

langsamer Erwärmung und Abkühlung des Präparates ausgeführt werden können. Selbstverständlich kann man bei solcher Anordnung der Versuche Erscheinungen beobachten, die bei schneller Abkühlung unmöglich sind.

Die Vervollkommnung und Anfertigung des elektrisch heizbaren Platten-Kondensors habe ich der Firma C. Reichert in Wien übergeben.

St. Petersburg, 27. Januar (9. Febr.) 1909.

Scheinbare Kolloid-Diffusion. Porosität von Kollodion-Membranen.

Von Raphael Ed. Liesegang.

Eine aus Silbernitrat und Chlorlithium entstandene Chlorsilberkollodion-Emulsion, die einen ganz kleinen Ueberschuß des Chlorlithiums enthielt, war in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet und ohne Wärmezufuhr getrocknet worden. Das Chlorsilber war feinkörnig im Kollodion verteilt. Nachdem die Schicht einige Wochen gelegen hatte, war ihr Aussehen vollkommen verändert. Das Chlorsilber war bis zur Undurchsichtigkeit grobkörnig geworden. Diese vergrößerten Molekülkomplexe saßen nicht mehr innerhalb der Kollodionschicht, sondern vollkommen außen darauf. Das Ueberwischen mit dem Finger genügte, sie zu entfernen.

Die scheinbare Wanderung des kolloiden Chlorsilbers in und aus der Kollodionhaut war ermöglicht worden durch die Gegenwart der geringfügigen Menge Chlorlithium. Dieses hatte zuerst eine kleine Menge Chlorsilber gelöst. Die Kollodionhaut war noch porös. Das Quellmittel der erstarrten Schicht: Aether-Alkohol, war während seines Verdunstens ersetzt worden durch Wasser (das mit der Silbernitratlösung hereingekommen war), durch salpetersaures und Chlorlithium. Diese bildeten also gewissermaßen eine Pseudomorphose auf den Aether-Alkohol-Poren. Das Kollodion bleibt nicht dauernd in diesem unnatürlichen Zustand. Seine Teile drängen zu einem engeren Zusammentritt. Sie üben also einen Druck auf die eingeschlossenen Salze aus. Das von Chlorlithium gelöste Chlorsilber wird hinausgepreßt. Außerhalb der Kollodionhaut wird das Chlorsilber grobkörniger. Das Chlorlithium begibt sich zu den kleineren Molekülkomplexen innerhalb der Schicht, deren Lösungstension größer ist, löst wieder etwas Neues, diffundiert und wird hinausdiffundiert usw., bis alles draußen ist.

Sehr minimale Mengen eines Lösungsmittels konnten also unter diesen Umständen beträchtliche Mengen eines sonst kaum beweglichen Kolloids zur Bewegung bringen. Man darf

wohl die Wirkung gewisser Enzyme hiermit vergleichen. (Daß das Lösemittel nach einiger Zeit von der Substanz wieder losgelassen wird, ist als die Hauptsache bei diesem Prozeß zu betrachten.) Auch bei der Durchlässigkeit infolge von Lipoidlöslichkeit dürften Beziehungen zu finden sein.

Den Bemerkungen über die Porosität der Kollodionhaut sei hinzugefügt, daß ich vor etwa einem Jahrzehnt auf einer Naturforscherversammlung die Hoffnung aussprach, Filterschichten herstellen zu können, welche z. B. nur für Chlorlithium, nicht aber für das größere Chlorkalium oder Chlorbarium durchlässig sein sollten. Ich glaubte, daß in einer Chlorlithium enthaltenden getrockneten Kollodionhaut das erstere gewissermaßen eine feste Lösung in letzterem bilden müsse und daß man beim Auswässern des Chlorlithiums so feine Poren in der Kollodionhaut erzeugen könne, daß Chlorbarium nicht durchginge. Ich verstand zuerst nicht, weshalb die Poren doch größer waren. Die Quellung war auffallend lang durch zurückgehaltenen Aether-Alkohol erhalten worden, oder das hygroskopische Salz substituierte diese durch Wasser. Trieb man aber wirklich die Schicht zur Trocknung, so wurde das Salz so stark herausgepreßt, daß nachher von einem Wiederporösmachen durch Wasser keine Rede mehr war.

Ein anderer Mißerfolg gab einen ganz interessanten Aufschluß über die Verteilung des Emulgierten in Emulsionsschichten: Auf einer Chlorsilberkollodionschicht mit Silbernitratüberschuß war in der gewöhnlichen Weise ein Bild auskopiert und fixiert worden. Nach dem Auswaschen von allem Löslichen war die Schicht getrocknet worden. Im Glauben, daß das äußerst fein verteilte gelbe Silber vielleicht nach Art einer festen Lösung zwischen den Nitrocellulose-Molekülen liege, wollte ich es mit Bromkupfer in Bromsilber verwandeln, dieses dann mit unterschwefligsaurem Natron weg-

schaffen und so dort, wo es gesessen 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