

Beispiele von Diffusionen mit chemischem Umsatz.

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG, Frankfurt a. M.

Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M.

am 17. Januar 1923.

(Eingeg. am 26./I. 1923.)

Ferrisulfat, mit Wasser überschichtet, gibt nach einigen Tagen im unteren Teil des Reagensglases eine Braunfärbung, welche so allmählich nach oben abnimmt, daß man die Grenze nicht angeben kann. Das ist auch typisch für die Diffusion ohne chemischen Umsatz bei einer Reihe anderer gefärbter Salze. Überschichtet man dagegen Ätznatron mit Lackmuslösung, die durch eine Spur Salzsäure gerötet ist, so beobachtet man einen ganz scharfen Sprung von Blau zu Rot. Die Natronlauge hat hier erst Säure zu beseitigen, ehe sie weiter vordringen kann. Verhindert man durch Arbeiten mit einer Gallerte jedes Fließen vollkommen, so daß ausschließlich Diffusion möglich ist, so kann man bei geeigneter Konzentration von Alkali und Säure die scharfe Grenzlinie für Tage auf fast den gleichen Ort festlegen. In den Organismen sind derartige dynamische Gleichgewichte möglich. Von jeder Seite treffen gleich viel Ionen ein. Man braucht nicht überall nach Membranen zu suchen.

Und wenn Membranen nachweisbar sind, können solche zuweilen auch durch die Diffusionsverhältnisse bedingt sein. Ein Stück Ätznatron werde in eine kolloide Kieselsäurelösung geworfen, welche durch Zusammen gießen von Wasserglas mit überschüssiger Salzsäure entstand. Man beobachtet nach einiger Zeit in einer gewissen Höhe des Reagensglases eine außerordentlich dünne Membran von fester Kieselsäure. Sowohl darunter wie darüber ist die Flüssigkeit leicht beweglich. Das Sol ist nur durch den Salzsäureüberschuß beständig. Durch Neutralisation scheidet sich die Kieselsäure aus. Ein Überschuß von Natronlauge löst die gebildete Membran wieder auf. So steigt diese unter steter Neubildung allmählich immer weiter nach oben.

Die Nichtbeachtung der Diffusion kann den Analytiker zu falschen Schlüssen veranlassen. Levy fand 1894 im osteomalakischen und rachitischen Knochen ein Verhältnis von 9 Teilen Tricalciumphosphat zu 1 Teil Calciumcarbonat. Das ist das gleiche Verhältnis wie im gesunden Knochen. Dabei war aus dem pathologischen Knochen ein Teil der Kalksalze herausgelöst. Behandelte Levy ein Gemisch von pulverförmigem Calciumphosphat und -carbonat z. B. mit wenig Milchsäure, so fand er bei der Analyse des Restes eine Verminderung an Carbonat, das sich vorzugsweise gelöst hatte. Daraus schloß er, daß die bisher landläufige Säuretheorie des Knochenabbaues falsch sein müsse. Man hat sie daraufhin allgemein verlassen, ohne eine andere an ihre Stelle zu setzen. Im Knochen liegen aber die Verhältnisse doch anders als bei dem Pulvergemisch: Verteilt man das Phosphat und Carbonat in einer Gelatinegallerte und läßt eine Säure eindiffundieren, so behält der übrige Rest, noch nicht gelöste Rest von Kalksalzen immer das Verhältnis von 9:1. Denn die Säure kann ja gar nicht an das tieferliegende Carbonat heran, wenn sie nicht das davorliegende Phosphat gelöst hat. Dieser (einzige) Einwand gegen die Säuretheorie des pathologischen Knochenabbaues besteht also nicht zu Recht, weil die Diffusion unberücksichtigt blieb.

Welcher Art die Säure sei, möge hier unerörtert bleiben. Für die Diffusionschemie ist wichtiger, daß lokal, z. B. durch Abbau organischer Verbindungen Phosphorsäure, Milchsäure usw. (ich erinnere an Embdens Laktazidogen) in einer Konzentration entstehen kann, welche wir auf Grund von Bauschanalysen eines größeren Gewebeteils nicht ahnen. Und ein Zweites: Verbreiten sich solche lokalen Säure- oder auch entsprechende Alkalianhäufungen durch Diffusion, so erlangt jeder Punkt der Umgebung nacheinander eine Wasserstoffionenkonzentration, welche das Optimum für eine Fermentwirkung oder der isoelektrische Punkt für ein Zellkolloid usw. sein kann.

Diffusionsvorgänge, wie wir sie hier im kleinen sehen, scheinen im Kupferschiefermeer, dem wir die Mansfelder Erzlagertstätten verdanken, im größten Umfang möglich gewesen zu sein. Und dieses Meer läßt sich, wie es seltenerweise noch keiner der Sediments-theoretiker (Pompeckj, Lang, Schneiderhöhn) versucht hat, im Reagensglas nachahmen: Unten im spezifisch schweren Salzwasser Schwefelwasserstoffentwicklung durch verwesende Organismen und Schwefelbakterien. Darüber verbreitet sich, von Flüssen gebracht, Süßwasser mit so geringem Kupfergehalt, daß er den Fischen nicht schadet. Im Reagensglas möge das ersetzen: Unten eine starke Chlornatriumlösung mit etwas Schwefelnatrium. Darüber eine etwas dünnere reine Chlornatriumlösung. Darüber eine sehr verdünnte Kupfervitriollösung. Nach einiger Zeit ist Kupfer abwärts, Sulfid aufwärts diffundiert. In der Zwischenschicht bildet sich eine schmale Schicht von amorphem Kupfersulfid. Von dieser sinkt von Zeit zu Zeit etwas nieder. Zur Vervollständigung gehört noch etwas Ton dazu, welcher ständig

niedersinkt. Auch hier ist die Grenzzone, da es sich um Diffusionen mit chemischem Umsatz handelt, sehr scharf und kann sich bei passenden Konzentrationsverhältnissen wochenlang fast in gleicher Höhe halten. Das Sulfid kann nicht über diese Grenze gelangen. Verirrt sich im Kupferschiefermeer ein Fisch unter die Diffusionsgrenze, so wird er vergiftet.

Ein technisches Beispiel sei aus der Gerberei geholt, in der ja überhaupt die Diffusion eine große Rolle spielt: Wenn eine violette Chromalaunlösung durch Erwärmen in eine grüne übergeführt ist, so läßt sich bekanntlich nur noch die Hälfte der SO_4 -Ionen z. B. mit Bariumnitrat nachweisen. Die andere Hälfte bildet eine komplexe Chromschwefelsäure. Mischt man eine GelatineLösung unter sonst gleichen Verhältnissen einmal mit violetter, dann mit grüner Chromalaunlösung, so tritt das Erstarren bei letzterer wesentlich langsamer ein (z. B. 10 gegenüber 2½ Minuten). Es war von Interesse, zu wissen, ob auch im fertigen Produkt noch Unterschiede in der Ionisation vorhanden seien. Das mußte sich beim Eindiffundieren von Bariumnitratlösung zeigen, weil sie bei Grün weniger SO_4 -Ionen, also weniger Widerstand im Vordringen finden würde. Diffusionsweg und Trübungsgrad waren jedoch nicht verschieden. Damit steht in Übereinstimmung, daß die Färbung beider Gallerten violett ist.

Auch ein nachträgliches Erhitzen der fertigen Gallerte bedingt keinen Umschlag in Grün mehr. Nimmt man dieses Erhitzen während des Eindiffundierens des Bariumsalzes vor, so wird die Trübung dort, wo gerade Bariumsulfat entsteht, erheblich stärker. Bringt man die Präparate wieder ins Kalte, so setzt sich die Trübung in der ursprünglichen Dichtigkeit weiter fort. Vorher gebildetes Bariumsulfat bleibt beim nachträglichen Erwärmen unverändert. F. Hahn¹⁾ hat auf den Einfluß der Wärme, auf die Produkte der unvollständigen Dissoziation hingewiesen, welche bei derartigen Umsetzungen entstehen können. Vielleicht besteht eine Beziehung zu jenen Dichteschwankungen. Daß Licht einen Einfluß auf andere Niederschläge (z. B. von Silberchromat) haben kann, die in Gallerten entstehen, hat kürzlich E. Hatschek²⁾ nachgewiesen.

Während ein Unterschied zwischen den Gallerten nicht vorhanden ist, welche durch Mischung von gelöster Gelatine mit violetter oder grünem Chromalaun entstanden, kann ein solcher auftreten, wenn man die Chromalaunlösungen in eine Gelatinegallerte eindiffundieren läßt, also bei einem Verfahren, welches dem in der Gerberei benutzten ähnlicher ist. Zunächst ist die Gallerte violett oder grünlich gefärbt, je nach dem benutzten Chromalaun. Die Diffusionsgrenze ist bei Violett scharf begrenzt, als ob die Reaktion eine chemische wäre. Bei Grün verläuft sie dagegen so allmählich, daß man die Grenze nicht bestimmen kann. Die Färbung ist bei Violett weiter vorgedrungen als bei Grün. Ein kürzerer Diffusionsweg wäre bei Grün verständlich, weil das komplexe Molekül größer ist. Setzt man einen Indikator zur Gelatinegallerte, so sieht man, daß bei Grün die freie Schwefelsäure vor dem Chrom vorausdiffundiert. Erwärmt man die beiden Präparate, so erweist sich bei Violett alles Gefärbte als vollkommen gegerbt. Bei Grün ist es dagegen nur eine sehr viel kürzere Strecke. Die Gerbewirkung ist also sehr viel schlechter, obgleich das von einigen Gerbstoffchemikern bestritten worden ist.

Verwendet man bei solchen Diffusionsversuchen einen Zusatz von 10% Soda zum Chromalaun, wie das in der Praxis des Einbadverfahrens üblich ist, so ist der Diffusionsweg erheblich abgekürzt; z. B. bei einem dreiwöchigen Versuch 28 mm statt 34 mm bei Violett. Die Gerbung ist hierbei verstärkt, wie dies mit den Erfahrungen des Gerber in Übereinstimmung steht. [A. 30.]

Vorlesungsversuche.

Von HEINRICH BILTZ.

(Eingeg. 2./2. 1923.)

Im folgenden sind einige Vorlesungsversuche beschrieben, die sich in meinen Vorlesungen — mit Ausnahme des erst neueren Adsorptionsversuches — seit zehn Jahren, zum Teil auch länger bewährt haben. Bei ihrer Ausarbeitung wurde auf leichte und sichere Reproduzierbarkeit, nach Möglichkeit geringe Mittel und auf Übersichtlichkeit in der Anordnung Wert gelegt, so daß das, was gezeigt werden soll, schlagend hervortritt. Einige von ihnen werden auch für Schulen von Interesse sein.

Es ist leicht möglich, daß die betreffenden Erscheinungen auch anderswo in gleicher oder ähnlicher Weise vorgeführt werden; da mir Mitteilung darüber nicht bekannt ist, dürfte die vorliegende Beschreibung nicht überflüssig sein.

¹⁾ F. Hahn, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 581 [1922].

²⁾ E. Hatschek, Proc. Roy. Soc. A. 99, 496 [1921].