8. *Scheinbare chemische Anziehungen;* *von Raphael Ed. Liesegang.*

(Aus dem Neurologischen Institut, Dir. L. Edinger,
Frankfurt-Main.)

Es wurde vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß bei Diffusionen in Gallerten Erscheinungen auftreten können, welche den Anschein erwecken, als handle es sich um die Anziehung z. B. zweier naszierender Chlorsilbermassen auf Entfernungen bis zu 1 cm und mehr.¹⁾ Während nämlich ein Tropfen Silbernitratlösung, den man auf eine chlornatriumhaltige Gelatine-Gallertschicht aufsetzt, sich nach allen Seiten gleichmäßig durch Diffusion unter Chlorsilberbildung ausbreitet, entstehen erhebliche Deformationen dieses im Normalen kreisförmigen, wenn man in einem Abstand von mehreren Zentimetern Entfernung einen zweiten Silbernitratropfen aufgesetzt hatte. Die Chlorsilbermassen wachsen von einem gewissen Zeitpunkt ab viel stärker aufeinander zu als nach den anderen Richtungen.

Bei den damaligen Versuchen wurde immer mit zwei Reagentien gearbeitet, welche Niederschläge geben. Es konnte damit die Stimmung erweckt werden, daß die Membrane (im Sinne Pringsheims²⁾), welche dabei entstehen können, von prinzipieller Bedeutung für die Entstehung des Phänomens sein könnten. Eine Versuchsreihe mit Chemikalien, die beim Zusammentreffen keinen Niederschlag gaben, zeigte aber, daß letzteres nicht der Fall sei.

1) R. E. Liesegang, Ann. d. Phys. 19. p. 406. 1906; „Chemische Reaktionen in Gallerten“, Leipzig 1898.

2) N. Pringsheim, Jahrb. wiss. Bot. 28. p. 1. 1905.

Von einer warmen Lösung von

Wasser		100 g
Gelatine		7 g
Zitronensäure	. .	$\frac{1}{2}$ g,

die durch Lackmus rot gefärbt war, wurden 40 g auf einer Glasplatte von etwa 200 qcm Oberfläche ausgebreitet und nach dem Erstarren (nicht Trocknen!) der Schicht, Tropfen von je $\frac{1}{2}$ g einer 10 proz. Natronlauge darauf gesetzt. Durch Seitwärtsdiffusion wuchsen diese blauen Kreise von ursprünglich 13 mm Durchmesser auf solche von 26 mm Durchmesser. Die blaue Färbung sprang haarscharf an der Diffusionsgrenze in die normale rote über. — Waren die Tropfen zu dicht nebeneinander gesetzt worden, so treten Deformationen der Kreise ein. So in einem Fall, bei dem der Abstand der ursprünglichen Tropfengrenzen 22 mm betragen hatte. Der Zwischenraum von 9 mm war auch blau geworden. Das Alkali war hier also nicht $6\frac{1}{2}$ mm, wie an den unbeeinflussten Stellen vorgedrungen, sondern 11 mm.

Ähnliche Pseudoattraktionen zwischen zwei in Säuregallerte vordringenden Alkalidiffusionen kann man auch bei Veränderung der Konzentrationen (innerhalb eines gewissen Grades) und bei Verwendung anderer Alkalien und Säuren feststellen. Nur ist bei letzterer Änderung zu beachten, daß bei Verwendung z. B. von Trialkaliphosphat oder von Phosphorsäure der Übergang von Blau zu Rot nicht so plötzlich ist. Es kann sich dann eine schmale Zone dazwischen lagern, in welcher der Lackmus durch eine Violettfärbung eine neutrale Reaktion anzeigt. Der Grund hierfür braucht nicht in einer verschiedenen Ionenwanderung gesucht zu werden, wie es Durrant¹⁾ tat, sondern er ist zu finden in der Ausbreitung der neu entstandenen Phosphate.

Wenn früher von einer Tendenz der Chlorsilbermassen, aufeinander zuzuwachsen, gesprochen wurde, wurde damit eigentlich eine falsche Vorstellung erweckt: Das, was aufeinander zuwächst, sind nämlich ursprünglich die Silbernitrat-

1) R. G. Durrant, Proc. Roy. Soc. (A) 78. p. 342. 1906.

diffusionen. Die Chlorsilberbildung ist nur die auffallende Indikation. Dabei ist letztere aber nicht entfernt so vollkommen, wie diejenige durch Lackmus beim Alkalisäureversuch. Denn während der Lackmus überall liegen geblieben ist, ist das Chlornatrium von einzelnen Stellen vollkommen weggezogen und das Silbersalz kann sich deshalb nicht überall, wo es vorhanden ist, durch Chlorsilberbildung anzeigen. Und setzt man der Gallerte außer dem Chlornatrium etwas Kaliumbichromat zu, wie es bei der früheren Versuchsreihe geschah, so wird auch dessen Indikatorwirkung dadurch gestört, daß es nicht unbeweglich an dem ursprünglichen Ort liegen bleibt.

In der Bewegung des Chlornatriums in der Gallertschicht war überhaupt die Ursache der scheinbaren Anziehungen erkannt worden: In der Verteilung, wie es ursprünglich in der Gallerte sich befand, ist kein Grund zu einer Bewegung vorhanden. Denn überall sind (ehe ein Eintrocknen beginnt) gleich viele gelöste Chloridmoleküle vorhanden. Ein aufgesetzter Tropfen Silbernitrat bringt aber sofort eine Störung der Ruhe: Dort, wo sich Chlorsilber bildet, tritt eine Verarmung an gelöstem Chlorid ein, und bei dessen Tendenz, sich in dem erreichbaren Raum gleichmäßig zu verteilen, tritt eine Wanderung nach der Fällungsgegend ein. Kann nun von irgend einem Orte aus weniger als normal nachdiffundieren, so bildet sich dort ein chlorarmer Bezirk. Dies ist der Fall an den Rändern der Gallerte und in doppelt starkem Maß da, wo sich zwei Silbernitratropfen gegenüberstehen.

Da das Silbernitrat andererseits in einer Gallerte in einer gegebenen Zeit um so weiter vordringt, je weniger Chlornatrium es dort findet, erklärt sich das raschere Aufeinanderzuwachsen, und zwar ohne daß man Membranwirkungen dabei anzunehmen braucht.

Bei dem Versuch mit Alkalien und Säuren kann der säurearme Hof in eigenartiger Weise bemerkbar sein. Eine Verminderung der Lackmusrötung ist zwar nicht zu sehen, weil die zurückbleibenden Säurespuren zur Erhaltung dieser Färbung genügen. Aber die Quellung der Gallerte ist in

einem Bereich von mehreren Millimetern um die Grenze des Blauen herum eine andere. — Es sei nur nebenbei erwähnt, daß bei derartigen Quellungen und Schrumpfungen von Gallerten nicht nur rein osmotische Geschehnisse in Betracht kommen¹⁾, sondern daß besonders auch das Verhältnis des Gallertbildenden zu den verschiedenen Chemikalien zu berücksichtigen ist.²⁾

Von den Höfen um die in Chlornatriumgallerte entstehenden Chlorsilberkreise wurde früher erwähnt, daß sie ein auffallend steiles Konzentrationsgefälle besäßen: Daß der Chlornatriumgehalt in einem Abstand von z. B. einigen Zentimetern ganz unverändert sei, in deren Nähe aber außerordentlich rapid abnehme. Es würde sich daraus auch die Tatsache erklären, daß auffallende Beeinflussungen in größeren Entfernungen sich nicht gezeigt hatten. Aber dieser Glaube, welcher die Theorie einer sehr beschleunigten Diffusion des Chlornatriums in der direkten Umgebung des Silbernitratkreises zur Folge hatte, muß doch einer Kritik unterworfen werden. Zunächst ließen sich ganz augenfällige Wirkungen auf weitere Abstände feststellen. Als 40 g einer Lösung von

Wasser	100 g
Gelatine	7,5 g
Chlorcalcium (entwässert)	1 g
Kaliumbichromat	1,5 g

auf eine Glasplatte von 200 qcm Oberfläche ausgebreitet und Tropfen von je $\frac{1}{2}$ g einer 20 proz. Silbernitratlösung darauf gesetzt wurden, war die Lage der roten Silberchromatflecken innerhalb der weißen Chlorsilberkreise selbst dann noch aufeinander zu orientiert, wenn die letzteren 2 cm oder noch mehr Abstand voneinander hatten.³⁾ — Es stellte sich ferner heraus,

1) Z. B. auch bei der Schrumpfung der Bindesubstanzen bei beginnender Ossifikation, vgl. R. E. Liesegang, „Beitr. z. e. Kolloidchemie des Lebens“ 56. Dresden 1909.

2) M. H. Fischer, Kolloidchem. Beihefte 1910.

3) Die Verarmung an Kaliumbichromat, die sich bis zu den relativ fernen Kreisen erstreckt, läßt sich hierbei rein optisch leicht nachweisen,

daß bei der Beurteilung des Chlorgehalts unter diesen Verhältnissen ganz erhebliche Täuschungen möglich sind. Die Prüfung wurde gewöhnlich folgendermaßen vorgenommen: Die Schicht, in welche das Silbernitrat von den Tropfen aus eine Zeitlang eindiffundiert war, wurde vollkommen bestrichen mit einer (nicht zu schwachen) Silbernitratlösung. Aus der Verteilung dieser neuen Chlorsilbertrübung wurde dann auf die ungewöhnliche Chlorarmut in der Umgebung der zuerst entstandenen Chlorsilbergebiere geschlossen. Bei einem eingehenden Studium stellte es sich aber heraus, daß man nicht immer berechtigt ist, aus dem Grad der Trübung Schlüsse zu ziehen auf den Chlorsilbergehalt. Denn der Gehalt an letzterem kann bei zwei Gallertpräparaten genau gleich und doch das eine fast ganz klar, das andere von einer sehr dichten Trübung erfüllt sein. Für dieses optische Verhalten ist es nämlich von der größten Bedeutung, ob das Chlorsilber ungereift oder ob es gereift ist: ob seine Moleküle noch getrennt voneinander liegen, oder ob sie zu gröberen Molekülkomplexen zusammengetreten sind. Bildet sich eine nicht allzu große Chlorsilbermenge bei Abwesenheit eines Überschusses in der Gallerte, so bleibt diese ziemlich klar. Ein Chlornatriumüberschuß veranlaßt, wie Lüppo-Cramer¹⁾ nachwies, Reifung, also Trübung. (Dadurch wird auch das einen Chemiker stutzig machende Experiment erklärlich, das eine fast klare Chlorsilbergelatine-Gallertschicht, die in Wirklichkeit keinen Silbernitratüberschuß enthält, beim Überstreichen mit Chlornatriumlösung doch einen solchen anzuzeigen scheint. Tatsächlich tritt aber keine Neubildung von Chlorsilber, sondern nur eine Reifung ein.) Ein solches Versagen der Reifung findet in der Umgebung der alten Chlorsilberkreise statt. Dazukommen kann noch ein Wandern des naszierenden neuen Chlorsilbers zum alten hin. Jedenfalls brauchen die Höfe durchaus nicht so chlorarm zu

wenn man eine photographische Kontaktkopie von den Schichten macht. Bei chromatfreien Präparaten lassen sich gegenseitige Orientierungen im Innern der Diffusionskreise auch mittels photochemischer Effekte erkennbar machen, indem das Chlorsilber an den Stellen, welche noch einen Silbernitratüberschuß enthalten, dunkler färbt.

1) Lüppo-Cramer, Kolloid. Zeitschr. 5. p. 249. 1909.

sein, wie es bei dieser Prüfungsart aussieht und damit das Konzentrationsgefälle auch nicht dermaßen steil, wie es zuerst scheint.

Von außerordentlicher Bedeutung für das Zustandekommen der Fernwirkung ist natürlich die Beweglichkeit der in der Gallerte verteilten Substanz. Diffundiert sie darin kaum oder gar nicht, so bleibt die Hofbildung aus. Wenn letzteres z. B. beim Eindringen von Silbernitrat in eine Gelatinegallerte mit gereinigtem Hühnereiweiß der Fall ist, so kann dies als Kriterium für das ungemein schlechte Wandern des Albumins gelten. — Bringt man auf eine Gallertschicht, welche emulsiertes ungereiftes Chlorsilber enthält, in einigem Abstand voneinander zwei Tropfen Chlornatriumlösung, so bewirken diese bei ihrem Eindiffundieren die Reifung des Chlorsilbers. Der Umstand, daß keine Fernwirkungen dabei stattfinden und daß dort, wo die Reifungsströme nachher zusammenstoßen, kein Hof auftritt, ist von Bedeutung für den Mechanismus des Zusammentritts zu Molekülkomplexen bei dieser Versuchsanordnung. Das Chlornatrium bewirkt dies durch seine Fähigkeit, Chlorsilber lösen zu können. Aber die Spuren Chlornatrium an der äußeren Diffusionsgrenze genügen noch nicht, um dem Chlorsilber ein sichtbares Wanderungsvermögen zu erteilen. — Ist andererseits das Wanderungsvermögen jener Substanz, welche der Gallerte zugesetzt worden war, besonders groß — auch im Verhältnis zur Wanderungsgeschwindigkeit der Tropfensubstanz, so werden die Höfe besonders weit. Deshalb gelingen die Pseudoattraktionsversuche so viel besser, wenn man die Säure in die Gallerte bringt und das Alkali für die Tropfen benutzt, als bei der umgekehrten Versuchsanordnung. Deshalb werden auch die Höfe um die Silbernitratkreise noch größer, wenn man statt des Chlornatriums das Brom- oder Jodsalz benutzt.

Zusammenfassung. Das besonders zum Verständnis einiger biologischer Prozesse wichtige Phänomen, daß z. B. zwei Silbernitratdiffusionen in einer Chlornatriumgallerte viel stärker aufeinander zu als nach den anderen Richtungen wachsen, zeigt sich auch dann, wenn man Stoffe benutzt, die bei ihrer Reaktion keinen Niederschlag bilden; so bei vielen Alkalien und

Säuren. Niederschlagsmembranen spielen also keine wesentliche Rolle bei der Entstehung der scheinbaren chemischen Anziehung. Die Wirkung kommt auch hier dadurch zustande, daß jener (diffusible) Körper, welcher der Gallerte zugesetzt worden war (z. B. die Säure), an den beeinflussten Stellen schwächer wird und so dem Vordringen der Tropfensubstanz (z. B. dem Alkali) dort einen geringeren Widerstand entgegensetzt.

(Eingegangen 4. Mai 1910.)