortschwimmen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anzahl kolloiddisperser Verteilungen insbesondere von Metallen in Krystallen als Dispersionsmitteln hergestellt und gezeigt, daß Krystalle diese Rolle offenbar in viel allgemeinerer Weise übernehmen können, als es bisher bekannt war. Solche Sole lassen sich so herstellen, daß der Krystallbau durch die disperse Phase nicht merklich gestört scheint, soweit sich dies am Habitus der Krystalle und durch die Verfärbung kontrollieren läßt. Es muß noch dahingestellt bleiben, ob das Entstehen der kolloiden Partikeln jene Störungen des Gitters, an welchen sie sich schließlich absetzen, bewirkt, oder ob die kolloiden Teilchen nur Störungen sichtbar machen, welche auch sonst vorhanden sind.

Durch Variation der Entstehungsbedingungen lassen sich Verteilung und Eigenschaften der Teilchen in weiten Grenzen verändern.

Aus der Anordnung der Teilchen in flächenhaften oder linearen Systemen, aus dem Auftreten von »Sammelkrystallisation« sowie aus dem Einfluß der Erhitzung läßt sich die Vermutung ableiten, daß das Material der Teilchen, sei es in mikroskopischer, sei es in gröberer Form bei hinreichend hoher Temperatur (Rekrystallisation) im festen Krystall merklich von den Stellen kleinerer zu Stellen größerer Gitterstörung hinwandert.

Farbe, Helligkeit, normale und anomale Polarisation des zerstreuten Lichtes werden untersucht und Schlüsse auf die Größe und besonders auf die Gestalt der Teilchen gezogen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: [137_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Urbach Franz

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 216. Über Sole in Krystallen. 147-156](#)