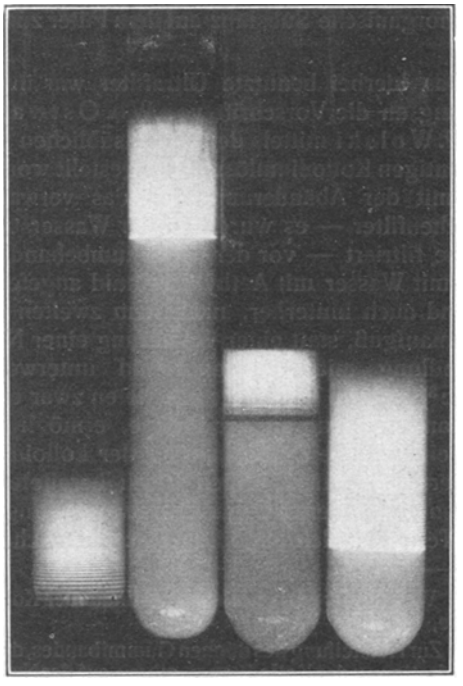
Beitrag zur Entstehung von Niederschlägen mit geschichteten Strukturen.

Von Ernst Ungerer (Breslau). (Eingegangen am 25. Mai 1925.)

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen und Bakteriologischen Institut der Universität Breslau.)

Bei der Ausführung kataphoretischer Versuche mit einem als Kathode dienenden Agarröhrchen, dessen eines Ende in $CuCl_2$-Lösung, dessen anderes in verdünnte NH_3-Lösung eintauchte, wurde das Auftreten Liesegang'scher Schichtungen beobachtet. Es handelt sich hierbei um die Bildung von weißlich-grünem Kupferhydroxyd oder einer basischen Kupferchloridverbindung, die aus der ammoniakalischen $CuCl_2$-Lösung ausgefällt werden. Bei der Einwirkung von NH_3 auf $CuCl_2$ entsteht bekanntlich zunächst ein Niederschlag, welcher sich bei weiterem Zusatz von NH_3 zu einer blauen komplexen Verbindung $[Cu(NH_3)_n Cl_2]$ auflöst. Diese Kupfersalzammoniaklösung ist indessen nicht sehr komplex. Das Kation $Cu(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$ dissoziiert beim Verdünnen mit Wasser oder beim Kochen, also bei Verminderung der NH_3-Konzentration in einfache $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und freies NH_3, wobei es dann zur Abscheidung von Kupferhydroxyd kommt. Die Ausfällung wird beschleunigt durch Neutralsalze, z. B. KCl oder NH_4Cl. Letzteres Salz bildet sich beim Lösungsvorgang und trägt mithin zur ausfällenden Wirkung bei. Dieser Vorgang der Auflösung von $CuCl_2$ bei zunehmender und der Abscheidung von $Cu(OH)_2$ bei abnehmender NH_3-Konzentration unter dem Einfluß von NH_4Cl wäre sinngemäß zur Erklärung der Entstehung der rhythmischen Niederschläge im Agargel zu übertragen und ließe sich in Anlehnung an die Ostwald'sche Diffusionswellentheorie[1]) erklären, nur mit dem Unterschied, daß der Reaktionselektrolyt NH_4Cl nicht lösend auf den Niederschlag wie in den beiden angeführten Fällen $Mg(OH)_2$ und $Co(OH)_2$, sondern fällend einwirkt, oder ohne Einfluß auf den Vorgang ist.

Bei der Versuchsanordnung wurde zweiprozentiges Agargel mit 0,5, 1 und 5 Proz. $CuCl_2$ versetzt (Röhrchen 1, 2, 3) und darauf zehnprozentiges NH_3 gegossen, welches nachher wieder entfernt wurde. Röhrchen 4 enthielt 1 Proz. $CuCl_2$ und einprozentiges NH_3. Unter Bildung einer tiefblauen, nach vorn mit einer allmählich sich verstärkenden weißlichen Schicht abgegrenzten Zone diffundierte die Kupferammoniaksalzverbindung mit verschieden großer Geschwindigkeit, je nach der $CuCl_2$-Konzentration in das Gel hinein. Die ersten entstandenen Ringe wurden von der nachdiffundierenden überschüssiges NH_3 enthaltenden Kupferlösung aufgelöst, blieben mit fortschreitender Abnahme der NH_3 Konzentration infolge Bindung an das $CuCl_2$ bestehen und nahmen zu, bis entsprechend der verschieden starken Cu-Konzentration ein Stillstand erfolgte (Fig. 1).



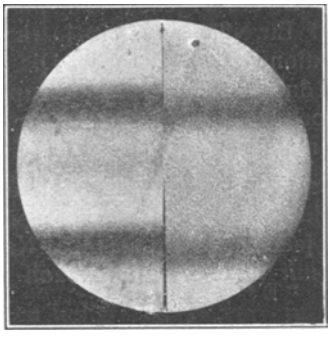
1 4 3 2

Fig. 1

Die Bildung der ersten Schicht erfolgt, sobald beim Eindiffundieren in das $CuCl_2$-Agargel die NH_3-Konzentration durch Festlegung und Verdünnung so klein geworden ist, daß sie nicht mehr zur Bildung der komplexen Kupferlösung ausreicht. Es tritt Hemmung der Diffusion unter Ausfällen von $Cu(OH)_2$ ein unter Beschleunigung durch NH_4Cl. Ferner wird der amorphe Niederschlag von $Cu(OH)_2$ aus der nächstliegenden Zone $CuCl_2$ adsorbieren, welches ebenfalls niedergeschlagen wird und den Ring verstärkt. Durch die Adsorption wird die Gegendiffusion

[1]) Koll.-Zeitschr. **36** (Zsigmondy-Festschrift), 380 (1925).

des $CuCl_2$ und die dadurch bedingte Verringerung der $CuCl_2$-Konzentration in der Zone unmittelbar hinter der ersten Schichtung erklärt. In der Tat ist der Zwischenraum zwischen den beiden äußersten Ringen frei von Cu^{++}-Ionen, wie an dem mit Ferrozyankali gefärbten Mikrophotogramm zu erkennen ist (Fig. 2). Auf dem gefärbten Schnitt ist die von Wo. Ostwald geschilderte Vorzone[2]) der Fällung deutlich zu sehen. Durch die $CuCl_2$-freie Zone diffundiert die komplexe Kupfersalzlösung nach, erleidet wieder eine Verarmung an NH_3, stößt auf entgegenströmendes $CuCl_2$, es erfolgt Stillstand der Diffusion unter erneuter Ausfällung.

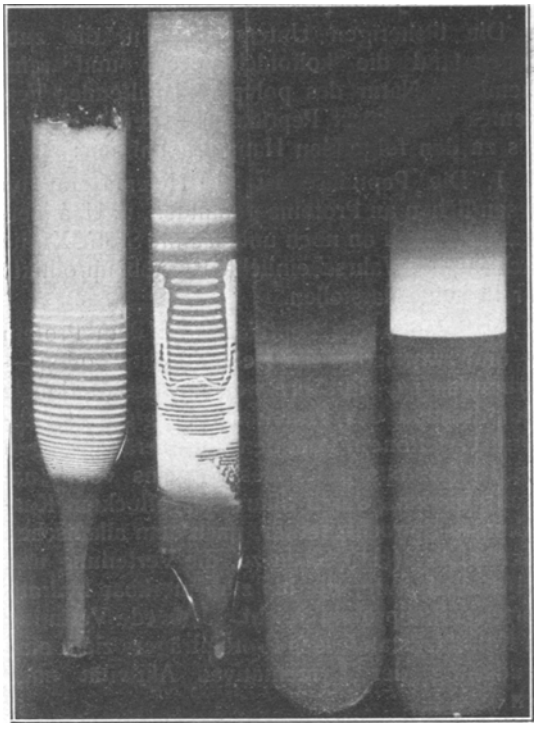


mit ohne
Ferrozyankali

Fig. 2

Bei weiterem Eindringen in die Gallerte nimmt bekanntlich der Ringabstand zu (Fig. 1 [1 und 2]), wahrscheinlich infolge allmählicher Verringerung der NH_3-Konzentration der Kupferammmoniaksalzlösung. Wird dafür gesorgt, daß verhältnismäßig wenig NH_3 nachdiffundieren kann, dadurch, daß ein zur Kapillare ausgezogenes Reagenzglas benutzt wird, welches in NH_3 eintaucht, so tritt die Erscheinung bei sonst gleicher Cu-Konzentration deutlich hervor (Fig. 3 links). Bei Verwendung stärkerer Cu-Konzentrationen (Fig 1 [3]) tritt umgekehrt Verringerung der Zwischenräume ein.

In Gelatinegel müßte die Ringbildung ebenfalls auftreten. Daß die Schichtungen nicht scharf ausgeprägt sind (die niederschlagsfreie Zone ist blaugrün gefärbt), Fig. 3 rechts [1], hat eine andere Ursache. Mit einer verschieden starken Diffusionsgeschwindigkeit in den beiden Medien steht sie nicht in Zusammenhang. Denn die Reaktionsschicht dringt, wie man sich überzeugen kann, in beiden Gelen mit der gleichen Geschwindigkeit vorwärts. Ein Hauptbestandteil der Gelatine bei der Hydrolyse ist Glykokoll, das mit Cu-



1 ohne 2 mit
NH_4Cl

Fig. 3

Salzen ebenfalls eine lösliche komplexe Kupferverbindung eingeht. Das Gel wird durch $CuCl_2$ blaugrün gefärbt. Glykokoll erhöht aber die Beständigkeit der komplexen Kupferammoniakverbindung gegen Verdünnung und gegen die ausfällende Wirkung des Reaktionselektrolyten und bewirkt, daß nicht die gesamte entgegendiffundierende $CuCl_2$-Menge ausgefällt wird. Der an Glykokoll gebundene Teil bedingt alsdann die blaugrüne Zwischenzone. Wird die Konzentration des Reaktionselektrolyten verstärkt, dadurch, daß dem Gel NH_4Cl zugesetzt wird, so ist die Ringbildung deutlicher infolge größerer Niederschlagsmenge, wenn auch nicht so scharf, wie bei dem Agargel (Fig. 3 links [2]).

[2]) loc. cit. 384.