Tabelle IV

Adsorption von Fluoreszeïn an Carbo anim.
pur. sicc. (E. Merck).

Volumen der Lösung: 500 ccm; Fluoreszeïn-
menge: 0,050 g; Dauer: 1,5 Stunden.

Messung der Konzentrationen durch Vergleich
der Fluoreszenzintensität.

Kohle in g	c Gleichgewichts- konzentration in g/Liter	$\frac{X}{m}$ Adsorb. Fluoreszeïn- menge pro 1 g Kohle
0,8	0,00040	0,062
1,0	0,00010	
1,0	0,00008	
1,0	0,00008	
	Mittel 0,00009	0,050
1,2	0,00004	
1,2	0,00005	
1,2	0,00005	
	Mittel 0,00005	0,042
1,5	0,00002	
1,5	0,00002	
	Mittel 0,00002	0,033
1,7	0,000010	
1,7	0,000007	
	Mittel 0,000008	0,029
2,0	0,000004	
2,0	0,000055	
	Mittel 0,000004	0,025

mit Konstanz der Zahlen a und $\frac{1}{n}$ nachge-
wiesen ist.

Als Werte für die Gleichungskonstanten
ergibt sich graphisch:

$$a = 0,25 \quad \frac{1}{n} = 0,18$$

Der gefundene Exponent reiht sich den von
H. Freundlich und G. Losev an anderen
Farbstoffen gefundenen Exponenten durchaus
an. Damit erledigt sich unsere eingangs auf-
geworfene Frage nach dem Aussehen der Ad-
sorptionsisotherme im Gebiete tiefer Konzen-
trationen dahin, daß bis zu etwa 0,000001 g/Liter
das Exponentialgesetz seine Gültigkeit behält.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, daß für die Adsorption von
Fluoreszeïn an Tierkohle in wässriger Lösung
bis zu Konzentrationen von 0,000001 g/Liter
die Beziehung

$$\frac{X}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

zu Recht besteht.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-
chemischen Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule Zürich ausgeführt, auf
Anregung und unter Leitung von Herrn Prof.
Dr. Baur. Für seine lebenswürdige Unter-
stützung möchte ich ihm hier meinen auf-
richtigen Dank bezeugen.

Zürich, April 1914.

Ueber einige Schrumpfungsvorgänge.

Von Raphael Ed. Liesegang.
(Neurologisches Institut, Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 24. März 1914)

1. Bildung allseitig geschlossener
Hohlräume durch „Innenschrumpfung“.
Werden bei der Leim- und Gelatinefabrikation
die Folien zu rasch getrocknet, so treten darin
runde Hohlräume auf. Der Umfang des Gallert-
stückes vermindert sich dann nicht derart, wie
dies dem Wasserverlust entsprechen würde.
Man kann hier von einer teilweisen Innen-
schrumpfung sprechen. Ursache ist das zu
rasche Unelastischwerden der peripheren Gallert-
teile. (Während des Trocknens gehört nämlich
die Gelatinegallerte nicht zu den elastischen.)
Dadurch konzentriert sich die Masse nach diesem
selbstgebildeten Außengerüst hin.

Indem O. Bütschli die Gallerte vor der
mikroskopischen Untersuchung mit Alkohol,

Chromosäure usw. „fixierte“, verwandelte er
sie in unelastische. Damit veranlaßte er Innen-
schrumpfungen. — Auf die Schwächen der
Bütschli'schen Form der Wabentheorie der
Gallerten soll nicht näher eingegangen werden,
da dies schon W. Pauli, R. Zsigmondy u. a.
in hinreichendem Grade taten.

Gallertstruktur ist für das Auftreten derartiger
Hohlräume nicht nötig. Sie zeigen sich auch
in Stahlblöcken, welche in Koquillen erstarrt
sind. Auch hier findet eine Konzentrierung
des Materials nach der zuerst festwerdenden
Peripherie hin statt. Läßt man, wie es bei dem
Verfahren von R. Hadfield¹⁾ geschieht, eine

¹⁾ R. Hadfield, Bull. Am. Inst. Min. Eng. 669 (1913).

Seite des Blocks sich langsamer abkühlen, so verkleinert er sich als Ganzes, und die gefährliche Innenschrumpfung fällt deshalb weg.

Besonders beim Abschrecken muß die Innenschrumpfung stark werden. Es ist deshalb fraglich, ob wirklich bei der Moissan'schen Methode der Diamantherstellung so ungeheure Drucke im Innern entstehen, wie er vermutete.

Ebenso wie O. Bütschli sind auch die Histologen zuweilen durch die Innenschrumpfungs-Artefakte irregeführt worden, welche bei der Fixierung tierischer Gewebe entstehen. W. Spalteholz gibt eine Verkleinerung bis zu 10 Proz. an. Bei vollkommener Entwässerung müßte sie natürlich sehr viel größer sein, wenn nicht Lücken im Innern entstünden. Daher stammen die perivaskulären Räume der Blutgefäße im Gehirn, solche um die Ganglienzellen, in den Muskeln usw.²⁾

Aber was hier ein Fehler der histologischen Technik ist, kann unter pathologischen und vielleicht auch unter physiologischen Verhältnissen intravital herbeigeführt werden. Th. Bokorny sah zahlreiche große Vakuolen im Innern von Amöben auftreten³⁾, als er sie mit verdünnter wässriger Koffeinelösung behandelte. Diese bewirkt einen Wasseraustritt aus dem Plasmaeweiß.

II. Innenschrumpfungsräume, welche nach außen kommunizieren. Um philologischen Erörterungen, wie weit man bei solchen noch das Recht habe, von Innenschrumpfung zu reden, aus dem Weg zu gehen, sei das Verhalten einer Gummiarabikumlösung erwähnt, welche in einem Glasgefäß langsam eintrocknete. Es bildete sich zuerst ein kleiner allseitig geschlossener Hohlraum, bei dem man ebenso wie bei den histologischen Präparaten zuerst leicht irrthümlicherweise an eine Gasentwicklung durch Zersetzungs Vorgänge denken könnte. Dann erst entstand an einer Stelle ein ganz schmaler Kanal nach außen. Durch diesen trat Luft ein und Wasserdampf aus. Für die sich im Verlauf einiger Wochen entwickelnde weite Höhle war also eine Innenschrumpfung das Primäre.

Ein auffallend regelmäßiger Fortschritt solcher Innenschrumpfung zeigte sich bei Lösungen von Azetylzellulose (Cellit), welche in Eischalen eintrockneten. Der Oberflächenspiegel sank nicht im mindesten ein. Denn die oberste Schicht erlangte bald eine sehr große Starrheit. Nur

an einer Stelle gab sie den außerordentlichen Zugwirkungen nach, welche sich allmählich im Innern entwickelten. Schließlich war fast das Ganze mit einem spiralig verlaufenden Hohlraum erfüllt. Entfernte man die Eischale, so glich das dünne Gerüst außen und innen täuschend einer Schneckenschale. Ueber die vollkommen verschiedenen Entstehungsarten dieser beiden Gebilde braucht natürlich kein Wort verloren zu werden. — Die Anstellung des Versuchs empfiehlt sich als Abschreckungsmittel für solche, welche etwas zu leichtsinnig auf biosynthetischem Gebiet vorgehen.

Von den Gelatinedendriten, welche bei der Innenschrumpfung einer dünnen Gallertschicht zwischen zwei Glasplatten übrig bleiben, wurde schon früher gesprochen. Anlaß zu einem Zurückkommen auf dieselben ist die Tatsache, daß die Form der Luftkanäle durch einen Salzgehalt der Schicht erheblich modifiziert werden kann: Bei dem in Fig. 1 dargestellten Präparat war Kaliumbichromatlösung in eine zwischen zwei Glasplatten befindliche silbernitratthaltige Gelatinegallerte eingedrungen und hatte eine Silberchromatbänderung erzeugt. Später war noch Chlornatriumlösung nachgedrungen. Beim langsamen Eintrocknen entstanden die kristallgerüstähnlichen ziemlich gerade verlaufenden Luftschächte mit den regelmäßig angeordneten kurzen seitlichen Ausläufern. Sie sind typisch für dieses Salzgemisch.

Die Schrumpfungerscheinungen, welche eine dünne Schicht von Wasserglas zeigt, die zwischen zwei Glasplatten eintrocknet (Fig. 2), geben in ihrem ruckweisen Fortschritt darüber Aufschluß, wie manche Bänderungen in Gesteinsspalten entstehen mögen.

III. Vom Altern der Kieselsäuregallerten. Man kann es auffassen als den mittleren Teil einer sehr viel längeren Kette von Geschehnissen, die alle im gleichen Sinn verlaufen. Sie beginnen bereits lange vor der Bildung der Gallerte und äußern sich in der von Th. Graham und anderen festgestellten Viskositätsvermehrung des Sols beim Aufbewahren. Die dispersen Teilchen werden durch Agglutination und nach dem Ostwald'schen Prinzip durch intermediäre Lösung immer größer. Namentlich zuerst geht dies rasch. Denn der verhältnismäßig hohe Betrag von Kieselsäure, welche zu Anfang durch den Dialysator zu gehen vermag, vermindert sich bald beträchtlich.

Die ultramikroskopische Innenschrumpfung der Gallerte ist nur eine Fortsetzung des gleichen Vorgangs: Die Teilchen versuchen noch dichter

²⁾ Th. Stöhr, Lehrb. d. Histologie (14. Aufl., Jena 1910), 93. R. Isenschmid, Frankf. Zeitschr. f. Pathol. 5, 218 (1910).

³⁾ Th. Bokorny, Pflüg. Arch. 137, 488 (1911).

zusammenzutreten. Die eigene Starrheit hindert die Außenschrumpfung. So führt die Reifung eine Zerspaltung herbei. Mit anderen Worten: Die Mizellverbände C. v. Nägeli's, also die Sekundärteilchen W. Mecklenburg's⁴⁾, entfernen sich voneinander beim Anwachsen der Mizellen oder Primärteilchen.

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Gallerten und anderen Massen ist hier eine Austrocknung oder Abkühlung für die Innenschrumpfung nicht notwendig. Das früher schon beschriebene immer Höhersteigen des Tons beim Anschlagen, welches eine Vermehrung der inneren Spannungen anzeigt, schließlich ein Zerreißen der Gallerte findet auch in zugeschmolzenen Gefäßen statt. Und auch der hierin zu beobachtende Austritt von Wasser ist die Folge des dichten Zusammentritts der Teilchen. — Hier ist also in sehr vollkommenem Maße das verwirklicht, was K. Andree in der Petrographie als Diagenese bezeichnet. Und es ist von besonderer Bedeutung, daß es sich gerade um eine solche Substanz handelt, welche als Ver kittungsmaterial in der Geologie eine so hervorragende Rolle spielt.

Diese Kieselsäure altert noch weiter. Aber es geht immer langsamer. Waren zuerst Stunden, dann Wochen notwendig, so werden es jetzt geologische Zeiträume. Es ist der Uebergang in Opal, Chaledon, schließlich in Quarz.

Kann man bei diesem Anwachsen der Mizellen zu makroskopischen Kristallen noch von Innenschrumpfung sprechen? — Eine neuere Theorie der Achatentstehung bejaht dies unbedingt: Anfangs war eine Gallerte vorhanden. Jetzt besteht ein Teil des Gebänderten aus Chaledon. Zwischen den einzelnen Fasern desselben sind minimale Hohlräume, welche die künstliche Färbung des Steins ermöglichen. Und im Innersten der Achate, wo kein als Schutzkolloid wirkendes Pigment vorhanden ist, wo sich deshalb große Quarze oder Amethyste ausbilden können, dort tritt ein weiterer Hohlraum auf. Es ist nicht, wie man früher glaubte, das Zeichen einer unvollkommenen Füllung, sondern das Zeichen einer Innenschrumpfung.

IV. Weitere Bedeutung solcher Innenschrumpfungen für die Geologie. Schon 1844 hat J. Roth in seinen „Kugelformen im Mineralreich“ damit gerechnet. Nur war für ihn die Verdunstung des Wassers noch ein wesentliches Moment.

⁴⁾ W. Mecklenburg, Zeitsch. f. anorgan. Chem. 74, 262 (1912).

Er kannte noch nicht die reine Diagenese: „Die peripherischen Teile des im Austrocknen begriffenen Feuersteins konnten so stark an der Umgebung adhären, daß beim weiteren, durch den Verlust des Wassers bewirkten Schwinden innen eine Höhlung entstand, in der sich nicht selten Quarzkristalle befinden.“ Und von einigen eisenhaltigen Konkretionen sagt er: „Der vorherrschende Eisenoxydgehalt des inneren Teils bewirkte beim Austrocknen, da das Eisenoxydhydrat sehr voluminös ist, aber nach dem Trocknen, wie bekannt, auf ein sehr kleines Volumen zusammenschwindet, einen sehr bedeutenden Rückzug. Da nun der äußere Teil an den umgebenden Sandstein adhären, weil er selbst vorwaltend aus Sand besteht, sich also beim Austrocknen nur sehr wenig zusammenzog, so mußte eine Höhlung entstehen, welche die an Eisenoxyd reichere Masse einschließt.“

Auch A. Breithaupt sprach in seiner „Paragenesis“ von der „Kontraktion opaliger Körper zu Quarzdrusen“.

Bei den Kieselschiefern ist es nicht ausgeschlossen, daß ihre Risse zum Teil keine tektonische Ursache haben, sondern durch eine Innenschrumpfung der verkittenden kolloiden Kieselsäure bedingt sind.

Dies und einige Angaben von O. M. Reis über die „schichtinnerlichen Septarienzerspaltungen“ leitet zu anderen geologischen Spaltenproblemen hinüber, bei denen bisher so manche mit der noch unbewiesenen Kristallisationskraft rechneten. D. h. das Treibende sollte von der Füllung der Spalten kommen. Man wird auch hier in vielen Fällen neben dem Tektonischen auf die Möglichkeit von Schrumpfungen durch diagenetischen Zusammentritt und durch Austrocknung zu achten haben. Solche, welche durch Abkühlung herbeigeführt werden, sind den Geologen bei den verschiedenen Eruptivgesteinen schon geläufig.

V. Alternde Kieselsäuremembrane. Die Beziehungen der so lange bekannten Silikatgewächse zu den von M. Traube beschriebenen „künstlichen Zellen“ waren bisher nicht recht geklärt. Zwar wußte man, daß ebenso wie bei den letzteren gewisse Membranbildungen und osmotische Vorgänge ein Anlaß für jene röhrenförmigen und oft vielverzweigten Gebilde seien, welche man z. B. beim Einwerfen eines Stückes Eisenchlorid in Wasserglaslösung erhält. Aber weshalb sich bei den Traube'schen Experimenten gewissermaßen gepanzerte Tropfen unter annähernder Erhaltung der kugeligen Form

vergrößerten, während die andern nach St. Leduo's Bezeichnung zu „künstlichen Pflanzen“ werden, das wurde nicht gesagt.

Eine Antwort wurde etwas dringender und zugleich erleichtert, als es sich zeigte, daß man auch bei den Wasserglasexperimenten die typische Traubeform erhalten kann. Wenigstens wurde bei den Vergleichen eine, wenn auch nicht die letzte Ursache erkannt.

Das Stück Eisenchlorid, welches man in eine gesättigte oder halb verdünnte Wasserglaslösung hineinwirft, umgibt sich rasch mit einer Kieselsäurehaut. Durch diese tritt Wasser zum Eisenchlorid hinüber und innerhalb des Sacks entsteht ein immer mehr anwachsender Turgor. Meist haften eine oder mehrere Luftblasen an dem eingeworfenen Stück. Diese verhindern oder verzögern wenigstens unter sich die Membranbildung. Hier setzt sich natürlich der geringste Widerstand dem Turgor entgegen. Etwas Eisenchloridlösung wird vorgepreßt. Dieser Strahl umhüllt sich gleich seitwärts wieder mit einer Kieselsäurehaut. So entsteht ein Schlauch, an dessen Spitze sich die Luftblase befindet. Eine sehr wesentliche Tatsache ist die, daß dickere Schläuche nicht kontinuierlich wachsen: Der Turgor wird nach einer anfänglich raschen Eruption geringer. Es muß erst wieder eine Summation eintreten, ehe es weiter geht. Aber noch wichtiger als diese Periodizität des Wachstums ist das Verhalten während der Ruhepausen. Hierbei verkürzt sich nämlich das neugebildete obere Schlauchende ein wenig: Die Kieselsäurehaut war etwas länger angelegt worden, als wie sie auf die Dauer erhalten werden kann. Die Kieselsäureteilchen treten dichter zusammen. Die Membran altert so, wie es von den Kieselsäuregallerten geschildert worden ist.

Sind die Luftblasen frühzeitig abgerissen oder hat man sie entfernt oder ist die freie Zirkulation der Eisenchloridlösung durch eine Verstopfung mit Eisenhydroxyd in diesen Schläuchen verhindert, so beginnt vom Eisenchloridstück aus eine andere Art von Schlauchentwicklung. (Fig. 3, Tafel I.) Es ist eine stete Folge von kleinen Wülsten. Zwar ist auch hier trotz der fehlenden Direktion durch eine Luftblase im ganzen eine Tendenz zum Aufstieg vorhanden. Sie wird bedingt durch das geringere spezifische Gewicht der Eisenchloridlösung und ist deshalb bei konzentrierter Wasserglaslösung größer als bei verdünnter. Sie wird jedoch durch beständige Schlangendbewegungen modifiziert. Auch hierfür liegt

die Ursache im Altern der Kieselsäuremembran. Aber der Schlauch schrumpft nicht ringsum so regelmäßig wie in dem zuerst beschriebenen Fall. Eine Seite tut es etwas mehr als die andere. Dadurch entsteht der erste Anlaß zu den Wülsten. Ein zweiter ist dadurch bedingt, daß die Orte des minimalsten Widerstandes nach einer Summation des Turgors nicht genau an der Spitze des Schlauchs liegen. Schließlich mag noch eine den scheinbaren chemischen Fernwirkungen⁵⁾ verwandte Autochemotaxis (der Umgebung des) Schlauchendes für das eben Neugebildete als Ursache für diese eigenartigen Membranschrumpfungen hinzukommen.

Erheblich anders verhält sich Kupferchlorid oder Kupfernitrat in Wasserglas. Anhaftende Luftblasen können zwar auch hier zu aufsteigenden Schläuchen führen. Derjenige in Fig. 4, Tafel I, zeigt in seinem unteren Teil auch eine schwache Schuppenbildung als Andeutung einer Runzelungstendenz. Häufiger ist es aber, daß sich nur der Sack um den Kristall herum nach Art der Traubezelle vergrößert. (Während dies beim Eisenchlorid nicht eintritt.) D. h. der Turgor bedingt an irgendeiner Stelle ein Zerreißen. Der Spalt bedeckt sich rasch wieder mit einer Haut. Nach hinreichender Summation tritt ein neuer Riß an irgendeiner andern Stelle auf. Er durchsetzt oft quer den alten. Diese Unregelmäßigkeit läßt natürlich auch das Periodische in dem Vorgang viel weniger deutlich hervortreten. Jedenfalls ergibt sich hieraus, daß das Material, welches den vorangegangenen Riß verheilte, zur Zeit der neuen Sackvergrößerung schon die gleiche Festigkeit wie die anderen Membranteile besaß. — Auch dann, wenn man eine nach mehreren Tagen zur (äußeren) Ruhe gekommene derartige Traubezelle durch ein aufgeworfenes Körnchen Eisenchlorid zu einem eruptionsartigen Weiterwachstum aktiviert, zeigt sich die Rißbildung an dem aufsteigenden Sack an immer anderen Stellen.

Auf zweierlei Art kann man dies zu erklären versuchen: Entweder fehlen hier die Alterungsvorgänge überhaupt. Dagegen sprechen aber die, wenn auch schwachen, Schrumpfungerscheinungen am Schlauch. Deshalb wird man in diesen Fällen mit einem viel rascheren Altern rechnen müssen.

Verschiedenheiten in der Schnelligkeit des Alterns werden also hauptsächlich⁶⁾ die Unter-

⁵⁾ Ann. d. Phys. [4] 19, 406 (1906); 32, 1095 (1910).

⁶⁾ Ein besonders langsames Anwachsen des Turgors, wodurch einem Starrwerden der neuen Hüllenteile Zeit gelassen wird, kann jedoch auch die Traubezellenbildung begünstigen.

Fig. 1
Innenschrumpfung von Gelatine (natürl. Größe)

Fig. 3
Gerunzeltes Silikatgewächs, entstanden aus Eisenchlorid

Fig. 2
Schrumpfung von Wasserglas zwischen zwei Glasplatten
(natürl. Größe)

Fig. 4
Ziemlich glatter Schlauch und Traubezelle eines Kupfer-
Silikatgewächses

schiede zwischen den Traubezellen und Silikatgewachsen, zwischen glatten und gerunzelten Membranen herbeiführen.

VI. Ueber regelmäßig gerunzelte Oberflächenhäute. Die Ursache für die Faltungen der früher beschriebenen Kieselsäurehäute zwischen einer Wasserglaslösung und den Gefäßwänden nach einer Ueberschichtung mit Salzsäure oder Eisenchloridlösung⁷⁾ ist natürlich die gleiche wie bei den oben geschilderten Präparaten. In der Natur haben sie ihr Pendant namentlich in den wassereinschließenden Chalzedonen von Uruguay: den Enhydros⁸⁾. Aber auch sonst finden sich derartig gerunzelte Kieselsäurehäute zuweilen in den Mandelräumen des Melaphyrs. Das in Fig. 5, Tafel II, wiedergegebene Stück ist besonders deshalb erwähnenswert, weil es den Uebergang in schlauchartige Gebilde, also deren genetische Verwandtschaft erkennen läßt.

Als M. Becquerel eine Kaliumsilikatlösung elektrolysierte, erhielt er um die Anode herum konzentrische Schichten von Kieselsäuregallerte⁹⁾. Ursache wird die von der Elektrode aus diffundierende Säure gewesen sein. Gleiche Effekte kann man mit Tropfen Säure erzielen, welche man auf eine dünne Schicht von Wasserglas bringt. Nur um die Vielfachheit der Möglichkeiten zu illustrieren, welche hierzu führen, sei erwähnt, daß auch ein aufgelegtes Stückchen Trikaliumphosphat das gleiche tut. In der Natur finden sich ganz ähnliche Formen bei der Silifizierung von Kalkschalen der Organismen. (Vgl. Fig. 6, Tafel II.) Charakteristisch ist, daß es sich auch hierbei nur um Oberflächenerscheinungen handelt. Jedenfalls sollte man nicht, wie es W. Wetzel tat¹⁰⁾, die Achattheorie unmittelbar auf die Kieselringe anwenden.

Die von St. Leduc gefundenen Beugungsgitterwirkungen, welche beim Eindringen von Trinatriumphosphat in eine Gelatinegallertschicht zustande kommen, hatte E. Küster auf sehr regelmäßige, äußerst feine Runzelungen an der Oberfläche zurückführen können¹¹⁾. Diese Effekte sind also nur zwei-, nicht dreidimensional möglich. Hier sowohl, wie auch bei den lebhaft irisierenden Diffusionskreisen von Silbernitrat in einer stark zitronensäurehaltigen Gelatine-

schicht läßt sich die Existenz von besonderen dünnen Häutchen an der Oberfläche leicht nachweisen, wenn man die Hauptmasse der Gallertschicht durch Erwärmen löst.

Bei den Runzelbildungen auf Wasserglas war die Unterlage noch flüssig, eine Verschiebung des festen Oberflächenhäutchens also leicht möglich. Auch bei den Quincke'schen irisierenden Häutchen aus dünnen Bichromatgelatineschichten auf einer Quecksilberoberfläche waren die Verhältnisse hierfür ebenso günstig wie für die viel größeren und unregelmäßigeren Faltungen der Häutchen auf gekochter Milch¹²⁾. Aus den Phosphat-Gelatine-Versuchen kann man aber ersehen, daß eine Flüssigkeit der Unterlage für die Oberflächenfaltung nicht unbedingt erforderlich ist. Das hat einige Bedeutung für eine zukünftige detaillierte Erklärung der natürlichen Kieselringe. Denn es braucht nicht besonders betont zu werden, daß es sich bei den oben erwähnten Laboratoriumsversuchen vorläufig nur um physikalische, nicht aber um chemische Analogien handelte.

Schließlich kann aber doch die Elastizität der Unterlage so gering werden, daß eine neu erzeugte Oberflächenhaut keine Runzelung herbeizuführen vermag. Dann kann aber eine Aufweichung der ersteren helfen. Eine solche epigenetische Runzelung zeigte sich sehr auffallend bei einem Bromsilbergelatinen negativ, welches einige Minuten lang mit Eisenchloridlösung behandelt worden war. Das hatte nur zu einer Gerbung der oberflächlichen Partie geführt; die unteren waren noch in dem bisherigen Zustand. Wurden nun letztere durch Erwärmung verflüssigt, so konnte die gegerbte Schicht sich verschieben. Der in Fig. 7, Tafel II, wiedergegebene positive Abdruck einer solchen Platte läßt eine auffällige Abhängigkeit der Lage der Runzellinien vom Silbergehalt des Bildes erkennen.

Das gleiche, was sich hier makroskopisch zeigt, das wird in der Lichtdrucktechnik durch die Nachbehandlung der für ein lithographieähnliches Druckverfahren bestimmten Chromatgelatineplatten als „Korn“ in mikroskopischen Dimensionen erzeugt.

Aber weshalb führt hier die zu einer Kontraktion geneigte Oberflächenhaut zu derartigen Runzeln? Diese gleiche Frage gilt ebenfalls

⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 300 (1911).

⁸⁾ R. E. Liesegang und J. Renck, Zentralbl. f. Mineral. 1912, 193.

⁹⁾ M. Becquerel, Compt. rend. 53, 1196 (1861).

¹⁰⁾ W. Wetzel, N. Jahrb. f. Min. 2, 117 (1913).

¹¹⁾ Literatur vgl. Koll.-Zeitschr. 12, 181 (1913). E. Küster, Zonenbildung in kolloiden Medien (Jena 1913).

¹²⁾ Literatur über das Wesen solcher Häutchenbildungen an sich vgl. bei H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 76—80.

Fig. 5 Ueberzüge von unreinem Chalzedon in Melaphyr = Blasenräumen (natürl. Größe)

Fig. 6 Kieselringe auf einem Belemniten (vergrößert)
(Nach Prof. W. Gebhardt)

Fig. 7 Runzelbildung auf einem oberflächlich geerbten photographischen Negativ (natürl. Größe)

für eine Anzahl der vorher beschriebenen Vorgänge.

Die Gerbung des Häutchens ist in vertikaler Richtung keine homogene. Die untere Seite ist ein wenig quellbarer als die obere. Deshalb ist hier ebenso wie bei so manchen Bewegungsmechanismen der Pflanzen eine Tendenz zum Rollen vorhanden. Die obere, wasserärmste Lage wird dabei zur konkaven Seite. Da bei dem Negativ zugleich in horizontaler

Richtung durch den Silbergehalt Gerbungsunterschiede vorhanden sind, kommt es nicht zu einem einheitlichen Aufrollen der ganzen Schicht, sondern dies ist an der einen Stelle stärker als an der anderen. In die Falten, welche hierbei entstehen, wird der flüssige Teil der Gelatine hineingepreßt.

Dort, wo Hautbildung und Runzelung annähernd syngenetisch eintritt, wirken die Alterungskontraktionen im gleichen Sinne.

Ueber kolloides Silizium.

Ein Beitrag zur Kenntnis der mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden.¹⁾

Nach Versuchen von R. Astfalk, mitgeteilt von A. Gutbier.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.) (Eingegangen am 21. Februar 1914.)

Im Anschluß an eine Experimentaluntersuchung über kolloides Bor, über welche ich vor einiger Zeit berichten konnte²⁾, habe ich R. Astfalk³⁾ veranlaßt, die Fähigkeit von sogenanntem amorphen Silizium, disperse Systeme zu liefern, zu studieren, nachdem ich durch einige Vorversuche festgestellt hatte, daß man beim Silizium ähnliche Erscheinungen beobachtet wie beim Bor.

Aus der trefflichen Literaturzusammenstellung, die wir The Svedberg⁴⁾ verdanken, ist zu entnehmen, daß kolloides Silizium eigentlich auch schon genau solange bekannt ist wie amorphes Silizium, denn H. Davy⁵⁾ hat anscheinend ein derartiges Dispersoid bereits unter den Händen gehabt. J. J. Berzelius⁶⁾ schreibt nämlich folgendes: „Auf die letztgenannte Art (Zusammenschmelzen von Kalium und Kieselerde) versuchte Davy die Reduktion der Kieselerde und erhielt dabei, neben dem Silikat vom Kali, eine braune pulverige Masse, die sich mit graugrüner Farbe in Wasser auflöste. Dieselbe Farbe bemerkte auch ich bei der Flüssigkeit, sie verschwindet aber, wenn sich jene geklärt hat.“

82 Jahre später hat es dann H. Kužel⁷⁾ in seiner bekannten Patentschrift zum ersten

Male klar und überzeugend ausgesprochen, daß man es hier mit kolloiden, durch mechanisch-chemische Dispersion entstehenden Lösungen zu tun hat.

Eine wissenschaftliche Publikation über kolloides Silizium liegt, soweit ich das der mir zur Verfügung stehenden Literatur entnehmen kann, nur von The Svedberg⁸⁾ vor. Es ist ihm mittels seiner prächtigen Methode der oszillatorischen Entladungen gelungen, ein Isobutylalkosol des Siliziums zu bereiten, das im durchfallenden Lichte braungelb, im reflektierten Lichte dunkelgrau erschien und eine unbegrenzte Stabilität aufwies.

Man darf sich, wie ich das schon kürzlich in der Mitteilung über kolloides Bor hervorgehoben habe, auch in dem vorliegenden Falle nicht verhehlen, daß die Bezeichnung „Silizium“ für das durch Reduktion von Siliziumdioxid mit Hilfe von Metallen entstehende und nicht weitgehend gereinigte Reaktionsprodukt eigentlich ganz unangebracht ist. Zahlreiche Forscher, unter denen Berzelius⁹⁾, H. Davy¹⁰⁾, H. Sainte-Claire Deville¹¹⁾, R. W. Bunsen und Matthiessen¹²⁾, Phipson¹³⁾,

¹⁾ Vgl. die Klassifikation von The Svedberg in „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ (Dresden 1909).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 13, 137 (1913).

³⁾ R. Astfalk, vgl. dessen Dissertation (Stuttgart 1913).

⁴⁾ The Svedberg, a. a. O.

⁵⁾ H. Davy, Gilbert's Ann. 37, 186 (1911).

⁶⁾ J. J. Berzelius, Ann. d. Physik [2] 1, 221 (1824).

⁷⁾ H. Kužel, D. R. P. 186980 (1906); Zentralbl. 2, 1276 (1907).

⁸⁾ The Svedberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1713 (1906); Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi utg. of K. Svenska Vetenskapsakademien Stockholm 2, Nr. 21 (1906).

⁹⁾ J. J. Berzelius, Gilbert's Ann. 36, 89 (1910).

¹⁰⁾ H. Davy, a. a. O.

¹¹⁾ H. Sainte-Claire Deville, Ann. Chim. Phys. [3] 49, 62 (1856).

¹²⁾ R. W. Bunsen und Matthiessen, Liebig's Ann. d. Chemie 94, 107 (1855).

¹³⁾ Phipson, Proc. Roy. Soc. 13, 217 (1864).