

vergrößerter Schichtdicke mit ersterem verglichen: Es trat keine Aenderung des Farbtons und keine in der Größenordnung subjektiver Beobachtung liegende Abweichung ein.

Es wurden auch spektroskopische Versuche angestellt. Die gelben und roten Sole ließen sich gut spektroskopieren. Es zeigten sich zwei Absorptionsbanden, eine an der roten Grenze und eine im Blau-Violett, in der Tat ähnlich den theoretischen Zeichnungen, wie sie Wo. Ostwald²⁾ veröffentlicht hat. Die spektroskopische Untersuchung der blauen Lösung war dagegen sehr schwierig wegen des außerordentlich hohen Schwarzgehaltes dieser Sole.

Vorangehend beschriebene Versuche erscheinen theoretisch insbesondere in folgender Hinsicht von Interesse:

1. Sie zeigen an ein und demselben dispersen System die ganze Farbenskala nur ent-

²⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

sprechend dem Alter der Sole. Gegenüber den Farbänderungen durch Zusätze von Elektrolyten usw. liegen hier also besonders einfache Verhältnisse vor.

2. Die disperse Phase ist ein Dielektrikum, im Gegensatz z. B. zu den Metallsolen. Auch disperse Dielektrika können mit anderen Worten Polychromie zeigen.

3. Die beschriebenen Farbänderungen sind ein besonders schönes Beispiel einerseits für den Zusammenhang zwischen der Farbe und dem Dispersitätsgrad, andererseits für die Regel von Wo. Ostwald, gemäß der sich das Absorptionsmaximum mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach dem langwelligen Spektralgebiet zu verschieben pflegt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für die gütige Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Leipzig, Juli 1920.

Physik.-chem. Institut der Universität.

Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen am 15. Juli 1920.)

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Präparate sind das Ergebnis der Voruntersuchung für Versuche über Schichtenbildung in dreidimensionalen Gelkörpern bis zu 200 ccm Kubikinhalt. Da letztere vollständig von der Lösung der einen Reaktionskomponente bedeckt sein müssen, war es wünschenswert, mit weniger kostspieligen Materialien als einer 20—30prozentigen Lösung von Silbernitrat zu arbeiten; abgesehen hiervon war es mir, aus anderen Gründen, daran gelegen, ein Reaktionsprodukt zu verwenden, welches den in Organismen auftretenden anorganischen Bestandteilen etwas näher stand als Silberchromat. Ich begann demgemäß, die Bildung von Kalziumphosphaten in Gelatine-Gelen zu studieren.

Diese Reaktion ist bekanntlich von S. Leduc¹⁾ benutzt worden, der bei Plattenversuchen mit kalziumnitratthaltiger Gelatine und Tropfen einer Lösung von Trikaliumphosphat sehr schöne und zahlreiche Schichtungen erhielt, und zwar in so kleinen Abständen, daß dieselben ein Beugungsspektrum geben. Wie R. E. Liesegang²⁾ klar bewiesen hat, wird letzteres nur

durch eine regelmäßige Runzelung der Oberfläche hervorgebracht. Für meinen Zweck war dieses Resultat natürlich wertlos: bei Reagenzglas-Versuchen zeigte es sich jedoch, daß die Schichtenbildung auch in der Tiefe vor sich ging.

Nach einigen Vorversuchen ergab es sich, daß schöne Schichtungen weder mit sauerem noch mit normalem, sondern nur mit Trinatriumphosphat zu erhalten waren, und zwar am besten, wenn dieses Salz im Gele gelöst war, während ein Kalziumsalz aus wässriger Lösung eindiffundierte. Die umgekehrte Anordnung — ein lösliches Kalziumsalz im Gele und eine wässrige Lösung von Trinatriumphosphat darauf — gab zwar auch Schichtungen, jedoch bedeutend weniger schön und zahlreich. Die vollkommensten Resultate ergaben sich bei Verwendung von Gelen, die 10 g Gelatine auf 100 ccm Trinatriumphosphat-Lösung enthielten; der Gehalt der letzteren war 3, 2,5 oder 2 Proz. an kristallisiertem Salze ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, d. i. resp. 7,87, 6,57 und 5,26 Millimole von Na_3PO_4). Die wässrigen Lösungen waren meistens zehnprozentige Lösungen von CaCl_2 , Mischungen der letzteren, in verschiedenen Verhältnissen, mit zehnprozentiger NaCl -Lösung und 10- oder 20prozentige Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ E. Hatschek, Journ. Soc. Chem. Ind. 35, Nr. 5 (1911).

²⁾ Stéphane Leduc, *Théorie physico-chimique de la vie*, Fig. 16.

Bei Herstellung der phosphathaltigen Gele wurde — abgesehen von einigen speziell zu erwähnenden Fällen — in etwas ungewöhnlicher Weise vorgegangen. Das übliche Verfahren, nämlich Lösen des Phosphates im Gelatine-Sol, erwies sich als unzweckmäßig, da sämtliche untersuchten Gelatine-Sorten mit Trinatriumphosphat einen mehr oder weniger voluminösen Niederschlag gaben. Wird das Phosphat im Sole gelöst, so ist die Schutzwirkung des letzteren eine derartige, daß der größte Teil des Niederschlags durch das übliche Chardin-Filtrierpapier läuft. Die Gelatine-Folie wurde deshalb in der Phosphatlösung selbst eingeweicht: der sich bildende Niederschlag entsteht hierbei im Gel und ist dementsprechend gröber, als

als „Normal“ bezeichnet, und etwaige Abweichungen von derselben sind eigens beschrieben. Der einzige Faktor, welcher sich nicht willkürlich ändern ließ, war die zum Filtrieren erforderliche Zeit. Diese variierte bei den verschiedenen Gelatinesorten von 30 bis 80 Minuten für 200 ccm Sol. Da die Triphosphatlösung merklich alkalisch ist, so mag der Unterschied in der Zeit, während welcher die Sole einer Temperatur von 90° ausgesetzt waren, und in der hierbei stattfindenden Hydrolyse der Gelatine zum Teile die erstaunlichen Unterschiede der Präparate erklären, welche — unter sonst gleichen Bedingungen — mit verschiedenen Gelatinesorten hergestellt wurden.

Die Versuche wurden zufällig mit zwei ver-

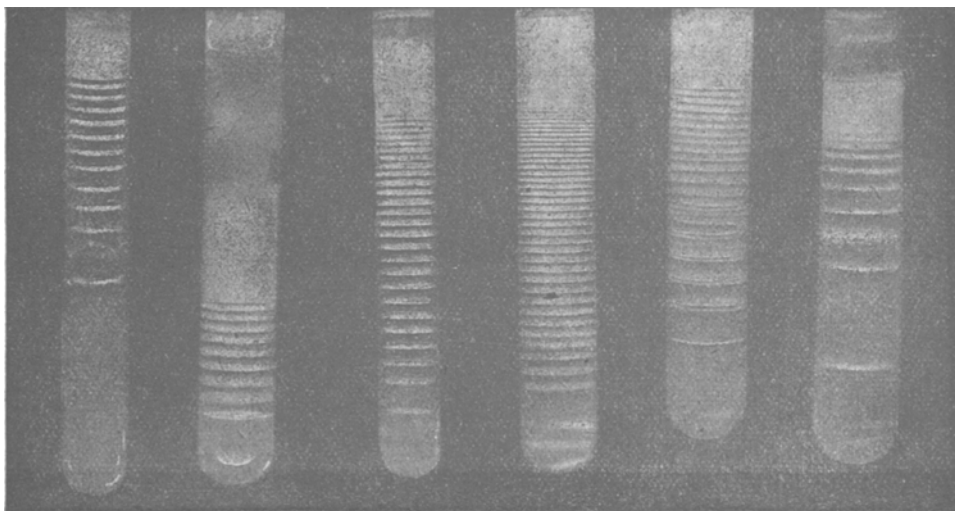


Fig. 1

selbst in wässriger Lösung. Die 24 Stunden gequollene Gelatine wurde dann auf dem Wasserbade bei ungefähr 90° eingeweicht und bei derselben Temperatur gelöst. Auf diese Weise behandelt, gaben alle untersuchten Gelatinesorten ein Filtrat, welches ebenso klar war wie das aus den entsprechenden Sorten ohne Phosphatzusatz erzielte. Das noch warme Filtrat wurde in die Reagenzgläser gefüllt und 24 Stunden erstarren gelassen, worauf die Kalziumsalz-Lösung aufgegossen wurde. In einem besonders zu erwähnenden Falle wurde das Filtrat nicht direkt abgefüllt, sondern erstarren gelassen, nach ca. 24 Stunden umgeschmolzen und in die Reagenzgläser gefüllt.

Sonst wurden die oben angegebenen Zeiten und Temperaturen genau eingehalten; diese Bereitungsweise ist in der nachfolgenden Tabelle

verschiedenen Sorten begonnen. Da sich bereits hierbei ausgesprochene Unterschiede in den Schichtungen bemerkbar machten, wurde die Untersuchung auf fünf Sorten ausgedehnt, die in der Tabelle mit Zahlen bezeichnet sind. 1 war eine im Jahre 1914 bezogene deutsche Speisegelatine unbekannten Ursprungs; 2 eine englische „Kalbs“-Gelatine; 3 und 4 zwei verschiedene englische Marken aus derselben Fabrik und 5 eine französische photographische Gelatine. 1 war ziemlich „weich“, die übrigen Sorten alle „hart“, und zwar annähernd in aufsteigender Ordnung. Gelatine 5 gab gewöhnlich nur wenige, verwischte Schichten und wurde nicht weiter verwendet; 3 und 4 gaben mit großer Regelmäßigkeit dasselbe später zu erwähnende anomale Resultat bei verschiedenen Phosphat-Konzentrationen und mit verschiedenen

Präparat	Gelatine-Sorte	Gehalt an $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Proz.	Lösung von (in 100 ccm)	Bereitung des Gels
1	2	3	5 g CaCl_2 und 5 g NaCl	Normal
2	1	2	8 g CaCl_2 und 2 g NaCl	Normal
3	1	2	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
4	1	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
5	4	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
6	2	2	4 g CaCl_2 und 6 g NaCl	Normal
7	Gelatine und Konzentrationen		genau wie Nr. 3	Nur 30 Minuten gequollen
8	2	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
9	2	2	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen, umgeschmolzen
10	2	2,5	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen
11	2	2	7,5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen
12	1	2	10 g CaCl_2	Gel vor der Reaktion mit Formaldehyd gehärtet

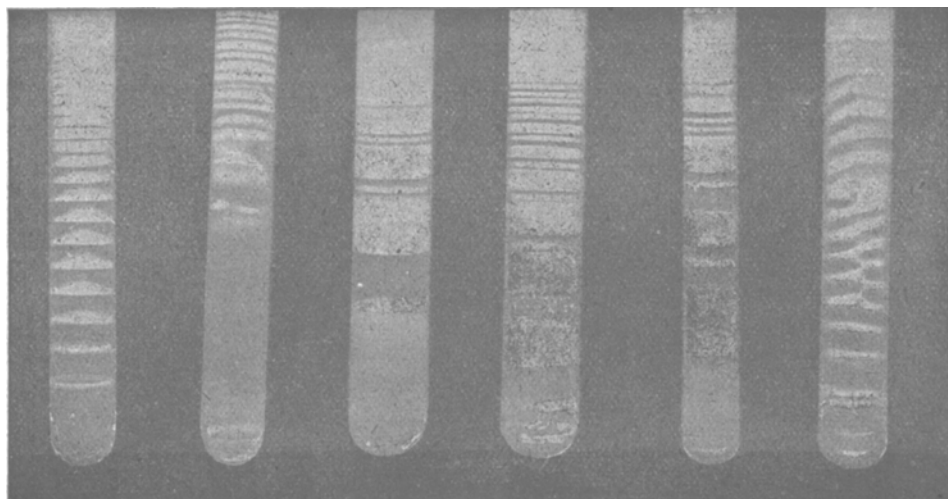


Fig. 2

Ca-Salzlösungen. Die Mehrzahl der Präparate wurde mit 1 und 2 hergestellt: eine Auswahl von zwölf ist in Fig. 1 und 2 abgebildet, und die nötigen Angaben über die Herstellungsweise sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Nr. 1, 2 und 3, Fig. 1, zeigen Schichtungen des normalen Typus, jedoch ungewöhnlich scharf und regelmäßig, sowie vollkommen frei von

Reaktionsprodukt in den Räumen zwischen den Schichtungen. Nr. 4 scheint bei flüchtiger Betrachtung auch normal, doch sind die Schichtungen gekrümmt, und zwar mit der konkaven Seite nach unten, was ungewöhnlich ist. Wenn man sonst, wie dies manchmal vorkommt, im Reagenzglas gekrümmte Schichtungen erhält, so sind diese mehr oder weniger kon-

zentrisch mit dem Meniskus der Geloberfläche, d. h. die konkave Seite ist nach oben gekehrt. Hierzu ist allerdings noch zu bemerken, daß Kalziumnitrat in den verwendeten



Fig. 3

Konzentrationen das Gelatinegel merklich angreift, so daß es fraglich ist, wie weit und wie lange der ursprüngliche Meniskus erhalten bleibt. Die Schichtungen zeigen jedoch noch eine weitere, höchst bemerkenswerte Anomalie, die aus dem Längsschnitte zu ersehen ist, der in Fig. 3 schematisch, aber im richtigen Maßstabe gezeichnet ist (Niederschlag schwarz). Die Schichtungen sind nämlich annähernd in der Achse durch 2 bis 3 mm breite Brücken miteinander verbunden, so daß eine große Anzahl derselben zusammen eine „einfach zusammenhängende“ Fläche bilden.

Eine andere Anomalie bietet das Präparat 5, Fig. 1, das mit Gelatine 4 bereitet wurde. Unter den eigentlichen Schichtungen erscheinen an der Glasoberfläche ganz dünne Ringe von Reaktionsprodukt. Da diese Sorte, sowie auch 3 unter den verschiedensten Bedingungen dasselbe Resultat gab, ohne sonst Interessantes zu bieten, wurden diese beiden Marken nicht weiter verwendet.

Sehr bemerkenswert ist das Präparat 6, Fig. 1. Die Schichtungen liegen sehr weit voneinander ab (die letzten zwei über 20 mm) und zwischen den letzten vier normalen befinden sich drei gut definierte Lagen von makroskopischen Konkrementen. Eine derartige Anordnung, d. i. Schichten, die abwechselnd eine große Anzahl kleiner und eine kleine Anzahl großer Kristalle oder Aggregate enthalten, ist wohl schon mehrmals beobachtet worden, jedoch nur in mikroskopischem Maßstabe³⁾. Dagegen ist mir kein Fall bekannt, in welchem Schichten von mikroskopischen Kristallen regelmäßig mit Schichten von makroskopischen Aggregaten abwechseln.

Die bisher beschriebenen Abweichungen vom normalen Typus sind verhältnismäßig gering im Vergleiche mit den in Nrn. 7—12, Fig. 2, ersichtlichen Präparaten. Nr. 7 zeigt wieder nach oben konvexe Schichten wie Nr. 4, jedoch mit bedeutend größerer Krümmung. Dieselben

haben auch wieder eine merkbare Tendenz zur gegenseitigen Verwachsung, doch erfolgt diese nicht wie in 4 durch ein krummes Flächenstück, sondern durch einen genau achsialen, geraden Stiel. In Nr. 8 sind die Schichtungen ebenso gekrümmt, aber außerdem ganz ausgesprochen paarweise angeordnet. In Nr. 9 wechseln schmale und auffallend breite und in beiden Fällen vollkommen scharfe Schichtungen regelmäßig miteinander ab. In Nr. 10 und 11 endlich finden sich schöne Schichtungen von verschiedenster Breite in anscheinend ganz regelloser Anordnung.

Nr. 12 ist das einzige Präparat, welches durch eine im Prinzip verschiedene Arbeitsmethode erzielt wurde: in diesem Falle war nämlich das Gel vor dem Aufgießen der Kalziumsalz-Lösung mit Formaldehyd gehärtet. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Erstarren eine ungefähr einprozentige Formaldehydlösung, die außerdem natürlich ebensoviel Phosphat wie das Gel (2 Proz.) enthielt, aufgegossen und fünf Tage stehen gelassen. Nach beendeter Härtung wurde diese Lösung abgegossen und durch zehnprozentige CaCl_2 -Lösung ersetzt. Die Schichtungen sind merklich breiter als die in natürlicher Gelatine gebildeten, und eine Anzahl derselben ist zu einer kontinuierlichen, schraubenartigen Fläche verbunden. Eine ähnliche schraubenförmige Anordnung des Niederschlages habe ich hier und da bei (unveröffentlichten) Versuchen mit der Jodblei-Reaktion in Agar-Gel beobachtet, wenn Bleiazetat statt des üblichen Bleinitrates verwendet wurde. Diese Erscheinung ist offenbar ein Parallelfall in drei Dimensionen zu der von R. E. Liesegang beschriebenen Bildung von Silberchromat-Spiralen⁴⁾ auf Platten bei gewissen Gehalten an Gelatose und Säure.

Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß alle die beschriebenen Präparate in zahlreichen Exemplaren erhalten wurden und daß sie sich alle, bei Benutzung der entsprechenden Gelatinesorte und Arbeitsweise, fast genau reproduzieren lassen. Eine Deutung derselben ist vorläufig wohl unmöglich. Auf einen variablen Faktor — die Einwirkung der stark alkalischen Phosphatlösung auf das Gel während des Filtrierens — ist bereits hingewiesen worden. Es ist ferner wohl möglich, daß die Hydrolyse der Gelatine auch bei Zimmertemperatur langsam fortschreitet, so daß die Reaktion in einem stetig sich

³⁾ R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 12, 181 (1913).

⁴⁾ R. E. Liesegang, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 1 (1914).

ändernden Medium verläuft. Allerdings trägt diese Annahme, wenn richtig, wenig zur Erklärung der Anomalien bei, da sie auch mit der ganz ungewöhnlichen Regelmäßigkeit der Schichtungen in Nr. 1—3 vereinbar sein muß. Die Empfindlichkeit des Phänomens überhaupt gegenüber allen Faktoren wie Gelatinesorte, Gehalt an Säure und Gelatose, sowie Konzentration der Reaktionskomponenten ist aus dem besonders von R. E. Liesegang veröffentlichten, sehr umfangreichen Versuchsmaterial klar zu erkennen. Jedoch führen Änderungen in einem oder mehreren dieser Faktoren gewöhnlich nur zu Änderungen in der Breite und im Abstände der Niederschlagszonen, sowie zu Variationen in der „Leerheit“ der Zwischenräume zwischen den letzteren. Schichtungen, namentlich wie die unter 6—11 beschriebenen, d. i. paarweise angeordnet, abwechselnd schmal und breit usw., sind meines

Wissens bisher noch mit keiner anderen Versuchsanordnung erhalten worden.

Wir besitzen bisher noch keine unanfechtbare Erklärung des normalen Phänomens, und die Formulierung einer Theorie, welche allen den oben beschriebenen Abweichungen von demselben Rechnung tragen könnte, scheint augenblicklich ganz unmöglich. Andererseits dürfte es aber für den Biologen und Geologen von bedeutendem Interesse sein, daß sehr erheblich kompliziertere periodische Strukturen als die bisher bekannten durch einfache, unbeeinflusste Diffusion, ohne jeden „äußeren Rhythmus“ zustande kommen können.

Zum Schlusse gestatte ich mir, der Biochemical Society, London, für die Ueberlassung der Klischees zu Fig. 1 und 2, die ursprünglich in dem Journal der Gesellschaft erschienen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ein Kapillarphänomen.

Von H. Bechhold.

(Eingegangen am 20. Juli 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M., Direktor: Prof. Dr. H. Bechhold.)

Vor einiger Zeit stand ich vor der Aufgabe, dickere poröse Massen (unglasiertes Porzellan, gebrannte Kieselgurmassen und dgl.) gleichmäßig mit Metallen und unlöslichen Metallverbindungen zu imprägnieren. Die Lösung schien sehr einfach: ich brachte die poröse Masse in einen Behälter, den ich evakuierte, und ließ dann eine Salzlösung (Kupfersulfat, Silbernitrat) einströmen. Eine Fixierung des Metalls durch Einlegen dieser feuchten Masse in eine Lösung, die das Metall niederschlägt [z. B. in Rhodankaliumlösung um AgCNS zu erhalten, oder in NaOH -Lösung zur Fixierung als Cu(OH)_2 bzw. CuO] ist nicht möglich. Dies war mir aus den Versuchen zur Imprägnierung von Tonzylindern mit halbdurchlässigen Membranen, aus den Untersuchungen von R. E. Liesegang, sowie aus eigenen Beobachtungen bekannt.

Ich trocknete daher zunächst die mit Metallsalz imprägnierten Körper, brachte sie zum zweiten Mal in den Evakuierbehälter und ließ dann, nach Entfernung der Luft, die Lösung, welche den Niederschlag bilden sollte (KCNS , NaOH), einströmen. Die Flüssigkeit schoß in die Poren und es war anzunehmen, daß sie sich an Ort und Stelle mit dem angetrockneten Metallsalz umsetzt und so die gleichmäßige Imprägnierung erzielt wird. Um diese festzustellen, zerbrach ich die Massen und betupfte

sie mit Schwefelammon oder legte sie in Schwefelammon. Zu meiner größten Ueberraschung war Cu oder Ag nur in der äußersten Schicht nachzuweisen, während im Innern nicht die geringste Schwärzung auftrat. Man konnte daran denken, daß das Cu oder Ag im Innern irgendeine komplexe Verbindung eingegangen sei, die mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nicht reagiert. Ich untersuchte daher die Masse quantitativ, indem ich ein Stück gebrannten Kieselgur mit Silbernitrat in der beschriebenen Weise imprägnierte, und an einem Stück den Gesamtgehalt an Ag bestimmte. An einem anderen Stück von etwa 30 ccm schabte ich von der Oberfläche einige Millimeter ab, brach dann das Stück auseinander, nahm von der Kernsubstanz und bestimmte den Gesamtgehalt.

Es enthielt:

Das Gesamtstück	0,0654 g Ag
Äußerste Schicht	0,0526 „
Kern	0.

Daraus ergibt sich, daß keine komplexe Verbindung vorliegt, sondern das gesamte Silber in die äußerste Zone gewandert war. Das Kieselgurstück färbte sich an der äußern Schicht beim Belichten dunkel, während die Stellen aus denen der Kern zum Zweck der Analyse entfernt war, beim Belichten unverändert blieb.