

Über die Kristallisation von Jod und Jodiden in Gelen.¹⁾

Von Mike A. Miller*).

(Eingegangen am 3. Juni 1937.)

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA.)

1. Einleitung.

Schon vor längerer Zeit erkannte G. Tammann²⁾, daß ein Studium der nichtmetallischen Kristalle in transparenter Form oder in einem durchsichtigen Mittel offenbar Auskunft über den Vorgang der Kristallbildung und des Kristallwachstums in Metallen und Legierungen geben würde. Obzwar die Analogie in vielen Fällen nicht ganz zutreffen mag, wahrscheinlich infolge verschiedenartiger atomistischer Bindungen, ist es offensichtlich, daß bei dem Mangel an anderen Methoden diese Studien ganz sicher Wert haben. Auch erfordern viele wichtige Prozesse auf dem Gebiete der anorganischen Kristallbildung, insbesondere jene, die mit Austauschreaktionen in kolloiden Mitteln zu tun haben, weiteres Studium. Die wachsende Beachtung, welche diesen Problemen des Kristallwachstums und der Kristallform geschenkt werden, offenbart sich in den zahlreichen theoretischen Arbeiten, die in der neueren Literatur erscheinen^{3, 4, 5)}.

2. Reaktionen in Kieselsäuregel.

Es wurde kürzlich vom Autor gezeigt⁶⁾, daß viele Einzelheiten des Kristallwachstums durch das Studium der Bildung von kristallinem J_2 in Kieselsäuregelen erhalten werden können. Weitere Untersuchungen haben kristalline Jod-Jodid-Austauschreaktionen, gleichfalls in Kieselsäuregelen⁷⁾, behandelt.

Obzwar Niederschlagsbildungen in Gelen von vielen Forschern⁸⁾ studiert wurden, ist der genaue

Mechanismus solcher Ablagerungen noch nicht klar. Dies ist teilweise der Tatsache zuzuschreiben, daß Fremdeinflüsse nicht genügend gewertet wurden. Es scheint auch, daß Versuche, eine einzige Theorie auf die Reaktionen in verschiedenen Arten von Gelen anzuwenden, mit Vorbehalt gemacht werden müssen. Die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Strukturen weichen, was den Mechanismus des Wachstums gewisser Typen von Kristallen darin anbetrifft, sehr voneinander ab. Es ist daher vorteilhaft, nicht bloß eine einfache Reaktion zu studieren, sondern auch diese Reaktion in einem verhältnismäßig trägen („inerten“) Gel durchzuführen; d. h., einem Gel, das nicht dazu neigt, mit den bei der Untersuchung verwendeten Stoffen chemisch zu reagieren. Es ergab sich, daß Jod und unlösliche Jodide fast ganz diesen Anforderungen entsprachen.

Oxydierende oder Austauschreagentien, die auf KJ in Kieselsäuregel einwirken, können Exemplare von kristallinem Jod erzeugen, die sich für die unter Fußnote 6 genannten Untersuchungen eignen. Unter den ersteren ist vielleicht Salpetersäure am geeignetsten; unter den letzteren Reagentien gibt Bromwasser die besten Ergebnisse. Das Gel wurde erzeugt durch Mischen von gleichen Teilen einer Natriumsilikatlösung von der Dichte 1,06 mit 1 n Essigsäure, und das sich ergebende Sol wurde, ehe Erstarrung einsetzte, 0,1 n bezüglich KJ gemacht. Bald nachdem dieses Gel mit z. B. Bromwasser überschichtet wurde, begannen Kristalle von Jod rasch von der Oberfläche des Gels in Gestalt von rhomboedrischen Massen abwärts zu wachsen.

In dem zweiten Aufsatz dieser Serie⁹⁾ wurden Bildung, Wanderung und Kristallaustausch von kristallinem Jod und mehreren unlöslichen kristallinen Jodiden in kieselsauren Gelen geprüft. Es ergab sich, daß der Mechanismus der Bewegung der Jodide analog jenem vorher für Jod gefundenen war. Auch wurde der Austausch von kristallinem Jod durch kristallines Jodid wie HgJ_2 , PbJ_2 usw. geprüft und derselbe Vorgang in umgekehrter Richtung. Es wurde gezeigt, daß bei passenden, günstigen Diffusionsbedingungen pseudomorphe Kristalle erzielt werden konnten.

¹⁾ Dritte Mitteilung; vgl. früher: I. Notes on the Movement of Crystalline Iodine in Silica Gel, J. chem. Educat. (11) 13, 532 (1936); II. Iodine-Iodide Exchange Reactions in Silica Gel, J. phys. Chem. (3) 41, 375 (1937).

²⁾ Bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

³⁾ G. Tammann, Aggregatzustände. Die Zustandsänderung der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Leipzig 1932); Z. anorg. Chem. 226, 92 (1935) usw.

⁴⁾ W. T. Richards, J. chem. Physics 4, 449 (1936).

⁵⁾ W. T. Richards, E. C. Kirkpatrick und C. E. Hutz, J. Amer. chem. Soc. 58, 2243 (1936).

⁶⁾ C. W. Stillwell, J. chem. Educat. (9) 13, 415 (1936).

⁷⁾ M. A. Miller, J. chem. Educat. (11) 13, 532 (1936).

⁸⁾ M. A. Miller, J. phys. Chem. (3) 41, 375 (1937).

⁹⁾ Siehe z. B. H. N. Holmes, J. Franklin Inst. (6) 184, 743 (1917).

⁹⁾ Siehe Fußnote 7.

Der Zweck vorliegenden Berichtes ist es, die verschiedenartigen Bedingungen, welche versucht wurden, um kristallines J_2 in einer für das Studium geeigneten Form zu erzeugen, sowie die verschiedenen Arten der erhaltenen Produkte zu diskutieren.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß verschiedene oxydierende Agenzien sowie Austauschagenzien, die auf KJ in kiesel-sauren Gelen einwirken, verwendet werden können, um ausgezeichnete Exemplare von kristallinem Jod zu erzeugen. Das beste von diesen schien trotz der etwas zerstörenden Wirkung auf das Gelgebilde Salpetersäure zu sein. Daher wurde eine Serie von kiesel-sauren Gelen, die KJ in Konzentrationen von 0,025 n bis 0,2 n enthielten, angesetzt, und mit verschiedenen Mengen von HNO_3 , wie in Tabelle I gezeigt, versetzt. So wurde festgestellt, daß die konzentrierteren Lösungen die besten Kristalle ergaben, und es war überraschend zu finden, daß selbst 16 n HNO_3 nur wenig zersetzende Wirkung auf das Gel besaß. Die Minimal-Konzentrationen für verhältnismäßig große Kristalle schienen 0,1 n KJ und 6 n HNO_3 zu sein. Mit 1 n HNO_3 mußte die KJ-Konzentration wenigstens 0,1 n sein, um irgend ein Anzeichen von kristallinem Jod zu erzielen, die niedrigeren Konzentrationen ergaben lediglich eine gelbe oder braune Farbe.

Tabelle I. Bildung von Jodkristallen aus Kaliumjodid und Salpetersäure in einem kiesel-sauren Mittel.

Normalität von KJ in bezug auf das Gel	Normalität von HNO_3 über dem Gel	Kristallbildung nach 3 Tagen
0,2	16	gut, wedelartig
0,1	16	ausgezeichnet, Nadeln
0,05	16	ziemlich gut
0,025	16	sehr klein
0,2	6	gut
0,1	6	ziemlich gut
0,05	6	klein
0,025	6	klein, spärlich
0,2	3	ziemlich gut
0,1	3	ziemlich gut, klein
0,05	3	klein, spärlich
0,025	3	sehr klein, spärlich
0,2	1	sehr klein, wenige
0,1	1	sehr klein, sehr wenige
0,05	1	keine, braune Farbe
0,025	1	keine, gelblichen Stich

Tabelle II umfaßt einige Resultate, welche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von oxydierenden und Austauschagenzien, die auf ein

Tabelle II.

Wirkung verschiedener Reagenzien auf Kaliumjodid in kiesel-saurem Gel bei der Erzeugung von kristallinem Jod.

Konzentrierte Lösung, die das 0,2n KJ enthaltende Gel bedeckt	Ergebnisse
Chromsäure	Kleine Kristalle von Jod in Bändern
Schwefelsäure	Keine Kristalle, braune Farbe, Gel zerstört
Kaliumbichromat und Schwefelsäure	Kleine Kristalle aus Jod in Bändern
Kaliumpermanganat und Schwefelsäure	Kleine Kristalle von Jod in Bändern
Kaliumbichromat	Keine Kristalle, dunkle braune Farbe
Kaliumpermanganat	Keine Kristalle, dunkle braune Farbe
Wasserstoffperoxyd	Kleine Kristalle, Gasblasen, Gel zerstört
Bromwasserstoffsäure	Keine Kristalle, gelbe Farbe, Gel zerstört
Salzsäure	Keine Kristalle, gelbe Farbe, Gel zerstört
Chlorwasser	Große, nadel-ähnliche rhomboedrische Kristalle von Jod
Bromwasser	Große, wedelartige Gewächse und große einzelne rhomboedrische Kristalle von J_2

0,2 n KJ kiesel-saures Gel einwirkten, erreicht wurden. Man wird bemerken, daß in mehreren Fällen ziemlich gute Jodablagerungen erzielt wurden, die besten von ihnen anscheinend mit Bromwasser.

Es ist interessant, festzustellen, daß die Anwesenheit eines Überschusses von KJ eine Wiederauflösung der abgeschiedenen Jodkristalle verursachen kann. Wurde z. B. nach Ablagerung von kristallinem Jod in dem Gel über die ganze Länge der Epruvette dasselbe mit 1 n KJ bedeckt, so verschwanden allmählich die Kristalle, und das Gel nahm eine dunkle, rötlich-braune Farbe an. Es erwies sich auch als möglich, die Jodkristalle durch Bedecken des Gels mit einer 0,5 n $NaHSO_3$ -Lösung wiederaufzulösen. Im Laufe einiger Tage wurde das Gel farblos, und alle Jodkristalle verschwanden. Es wurde beobachtet, daß die sich auflösenden Kristalle die „Skelett“-Formation zeigten, welche früher beobachtet wurde, wenn zuviel Bromwasser verwendet wurde¹⁰⁾. Der Mechanismus der Wiederauflösung muß daher ähnlich sein.

¹⁰⁾ Siehe Fußnote 6.

Von weiterem Interesse war die Reaktion von CuCl_2 - (oder CuCl -)Lösung auf ein Kieselsäuregel, welches KJ enthielt. In diesem Falle bildeten sich weiße Tellerchen von Cu_2J_2 sowie schwarze kristalline Rhomben von J_2 . Die Jodkristalle, eine sehr vollkommene Abart der rhomboedrischen Form, konnten dann durch die Wirkung der NaHSO_3 -Lösung aufgelöst werden, wobei nur die weißen Blättchen aus Cu_2J_2 übrig blieben. R. Huerre¹¹⁾ hat gefunden, daß die Bildung von Cu_2J_2 aus KJ und CuSO_4 in H_2O durch einen Überschuß von KJ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ begünstigt wird.

Ein Niederschlagsphänomen bei der Alterung wurde in kieselsauren Gelen wie folgt beobachtet. 25 ccm von 1,06 dichter Natriumsilikatlösung wurden mit 25 ccm 1 n Essigsäure und 5 ccm 95proz. Äthylalkohol, der 0,1 g Dimethylglyoxym enthielt, vermischt. Das sich ergebende Sol verfestigte sich dann zu einem klaren, durchsichtigen Gel. Nach einiger Zeit wuchsen undurchsichtige weiße Nadeln in der Gestalt von sternförmigen Massen in zerstreuten Stellungen durch das Gel. Diese „sternförmigen“ Gruppen waren, wie sich herausstellte, Dimethylglyoxym, welches allmählich aus dem Gel niedergeschlagen wurde. Diese Reaktion ist sicherlich analog dem Alterungsniederschlag in Metallen und Legierungen.

3. Reaktionen in anderen Gelsystemen.

In dem Bestreben, die Größe und kristalline Vollkommenheit des J_2 zu verbessern, wurden einige andere Gelsysteme benutzt, wie z. B. Aluminiumoxydgele, Organogele mit Zellulosenitrat, Gelatinegele, Agar-Agar-gele, Stärkegele usw.^{12, 13)}. Im Falle organischer Materialien reagierte das oxydierende Agens mit dem Gel und verdeckte so leicht die ursprüngliche Reaktion. Gele von 6proz. Gelatine, welche KJ enthielten, wurden von HNO_3 in Konzentrationen, die zur Erzeugung des kristallinen J_2 ausreichten, bereits zerstört. Es stellte sich jedoch heraus, daß ein 1proz. Agargel, 0,1 n in bezug auf KJ, Kristalle von J_2 ergab, wenn es mit 3 n HNO_3 überschichtet wurde. Das Gel war in der Nähe der Oberfläche leicht zersetzt, aber das Innere des Gels zeigte Kristalle, die, obgleich nennenswert kleiner, denen in kieselsauren Gelen erzeugten gleichwertig waren.

¹¹⁾ R. Huerre, J. Pharm. Chim. (8) 23, 594 (1936).

¹²⁾ N. R. Dhar und A. C. Chatterji, J. phys. Chem. 28, 41 (1934).

¹³⁾ S. Roy, Kolloid-Z. 54, 190 (1931).

Aluminiumoxydgele wurden nach Crum's Methode hergestellt¹⁴⁾, wobei eine Lösung von essigsauerm Aluminium zu einem Aluminiumoxydsol hydrolysiert wurde und sich aus dem Sol ein Gel bildete, dem kleine Mengen von KJ zugesetzt wurden. Obgleich Kristalle von unlöslichen Jodiden in einem solchen Aluminiumoxydgel erhalten werden konnten, versagten alle Versuche, kristallines J_2 herzustellen. Das Gel wurde leicht durch saure Agenzien zerstört, und es konnte nur eine gelbe oder braune Färbung erzielt werden. Es bestand dabei der Verdacht, daß sich basische Aluminiumsalze bildeten.

Organogele¹⁵⁾ wurden hergestellt durch Gelierung einer Lösung von Zellulosenitrat in Amylacetat mittels Chloroform. Andere ähnliche Gele wurden auch erzeugt unter Anwendung des Prinzips der „chromatischen Gele“¹⁶⁾. In beiden Fällen neigte das Gel dazu, sich zu zersetzen, und es bildete sich nur eine J_2 -Farbe aus.

Es stellte sich heraus, daß inerte Pulver¹⁷⁾, wie z. B. Alundum, obzwar verhältnismäßig grob, doch mikroskopische Kristalle von J_2 ergaben. Prüfung unter dem Mikroskop zeigte sie als fast vollkommene rhomboedrische Kristalle.

4. Reaktionen in aufsaugendem Papier.

Die Porendurchmesser gewisser Typen absorbierender Papiers sind verhältnismäßig klein, möglicherweise in der Größenordnung $0,0005 \text{ cm}^{18)}$, und gleichzeitig sind die Fasern einer guten Papierqualität gegenüber dem verwendeten Reagens verhältnismäßig unempfindlich. Wie verschiedene Forscher^{19, 20, 21)} gezeigt haben, können viele interessante Reaktionen auf der Oberfläche absorbierender Papiers ausgeführt werden, welche sich sonst schwer ausführen lassen. Die farbenreichen Figuren und Formen, die man

¹⁴⁾ Siehe H. B. Weiser, Inorganic Colloid Chemistry (New York 1935), S. 97.

¹⁵⁾ H. N. Holmes, Gel Formation, First Colloid Symposium Monograph, Dept. of Chem., Univ. of Wisc., Madison, J. Howard Mathews, editor 1923, 27; H. N. Holmes und Cameron, J. Amer. chem. Soc. 44, 66 (1922).

¹⁶⁾ M. A. Miller, J. chem. Educat. (1) 11, 32 (1934).

¹⁷⁾ H. N. Holmes, Laboratory Manual of Colloid Chemistry, 2nd edition (New York 1928), 139.

¹⁸⁾ R. L. Peek, Jr. und A. D. McLean, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 85 (1934).

¹⁹⁾ E. Lenk und H. Brach, Kolloid-Z. 8, 325 (1910).

²⁰⁾ H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, 5. Aufl. (Dresden und Leipzig 1929). Amerik. Ausgabe (New York 1919).

²¹⁾ W. Kraus, Kolloid-Z. 28, 161 (1921).

erhält, sind das Ergebnis der Diffusion und kapillarer Erscheinungen in Verbindung mit der ursprünglichen chemischen Reaktion. Die verwendete Technik bestand darin, eine Lösung des ersten Reagens sorgfältig auf die flache Oberfläche einer schweren Sorte sehr aufsaugenden Papiers fallen zu lassen. Jeder Tropfen konnte sich ganz ausbreiten, ehe der nächste dazugegeben wurde. Daraufhin wurde das zweite Reagens tropfenweise dazugegeben, und zwar genau im Mittelpunkt der feuchten Stelle, die von dem ersten Reagens erzeugt wurde. So reagierte das zweite Reagens, indem es sich ausbreitete, mit dem ersten und bildete charakteristische Ringe von Reaktionsprodukten. Jeder neu hinzugefügte Tropfen des zweiten Reagens mußte sich so durch Schichten von Reaktionsprodukten ausbreiten, die durch frühere Tropfen gebildet wurden.

Ohne auf Einzelheiten betreffend der vielen und mannigfaltigen Versuche einzugehen, mag die Erklärung genügen, daß so mikroskopische Kristalle von J_2 in den Oberflächenfasern des absorbierenden Papiers durch die Wechselwirkung von Lösungen von KJ und HNO_3 oder Bromwasser erhalten wurden. Diese Kristalle waren verlängerte Rhomben, aber sehr verzerrt durch Richtungswachstum längs der Poren zwischen den Fasern.

5. Reaktionen zwischen Glasplatten.

Eine Methode, die von verschiedenen Forschern^{22, 23, 24}) mit Vorteil beim Studium von sowohl kristallinen als auch kolloiden Reaktionen benutzt wurde, besteht darin, daß man eine Lösung eines zweiten Reagens sich langsam in einen Raum zwischen zwei Glasplatten oder in feinen Glaskapillaren ausbreiten läßt, welche eine Schicht (oder einen Faden) des ersten Reagens enthalten. Es ist offensichtlich, daß wir hier von chemischen Nebenwirkungen vollkommen frei sind und nur die physikalischen Wirkungen eines kleinen, schmalen Raumes auftreten. Die Reaktionen wurden mittels eines Mikroskops beobachtet und konnten leicht verfolgt werden. Diese Methode ergab einige sehr überraschende Effekte, die wohl noch nicht beobachtet worden sind.

Eine 0,1-Lösung von KJ wurde zwischen zwei mikroskopische Deckgläschen gebracht, und

²²) D. N. Ghosh, J. Indian chem. Soc. 7, 509 (1930).

²³) J. Brodersen, Kolloid-Z. 35, 21 (1924); 45, 136 (1928).

²⁴) N. Serb-Serbina, Kolloid-Z. 62, 79 (1933).

ein paar Tropfen von 6 n HNO_3 am Rand derart zugegeben, daß sie sich in die wässrige KJ-Schicht hinein ausbreiten konnte. Die Ausbreitung erfolgte überraschend rasch, insbesondere wenn man zu Beginn ein Stück Filtrierpapier am Rand der Schicht gegenüber der Stelle, wo das HNO_3 zugegeben wurde, anbrachte, und es wurden außerordentlich winzige Kristalle von J_2 gebildet. Diese hatten durchschnittlich einen Durchmesser von 10 bis 50 μ . Die Kristalle waren flache Tellerchen und hatten eine rhomboedrische Form mit sehr abgerundeten Ecken. Diese winzigen Kriställchen konnten in unlösliche Jodide wie HgJ_2 umgewandelt werden, indem man 0,2 n $HgCl_2$ hineindiffundieren ließ. Die sich ergebenden HgJ_2 -Kristallite hatten im ganzen die äußere Gestalt der ursprünglichen rhomboedrischen Jod-Kriställchen. Nach sorgfältiger Prüfung stellte es sich heraus, daß die Kristallite aus orientierten, verzerrten tetragonalen Mikrokristallen von HgJ_2 bestanden. Auch HgJ_2 -Kristallite, entweder auf diese Weise hergestellt oder durch Wechselwirkung von KJ und $HgCl_2$, konnten bei Verwendung von Bromwasser durch J_2 -Kristallite ersetzt werden. Mehrere Experimente wurden auch mit den gelben, hexagonalen Kristallen von PbJ_2 ausgeführt. In allen Fällen reagierte das Austauschreagens viel zu rasch, um ein einziges pseudomorphes Material zu ergeben.

Die große Reaktionsfähigkeit, die winzige Größe und die charakteristische Form dieser Elemente deuten an, daß sie „Somatoide“^(25, 26, 27, 28) gewesen sein könnten. Kohlschütter hat Somatoide als winzige, getrennte, kristalline Teilchen beschrieben, welche eine charakteristische Gestalt besitzen, aber wesentlich verschieden von den echten, vollkommenen oder bloß teilweise geformten Kristallen sind, indem die äußeren und inneren Gebilde nicht notwendigerweise übereinstimmen, d. h., die Teilchen sind nicht notwendigerweise homogen. Diese interessanten Gebilde werden in einem späteren Abschnitt weiter unten noch besprochen werden.

6. Reaktionen in einer Membranoberfläche.

Um die primäre Reaktion noch weiter von den chemischen und physikalischen Wirkungen

²⁵) V. Kohlschütter, C. Egg und M. Bobtelsky, Helv. 8, 457 (1925).

²⁶) V. Kohlschütter, Helv. 14, 330 (1931); Trans. Faraday Soc. (172) 31, 1181 (1935).

²⁷) K. Huber, Helv. 8, 858, 1316 (1935).

²⁸) V. Kohlschütter, Korros. u. Metallschutz, 1936, H. 5/6, 118.

des Mediums zu trennen, wurden mehrere Versuche angestellt, die Reaktionen in einer flüssigflüssigen Grenzfläche auszuführen, indem nichtmischbare Lösungsmittel verwendet wurden. Scheinbar wurden aber die richtigen Bedingungen nicht erreicht. Es wurde daher für praktischer erachtet, wässrige Lösungen, die durch halbdurchlässige Membranen getrennt waren, zu verwenden²⁹⁾.

Z. B. wurde eine 3 n Lösung von HNO_3 in ein Kollodiumsäckchen³⁰⁾ gefüllt, und das Ganze in eine 0,05 n KJ-Lösung getaucht. Nach einiger Zeit nahm die äußere Lösung eine dunkel, rötlichbraune Farbe an, infolge freiem J_2 , welches in der KJ-Lösung sich abschied; die NHO_3 -Lösung wurde dagegen nur leicht gefärbt. Nachdem die Reaktion eine längere Zeit angedauert hatte, wurde die äußere Lösung in der Farbe stetig heller und auf der KJ-Seite der Membrane wuchsen Jodkristalle in rhomboedrischen Trauben heraus. Unter günstigen Verhältnissen, bei Abwesenheit von äußeren Störungen, erreichten diese rhombischen Massen eine Länge von einigen Millimetern, ehe sie entwurzelt wurden. Es stellte sich heraus, daß die äußere Lösung stetig saurer wurde; zweifellos hilft dies mit, das freie Jod aus der KJ-Lösung zu verdrängen.

Bei Prüfung unter einem Mikroskop stellte es sich heraus, daß die Jodkristalle verlängerte Rhomben waren, die das makroskopische Aussehen von dicken Nadeln besaßen.

Verschiedene Autoren haben Experimente mit dem Liesegang'schen Phänomen beschrieben, bei dem ein elektrischer Strom verwendet wurde, um die Ablagerungen der niedergeschlagenen Phase³¹⁾ zu variieren oder zu beschleunigen. Um die Wirkung eines elektrischen Potentials auf die Ablagerung von Jod an der Membranfläche festzustellen, wurden mehrere Experimente unter Verwendung von Kohleelektroden ausgeführt. Wird z. B. ein elektrisches Potential an dieses System in der Weise angelegt, daß die innere Elektrode in HNO_3 positiv war, so ging die Abscheidung von kristallinem Jod rascher vor sich, erfolgte jetzt jedoch auf der inneren Fläche der

²⁹⁾ Es ist interessant festzustellen, daß, wenn man Bromdämpfe sich langsam über einer konzentrierten KJ-Lösung ausbreiten läßt, an der Oberfläche eine dünne Schicht von kristallinem Jod gebildet werden kann. Diese Art von Reaktionen wird im einzelnen in einer späteren Mitteilung erörtert werden.

³⁰⁾ F. E. Bartell, Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry, Ann Arbor, Michigan, 1936, 35.

³¹⁾ Siehe z. B. M. F. Taboury und Salvinien, Bull. Soc. Chim. 4. Serie, t. 51—52, No. 10, 1340 (Oct. 1932).

Membran. Unter den verwendeten Bedingungen (45 V-Batterie) waren die Kristalle außerordentlich klein, aber vollkommen rhomboedrisch in der Gestalt. Umkehrung des Elektrodenpotentials ließ sich das Jod auf der äußeren, jetzt positiven Elektrode ablagern. Wenn eine poröse Schale anstatt einer Membran verwendet wurde, schieden sich die Jodkristalle in den Poren der Schale ab und das System erwärmte sich jetzt rasch infolge des vergrößerten Widerstands, wobei sich eine schwarze Wolke von offensichtlich kolloidem Jod um die poröse Schale bildete. Einige der ursprünglich auf der äußeren Oberfläche der porösen Schale abgelagerten Jodkristalle wurden unter dem Mikroskop geprüft und erschienen als sehr abgeflachte rhomboedrische Kristalle mit sehr unregelmäßigen Rändern.

7. Diskussion der experimentellen Resultate.

Eine Betrachtung der Ergebnisse, welche bei den verschiedenen Experimenten erhalten wurden, zeigt, daß nicht nur die Größe, sondern auch die Gestalt der Jod- (und anderer) Kristalle, welche durch eine einfache Oxydierung oder eine Aus-

Tabelle III.

Methode der Joddarstellung	Kristallographischer Charakter des Jods
1. Rasch vermischte Lösungen von KJ und HNO_3	1. Amorph
2. In verschiedenen Gelen mit KJ und HNO_3	2. Kleine, fast vollkommene rhomboedrische Kristalle, oder nadelähnliche rhomboedrische Massen
3. In kieselurem Gel mittels KJ und Brom- oder Chlorwasser	3. Große rhomboedrische Kristalle, vereinigte rhomboedrische Massen, oder wedelähnliche Gewächse von Kristallen
4. In kapillaren Poren zwischen Fasern von absorbierendem Papier mittels KJ und HNO_3 oder Bromwasser	4. Längliche rhomboedrische Nadeln
5. In kapillarem Raum zwischen Glasplatten auf verschied. Weise	5. Winzige, verflachte Rhomben mit runden Ecken; „Somatoide“
6. Auf einer Membranfläche mittels KJ und HNO_3 :	6. a) Große, nadelähnliche, rhomboedrische Trauben
a) Ohne elektr. Strom	b) Kleine, fast vollkommene rhomboedrische Kristalle
b) mit positiver Elektrode in NHO_3	c) Verflachte Rhomben oder kolloides Jod
c) Mit positiver Elektrode in KJ	

tauschreaktion erhalten werden, große Abweichungen zeigt, je nach der Art des verwendeten Mittels. Diese Ergebnisse wurden in Tabelle III zusammengefaßt. Man wird bemerken, daß sie sich erstrecken von molekularen, über kolloide, somatoide und mikroskopische bis zu makroskopischen Größen und von sehr verzerrten bis fast vollkommenen Kristallen. Es ist daher offensichtlich, daß das Mittel, in welchem der Vorgang durchgeführt wird, von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Im allgemeinen begünstigt, wie wohl bekannt ist, eine langsame Reaktion die Bildung von größeren Kristallen, und bei Abwesenheit von störenden Einflüssen nähern sich diese Kristalle einer kristallographischen Vollkommenheit. In mehreren Fällen ist es gelungen, kristallines Jod in Gelen periodisch, d. h. in Ringen oder Bändern, abzuscheiden. Im allgemeinen jedoch war der Niederschlag nichtperiodisch. Z. B. in dem Falle, wo HNO_3 auf ein kieselsaures Gel, welches KJ enthält, einwirkt, findet die Ablagerung von Jod an den Grenzlinien der verflachten Gasblasen, die sich gleichzeitig bilden, statt. Die Nichtperiodizität der sich ergebenden Struktur mag daher betrachtet werden als das Ergebnis der Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses, der Inhomogenität der Gelstruktur (infolge der Verzerrung, welche durch die Bildung von Gasblasen eingetreten ist) und der natürlichen Neigung von Materialien, sich an Stellen, wo Unregelmäßigkeiten oder Spannungen auftreten, abzulagern³²⁾. Fernerhin wird die besondere Gestalt der abgeschiedenen Kristalle und die Richtung und der Charakter ihres Wachstums sich aus der Wirkung verschiedener Faktoren ergeben, wie die Neigung, regelmäßige polyedrische Gestalten infolge Oberflächen- und molekularer Kräfte zu bilden, und Richtungsabweichungen beim Wachsen, bedingt durch die Grenzen oder die Struktur des Mittels³³⁾.

Wenn keine Oberflächenkräfte infolge homogener Richtungseigenschaften des Mittels, wie z. B. in einem vollkommenen Gel auftreten, entstehen Kristalle von großer Vollkommenheit. Andererseits bilden sich oft somatoide Elemente³⁴⁾, wenn eine verhältnismäßig rasche Reaktion verbunden ist mit der Möglichkeit einer Kristallisation und einer starken Wirkung der Oberflächenkräfte. Die kristallisierenden Massen gruppieren sich dabei zu charakteristischen Gestalten, deren genauer Charakter von den relativen Grö-

ßen der in Betracht kommenden Kräfte abhängt. So gibt es die Extreme: homogene, fast vollkommene Kristalle und homogene Kugeln. Die dazwischenliegenden somatoiden Elemente sind daher oft heterogen in Gestalt und Struktur, insbesondere bei der Entstehung.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß Diffusion und Abscheidung primärer Reaktionsprodukte merklich derselben Art von vektorialen Gesetzen folgen, unabhängig von dem Mittel. Jedoch vermag der Charakter des Mittels den einen oder auch beide dieser Prozesse bezüglich Richtung und Geschwindigkeit so abzuändern, daß der Mechanismus in anderen Umgebungen ganz verschieden erscheint. Die folgenden Erörterungen werden zeigen, daß in keinem Stadium die Abscheidung sich von der Diffusion trennen läßt und daß sie gleichzeitig bestehen müssen.

Die verschiedenen Arten der Diffusion von Reagenzien und von sekundären Reaktionsprodukten wurden bereits in früheren Veröffentlichungen³⁵⁾ erörtert. In einem solchen Falle bestimmen die Beweglichkeit des Ions oder des Komplexes und das daraus resultierende Konzentrationsgefälle die Geschwindigkeit und den Charakter der Bewegung. Wenn man jetzt ein einziges Molekül der primären Reaktionsprodukte betrachtet, welches sich in einer fast homogenen und geordneten Gelstruktur befindet, so kann man sich leicht vorstellen, daß es bei Abwesenheit von Komplikationen, die jedoch in der Praxis infolge dazwischenliegender und sekundärer Reaktionsprodukte stets auftreten, in der Richtung wandern wird, welche durch die Resultante der Vektoren seiner freien, molekularen Bewegung bestimmt wird. Auch in einem fast homogenen Gel wird es nun noch Unvollkommenheiten in der Struktur geben, weshalb das Molekül eine in den verschiedenen Raumrichtungen verschiedene Schwingungsamplitude annehmen wird. Daher wird das Molekül oder Ion sich im allgemeinen in der Richtung bewegen, die seiner Bewegung den geringsten Widerstand entgegengesetzt, und diese Bewegung wird in Intervallen durch Zusammenstöße mit Nachbarmolekülen verschiedener oder derselben Art oder mit dem Netzwerk des Mittels verändert werden. Man kann sich jetzt vorstellen, daß dieses Molekül an irgend einer Stelle im Gel, wo die Resultante seiner Bewegungsvektoren Null ist, ankommt; es befindet sich daher offenbar in einem statischen Zustand, so weit seine Translationsbewegung in Betracht gezogen wird. Andere Moleküle der-

³²⁾ J. Wulff, Z. physik. Chem. 6, 43 (1929).

³³⁾ S. Taber, Nat. Acad. Sci. 2, 659 (1916).

³⁴⁾ Siehe Fußnote 26.

³⁵⁾ Siehe Fußnoten 6 und 7.

selben Gattung werden aus denselben Gründen auch dazu neigen, gegen diesen selben Punkt zu wandern; so baut sich ein einheitliches Gitter und schließlich ein Kristall auf. Von da an sind die primären Wirkungen, außer denen, die auf die weitere Ablagerung von primären Reaktionsprodukten hinzielen, die der Wiederauflösung durch Komplexbildung.

Die Mechanik der Diffusions- und Abscheidungsprozesse wird in der Praxis beträchtlich abgeändert werden durch die Anwesenheit von Konzentrationsgradienten der Reaktionsprodukte durch die Bildung dazwischenliegender und sekundärer Reaktionsprodukte und durch die genaue Struktur des Mittels. Durch Verwendung einer einfachen Reaktion in verschiedenen Mitteln können die Anteile dieser verschiedenen Prozesse gesondert beobachtet werden, denn die Wirkungen verschiedener Kräfte werden dann in verschiedenen Graden auftreten. Das Bild ließe sich vielleicht nicht nur auf andere Reaktionen in gelartigen Mitteln, sondern auch auf Diffusion und Niederschläge in Metallen und Legierungen ausdehnen. Die Wichtigkeit der vektoriiellen Gesetze für den Verlauf der Diffusion, Reaktion und Abscheidung, sowie der Wiederauflösung wird in einem späteren Aufsatz behandelt werden.

Zusammenfassung.

Aus einer Reihe von Untersuchungen über Bildung, Niederschlagung, scheinbaren Bewegung und Austausch von kristallinem Jod und unlöslichen kristallinen Jodiden in verschiedenen Gelen und anderen Mitteln wurde gefolgert, daß die Prozesse der Niederschlagung des Reaktionsproduktes und der Diffusion dieses

Produktes nicht voneinander getrennt werden können. Es wurde darauf hingewiesen, daß die offensichtliche Wanderung von kristallinem Jod und unlöslichen kristallinen Jodiden in Gelstrukturen sich als eine Folge der Wiederauflösung in einem Teil der Kristallmasse und der Wiederablagerung an einem andern Teile zu ergeben scheint.

Untersuchungen über den Austausch von kristallinem Jod durch unlösliche Jodide und umgekehrt haben gezeigt, daß unter gewissen passenden Diffusionsbedingungen, wie z. B. im Kieselsäuregel, sich pseudomorphe Kristalle bilden können. Pseudomorphe Kristalle wurden in kapillaren Räumen zwischen Glasplatten nicht erhalten, obzwar sich eine ausgesprochene Neigung hierzu zeigte.

Material wurde dargelegt, um zu zeigen, daß sich verschiedene Arten von Jodablagerungen als eine Folge der Wirkung des Mittels ergeben können. Diese Ablagerungen können sich von kolloiden bis zu makroskopischen Dimensionen und von sehr verzerrten bis zu fast vollkommenen kristallinen Formen erstrecken. Unter gewissen Bedingungen scheinen sich Somatoide zu bilden.

Umgebungen, in denen diese Reaktionen ausgeführt wurden, waren a) verschiedene Gele, b) Schichten zwischen Glasplatten, c) Poren absorbierenden Papiers und d) Membranoberflächen.

* * *

Der Autor möchte Herrn Dr. E. I. Merrill, Department of Chemistry, Central State Teachers College, Mount Pleasant, Michigan, USA., in dessen Laboratorium diese Experimente begonnen wurden, seinen Dank aussprechen.

Kolloidchemische Studien über die Proteine des Fleisches.

Von K. Beck und J. Schormüller.

(Eingegangen am 16. Juli 1937.)

(Aus der Biologischen Abteilung des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem.)

Frühere Untersuchungen¹⁾ über Fleisch-eiweiß hatten das Ergebnis, daß die Hydrolysenprodukte der Fleischfaser, unabhängig von der Tierart, eine weitgehende qualitative und quantitative Übereinstimmung aufwiesen. Auch als Muskelfleisch mit konz. wässriger Harnstofflösung behandelt wurde und es so gelang, aus dem Eiweiß einen leicht extrahierbaren und einen praktisch unlöslichen, lediglich quellbaren Be-

standteil zu erhalten, erwiesen sich diese in ihrer elementaren chemischen Zusammensetzung und ihren Hydrolysenprodukten sowie unabhängig von der Tierart als gleich.

Bei dieser Fraktionierung wurden somit zwei Grundtypen der im Fleisch vorhandenen Proteine isoliert. Wird Fleisch mit in der Kälte gesättigter Harnstofflösung behandelt, so scheidet sich aus den Filtraten der Extraktion beim Verdünnen mit Wasser oder bei Dialyse in dichten weißen Flocken ein Protein ab. Im Rückstand der er-

¹⁾ Beck und Casper, Z. Unters. Lebensm. 56, 437 (1928).