

Eine ausführliche Mitteilung, welche diesen Bericht ergänzen und über den weiteren Fortgang der Arbeit berichten soll, wird seinerzeit in den Monatsheften für Chemie erfolgen.

Prag, den 2. März 1910.

109. H. Siedentopf:

Über die Umwandlung des Phosphors im Kardioid-Ultramikroskop.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. März 1910.)

Bringt man ein Stückchen weißen Phosphors in die Quarzkammer des Kardioid-Ultramikroskops¹⁾, so läßt sich die Umwandlung in roten Phosphor bei etwa 1500-facher Vergrößerung bequem verfolgen. Die Ursache der Umwandlung ist das Licht, und zwar wesentlich das des sichtbaren Spektrums. Die langwelligen Strahlen werden durch lange Wasserkammern abgehalten und die kurzwelligen durch das Glas der Beleuchtungslinsen absorbiert. Die Erscheinung spielt sich nur im scharf umgrenzten Sehfeld des Kardioid-Kondensors ab, dessen Durchmesser durch das vom Kondensor entworfene Bild der Beleuchtungslinie bestimmt wird und nur einige Zehntel Millimeter beträgt. Als Lichtquelle dient eine Bogenlampe.

Verschiebt man das Präparat mikrometrisch und stellt eine bisher unbelichtete Stelle ein, so wiederholt sich der Vorgang, dessen einzelne Phasen folgende sind.

Fast momentan nach der Belichtung treten in dem vorher infolge des optisch leeren weißen Phosphors dunklen Sehfelde weiße, submikroskopische Pünktchen auf, im geringen Abstand von etwa ein halb μ . Die Helligkeit dieser Teilchen nimmt infolge ihres Wachstums (vielleicht Lumineszenz?) rapid zu, so daß eine weitere Beobachtung wegen zu großer Lichtfülle unmöglich wird. Erst wenn man ein Kobaltglas auf das Okular legt, kann man den Vorgang weiter verfolgen.

Das Kobaltglas absorbiert die für das Auge besonders wirksamen gelben Strahlen, läßt aber blaue und rote Strahlen hindurch. Unter dem Schutz des Kobaltglases erkennt man nun leicht, daß sich die weißen Teilchen sämtlich in rote umwandeln. Die farbige Um-

¹⁾ Näheres hierüber vergl. H. Siedentopf, Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Ges. **12**, 6—47 [1910].

wandlung des Phosphors erfolgt also erst nach Bildung einer kolloiden Phase.

Eine etwas andere Struktur bekommt der Vorgang, wenn wir die erste Beleuchtung mit gedämpftem Licht vornehmen, indem wir etwa eine Mattscheibe dicht unter dem Kondensor einschalten. Man erblickt dann ebenfalls das Auftreten von vereinzelt weißen, submikroskopischen Pünktchen, aber deren Abstand ist viel größer als zuvor und beträgt etwa das Zwanzigfache und mehr. Wenn nun auch weniger Teilchen sich bilden, so nehmen sie doch alsbald fort-dauernd an Helligkeit zu, wobei sie aber nicht mehr rund bleiben, sondern nach drei oder mehr Seiten hin weißliche Verlängerungen aussenden, die teils geradlinig, teils schwach gekrümmt sind. Diese sind unpolarisiert, so daß man über eine etwaige krystallinische Natur nichts aussagen kann. Schalten wir hierauf die Mattscheibe aus und lassen das intensive Licht ungehindert Zutreten, so entfalten diese Teilchen mit ihren Verlängerungen in wenigen Sekunden eine intensive Lichtemission, und unter dem Schutze des Kobaltglases erkennen wir das Anlaufen mit roter Farbe. Man sieht gelegentlich sehr deutlich die Farbumwandlung von den Zentren aus in die Verlängerungen hinein fortschreiten. Dabei werden die Verlängerungen noch größer, es entstehen zahlreiche neue Zentren und Verlängerungen, die benachbarten stoßen mit den Enden aneinander, und in Kürze ist das ganze Sehfeld mit einem feinen Geflecht rotfarbiger Maschen durchzogen. Im Innern dieser Maschen bleibt das Sehfeld dunkel.

Im Dunkeln geht die Erscheinung nicht zurück. Sie läßt sich an anderen Stellen des Sehfeldes, die noch nicht belichtet waren, wiederholen, so daß man mit einem Präparat fast hundert Einzeldemonstrationen des Vorgangs zeigen kann.

Benutzt man als Objekt eine hochkonzentrierte Lösung von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, so ist der Vorgang ganz ähnlich. Man beobachtet jedoch noch eine frühere Phase, die im reinen Phosphor nicht wahrzunehmen ist. Es entstehen nämlich bei Zutritt der Beleuchtung zu der unbelichteten, optisch leeren Phase blitzartig an allen Stellen des Sehfeldes weiße Submikronen mit lebhafter Molekularbewegung. Sie werden aber sofort adsorbiert und bleiben an den Wänden der Quarzkammer haften. Der weitere Vorgang des Auftretens der Verlängerungen, der Maschenbildung und schließlich des Anlaufens mit roter Farbe ist gleich dem beim reinen Phosphor beschriebenen. Ich vermute als Ursache für diese Adsorption, daß die Teilchen entweder elektrisch neutral sind oder eine entgegengesetzte Ladung tragen, wie die Wände der Quarzkammer, die übrigens nur $1-2\mu$ von einander abstehen. Die Submikronen einer kolloiden Goldlösung

kann man nämlich drei Tage lang in lebhafter Molekularbewegung innerhalb der engen Kammer beobachten, ohne daß Adsorption auftritt. In letzterem Falle vermute ich gleiche negative Ladung der Au-Teilchen und der Quarzwände als Ursache des Nichteintretens der Adsorption durch die Kammerwände.

Durch diese Beobachtungen wird es sichergestellt, daß die Umwandlung des weißen Phosphors in roten Phosphor im kolloiden Gebiet verläuft. Etwas Ähnliches ist dann auch für die Umwandlung von Arsen und Selen zu erwarten, worüber ich in Kürze zu berichten hoffe.

Diese Beobachtungen reihen sich an frühere über Lichtreaktionen im Kardioid-Ultramikroskop¹⁾ an, in denen ich u. a. die photochemische Reduktion von Halogensilber, die Zerstäubung von Benzopurpurin, das Ausbleichen von Eosin beschrieben habe.

Ich füge dem hinzu, daß sich auch z. B. die Reduktion von Kaliumbichromat, wozu mich Hr. W. Biltz veranlaßte, im Lichte des Apparates in wenigen Sekunden ausführen läßt. Noch vollständiger und prompter ist die photochemische Reduktion in einem Tröpfchen konzentrierten Kaliumpermanganats, wo der Bildung von schnell adsorbiertem Braunstein die von kolloidem Mangandioxyd vorangeht, dessen Submikronen eine lebhafte Molekularbewegung zeigen.

Wir haben hiernach in dem von Zeiß-Jena hergestellten Apparat²⁾, der übrigens etwa zwanzigmal lichtstärker ist als das frühere Spalt-Ultramikroskop, ein äußerst wirksames Hilfsmittel, um die Energie des Lichtes in chemische Energie umzuwandeln und dabei den Vorteil, bei Verwendung allergeringster Substanzmengen (ein Zehntel Kubikmillimeter reicht aus) gleichzeitig mit den höchsten Vergrößerungen und der denkbar intensivsten Lichtkonzentration untersuchen zu können. Die Mehrzahl der bekannten und wahrscheinlich noch viele zurzeit unbekannte Lichtreaktionen werden sich in der Quarzkammer dieses Apparates verfolgen lassen, der somit eine neue »Ultramikrochemie« anbahnt.

Jena, 22. Februar 1910.

¹⁾ H. Siedentopf, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6, 3—6 [1910].

²⁾ Näheres gibt die ausführliche Gebrauchsanweisung dieser Firma.