

Scheinbare chemische Fernwirkung.

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG.

Mitteilung aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Universität Frankfurt a. M. Vorgetragen am 9. Mai 1922 im Bezirksverein Deutscher Chemiker in Gießen.

(Eingeg. 24./5. 1922.)

Zwei chemische Reaktionen können sich bis auf Entfernungen von 5 cm und mehr beeinflussen. Wenn sie in einem gallertigen Medium vor sich gehen, in welchem eine Bewegung nur durch Diffusion möglich ist, wird dies besonders auffallend.

Von einer Lösung von 25 g Gelatine, 1 g Chlornatrium in 300 ccm warmem Wasser werden 25 ccm auf einer 13×18 cm großen Glasplatte ausgebreitet. Nach dem Erstarren der Schicht zu einer Gallerte wird etwa $\frac{1}{2}$ ccm 10%ige Silbernitratlösung als Tropfen aufgesetzt. Das Silbernitrat diffundiert im Laufe einiger Tage nach allen Seiten gleichmäßig, bildet also eine kreisrunde Chlorsilbertrübung. Setzt man dagegen gleichzeitig zwei Tropfen Silbernitratlösung im Abstand von 2 oder 3 cm voneinander auf, so wachsen die Trübungen nach einiger Zeit viel stärker aufeinander zu als nach den anderen Richtungen. Statt der Kreise hat man zuerst zwei birnenförmige Gebilde, welche mit der Spitze aufeinander zuweisen. Später vereinigen sie sich zu Lemniskaten. Hält man die Gallertschicht (z. B. durch Glycerinzusatz) lange feucht und erhöht man die Silbernitratkonzentration, so erhält man auch bei weiter entfernten Tropfen Beeinflussungen. Auch dreidimensional kann man diese Gebilde in einer entsprechend dicken Gallertmasse herstellen. Diese gleichen auffallend den in Finnland vorkommenden Imatrasteinen. Es sind dies Konkretionen im Mergel, in welchen sich das Calciumcarbonat erheblich angereichert hat. (W. Meigen machte in der Diskussion auf ähnliche Formen der der Lößkindel aufmerksam.) Im Münzenberger Sandstein findet man zuweilen ähnliche gegenseitige Beeinflussungen der Eisenoxydringe um Wurzelröhren. Auch das Aufeinanderzuwachsen zweier Ossifikationsherde in einem Knochen kann hiermit verglichen werden.

Bei dem Chlorsilberversuch kommt die Beeinflussung folgendermaßen zustande: Die Chlorsilberbildung bedeutet eine Entfernung von Chlorionen. Diejenigen in der Umgebung versuchen sich in dem gegebenen Raum wieder gleichmäßig zu verteilen. Deshalb hat man nicht allein mit einer zentrifugalen Diffusion des Silbernitrates zu rechnen, sondern auch mit einer zentripetalen (d. h. der vorigen entgegengesetzten) Diffusion des Chlornatriums. So entsteht um den Chlorsilberkreis herum ein Konzentrationsgefälle an Chlornatrium. [Man kann diese chlornatriumärmeren Höfe leicht nachweisen, indem man die ganze Platte in Silbernitratlösung badet. In unmittelbarer Nachbarschaft der Chlorsilberkreise bleibt die Neubildung von Chlorsilber dann aus. Dann nimmt die Trübung zu, bis in einem Abstand von 5 oder 10 mm die normale Trübung erreicht wird.] Stoßen die zwei Höfe zusammen, so wird an dem Berührungspunkt die Zufuhr von Chlornatriumreserven erheblich vermindert. In der Verbindungslinie der beiden aufgesetzten Silbernitratropfen findet also das Silbernitrat weniger Widerstand in seinem Vor-

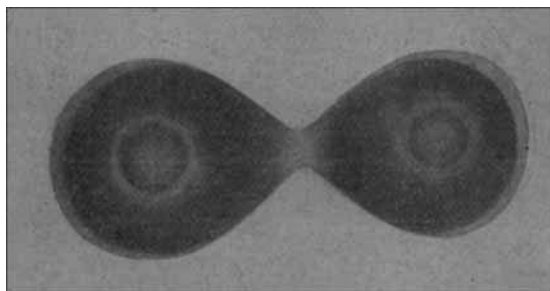


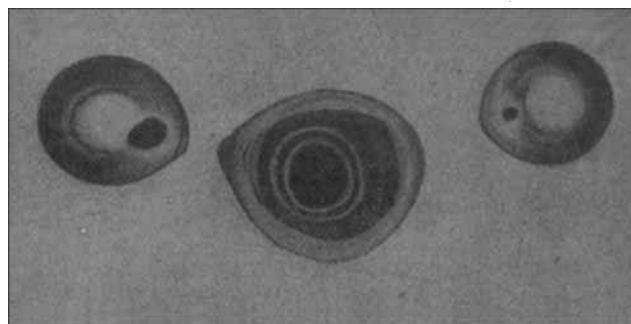
Fig. 1. Fernwirkung zwischen zwei AgCl-Kreisen.

dringen. Silbernitrat dringt in der gleichen Zeit weiter in einer chlornatriumarmen als in einer chlornatriumreichen Gallerte vor. So wachsen die Chlorsilberkreise rascher aufeinander zu als in den anderen Richtungen. (Fig. 1.)

Das Wachstum eines (unbeeinflussten) Chlorsilberkreises ist begrenzt. Dadurch, daß sich der Silbernitratvorrat allmählich erschöpft, kommt es dazu, daß nach einiger Zeit an der Peripherie des Chlorsilberkreises gleichviel Silbernitrat- und Chlornatriummoleküle eintreffen. Später überwiegt dort die Chlornatriummenge. Nun dringt Chlornatrium zentripetal im Chlorsilberkreis vor und erzeugt mit dem dort vorhandenen Silbernitratüberschuß neues Chlorsilber. An Stelle der Apposition ist also die Intussuszeption getreten. Das läßt sich gut nachweisen, wenn man außer dem Chlornatrium noch etwas

Kaliumbichromat zur Gelatineschicht gegeben hatte. Während der Zeit der Apposition ist der ganze Chlorsilberkreis durch überlagertes Silberbichromat tiefrot gefärbt. Bei der Intussuszeption wandelt das eindringende Chlornatrium das Silberbichromat in Chlorsilber um. Ein sich immer mehr verbreitender weißer Rand entsteht.

Setzt man bei einem solchen Präparat mehrere Silbernitratropfen in einem Abstand voneinander gleichzeitig auf, so kann auch dieses eine Fernwirkung anzeigen. In der Verbindungslinie der Tropfen ist der Zustrom des Chlornatriums geringer. Dort wird also weniger Silberbichromat umgewandelt. Die beim Eintrocknen der Schicht

Fig. 2. Fernwirkung bei AgCl und $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

übrigbleibenden roten Flecken liegen jetzt nicht mehr im Zentrum der Chlorsilberkreise, sondern an deren Peripherie, und zwar an den einander gegenüberliegenden Seiten. Hält man das Eintrocknen der Platten lange auf, so kann man die Silbernitratropfen weit voneinander entfernt aufsetzen. — Eine Vorschrift hierfür ist: Gelatine 20 g, Wasser 400 ccm, Chlornatrium 2 g, Kaliumbichromat 1 g. Davon 20 ccm auf eine 13×18 -cm-Platte. Nach dem Erstarren kommen Tropfen von 10%igem Silbernitrat darauf (Fig. 2). — Vermindert man in dieser Vorschrift den Gehalt an Chlornatrium auf die Hälfte oder noch weniger, so kann es außerdem zur Ausbildung von eigenartig orientierten Silberbichromatbändern kommen, auf welche jedoch hier nicht eingegangen werden soll.

Die Bildung eines Niederschlags in der Gallerte ist nicht notwendig zum Zustandekommen derartiger Fernwirkungen: Glasplatten seien bedeckt mit einer dünnen Schicht von: Gelatine 5 g, Wasser 100 ccm, konzentrierter Lackmuslösung 100 ccm, 25%iger Salzsäure 2,5 ccm. Darauf nach dem Erstarren Tropfen von halb verdünnter Natronlauge. Die entstehenden blauen Kreise deformieren sich bald so wie die zuerst beschriebenen Chlorsilberpräparate (Fig. 3). Ganz verschieden von

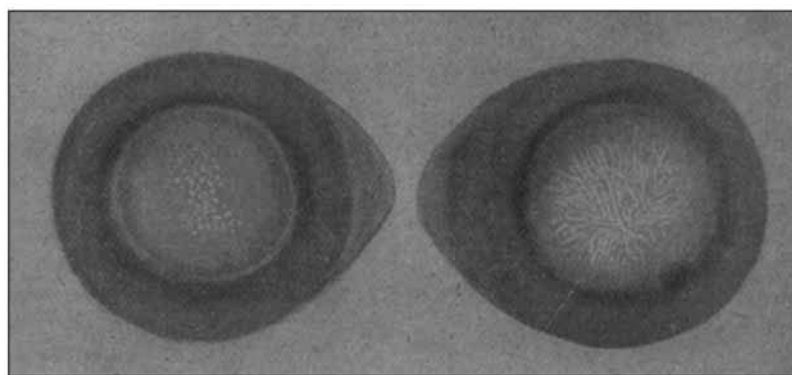


Fig. 3. Zwei NaOH-Tropfen auf einer, durch Lackmus und HCl rot gefärbten Gelatinegallerte. (Nat. Gr.)

diesen Formen aus der Appositionszeit sind diejenigen, welche man beim langen Feuchthalten der Schicht erhält (besonders bei etwas geringerem Chlorwasserstoffgehalt derselben). Zunächst wachsen die blauen Zonen zusammen. Dann tritt ein Vordringen der überwiegenden Salzsäure in die ehemals blauen Bezirke, also Intussuszeption ein. Bizarren geformte, schmale, blaue Stege zwischen den Tropfen können sich erhalten.

Zwischen Silbernitrat und Natriumhydroxyd findet in einer chlorwasserstoffhaltigen Gallerte keine Fernwirkung statt. Denn einerseits bindet Silbernitrat keine Wasserstoffionen, andererseits findet beim Umsatz von Chlorwasserstoff und Natriumhydroxyd Bildung des diffusiblen Chlornatriums statt. Es ist also kein Anlaß zur „Schattenwirkung“ da.

[A. 118.]