Trocken ist sie eine äußerst harte, schwarze, glänzende, muschelbrüchige, schwer pulverisierbare Masse. Im Wasser schwillt sie, aber nur

ganz gering, auf, mit Alkalien löst sie sich sehr wenig und sehr schwer und ergibt eine kolloide Kohlelösung.

Schalig-disperse Systeme.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.). (Eingeg. am 5. November 1913)

X. Einfluß eines Wechsels der äußeren Verhältnisse auf die Entstehung von schalig-dispersen Systemen.

E. Küster hat hier vor kurzem ein Thema angeschnitten, welches für die Versuche, die Entstehung gebänderter Strukturen zu erklären, von außerordentlicher Bedeutung ist. Er betont nämlich, daß auch bei Präparaten, welche durch Diffusionserscheinungen in Gallerten zustande kommen, ein „äußerer Rhythmus“ ganz ähnliche Effekte hervorzubringen vermöge, wie ein „innerer Rhythmus“. Das bedeutet natürlich eine starke Empfehlung der Vorsicht für jene, welche die bisher allein geltenden Erklärungen durch einen sich wiederholenden Wechsel der „äußeren“ Verhältnisse zugunsten der neuen Erklärungsart ganz beseitigen möchten.

Eine Frage, die sich sofort hieran schließt, ist natürlich die, ob es am fertigen Objekt Erkennungszeichen gibt, welche die eine oder andere Entstehungsart sicher oder wenigstens wahrscheinlich machen. Dabei sollen zunächst derartige Strukturen, welche sich in Organismen gebildet haben, ganz außer acht bleiben. Denn es geht aus früheren Feststellungen von Küster¹⁾ hervor, daß die Verhältnisse hier noch allzu kompliziert sind. Die früher als selbstverständlich betrachteten Zusammenhänge mit bekannten äußeren Rhythmen sind zweifelhaft geworden, seit Küster nachgewiesen hat, daß auch bei konstanter Belichtung einer Pflanze konzentrisch-schalig gebaute Stärkekörner angelegt werden. (Früher hatte der von A. Mayer aufgestellte Satz gegolten, daß in 10 Tagen 10 Lagen entstehen.) Mit den Hexenringen von Pilzkulturen ist es ähnlich. Selbst über die Jahresringe der Bäume ist im Anschluß an Beobachtungen von G. Klebs²⁾ u. a. ein Streit entbrannt. — Auch die geologischen Gebilde, bei deren Entstehung man nicht dabei war, sollen nicht betrachtet werden, sondern die Frage soll sich nur auf

das Einfachste beziehen: Auf selbst bereitete Präparate.

Es sei von vornherein gesagt, daß selbst bei diesen zuweilen Schwierigkeiten vorhanden sind. Namentlich bei Eisblumen, welche in einer Gelatinegallertschicht entstanden, war dies der Fall, und zwar deshalb, weil dieselben einerseits oft für außerordentlich minimale Schwankungen der äußeren Verhältnisse empfindlich sind, und andererseits auch zu einem wirklichen inneren Rhythmus³⁾ fähig sind. — Folgen in einem Präparat hundert und mehr parallele Lagen aufeinander, so liegt letztere Ursache vor. Auch bei den von H. Rohonyi⁴⁾ beobachteten konzentrisch-schaligen Eisblumen ist dies der Fall. Das Hauptkriterium ist hier also die Häufigkeit und der (im Gegensatz zu den Silberchromatlinien) auf große Strecken hin vollkommen gleich bleibende Abstand der Bänder. — Daneben entstehen, besonders auf äußerst dünn gegossenen Platten, welche man einer Temperatur von kaum unter 0° aussetzt, wundervoll ausgebildete, kreisrunde Sphärokristalle, welche auch nach der Verdunstung des Eises in der Gelatine eine äußerst feine Radialstrahligkeit hinterlassen, die Spektralfarben nach dem Rowland'schen Prinzip erzeugen. Auch diese zeigen eine konzentrische Bänderung. Aber die Abstände der einzelnen Linien haben keine Regelmäßigkeit. Meist sind hierbei mehrere Zentren vorhanden. Einige wurden früh, andere später wirksam. Dadurch sind die Kreise und die bei deren Zusammenstoßen entstehenden Polygone verschieden groß. Aber der Größenunterschied ist von gar keinem Einfluß auf die Art der Bänderung. Außerordentlich kleine Temperaturschwankungen, ein Lufthauch, der über die Platte strich, sind bei diesen langsam wachsenden Präparaten an diesen konzentrischen Absätzen schuld. Besonders dort, wo die Sphärokristalle zusammenstoßen, läßt sich feststellen, daß gleiche Absätze bei allen wiederkehren. Nur fehlen natürlich bei den kleinen Sphärokristallen

¹⁾ E. Küster, Zonenbildung in kolloiden Medien. (Beitrag zur entwicklungsmechanischen Anatomie der Pflanzen, Heft 1. Jena 1913.)

²⁾ G. Klebs, Ueber die Rhythmik in der Entwicklung der Pflanzen (Heidelberger Akad. 1911.)

³⁾ Eine Arbeitshypothese für diese Art des inneren Rhythmus wurde Koll.-Zeitschr. 10, 230, versucht.

⁴⁾ H. Rohonyi, Biochem. Zeitschr. 53, 210 (1913).

die Nachwirkungen von Schwankungen, welche vor Beginn ihres Wachstums eintraten. — Schließlich gibt es aber unter den sphärisch gebauten Eisblumen noch solche, bei denen vorläufig am fertigen Präparat kaum mit Sicherheit zu entscheiden ist, ob ein inneres oder ein Äußeres Ursache für unregelmäßige Absätze ist. Namentlich ist dies bei Vorhandensein von nur einem einzigen Zentrum der Fall. — Theoretisch ist natürlich auch noch das Zusammenwirken beider Ursachen zugleich in einem Präparat möglich.

Um zu illustrieren, wie sehr man sich hüten muß, auch bei anderen Gebilden das als Anzeichen für einen Wechsel der äußeren Verhältnisse zu halten, was bei den Eisblumen hierfür angeführt werden konnte, seien nochmals die Kappenquarze erwähnt. Auch hier lassen sich gewisse Bänderungen durch ganze Kristallgruppen hindurch verfolgen. Sie finden sich sowohl in den großen, wie auch in den kleinen Kristallen, welche nebeneinander standen. Und trotzdem braucht man hierbei die Arbeitshypothese des inneren Rhythmus nicht fallen zu lassen. (Dasselbe ist z. B. der Fall bei den Baryten von Devonshire, welche teilweise eine so wundervolle Bänderung zeigen, daß sie in manchen Sammlungen noch als „versteinertes Holz“ bezeichnet sind.) Allerdings ist hier erst eine Verständigung nötig, was man zu dem „pulsierenden System“ rechnet. Bei den Kappenquarzen gehört die aufstehende, Kieselsäure und Serizit enthaltende Lösung mit dazu. Der Wechsel in ihr ist sogar die Hauptsache. Und da sie im Kontakt mit einer gewissen Anzahl von Kristallen ist, können diese in ihrem Wachstum auch den gleichen Schwankungen unterworfen sein. — Die Eisblumen haben dagegen keinen derartigen Einfluß auf die sie umspülende Atmosphäre, daß man letztere mit zu dem System rechnen könnte.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei Küster's erstem Versuch; also bei den während des Wachstums intermittierend belichteten Chlorsilberkreisen. Wenigstens dann, wenn es sich um nur verschieden gefärbte, nicht um verschieden dichte Zonen handelt. Bei einer Belichtung färben sich nur die an der Oberfläche der Schicht liegenden Chlorsilberteile, und ferner jene, welche innerhalb der Schicht zur Zeit der Belichtung die äußerste Grenze des Kreises darstellten. Alle anderen werden vor stärkerer Lichtwirkung durch die Bräunung der oberflächlichen geschützt. Bei der zweiten und den folgenden Belichtungen wird so jedesmal

außer der Oberfläche auch ein ganz schmaler Streifen innerhalb der Gallerte dunkel. Bei der Betrachtung der fertigen Präparate in der Durchsicht oder von der Rückseite werden diese sichtbar.

Daneben kommt in selteneren Fällen auch eine wirkliche innere Periodizität in der Bildung von Chlorsilberniederschlägen vor. Bisher wurde sie nur beim Eindringen eines Chlornatriumtropfens in eine schwach silbernitratthaltige Gelatinegallertschicht beobachtet. Wie beim Silberchromat wechseln chlorsilberreiche Lagen ab mit chlorsilberfreien, nur ist ihre Aufeinanderfolge eine so häufige, daß sie gerade noch mit bloßem Auge erkannt werden können. Auch hier ist der vollkommen regelmäßige Aufbau das Kriterium für einen inneren Rhythmus.

In den meisten Fällen tritt derselbe übrigens bei dieser Versuchsanordnung nicht ein. (Vielleicht war er überhaupt bei den älteren Präparaten nur bedingt durch einen damals noch unbeachtet gebliebenen Formkatalysator.) Aber diese Gebilde können während ihrer Entstehung außerordentlich empfindlich für ganz geringe Temperaturdifferenzen sein. Man braucht sie nur für einige Minuten zur Betrachtung (bei photochemisch unwirksamem Licht) aus einem Zimmer ins andere zu bringen, um gleich einen helleren oder dichteren Absatz in Form einer feinen konzentrischen Linie zu erzeugen. Erwärmt man an einer Stelle die Peripherie des Kreises durch kurzes Darüberhalten einer heißen Messerklinge (jedoch nicht so hoch, daß eine Schmelzung der Gallerte eintritt), so wird diese Stelle besonders dicht. Es ist nicht notwendig, daß es sich dabei um eine lokal verstärkte Neubildung handelt. Eine Reifung, d. h. ein Anwachsen zu größeren Molekülkomplexen kann das gleiche veranlassen. — Von derartigen Strukturen ist tatsächlich früher einmal angenommen worden, daß sie durch eine „innere Ursache“ veranlaßt worden seien.

Bei diesem zeitweisen Belichten und Erwärmen von Plattenpräparaten können die Umwandlungsfaktoren im Moment ihres Hinzutretens an den Orten der Neubildung wirksam werden. Das ist nicht der Fall, wenn man bei zwei- oder dreidimensionalen Chlorsilberexperimenten von Zeit zu Zeit eine Aenderung in der Konzentration der eindringenden Chlornatriumlösung eintreten läßt. Denn hier lagert sich die Diffusionszeit dazwischen. Ist das Präparat noch ganz jung, so treten die von Küster im dritten Versuch beschriebenen Zonenbildungen mit verhältnismäßig geringer Verspätung ein. Bei weiter

vorgeschrittenen Versuchen kann aber die Nachwirkung eines kurzen Konzentrationswechsels verschwindend gering werden:

Um bei solchen länger dauernden Versuchen die unerwünschten Nebenwirkungen einer An-trocknung vermeiden und trotzdem mit dünnen Lagen arbeiten zu können, welche kleine Nuancen in der Dichte besser erkennen lassen, wurde eine schwach silbernittrathaltige Gelatinelösung auf einer Glasplatte dünn ausgebreitet und gleich eine zweite Glasplatte darüber gelegt. Nach dem Erstarren wurde das Präparat in eine Schale mit Chlornatriumlösung gelegt. Nach 10 Stunden war in der, zwischen den Glasplatten entstehenden Chlorsilbertrübung nur insofern eine besondere Struktur zu bemerken, als die peripheren Partien ganz erheblich viel dichter erscheinen als die inneren. Es ist dies bedingt durch die nach-trägliche Reifung des zuerst sehr dispersen Chlorsilbers. Das Präparat wurde jetzt kurz mit Wasser abgespült und für 12 Stunden senkrecht in die flache Schale gestellt, so daß die Chlornatriumlösung nur noch von einer Seite eindringen konnte. Obgleich nun von drei Seiten aus keine weitere Chlornatriumzufuhr erfolgte, war nach dieser Zeit der Fortschritt der Chlorsilberbildung hier nicht geringer als an der um-spülten Seite. Zu erklären ist dies dadurch, daß die peripheren Partien in den ersten zehn Stunden einen so reichlichen Chlornatriumüber-schuß aufgenommen hatten, daß derselbe zum gleich raschen Vordringen gegen das schwache Silbernitrat genügte.

Das Präparat wurde danach wieder für zehn Stunden ganz in die Chlornatriumlösung hinein-gelegt. Der einzige Unterschied zwischen der unteren, dauernd eingetaucht gewesenen Seite und der oberen, 12 Stunden lang nicht gespült gewesenen, war der, daß bei ersterer die 29 mm weite Strecke 17 mm weit gereift war, bei der letzteren dagegen die ebenso lange Strecke nur 15 mm weit. Aber die Hauptsache: Irgend-ein Absatz war nicht vorhanden.

Die Ausführung analoger Resultate mit anderen Reaktionen erübrigt sich hiernach. Vor-aussetzung bei allen ist, daß die Neubildung des Niederschlags in einigem Abstand von der Lösung erfolgt, deren Konzentration man än-derte. — Führt man dagegen einen Wechsel in deren chemischer Zusammensetzung ein, so kann das Resultat natürlich ein anderes sein:

Eine Glaskapillare wurde mit einer Lackmus enthaltenden Gelatinegallerte gefüllt. Mit dem einen Ende wurde sie in eine schwache Alkali-lösung gestellt. Die Blaufärbung breitete sich

nach oben aus. Das hörte nicht auf, als das Alkali durch eine etwas stärkere Säurelösung ersetzt wurde. Unten wurde das Rohr natür-lich rot. Diese Rötung stieg auch höher, als nach einiger Zeit eine etwas stärkere Alkali-lösung an Stelle der Säure trat usw. Hier wurde also, allerdings nur für kurze Zeit, der äußere Wechsel in der Lackmusfärbung registriert.

Bei dieser Gelegenheit sind F. R. Runge's⁶⁾ Experimente besonders erwähnenswert, weil sie häufig als wesensgleich mit der Bildung von schalig-dispersen Systemen durch das Silberchromat bezeichnet worden sind. Runge erzeugte farbige Fällungen in Filtrierpapier, indem er dieses mit der einen Verbindung tränkte, und dann tropfenweise eine Lösung der zweiten Verbindung aufsetzte. Sieht man von dem Unterschied der Medien ab, so scheint diese Versuchsanordnung zuerst tatsächlich die gleiche zu sein wie beim Silberchromat. Aber in Wirklichkeit operierte Runge doch mit einem äußeren Rhythmus. Er setzte nämlich in kurzem Ab-stand hintereinander mehrere Tropfen auf die gleiche Stelle, und erhielt dann eine der Tropfen-zahl gleiche Zahl von konzentrischen Nieder-schlagsringen. — Verbreiten sich, wie hier, die Stoffe durch Kapillarattraktion, so fehlt wegen der Schnelligkeit dieses Vordringens die Zeit für die durch Uebersättigungen veranlaßten inneren Rhythmenbildungen.

Die häufige Identifizierung dieser beiden Vorgänge ist ein Beweis dafür, wie schwierig in solchen Fällen am fertigen Präparat die Ent-scheidung sein kann. Dazu kommt nun noch, daß unter etwas anderen Umständen bei Reak-tionen im Papier auch wirklich innere Rhythmen möglich sind. Damit die Runge'schen Ka-pillarwirkungen wegfallen, muß das Papier ge-leimt sein. Die ausgeprägtesten Ringbildungen, welche denjenigen des Silberchromats in Gela-tine direkt an die Seite gestellt werden können, wurden bisher in der Umgebung von Silber-nitratflecken in alten Büchern beobachtet. Bei solchen, welche etwa 6 Jahrzehnte gelegen hatten, handelte es sich (bei einem Radius von 5 cm) um einige Dutzend scharfer schwarzer konzentrischer Linien. Während bei Runge der Prozeß in einem Bruchteil einer Minute fertig ist, schritt hier die Diffusion so langsam vorwärts, weil das Medium nur Luftfeuchtigkeit besaß. —

Es ergibt sich hieraus also:

⁶⁾ F. R. Runge, Der Bildungstrieb der Stoffe (Oranienburg 1855).

1. daß man zwar bei der Ueberwachung der entstehenden Laboratoriumspräparate meist die Wirkungen eines äußeren Rhythmus von denen eines inneren unterscheiden kann;

2. daß aber zuweilen, namentlich bei der Beurteilung von fertigen Laboratoriumspräparaten und noch mehr bei natürlichen Objekten, die Unterscheidung vorläufig noch sehr schwer sein kann:

3. daß man die Empfindlichkeiten für einen äußeren Wechsel, welchen man an flächenhaft entwickelten Gebilden beobachtet, nicht ohne weiteres auch von dreidimensionalen annehmen darf:

4. daß bei Gebilden, die durch eine zentripetale Diffusion entstehen, ein Mangel an Absätzen nicht immer ein Zeichen für eine ununterbrochene Zufuhr ist.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpke-Cramer.

(Eingegangen am 10. November 1913)

(Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. C. Schlenker A.-G. in Frankfurt a. M.)

XXI. Trockenränder als Liesegang'sche Schichtungen.

In den Verlagsprospekten zu dem Buche von R. Ed. Liesegang „Geologische Diffusionen“ (Dresden 1913) wird gesagt:

„Als der Verlasser vor 2 Jahren jene seltsamen physikalisch-chemischen Phänomene, welche Wilhelm Ostwald als Liesegang'sche Ringbildung bezeichnet hatte, zur Erklärung der Achat-Entstehung heranzog, ging es wie ein befreiendes Aufatmen durch die Kreise der Geologen und Mineralogen. Denn nun waren ja Anschauungen, bei deren Vortrag man immer ein etwas schlechtes Gewissen gehabt hatte, durch plausible ersetzt.“

Dieses „schlechte Gewissen“ kennt auch der Trockenplattenfabrikant.

Die Bromsilbergelatine reagiert mit verschiedener Schwärzung auch je nach der Geschwindigkeit des Eintrocknens der ursprünglichen Platte; je rascher die Trocknung erfolgt, desto tiefer wird im allgemeinen die Schwärzung. Bei plötzlich eintretenden Regengüssen oder Temperaturveränderungen in den Trockenräumen

bilden sich daher oft die sogenannten Trockenränder, die unter Umständen die Platten unbrauchbar machen können. Nun kommen aber, allerdings in sehr seltenen Fällen, „Trockenränder“ vor, die so zahlreiche parallel laufende Schichtungen aufweisen, daß man schon über die Phantasie der alten Achat-Theoretiker verfügen müßte, um sie noch als durch äußere Rhythmen bedingt anzusehen.

Ein solches Bild stellt Fig. 1 dar. (Originalgröße der Platte 9×12 cm.) Allerdings sind die in der Praxis auftretenden Ränder nie so intensiv, daß man so kontrastreiche Duplikate davon herstellen könnte; doch kommen der Zahl und Form nach der Abbildung ähnliche Schichtungen vor, die besonders deutlich als Reliefs zu sehen sind, wenn die entwickelte Platte wieder trocknet. Das Original der Fig. 1 wurde erhalten, indem eine Trockenplatte eine Minute lang in einer fünfprozentigen Lösung von Kaliumoxalat gebadet und dann getrocknet wurde. Die unter gleichen Verhältnissen in reinem Wasser gebadete Kontrollplatte entwickelte sich klar und ohne jede Spur von irgendwie erkennbaren Schichtungen. Die Imprägnierung mit dem Salze ist also eine Vorbedingung für das Zustandekommen der Erscheinung.

Wie an anderer Stelle veröffentlicht werden wird, wirken zahlreiche als chemisch indifferent anzusehende Salze auf Trockenplatten während des Eintrocknens mit der Schicht verschleiern, vielleicht infolge von Kristallolumineszenz oder Tribolumineszenz¹⁾, vielleicht aber auch infolge einer dem scherenden Druck analogen mechanischen Wirkung der sich bildenden Kristalle auf das Bromsilber. Im vorliegenden

Fig. 1

¹⁾ Vgl. M. Trautz und P. Schorigin, Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, 80 (1905). J. Plotnikow, Photochemie (Halle 1910), 166, und die dort angeführte weitere Literatur.