

die Behauptung, daß unsere Schlußfolgerungen völlig ihren Beobachtungen widersprechen?

Weiterhin stehen unsere Versuche mit geringerer Vulkanisationszeit mit ihren Resultaten in bester Uebereinstimmung, nur mußten wir sie bei 900 Proz. Dehnung abbrechen, da unsere damalige Apparatur höhere Dehnungen zu messen nicht gestattete.

Daß der Zeitfaktor eine große Rolle spielt, ist wohl einem jeden, der sich nur ein wenig mit Kautschukuntersuchungen beschäftigt hat, bekannt. Man kann nicht alles auf einmal untersuchen. Unsere Versuche sind unter genau definierten Bedingungen ausgeführt, und darauf beziehen sich die Schlußfolgerungen. Auf den Zeitfaktor, den wir hier absichtlich ausgeschaltet haben, werden wir später Gelegenheit finden, näher einzugehen.

4. Die Joule'sche Wärme (vgl. Fußnote S.71) ist für einen ganz bestimmten lange gelagerten Rohkautschuk von L. Hock³⁾ schätzungsweise bei 700 Proz. Dehnung und, bezogen auf ein Gramm, zu 10 cal bestimmt worden. Eine Nachprüfung dieser Angabe durch Herrn Dr. Sachse im hiesigen Institut ergab ähnliche Werte (noch nicht publiziert). Auch daß bearbeiteter bzw. mastizierter Kautschuk geringere Werte gibt, lehrt einen jeden die Erfahrung. Daß normal vulkanisierter Kautschuk starke Joule-Effekte geben muß, konnten wir aus unseren Vorstellungen mit Sicherheit schließen. Sie sind bedingt durch die Schaffung neuer innerer Grenzflächen und

³⁾ L. Hock, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 407 (1925); vgl. auch Boone und Newman, Ind. and Engin. Chem. **18**, 539.

verbunden mit einer Ausrichtung der Molekeln, die ausgeht von den beim Dehnen neu sich bildenden inneren Grenzflächen. Der Joule-Effekt ist also von uns und auch von anderen bereits zu deuten versucht worden.

5. Schließlich geben die Verfasser auf S. 79 ihrer Meinung dahin Ausdruck, daß die „Entwicklung einer Aggregationstheorie einigermaßen voreilig ist“. Wir halten eine Theorie dann für berechtigt, wenn sie bei genügendem experimentellen Material, das im vorliegenden Falle überreichlich vorhanden ist, die denkbaren Mannigfaltigkeiten einschränkt. Bei der Fülle des denkbar Möglichen rein empirisch zu arbeiten, müssen wir ablehnen. Es mag sein, daß die Autoren glauben, diesen Standpunkt nicht nötig zu haben infolge von Anregungen, die ihnen die Technik zuweist. In unseren Augen ist eine Theorie oder auch Arbeitshypothese, wenn man sie so nennen will, eine Notwendigkeit für wissenschaftliches Arbeiten⁴⁾.

Leipzig, 5. Oktober 1926.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Abhandlung „Zur Theorie des Röntgen-effektes gespannter Gele, im besonderen des Kautschuks“ — Koll.-Zeitschr. **40**, 58 (1926) — stellt Wo. Ostwald ein einfaches Modell zur Erklärung der Röntgeneffekte auf. Nach unseren in der letzten Arbeit entwickelten Vorstellungen, denen ja auch ein Modell zugrunde liegt, sind es andere, und zwar von selbst verlaufende Vorgänge, die zu der für das Zustandekommen der Röntgeninterferenzen notwendigen Lagerung der Molekeln führen. Ihre Existenz läßt sich durch eine einfache Energiebilanz nachweisen. Wir werden später darauf eingehender zu sprechen kommen.

Zur Theorie der Liesegang-Ringe.

Von Wo. Ostwald (Leipzig).

1. Von denjenigen Forschern, welche die Rolle des Mediums bei periodischen Niederschlagsbildungen in letzter Zeit besonders betont haben, sind wohl in erster Linie N. R. Dhar und A. C. Chatterji¹⁾, sowie B. Dogadkin²⁾ zu nennen. Wie lange bekannt, eignen sich verschiedene Gallerten verschieden gut für bestimmte solcher Reaktionen; Silberchromatringe wachsen z. B. gut in Gelatine, schlecht oder gar nicht in Agar oder Kieselsäure. Die genannten

¹⁾ N. R. Dhar u. A. C. Chatterji, Koll.-Zeitschr. **37**, 2, 89 (1925); daselbst ältere Literatur; siehe ferner die Arbeit im vorliegenden Hefte.

²⁾ B. Dogadkin, Koll.-Zeitschr. **40**, 33 (1926).

Autoren erblicken in diesen Erscheinungen den Beweis für die integrale Rolle des Mediums für den Vorgang. Nur solche Medien ergeben Ringbildung, welche eine „mittlere“ peptisierende Wirkung auf den Niederschlag auszuüben imstande sind. Nur dann, wenn zunächst Solbildung und dann Koagulation dieses Soles eintritt, soll speziell nach Dhar und Chatterji Ringbildung möglich sein.

Der Verfasser hat vor einiger Zeit eine Theorie der Ringbildung (im Grundriß) gegeben, in der dem Medium nicht eine derartige fundamentale, dem ganzen Vorgang zugrunde liegende

Mitwirkung zugeschrieben wird. „Wie ersichtlich, erkennt die vorliegende Theorie die bisher benutzten Prinzipien wie metastabile Grenze, Peptisation und Koagulation des Niederschlags, Adsorption an ihm usw. nicht als grundlegende Bedingungen der periodischen Niederschlagsbildung an. Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß die genannten und andere Erscheinungen sekundäre Faktoren sind, insoweit nämlich, als sie Form, Lage und Geschwindigkeit der Diffusionswellen, sowie die Niederschlagsbedingungen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes beeinflussen usw.“³⁾. So wirken z. B. die Zitratzusätze, mit deren Hilfe S. C. Bradford⁴⁾ bekanntlich auch in Agargelen Silberchromatringe erzeugen konnte, jedenfalls auch auf das chemische Gleichgewicht der betreffenden Reaktion und damit zwangsläufig verknüpft auch auf Form und Geschwindigkeit der Diffusionswellen.

Den oben genannten Autoren erscheint diese Auffassung zu eng. Aus der Tatsache, daß z. B. bei sehr hohen Gelatinekonzentrationen die Ringbildung fast verschwindet, folgert B. Dogadkin aus seinen übrigens sehr schönen Versuchen, daß das Medium nicht nur eine derartige „sekundäre“ Rolle spielen könnte. Hierauf möchte der Verfasser entgegnen, daß dann ebenso die Temperatur als ein integraler Faktor für die Ringbildung angesehen werden müßte, da ein ganz analoges Verkümmern der Ringbildung [z. B. bei $Mg(OH)_2$] durch Temperatursteigerung bewirkt werden kann. Nach Ansicht des Verfassers sind Konzentration des Mediums, Konzentration des Reaktionskomponenten, Temperatur usw. „funktionale“ aber nicht „integrale“ Faktoren der Ringbildung.

2. Wie wenig grundlegend für die Ringbildung die Rolle des Mediums, seine Peptisationswirkung usw. ist, geht nun am demonstrativsten aus der von den genannten Autoren nicht genügend beachteten Tatsache hervor, daß es auch Ringbildung „ohne Medium“, d. h. in rein wässrigem Mittel gibt. Ringbildung in Glaskapillaren sind schon von H. Morse und W. Pierce, in Gips von J. Traube, in Glaspulver von K. Popp u. a. beschrieben worden⁵⁾. Eine besonders einfache Versuchsanordnung, die auch der Verfasser wiederholt mit bestem Erfolg ausprobiert hat: Reaktion zweier Tropfen unter dem Deckglas

³⁾ Wo. Ostwald, Zsigmondy-Festschrift 1925, S. 386.

⁴⁾ S. C. Bradford, Koll.-Zeitschr. 30, 364 (1922).

⁵⁾ Siehe weitere derartige Arbeiten bei R. E. Liesegang, Wiss. Forschungsberichte 4, 80 (1922).

und dem Mikroskop hat K. Notboom⁶⁾ angegeben (gegen dessen theoretische Folgerungen der Verfasser allerdings wesentliche Bedenken hat). Das Extrem solcher Ringbildung „ohne Medium“ stellen wohl die rhythmischen Abscheidungen von Salmiak aus NH_4OH - und HCl -Dämpfen bei ihrer Gegendiffusion dar, wie sie von A. E. König u. a. beschrieben wurden⁷⁾. Alle diese Versuche zeigen, daß für den Grundvorgang, die Entstehung eines geschichteten statt eines kontinuierlichen Niederschlags, das Medium, speziell das kolloide Medium der üblichen Versuche keine notwendige oder integrale Vorbedingung ist.

3. Der Verfasser ist nun nicht etwa der Meinung, daß z. B. bei tatsächlich nachgewiesener Beteiligung des Mediums, also etwa bei vorhandener Solbildung, diese Einflüsse zu vernachlässigen sind⁸⁾. Nicht nur Bradford's, sondern auch zahlreiche Versuche anderer Forscher einschließlich eigener Versuche zeigen zur Genüge, daß Art, Form, Anzahl usw. der Ringe in mannigfaltigster Weise durch das Medium beeinflusst werden können. Je nach der chemischen und kolloidchemischen Reaktionsfähigkeit zwischen der betreffenden Gallerte und dem Reaktionsgemisch wird dieser Einfluß in verschiedenen Fällen verschieden groß sein. B. Dogadkin, der z. B. die Traube'schen Versuche in Gips zitiert, meint, daß nach ihnen „unwillkürlich der Gedanke aufkommt, daß das Medium für die Ringbildung von untergeordneter Bedeutung ist. In den Versuchen mit $CaHPO_4$ macht sich im Gegenteil eine große Bedeutung des Mediums geltend“ (loc. cit. 37).

Es ließe sich nun leicht experimentell zeigen, daß auch in diesem Falle, bei dem das Medium also eine besonders große Rolle spielen soll, der Vorgang der periodischen Ringbildung selbst vollkommen unabhängig davon ist, ob die Reaktion in einem kolloiden Medium oder in Wasser stattfindet.

⁶⁾ K. Notboom, Koll.-Zeitschr. 32, 247 (1923).

⁷⁾ Siehe R. E. Liesegang, loc. cit. Hier spielt vermutlich der bei der Reaktion gebildete Wasserdampf eine besonders wichtige Rolle, die derjenigen des „Reaktionselektrolyten“ bei wässrigen Reaktionen analog ist. Uebrigens hat R. Auerbach in unserem Laboratorium den Hauptversuch mit gutem Erfolg wiederholt.

⁸⁾ Daß übrigens die Koagulation eines in einem festen Gel gebildeten Sols einigermaßen schwierig vorzustellen ist und man viel eher an Umkristallisationen hochdisperser Teilchen zu größeren (über den Weg dazwischen geschalteter Auflösung) denken möchte, sei nur nebenbei bemerkt.

Beistehende Figur zeigt rhythmische Abscheidung von CaHPO_4 aus Lösungen von CaCl_2 und Na_2HPO_4 , die in einfachen Glaskapillaren innerhalb 1—2 Tagen entstanden. Zur Verwendung kamen genau die gleichen Konzentrationen, die bei Dogadkin die besten Resultate ergeben hatten: ca. 1 n Na_2HPO_4 und ca. 0,01 n CaCl_2 . Im Einzelnen geschah die Füllung der Kapillaren folgendermaßen:

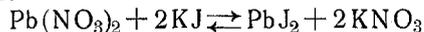
Es wurden schwach konisch ausgezogene Röhren verwendet, die stets mit dem engeren Ende nach unten aufgestellt wurden, um den sich bildenden Niederschlag nicht herabsinken zu lassen. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich allerdings nicht als unbedingt nötig, da die Phosphatniederschläge ziemlich gut an der Glaswand hafteten, so daß man die Röhren ohne Zerstörung des Inhalts hin- und herbewegen konnte. Zuerst wurde die verdünntere spezifisch leichtere Lösung (CaCl_2) kapillar aus einem kleinen Becherglas aufgesaugt. Dann wurde mittels Schlauch die konzentriertere Phosphatlösung ganz wenig angezogen, nachdem die Kapillare äußerlich abgewischt worden war. Es ließ sich leicht ein scharfer Begrenzungsspiegel, gekennzeichnet durch eine ganz schwache weißliche Haut, herstellen. Noch im Becherglas mit Phosphatlösung stehend, wurden die Kapillaren dann über dem Sparbrenner abgeschmolzen, um Verdunstung zu verhüten. Die Diffusion erfolgte dann entweder stehend im Becherglas oder an einem geschlitzten Korken aufgehängt in einem halb mit Phosphatlösung gefüllten Reagenzrohr.

Man erkennt aus der (vergrößerten) Photographie ohne weiteres die typisch rhythmische Abscheidung: Ringbildung mit gesetzmäßig zunehmendem Ringabstand bei fortschreitender Diffusion. Gegenüber der von Dogadkin in Gelatine beobachteten Ringzahl von ca. 6 ist die hier beobachtete Zahl meist größer (gelegentlich über 20). Es entspricht dies durchaus dem Einfluß der Verdünnung des Mediums: nach Dogadkin treten um so mehr Ringe auf, je verdünnter die Gelatine ist, in gelatinefreiem Medium wie hier also am meisten.

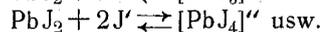
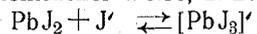
Auch im vorliegenden Falle, in dem das Medium eine besonders große Rolle spielen soll, ist also die Gelatine für den primären Vorgang der Ringbildung nicht notwendig. Der Gehalt an Gelatine ist nur ein funktioneller, nicht integraler Faktor der Erscheinung. Im übrigen hat der Verfasser teils allein, teils mit J. Albrecht schon vor Jahren noch eine ganze Reihe weitere

Ringbildungen in Glaskapillaren ohne Gallerten ausgeführt, über die noch berichtet werden wird.

4. Während B. Dogadkin in bezug auf die Rolle des Mediums von der Ansicht des Verfassers gleichsam nur quantitativ abweicht, haben N. R. Dhar und A. C. Chatterji noch einen anderen Einwand, wie aus den zitierten Arbeiten sowie aus einer mündlichen Besprechung hervorging, die der Verfasser mit Prof. Dhar zu haben das Vergnügen hatte. Dieser Einwand bezieht sich auf den Satz des Verfassers, daß „viele, vielleicht alle typischen periodischen Niederschlagsreaktionen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zu den sogenannten ‚begrenzten‘ Reaktionen“ gehören (loc. cit. S. 381). Die genannten Forscher meinen, diesen Satz nicht bestätigen zu können und Herr Dhar führte als ein solches, obigem Satze widersprechendes Beispiel die bekannte periodische Niederschlagsreaktion.



an, die nach seiner Auffassung besonders vollständig im Sinne des rechts gerichteten Pfeiles verläuft. Dem Verfasser ist nicht bekannt, ob die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion quantitativ untersucht ist und ob PbJ_2 tatsächlich so unlöslich in KNO_3 ist wie etwa BaSO_4 bei der Reaktion $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Seine Löslichkeit in Wasser ist jedenfalls keineswegs so äußerst klein wie die z. B. von BaSO_4 (etwa 0,076 Proz. bei 25°). Wohl aber ist ihm [und allgemein⁹⁾] bekannt, daß PbJ_2 mit KJ unter Komplex- bzw. Doppelsalzbildung reagiert, und zwar in mehrfacher Weise, z. B.



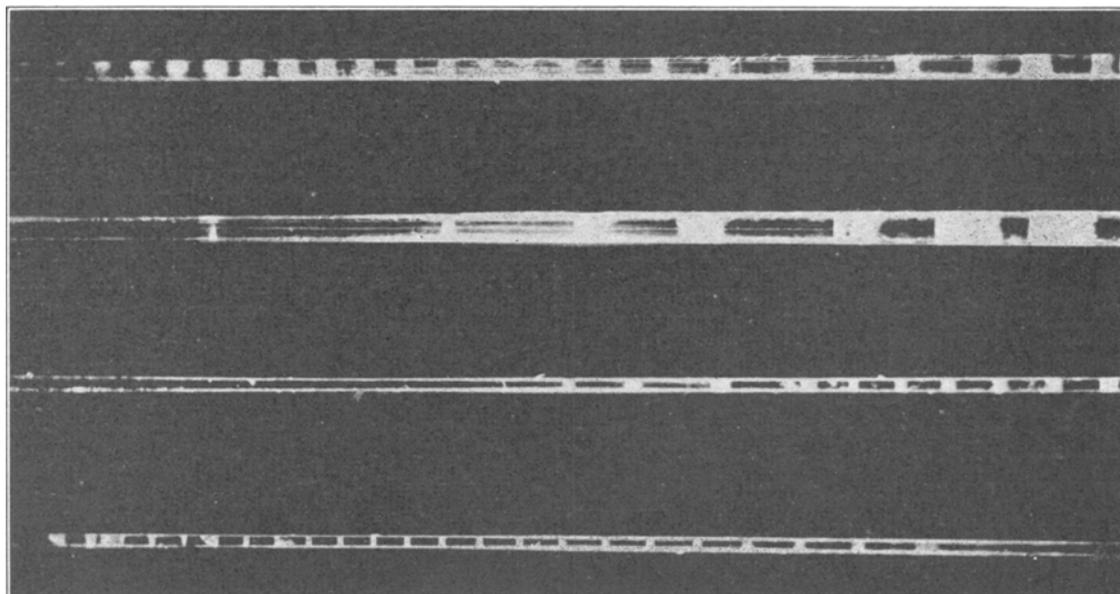
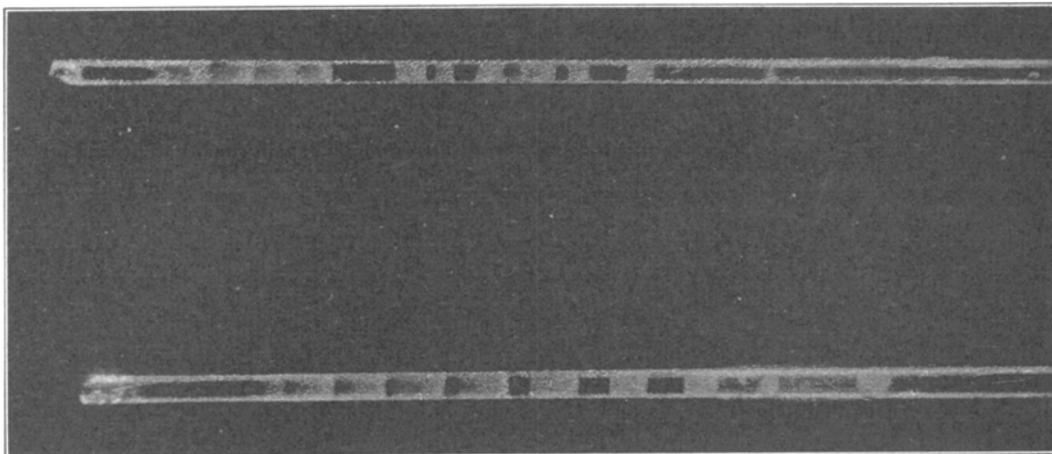
Zu obiger einfacher Grundgleichung kommen also noch diese (und vielleicht noch andere) Reaktionsgleichungen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes hinzu, so daß das Gleichgewicht äußerst kompliziert ist. Diese Komplexbildung entspricht aber durchaus einer Löslichkeitssteigerung (PbJ_2 löst sich in Alkalijodiden), also einer Verschiebung der Bruttoreaktion von rechts nach links, mithin also genau der vom Verfasser geforderten „Begrenztheit“ (oder wie man meist ungenauer zu sagen pflegt: Unvollständigkeit) auch dieser typischen Reaktion mit Ringbildung. Die Rolle solcher löslichkeitssteigernden Komplexbildungen neben

⁹⁾ Vgl. z. B. Wi. Ostwald, *Grundl. d. anorg. Chemie*, S. 697; K. A. Hofmann, *Lehrb. d. anorg. Chemie*, S. 579; W. Böttger, *Lehrb. d. qualit. Analyse*, 2. Aufl., S. 160; A. Gutbier, *Lehrb. d. qualit. Analyse*, S. 197 usw.

dem Wert des normalen (theoretischen) Löslichkeitsproduktes bei der Ringbildung ist aber vom Verfasser (loc. cit. S. 382) mit besonderem Nachdruck hervorgehoben worden.

Diese sekundären Reaktionen werden aber auch Beachtung finden müssen bei der Deutung

der Versuche von Chatterji und Dhar über die Mengen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und KJ , die ein „farbloses PbJ_2 -Sol in Gelatine“ zum Umschlag nach gelb bzw. zur „Koagulation“ bringen. Daß die normalen Regeln über das Löslichkeitsprodukt hier nicht gültig befunden wurden, ist nicht ver-



wunderlich, wenn man für das Gleichgewicht nur die obige erste Bruttogleichung einsetzt. Auf das gleiche Resultat hinauslaufende Betrachtungen lassen sich aber auch für den Fall des Silberchromates anstellen, welches letzteres nach Dhar und Chatterji sich ganz analog dem PbJ_2 verhalten soll und dessen Löslichkeit in KNO_3 unter Komplexbildung ebenfalls bekannt

ist und vom Verfasser (loc. cit.) als Beispiel für seine Theorie auch hervorgehoben wurde¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Auch hier genügt also nicht die Berechnung nach der normalen Theorie des Löslichkeitsproduktes, wie sie seiner Zeit von H. Morse und G. W. Pierce, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 589 (1903) angesetzt wurde.

So lange also die Gleichgewichtsverhältnisse der von Dhar und Chatterji untersuchten periodischen Reaktionen nicht näher, insbesondere quantitativ, bekannt und mitgeteilt sind, und so lange insbesondere Löslichkeitssteigerungen durch Komplexbildung von den genannten Forschern nicht berücksichtigt werden, kann der Verfasser den gemachten Einwand nicht als begründet ansehen. Das von Herrn Dhar als typisch für die Ungültigkeit dieser Regel der „Diffusionswellentheorie“ angeführte Beispiel (PbJ_2) betrachtet der Verfasser umgekehrt als ein besonders gutes Beispiel für ihre Gültigkeit ebenso wie der klassische Fall des Silberchromats.

Uebrigens sei in bezug auf die angenommene Wichtigkeit der Rolle des Mediums noch erwähnt, daß auch für das Zustandekommen dieser typischen Ringbildung (PbJ_2) ein kolloides Medium völlig überflüssig ist. K. Notboom hat gerade an diesem Beispiel seine Deckglasmethode studiert und der Verfasser hat seiner Zeit zusammen mit Herrn A. Kuhn diese Versuche wiederholt und aufs beste bestätigen können.

Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß die Rolle kolloider Medien bei der periodischen Niederschlagsbildung nur eine akzessorische oder funktionale, dagegen keine integrale sein kann, da schon vielfach Ringbildung in rein wässrigen Medien beobachtet worden ist.

2. Auch ein von B. Dogadkin studierter Fall [CaHPO_4], bei dem die Rolle des kolloiden Mediums ganz besonders ausschlaggebend sein soll, läßt sich in rein wässrigem Medium (in Glaskapillaren) ohne Schwierigkeiten realisieren.

3. Ein Einwand von N. R. Dhar und A. C. Chatterji, der sich gegen die vom Verfasser in seiner „Diffusionswellentheorie“ der Liesegang-Ringe aufgestellte Regel richtet, gemäß der „begrenzte“ bzw. „unvollständige“ chemische Gleichgewichte eine maßgebende Rolle bei typischen periodischen Niederschlagsreaktionen spielen, wird erörtert und widerlegt.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Dingemans, E., u. E. Laqueur, Ueber die Adsorption von Giften an Kohle. III. Mitteilung. Ueber die Verteilung von Giften zwischen Magen- bzw. Darmwand. (Biochem. Zeitschr. 169, 235, 1926.)

Sublimat wird zwar vom Schweinemagen und -darm erheblich gebunden, aber durch Supranoritkohle bis auf einen kleinen Teil zurückadsorbiert. Bei Strychnin war die Verteilung der adsorbierten Menge zwischen Kohle und Magenwand noch mehr zugunsten der Kohle. Die Supranoritkohle ist in dieser Hinsicht der Merck'schen Kohle überlegen. H. Sch.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Freund, H., u. B. Lustig, Ueber den Chemismus der Eiweißkoagulation. (Biochem. Zeitschr. 167, 355, 1926.)

Bei der Hitze-koagulation der Eiweißstoffe konnte experimentell festgestellt werden, daß es sich um eine Wasseraufnahme handelt, die mit einer Zunahme der Alkalinität und der freien Aminogruppen und mit einer Abnahme der H^+ -Ionenkonzentration verbunden ist. Die Autoren denken an die Aufspaltung einer betainartigen Bindung. H. Sch.

Liepatoff, S., Zur Kinetik der Quellung und Entquellung der Gele. (Biochem. Zeitschr. 166, 220, 1925.)

Für die Quellungsgeschwindigkeit bei Quellungen, die von irgend einem sekundären Vorgang begleitet ist, ist es besser, die Gleichung

$$\gamma K = \frac{1}{t} \ln \frac{m}{m - \gamma Q}$$

anzuwenden, wobei m das Gewicht der trockenen Substanz, Q die in der Zeit t aufgenommene Wassermenge bezeichnet und $\gamma = (K - K_1) : K$ bedeutet, wenn K die Geschwindigkeitskonstante der reinen Quellung, K_1 dieselbe in Abhängigkeit von einem sekundären Vorgang bezeichnet. Die Quellungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Dicke des Gels. Die Geloberfläche und sein Gewicht spielen eine sekundäre Rolle. Das Prinzip der ungeheuren Beweglichkeit des Wassers in den Kolloiden, das zuerst von van Bemmelen ausgesprochen wurde, läßt sich auf die Quellung anwenden. Steigende Temperatur erhöht die Quellungsgeschwindigkeit. Der Einfluß von Elektrolyten variiert mit der Konzentration. Hier spielen chemische Umsetzungen eine Rolle. Als Ursache für den Quellungsvorgang wird Peptisation angenommen. Entquellungsvorgänge der Gele in Alkohol verlaufen kontinuierlich. H. Sch.

Minakami, R., Ueber den Ionenantagonismus. (Biochem. Zeitschr. 158, 306, 1925.)

Es werden antagonistische Wirkungen verschiedener Ionen an der Beeinflussung der Oberflächenspannung und der Trübung durch Elektrolyte von Natriumoleatlösungen untersucht.

Wird eine 0,25 prozentige Seifenlösung durch Wasser verdünnt auf 0,15 Proz., dann bedarf es etwa einer Stunde, bis die statische Oberflächenspannung sich konstant eingestellt hat. Versetzt man die