

*Naria. t.*

*I 4*

Ueberreicht vom Verfasser.

---

Sonderabdruck

aus

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie

und für

mikroskopische Technik

---

[Mitteilung aus dem Institut für Mikroskopie an der Universität Jena.]

## Über pleochroitische Silberkristalle und die Färbung mit Metallen.

Von

**H. Ambronn**  
in Jena.



Im Jahre 1896 veröffentlichte ich in den Berichten der Sächs. Gesellsch. d. Wiss. eine Mitteilung über die Färbung von pflanzlichen und tierischen Fasern mit Gold- und Silbersalzen und den dabei auftretenden sehr starken Pleochroismus.<sup>1</sup> Auch doppelbrechende Gelatine zeigte bei Behandlung mit Silbernitrat oder Goldchlorid eine ganz ähnliche Verschiedenheit in der Absorption. Ich hatte schon damals die Vermutung ausgesprochen, daß der Pleochroismus in diesen Fällen auf die Einlagerung der Metalle in ihren allotropen Modifikationen zurückzuführen sei, und daß wahrscheinlich außer der regulär kristallisierenden Form des Silbers und des Goldes noch eine in anisotropen und pleochroitischen Kristallen auftretende Form existiere. Als Stütze für diese Vermutung konnte ich damals nur die weitgehende Analogie in der Farbe der Fasern und der Gelatine mit den Farben der allotropen oder kolloidalen Metalllösungen anführen; außerdem wies ich auf den starken Pleochroismus der zuerst von KUNDT<sup>2</sup> durch Zerstäubung hergestellten Metallspiegel hin. Versuche, die Fasern direkt mit den kolloidalen Metalllösungen zu färben, hatten zwar keinen Erfolg gehabt, ich konnte aber einige Jahre später in Gemeinschaft mit R. ZSIGMONDY<sup>3</sup> nachweisen, daß Gelatine mit kolloidaler Gold- oder Silberlösung vermischt im gespannten Zustande denselben starken Pleochroismus zeigt, wie die

---

<sup>1</sup>) Sitzb. d. math.-naturw. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. XLVIII, 1896, p. 613—628.

<sup>2</sup>) WIEDEM. ANN. Bd. XXVII, 1886, p. 61.

<sup>3</sup>) Sitzb. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. LI, 1899, p. 13—15.

mit den Metallsalzen behandelten Fasern oder Gelatinestreifen. Daraus durfte mit ziemlicher Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß die weitgehende Übereinstimmung im optischen Verhalten in beiden Fällen auf der Identität der färbenden Körper beruhe, die in dem einen Falle direkt durch Färben mit den allotropen oder kolloidalen Lösungen, im andern Falle durch Behandlung mit Silber- und Goldsalzen in der Gelatine eingelagert werden.

Neuerdings ist es mir nun auch gelungen, meine damals ausgesprochene Vermutung noch nach einer andern Richtung zu begründen. Bei der Entstehung der Farben in den mit den Metallsalzen behandelten Fasern oder Gelatinestreifen spielt sich jedenfalls ein Reduktionsprozeß ab, und zwar erfolgt diese Reduktion in sehr engen Räumen, nämlich in den Micellarinterstitien. Welche Dimensionen hier in Betracht kommen, läßt sich natürlich nicht genau angeben, wohl aber kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich um Strecken von nur wenigen Milliontelmillimetern handelt. Es bietet nun gar keine Schwierigkeit, auf andere Weise solche Räume herzustellen, die wenigstens in einer Richtung so kleine Dimensionen besitzen.

Wenn die chemische Natur der Fasern keine wesentliche Rolle bei dem Reduktionsvorgang spielt, so war zu erwarten, daß sich in derartigen Räumen die Reduktion jener Metallsalze in ähnlicher Weise abspielen werde, wie in den Fasern. Diese Erwartung hat sich nun insofern erfüllt, als in der Tat aus Lösungen von Silbernitrat bei geeigneter Behandlung anisotrope und sehr stark pleochroitische Kristalle sich bilden, deren sonstiges Verhalten zu dem Schlusse drängt, daß man es mit einer labilen Form des Silbers zu tun habe, deren Kristalle nicht dem regulären, sondern einem andern, vermutlich dem rhombischen Kristallsystem angehören.

Die Methode, die zur Herstellung jener äußerst engen Räume dient, ist sehr einfach; sie beruht auf demselben Verfahren, das ich schon früher zur Erzeugung sehr dünner Kristalle, z. B. von Jod, Kongorot, Methylenblau angewandt hatte.<sup>1</sup> Drückt man zwei ebene gut gereinigte Glasplättchen fest aufeinander, so entstehen NEWTONSche Farbenringe und innerhalb der Ringe meist auch mehr oder weniger ausgedehnte Flächen, die im auffallenden Lichte schwarz erscheinen. Gerade an diesen Stellen beträgt nun die Dicke der zwischen den

<sup>1</sup>) Berichte d. Deutsch. Botan. Ges. Bd. VI, 1888, p. 228.

beiden Platten befindlichen Schicht nur noch wenige Milliontelmillimeter ( $\mu\mu$ ), und dieser Abstand dürfte jedenfalls den submikroskopischen Micellarinterstitien vergleichbar sein. Man verwendet zu den Versuchen am besten Objektträger aus gutem Spiegelglas und möglichst ebene Deckgläser. Die Hauptbedingung für das Gelingen der Versuche ist eine äußerst sorgfältige Reinigung der beiden Glasflächen; vor dem Auflegen des Deckglases müssen beide Flächen nochmals mit einem ganz reinen Haarpinsel abgestäubt werden. Auf den in dieser Weise vorbereiteten Objektträger bringt man nun mittels eines feinen Glasfadens eine sehr geringe Menge der Silbernitratlösung und legt dann möglichst rasch das gut abgestäubte Deckglas darüber. Bei leichtem Andrücken des Deckglases mit dem Finger erhält man breite Ringe in den Farben der ersten Ordnungen, zugleich aber auch ausgedehntere Partien, die im auffallenden Lichte nur Schwarz zeigen. Die so hergestellten Präparate läßt man nun einige Tage an einem hellen Fenster liegen, es verdunstet dabei der größte Teil der Flüssigkeit und in den farbigen Ringen bilden sich dünne Kristalle des benutzten Salzes; in den schwarzen Partien bleibt jedoch noch längere Zeit eine Flüssigkeitsschicht erhalten, deren Dicke jedenfalls, wie schon erwähnt, nur wenige  $\mu\mu$  beträgt.

Meine Absicht ging nun zunächst dahin, jene dünnen Kriställchen in irgendeiner Weise so zu Silber zu reduzieren, daß gewissermaßen Pseudomorphosen von Silber nach Silbernitrat entstanden. Alle Versuche in dieser Richtung schlugen aber vollständig fehl. Dagegen ergab sich das für die vorliegende Frage viel wichtigere Resultat, daß innerhalb der äußerst dünnen Flüssigkeitsschicht stark pleochroitische Kristalle von sehr verschiedener Gestalt entstehen, deren Wachstum und Formveränderung mehrere Tage hindurch beobachtet werden kann. Es scheint also hier die Reduktion ausschließlich durch den Einfluß der Belichtung zustande zu kommen. Meist bilden sich unregelmäßig geformte dunkelblaugraue Plättchen, die bei Untersuchung im polarisierten Lichte einen sehr deutlichen Pleochroismus indigoblau-gelb oder hellblau-rotviolett zeigen. Der Umstand, daß zwei deutlich verschiedene Formen des Pleochroismus auftreten, weist darauf hin, daß es sich um optisch-zweiachsige Kristalle handelt; die äußere Form der Plättchen, sowie die Lage der Auslöschungsrichtungen läßt auf die Zugehörigkeit der Kristalle zum rhombischen System schließen; eine genauere kristallographische Bestimmung dürfte bei der meist ganz unregelmäßigen Begrenzung der Plättchen, die sich fast stets zu drusenförmigen Gruppen zusammen-

lagern, kaum auszuführen sein. Außer diesen Formen treten, wenn auch seltener, nadelartige Kristalle und in ganz einzelnen Fällen sehr regelmäßig gestaltete Sphärokristalle auf. Sowohl die Nadeln, wie die Sphärokristalle zeigen nur den Pleochroismus indigoblau-gelb; die Sphärokristalle besitzen demnach über dem Polarisator zwei blaue und zwei gelbe Sektoren, und zwar geht die Polarisations-ebene des Polarisators durch die gelben Sektoren hindurch.

Es kann ja allerdings nun die Frage gestellt werden, ob man es in diesen optisch anisotropen und pleochroitischen Kristallen wirklich mit elementarem Silber zu tun habe, oder ob nicht vielmehr eine niedere Oxydationsstufe dieses Metalls vorliege. Eine völlig sichere Beantwortung dieser Frage auf Grund der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen wird sich allerdings nicht geben lassen, doch sprechen verschiedene Gründe dafür, daß die Kristalle eine labile Modifikation des Silbers selbst darstellen. Der Charakter des Pleochroismus ist derselbe wie bei den mit Silbernitrat behandelten Fasern, und die allgemeine Annahme geht doch wohl dahin, daß in diesen Fällen eine Reduktion zu elementarem Silber vorliege. Auch die von KUNDT und später von F. BRAUN<sup>1</sup> durch Zerstäubung von Drähten hergestellten, doppelbrechenden Silberniederschläge zeigen ähnliche Verschiedenheiten in der Absorption. Nicht bloß in dem optischen Verhalten besteht zwischen den in engen Räumen gewachsenen Kristallen und jenen Silberniederschlägen eine weitgehende Analogie, sondern auch noch in einem andern Punkte, nämlich darin, daß beide mit der Zeit ihre Doppelbrechung und damit natürlich auch den Pleochroismus verlieren. Bei den KUNDT'schen Spiegeln tritt diese Veränderung erst nach längerer Zeit ein,<sup>2</sup> bei den aus Silbernitratlösung entstandenen Kristallen kann man sie auf zweierlei Weise unter dem Mikroskop direkt beobachten. Sprengt man nämlich das Deckglas ab, so bemerkt man sofort nicht bloß die Veränderung im optischen Verhalten, sondern es tritt auch in der Regel eine wesentliche Veränderung der Form und der Färbung ein. Besonders deutlich kann man diesen Vorgang beobachten, wenn man Präparate wählt, in denen die Kristalle in drusenförmig zusammengelagerten Plättchen ausgebildet sind. Diese Drusen wandeln sich nach Wegnahme des Deckglases in metallisch glänzende Spiegel um,

<sup>1</sup>) DRUDES Ann. Bd. XVI, 1904, p. 1—19, u. 238—281.

<sup>2</sup>) Vgl. BRAUN, F., DRUDES Ann. Bd. XVI, 1904, p. 4 und KAEMPF, F., ebenda, p. 321.

wobei nicht nur die frühere Begrenzung stark verändert wird, sondern auch ein Wechsel der Farbe im durchfallenden Licht von dunkelblaugrau in ein intensives Stahlblau eintritt. Auch ohne Entfernung des Deckglases läßt sich die Umwandlung leicht beobachten, wenn das Wachstum einer solchen Druse mehrere Tage hindurch unter dem Mikroskop verfolgt wird. Man sieht dann, daß in einer aus lauter stark pleochroitischen Plättchen bestehenden Druse nach drei oder vier Tagen an einzelnen Stellen der Pleochroismus völlig verschwindet und eine wesentlich anders begrenzte, metallisch glänzende Schicht entsteht. Diese Veränderung breitet sich allmählich immer weiter aus und ergreift schließlich fast die ganze Druse; nur an deren Rande entstehen immer neue pleochroitische Plättchen, die aber nach einigen Tagen dieselbe Umwandlung erfahren. Diese Umwandlung, sowie das Weiterwachsen der Kristalle scheint ganz zu unterbleiben, wenn man die Präparate nach Bildung der pleochroitischen Kristalle im Dunkeln aufbewahrt. Es ist mir sehr wahrscheinlich, daß bei dem fortschreitenden Wachstum der Drusen die Dicke an einzelnen Stellen vergrößert und infolgedessen das Deckglas etwas emporgehoben wird; es könnte dadurch sehr wohl die Entfernung zwischen Deckglas und Objektträger, die ursprünglich nur wenige  $\mu\mu$  betrug, an diesen Stellen beträchtlich vergrößert werden. Ist aber eine solche lokale Erweiterung des Raumes geschaffen, dann erfolgt die eben geschilderte Umwandlung der labilen Modifikation in die stabile des gewöhnlichen Silbers.

Man würde demnach anzunehmen haben, daß in den mit Silbernitrat behandelten Fasern die labile Modifikation des Silbers in sehr kleinen gleichsinnig orientierten Kristallen eingelagert sei, und daß in den engen Micellarinterstitionen dieser labile Zustand dauernd erhalten bleibe, etwa wie bei isodimorphen Mischkristallen häufig die eine Komponente in einer Kristallform erhalten bleibt, in der sie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht bestehen kann. Es soll hier nicht weiter auf diese Analogie zwischen gefärbten Fasern und Mischkristallen, gefärbten Kristallen und ähnlichen Gemengen eingegangen werden, nur soviel mag noch erwähnt werden, daß die Annahme des Dimorphismus für Silber und auch für andere bisher nur als regulär bekannte Metalle meines Erachtens gar nichts Befremdendes hat. Viele andere regulär kristallisierende Körper sind dimorph; auch einigen, dem Silber nahestehenden Metallen, wie Palladium und vermutlich auch den anderen Platinmetallen kommt diese Eigenschaft zu. Bemerkenswert ist auch, daß ein Goldamalgam tetragonalkristalli-

siert, während doch bisher sowohl für Gold wie für Quecksilber nur die reguläre Modifikation bekannt ist.

Wenn die Annahme begründet ist, daß bei der Silberfärbung die Einlagerung des Metalls in einer nicht regulären Form erfolgt und dadurch der starke Pleochroismus hervorgerufen wird, so ist auch zu erwarten, daß bei Färbung mit anderen Metallen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten. Daß bei Behandlung mit Goldchlorid in den verschiedensten Fasern ebenfalls ein sehr starker Pleochroismus erzeugt wird, habe ich schon früher nachgewiesen. Inzwischen ist es nun auch gelungen, mit Platin, Palladium, Quecksilber<sup>1</sup>, ferner mit Selen und Arsen in Nesselfasern intensive Färbungen und Pleochroismus hervorzurufen; und ich zweifle gar nicht daran, daß sich bei Versuchen mit anderen Metallen, die noch im Gange sind, ganz ähnliche Resultate ergeben werden. Es soll hier nicht näher auf diese Färbungen eingegangen werden, da demnächst an anderer Stelle darüber berichtet werden wird.

Es lag nun die Frage nahe, ob sich nicht aus Goldchlorid- und Platinchloridlösungen ebenso wie aus Silbernitrat in sehr engen Räumen anisotrope und pleochroitische Kristalle ausscheiden. Bei Goldchlorid ist es mir in der Tat gelungen, nadelförmige, stark doppelbrechende Kristalle zu erhalten, die denselben Pleochroismus weinrot-blaugrün zeigen, wie er in den mit Goldchlorid behandelten Fasern auftritt. Bei Platinchlorid habe ich bisher trotz vieler Bemühungen noch keine sicheren Resultate in dieser Richtung erhalten; ich hoffe jedoch, auch bei Platin und den anderen Metallen, mit denen Färbungen bereits ausgeführt wurden, zu ähnlichen Resultaten wie beim Silber und Gold zu gelangen.

Auch über eine weitere Frage, die von allgemeinerem Interesse ist; sollen noch Versuche angestellt werden. Da die Färbungen der Fasern mit Quecksilber leicht gelingen, so ist zu erwarten, daß sich in den Fasern, die bereits mit einem anderen Metall gefärbt sind, Amalgame erzeugen lassen.

Zum Schlusse möge noch auf die Beziehungen hingewiesen werden, die zwischen den im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen und den schon erwähnten Untersuchungen von F. BRAUN über das optische Verhalten von Metallspiegeln bestehen. BRAUN hat in seinen Mitteilungen mehrfach auf den Pleochroismus der mit Silber und

<sup>1</sup>) Vgl. Fox, K., Beiträge zur Kenntnis der Färbereivorgänge (Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie, IV. Jahrg., H. 11).

Gold gefärbten Fasern Bezug genommen; er hat die verschiedene Absorption in den von ihm und früher von KUNDT hergestellten Metallspiegeln auf eine Gitterwirkung zurückgeführt und diese Erklärung auch auf die Erscheinungen in den gefärbten Fasern ausgedehnt. In einem anisotropen trüben Medium oder in einem Gitter mit verschiedenen Abständen in verschiedenen Richtungen können, wie ich früher schon hervorgehoben habe<sup>1</sup>, zweifellos Unterschiede in der Absorption auftreten; es ist nur nicht recht verständlich, warum manche intensive Färbungen von Fasern, auch solche mit Silber und Gold, absolut keinen Pleochroismus erkennen lassen. Daß bei gefärbten Fasern in manchen Fällen solche Gitterwirkungen zustande kommen, ist keineswegs ausgeschlossen; es ergibt sich aber meines Erachtens eine viel plausiblere Erklärung des starken Pleochroismus, wenn man nachweisen kann, daß die färbenden Substanzen, also z. B. Gold, Jod, Silber, Kongorot, in optisch anisotropen und pleochroitischen Kristallen existieren, oder daß wenigstens unter gewissen Umständen aus den zur Färbung benutzten Lösungen Kriställchen entstehen, die in ihrem optischen Verhalten mit dem der gefärbten Fasern eine weitgehende Übereinstimmung zeigen.

---

<sup>1</sup>) Sitzb. Sächs. Ges. Wiss. Bd. XLVIII, p. 621 u. 622.

Jena, September 1905.

[Eingegangen am 6. Oktober 1905.]



