schaffen und so dort, wo es gegessen hatte, Poren in der Kollodionhaut schaffen. Diese wollte ich dann für ein heliogravüreähnliches Aetzverfahren benutzen. Aber der Bromierungsversuch mißglückte. Das Silber wurde nicht angegriffen. Es konnte daran liegen, daß Bromsilber größer ist als Silber. Aber wenn ich dann vor dem Trocknen der Kollodionhaut

bromierte, dann trocknete und nun das Bromsilber mit unterschwefligsaurem Natron zu lösen versuchte, gelang dies auch nicht. Es ist also selbst dies sehr fein verteilte Silber nicht in porenformartigem Zusammenhang in der Schicht. Seine Teile sind vielmehr vollkommen voneinander gesondert durch geschlossene Nitrozellulosehäutchen.

Kolloid-Symbiose.

Von Raphael Ed. Liesegang.

Wilhelm Ostwald machte einmal darauf aufmerksam, daß die „gereifte“ Form des Bromsilbers in den hochempfindlichen photographischen Trockenplatten eigentlich stabiler sein müßte als die ungereifte, d. h. diejenige, in welcher die Molekülkomplexe des Bromsilbers nicht so groß sind. Und tatsächlich genügt bei Verwendung der ersteren doch eine außerordentlich viel geringere Belichtung, um bei der (normalen, sogen. „chemischen“) Entwicklung ein kräftiges Silberbild zu geben. Jene Theorien, welche annahmen, daß bei der Reifung (z. B. aus dem Bindemittel) reduzierende Mittel entstanden, welche die erhöhte Labilität verständlich machen könnten, haben sich bei genauerer Prüfung nicht halten können. Tatsächlich findet andererseits eine vermehrte Absorption und daher Ausnutzung des einwirkenden Lichtes bei der gereiften Form statt, aber diese scheint allein auch nicht annähernd auszureichen, um zu erklären, wie nicht allein die erwartete Labilitätsverminderung wieder ausgeglichen, sondern die photochemische Zersetzlichkeit (wie es beim oberflächlichen Betrachten zweifellos erscheint) so außerordentlich gesteigert wird.

Studien an Bromsilbergelatineschichten verschiedener Reifung, aus welchen nach der Belichtung das unveränderte Bromsilber zuerst herausgelöst und welche dann mit naszierendem Silber (welches sich auf den „Keimen“ niederschlug) entwickelt worden waren, haben gezeigt, daß die hochgereiften gar nicht so viel mehr Keime wie die mindergereiften enthielten. Zur Erklärung der tatsächlichen Keimmehrheit genügte das Inbetrachtziehen der vermehrten Lichtabsorption.

Dem Licht gegenüber weisen also die großen Bromsilbermolekülkomplexe keine ungewöhnlich große Labilität auf. Aber der Reduktion durch den nachfolgenden (normalen) Entwicklungsvor-

gang sind sie scheinbar zugänglicher, als die kleinen Molekülkomplexe. Dieses Verhalten hat nicht nur für die Photographie, sondern könnte vielleicht auch für andere Gebiete der Kolloidchemie Bedeutung haben.

Weshalb sich die großen Komplexe beim Entwickeln anders verhalten als die kleinen, ist noch nicht entschieden. Zwei Hypothesen stehen sich gegenüber. Die erste sagt: Es bildet sich bei der Belichtung ein Ag-Keim, der eventuell mit dem benachbarten AgBr in eine feste Lösung eingeht oder von diesem adsorbiert wird (Photobromid nach Lüppo-Cramer). Der Entwickler schafft dann aus der Umgebung naszierendes (übersättigtes) Ag, das sich an den Keim (der übrigens ursprünglich auch aus Ag₂Br bestehen konnte) anlagert. In diesem Fall müßte man annehmen, daß das Bromsilber eines Kornes — wahrscheinlich infolge der größeren Nähe — dem Keim dieses Kornes leichter Nährsilber zu liefern vermag, als das Bromsilber anderer Körner. Denn wenn letzteres gerade so gut dazu disponiert wäre (wie es bei anderen Arten der „physikalischen Entwicklung“ tatsächlich der Fall ist), würde sich nicht der Einfluß der Korngröße erklären. — Die andere Theorie scheint hierauf mehr Rücksicht zu nehmen. Sie sagt: Von den zahllosen AgBr-Molekülen des Komplexes werden durch das Licht einige bromärmer: Bromür oder Photobromid. Der Entwickler macht zuerst Ag daraus frei. Dieses vereinigt sich gleich bei der Entstehung mit dem nächsten AgBr des Kornes zu Ag₂Br oder Photobromid. Dies wird wieder reduziert usw., bis entweder die Entwicklung unterbrochen oder bis das ganze Korn in Metall übergeführt ist. Hierbei ist es nicht möglich, daß die Reduktionskette von einem Korn auf das andere überspringt.

Ein Analogon zu dieser letzteren Art der Weiterführung der Reduktion ist wohl in dem

Phänomen der Auflösung von Metallen zu sehen. Die Spuren des fremden Metalls, welches nach der Auffassung von de la Rive, Ericson-Aurén u. a. durch Schaffung von Lokalelementen den Angriff der Säuren usw. überhaupt erst zu ermöglichen scheint, wäre mit dem durch das Licht veränderten AgBr-Molekül (in diesem Fall: einer „Redukose“) zu vergleichen. — Ueberhaupt ist der metallische Zustand mit demjenigen des AgBr-Molekülkomplexes vergleichbar, weil auch beim ersteren die Teile bis auf den Bereich der Molekularkraft genähert sind. Der ganze Leitungsdraht ist gewissermaßen ein Molekülkomplex und die Elektronen hätten in ihm ununterbrochene Wege.

So wie die einzelnen Bromsilberkörner in der Schicht der photographischen Platten sind die einzelnen Zellen im Organismus voneinander getrennt. Der Protoplasma-Molekülkomplex einer Zelle wird sich manchen chemischen Eingriffen gegenüber wie ein einheitliches Molekül verhalten. Langgestreckte Komplexe (Nerven) leiten solche chemischen Veränderungen auf große Entfernungen. (Die Beeinflussungen einer Zelle auf die andere, eines Ganglions auf das andere sind wieder nur durch Wanderungen nichtkomplexiger, d. h. gelöster Materie möglich.)

Ein anderes kann die Kolloidwissenschaft vom Bromsilberkorn noch lernen: Es ist wahrscheinlich, daß es nach der Belichtung besteht aus $\text{Ag}_2\text{Br} - \text{AgBr} - \text{AgBr} - \text{usw.}$ oder

Also ein Molekül des Komplexes kann sich allein verändert haben, und es bleibt doch im molekularen Kontakt. Dieses Kolloid ist dann nicht mehr homogen und doch noch ein Molekülkomplex. Das eine Ag_2Br -Molekül verliert all den tausenden anderen, die mit ihm zusammenhängen, andere Reaktionsdispositionen. Derart, daß Eder zur Aufstellung einer Formel

sich berechtigt glaubte, in welcher eventuell $x=1000$ und $y=1$ sein konnte. (Man sollte solche Formeln zuweilen mehr als morphologische wie als chemische auffassen.) — Von diesem Gesichtspunkt aus sind wohl auch die Wirkungen mancher Farbstoffe auf die Photolyse der Silberhaloide aufzufassen: Ihre Wirkung als optische Sensibilisatoren äußert sich nur dann, wenn ihre Moleküle im Wirkungsbereich der Silberhaloidmoleküle sind.

Es ist wieder wie im Organisierten, wo sich Verschiedenartiges zu Einem zusammenlagert: Zu intrazellulärer Symbiose. — Die Biltz'schen Reaktionen zwischen zwei Kolloiden, Adsorptionen oder lokale Reaktionen, d. h. solche von nur einigen Molekülen in einem großen Komplex, können dazu führen.

Adsorption (Färbung), Verkleben (Verfilzen) der Wollfaser und Quellungsaffinität.

Von Ed. Justin-Mueller.

Die meisten Forscher, die sich mit dem Studium der Adsorption resp. Adsorptions-Verbindungen befassen, nehmen die Blutkohle als Typus eines Adsorbens und folgern ihre Schlüsse auf Grund von Versuchen, wie sie mit diesem Adsorbens erhalten werden.

Dieses Vorgehen ist jedoch nur dann richtig, wenn es sich um Adsorbentien handelt, die physikalisch sich wie der gewählte Typus (die Blutkohle) verhalten.

Betrachten wir die Blutkohle, die Holzkohle und ähnliche Körper nach ihrem physikalischen Verhalten, so finden wir, daß wir es mit Substanzen zu tun haben, die u. a. aus Flüssigkeiten leicht Stoffe aufnehmen, die sich darin

gelöst vorfinden, daß sie aber nicht fähig sind aufzuquellen, mithin einer derjenigen Eigenschaften entbehren, die einen Körper als ein Kolloid aufzufassen berechtigen.

Die Adsorption solcher nicht aufquellbarer Körper muß demnach anderer Natur sein und anderen Bedingungen unterliegen, als die Adsorptionserscheinungen solcher Körper, die in gequollenem Zustande adsorbieren und deren Adsorptionsvorgänge gewissen speziellen Bedingungen unterliegen.

Substanzen, die speziell in gequollenem Zustande aus Flüssigkeiten die darin aufgelösten Stoffe aufnehmen, sind die Kolloide im allgemeinen — Albumin, Kasein — und „organisierte