

**ÜBER DIE RHYTHMISCHEN NIEDER-
SCHLÄGE VON PbJ_2 , Ag_2CrO_4 UND $AgCl$
IM KAPILLAREN RAUME**

VON

N. KING

TARTU 1927

K. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Von Notboom¹⁾ und Brodersen²⁾ stammen die ersten Versuche und Beobachtungen über rhythmische Niederschlagsbildung im kapillaren Raume zwischen zwei Glasplättchen (mikroskopisches Objekt- und Deckgläschen). Notboom untersuchte den Niederschlag von PbJ_2 , Brodersen denjenigen von AgCl .

Die folgende Arbeit enthält einige Untersuchungen über die rhythmische Fällung von PbJ_2 , Ag_2CrO_4 und AgCl .

Die zu fällende Lösung befand sich im kapillaren Raume zwischen Objekt- und Deckgläschen (wobei das Deckgläschen mit Vaseline umrandet wurde), das fällende Reagens diffundierte durch eine kleine Öffnung im Deckgläschen.

Die Dicke der kapillaren Schicht wurde ermittelt 1) mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops und 2) aus dem Volum der im kapillaren Raume befindlichen Lösung. Das Volum des Tropfens, der gerade in den kapillaren Raum passte, wurde mit Hilfe einer Mikrobürette ermittelt. Das erhaltene Volum wurde durch die Grundfläche des Raumes (Deckgläschenfläche) dividiert. Aus beiden Messungen ergab sich die mittlere Dicke des kapillaren Raumes zu etwa 6μ .

Beobachtet wurde mit Vergrößerungen von 30 bis 300, hauptsächlich im Dunkelfeld. Als Dunkelfeldkondensoren wurden angewandt: Planktonkondensator von Zeiss bei kleinen Vergrößerungen und grossem Sehfeld und Spiegelkondensator von Leitz bei grösseren Vergrößerungen.

Es wurden regelmässig verändert 1) die Konzentration der im kapillaren Raume befindlichen Lösung und 2) die Anordnung des Hineindiffundierens.

1. PbJ_2 .

Bei der ersten Versuchsreihe wurde die Diffusionsanordnung $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{KJ}$ untersucht, wobei die Konzentration von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

1) Kolloid-Zeitschr. 32, 247—252 (1923).

2) Kolloid-Zeitschr. 35, 21—23 (1924).

1 m war, hingegen die Konzentration der sich im kapillaren Raume befindenden KJ-Lösung zwischen 1 m und 0,002 m variierte.

Bei stärkeren Konzentrationen von KJ — 1 m, 0,5 m und 0,25 m — beobachtet man in der Nähe des Diffusionszentrums ein Fällungsfeld mit stetigem Niederschlage, das mit sinkender Konzentration von KJ immer schmaler wird (KJ 0,125 m), um bei der Konzentration 0,063 m ganz zu verschwinden. Diese Niederschlagszone geht allmählich in eine solche der rhythmischen Fällung über, die besonders gut bei den Konzentrationen 0,25 m, 0,125 m und 0,063 m hervortritt (Fig. 1). Bei den Konzentrationen 0,032 m, 0,016 m, 0,008 m, 0,004 m und 0,002 m beobachtet man nur teilweise gut ausgebildete rhythmische Fällung. Zuletzt wird der Niederschlag ganz schwach.

Je näher zur Peripherie des Fällungsfeldes, desto breiter werden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Streifen, und desto grösser die Kristalle, aus denen die Niederschlagsstreifen bestehen, bis endlich das rhythmische Fällungsfeld verschwindet und sich nur noch vereinzelt grosse Kristalle bilden.

Bei der Unterbrechung des Eindiffundierens bildet sich auf der Fällungsfront eine braune Membran.

Nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten) fängt das Fällungsfeld an, sich beim Diffusionszentrum aufzulösen. Das Auflösungsfeld reicht aber nicht bis zur Peripherie.

Das Fällungsfeld besteht aus den sechsseitigen Kristallen von PbJ_2 , die mehr oder weniger deformiert sind. Der Durchmesser der Kristalle erreicht in der Nähe des Diffusionszentrums etwa 7μ , in der Nähe der Peripherie etwa 500μ . Bisweilen treten auch dendritische Zusammenwachsungen auf.

Oft beobachtet man „Spuren“ — leere Räume hinter den grösseren Kristallen. Manchmal weisen aber solche „Spuren“ guten Rhythmus auf. Allerdings ist dieser rhythmische Niederschlag weniger dicht als im übrigen Felde (Fig. 2).

Was die Lokalisierung des Niederschlages an betrifft, so scheint er an beiden Flächen des kapillaren Raumes zu haften. Dazwischen scheint sich aber ein niederschlagsleerer Raum zu befinden. Man beobachtet nämlich oft eine Wanderung der Kristalle mit dem Diffusionsstrome zwischen den Streifen des rhythmischen Niederschlages. Man kann auch vorsichtig das Deckgläschen vom Objektglase entfernen und dann die gut erhaltene Struktur

des Niederschlages beobachten, die sogar dem Wasserstrahl der Spritzflasche widersteht.

Interessant ist die Struktur einiger „Spuren“. Auf einem Glase (Objektglase) sind grosse Kristalle mit leeren Räumen hinter ihnen erhalten geblieben, die entsprechende Stelle auf dem anderen Glase (Deckglase) aber ist mit einem rhythmischen Niederschlage bedeckt.

Was die Bildung eines einzelnen Niederschlagsstreifens anbelangt, so entsteht er aus einzelnen Teilen, die in tangentialer Richtung wachsend zu einem zusammenhängenden Streifen verschmelzen. Manchmal bilden sich „Verschiebungen“ — der Streifen ist unterbrochen, ganze Teile des Fällungsfeldes scheinen gegeneinander verschoben zu sein (Fig. 1).

Bei der Beobachtung im Dunkelfeld bemerkt man vor der Bildung des neuen Streifens ein Aufhellen des Feldes.

Die radiale Verbreitung des Streifens ist folgende: es entsteht plötzlich ein scharfer, intensiver Rand des Streifens, der in peripherer Richtung sich verbreitend mehr und mehr an Intensität — Dichte des Niederschlages — verliert. Die Kristalle, aus denen der Streifen besteht, wachsen bis zu einem gewissen Grade. Dann hört ihr Wachstum auf.

Bei den grösseren Konzentrationen von KJ (1 m, 0,5 m) sind die Zwischenräume der Streifen ziemlich schmal, etwa von der Hälfte der Streifenbreite.

Je kleiner die Konzentration von KJ wird, desto breiter werden die Zwischenräume, desto schärfer die Ränder der Streifen.

Nun wurde die Diffusionsanordnung umgekehrt: im kapillaren Raume befand sich $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, dessen Konzentration zwischen 1 m und 0,001 m variierte, die hineindiffundierende Lösung war 1 m KJ.

In diesem Falle ist das rhythmische Fällungsfeld schwach — nur teilweise wahrnehmbar. Wie im vorigen Falle, so entsteht auch hier ein Lösungsfeld. Am Rande des Lösungsfeldes entstehen aber nach einiger Zeit Bündel von langen durchsichtigen Nadeln, wahrscheinlich das komplexe Salz $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3). Die Bildung der Bündel verbreitet sich nach einiger Zeit über das ganze Fällungsfeld. Dann beobachtet man aber einen Rückgang der Reaktion, die Nadeln verwandeln sich zurück in kleine PbJ_2 -Sechsecke. Die Reaktion schreitet in der Richtung zum

Zentrum fort, und nach einigen Stunden sind die Nadeln in PbJ_2 -Sechsecke verwandelt (Fig. 4). Die Bildung der Nadelbündel war bemerkbar bei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen von 1 m bis 0,032 m, der Rückgang der Reaktion nur bei Konzentrationen von 1 m und 0,5 m.

2. Ag_2CrO_4 .

Besonders interessant versprochen Beobachtungen über den Silberchromat-Niederschlag zu werden, welcher schon bei zahlreichen qualitativen und quantitativen Untersuchungen über die rhythmischen Fällungen benutzt worden ist.

Es wurden folgende Diffusionsanordnungen untersucht:

1. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$
2. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{AgNO}_3$
3. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{AgNO}_3$

Bei der Diffusionsanordnung $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$ wurde 2 m AgNO_3 angewandt. Die im kapillaren Raume befindliche K_2CrO_4 -Lösungskonzentration variierte zwischen 1 m und 0,008 m.

Bei den K_2CrO_4 -Konzentrationen 1 m, 0,5 m und 0,25 m wurde die Bildung eines rhythmischen Niederschlagsfeldes beobachtet, das ganz verschieden vom rhythmischen Felde beim PbJ_2 -Niederschlage aussah. Während das rhythmische Feld des PbJ_2 -Niederschlags aus Niederschlagsstreifen bestand, deren Zwischenräume leer waren oder nur vereinzelte Kriställchen enthielten, und deren Abstand regelmässig (übrigens sehr langsam) zunahm, sieht man hier sehr feine Streifen, deren Abstände ganz unregelmässig sind. Die Zwischenräume sind nicht leer, sondern enthalten einen zusammenhängenden Niederschlag, so dass die Streifen nur dichtere Stellen (Anhäufungsstellen) des Niederschlagsfeldes darstellen. Dieser Rhythmus ist am besten wahrnehmbar bei der Konzentration des K_2CrO_4 1 m.

Bei den Konzentrationen 0,125 m, 0,063 m, 0,032 m und 0,016 m beobachtet man gewöhnlich ein stetiges Niederschlagsfeld, das allmählich in ein rhythmisches übergeht, welches nach seiner Struktur dem PbJ_2 -Felde ähnlich ist. Besonders in der Nähe der Peripherie lässt sich solch ein Rhythmus beobachten.

Der Niederschlag besteht aus kleinen roten Rhomben und Nadelchen. Er haftet nur unbedeutend am Glase, schon mit dem Strahl der Spritzflasche kann man ihn fortspülen.

Bei umgekehrter Anordnung $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{AgNO}_3$ war die eindiffundierende K_2CrO_4 -Lösung 1 m. Bei der Konzentration von AgNO_3 1 m beginnt das rhythmische Fällungsfeld zuweilen schon am Diffusionszentrum. Der Rhythmus erinnert an den PbJ_2 -Rhythmus; nur die Zwischenräume sind mit feinkörnigem Niederschlag gefüllt, während die Streifen aus mehr grobkörnigem bestehen.

Das rhythmische Feld bildet sich auf folgende Weise. In einiger Entfernung von der Bildungsfront des feinkörnigen Niederschlags entsteht plötzlich ein Streifen aus größeren Kristallen (Rhomben, deren grössere Diagonale etwa 6μ erreicht). Dann breitet sich der feinkörnige Niederschlag bis zu diesem Streifen aus. Jetzt bildet sich von neuem ein Streifen aus grösseren Kristallen in einiger Entfernung u. s. f. Die Bildung des einzelnen Streifens erfolgt ebenso wie beim PbJ_2 — zuerst entsteht der scharfe Rand, der Streifen wird aber in radialer Richtung sich verbreitend immer schwächer.

In der Nähe der Peripherie beobachtet man eine besondere Deformation der Rhomben. Sie entsenden nämlich aus ihren Ecken lange Nadelchen, die gewöhnlich nach der Peripherie gerichtet sind (Fig. 5).

Bei der Konzentration des AgNO_3 0,25 m bildet sich — besonders in der Nähe der Peripherie — zwischen den grobkörnigen Hauptstreifen ein sekundärer Rhythmus (Fig. 6). Bei der Konzentration 0,125 m und 0,063 m ist ein solches Feld mit sekundärem Rhythmus über das ganze Präparat verbreitet. Besonders gut ausgebildet ist dieser Doppelrhythmus bei der Konzentration 0,063 m. Die Hauptstreifen bilden Verwerfungen und Anastomosen (Fig. 6). Die Breite der Zwischenräume wächst regelmässig in der Richtung zur Peripherie.

Bei Verminderung der Konzentration von AgNO_3 bis 0,032 m wird die Anzahl der Streifen des sekundären Rhythmus in einem Zwischenraume immer kleiner, bis sie zuletzt auf 2 (Fig. 7), sogar auf 1 schwachen Streifen herabsinkt. Dann wechseln regelmässig intensive grobkörnige mit schwachen feinkörnigen Streifen. Zwischen den Streifen sind leere Räume.

Noch bei den Konzentrationen 0,016 m und 0,008 m bildete sich der Doppelrhythmus.

Nun wurde anstatt K_2CrO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ genommen. Bei der Diffusionsanordnung $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ war die hineindiffundierende AgNO_3 -Lösung 2 m.

Bei den Konzentrationen von $K_2Cr_2O_7$ 0,25 m, 0,125 m und 0,063 m entstand ein Fällungsfeld mit Doppelrhythmus. Das Feld bildeten abwechselnd feinkörnige Streifen, aus kleinen Rhomben (2μ) bestehend, und grobkörnige Streifen, sich aus Spiessen (Länge 5—6 μ , in der Nähe der Peripherie bis 1 mm) zusammensetzend. Gewöhnlich beginnt das rhythmische Feld schon beim Diffusionszentrum. Nach einigen Minuten verwandeln sich die schwachroten, gelblichen Spiesse in ein Gemenge von dunkelroten kleinen Rhomben (Fig. 8). Der Rhythmus bildet sich auf folgende Weise: es entsteht plötzlich ein schmaler Streifen aus grobkörnigen Kristallspiesen. Dabei ist zunächst zwischen den älteren und den neugebildeten Streifen ein leerer Zwischenraum. Plötzlich erscheint da ein breiter Streifen aus feinkörnigem Niederschlage. Dann bildet sich von neuem ein grobkörniger Streifen u. s. f.

An der Peripherie beobachtet man bisweilen kreuzförmige Kristalle mit dunklerem Mittelteil (Fig. 9).

Bei der Konzentration 0,016 m beobachtet man zwischen den feinkörnigen Streifen nur vereinzelte Spiesskristalle.

Hierauf wurde die entgegengesetzte Diffusionsanordnung $K_2Cr_2O_7 \rightarrow AgNO_3$ untersucht. Die eindiffundierende $K_2Cr_2O_7$ -Lösung war 0,25 m. Bei der Konzentration von $AgNO_3$ 0,25 m bildete sich nur ein schwer bemerkbarer, bei der Konzentration 0,125 m aber ein teilweise ziemlich guter Rhythmus — schmale, scharfe Streifen mit breiten Zwischenräumen, in denen sich nach einiger Zeit (15—30 Minuten) ein schwacher, feinkörniger Niederschlag bildete (Fig. 10). Die Streifen bestehen aus kleinen roten Rhomben (2μ) und sind oft gefaltet, besonders in der Nähe des Diffusionszentrums. Zuweilen beobachtet man Anastomosen und Verwerfungen (Fig. 11).

Der Mechanismus der Streifenbildung ist ähnlich dem beim PbJ_2 -Niederschlage. Mit der Verbreitung des Streifens in radialer Richtung werden die Kristalle immer kleiner, so dass mit der Verkleinerung der Intensität des Streifens auch die Grösse der Kristalle abnimmt.

Besonders gut ausgebildet ist der Rhythmus bei der Konzentration von $AgNO_3$ 0,063 m und 0,032 m.

Bei der Konzentration 0,004 m ist nur ein schwaches rhythmisches Feld zu beobachten.

3. AgCl.

Zuerst wurde die Diffusionsanordnung $AgNO_3 \rightarrow KCl$ untersucht, wobei die hineindiffundierende $AgNO_3$ -Lösung 2 m war.

Bei der Konzentration von KCl 1 m bildet sich in der Nähe des Diffusionszentrums ein Fällungsfeld aus $AgCl$ -Flocken. Dieses Feld geht schliesslich in ein graues dichtes Niederschlagsfeld über, das sich in der Nähe der Peripherie in ein weniger dichtes bläuliches Feld verwandelt. Auf diesen Feldern bilden sich sehr scharfe und schmale Streifen — Häufungslinien des Niederschlages (die ähnlich sind den Häufungsstreifen bei der Diffusionsanordnung $AgNO_3$ 2 m \rightarrow K_2CrO_4 1 m) — Fig. 12. Bei diesem rhythmischen Felde wurden keine Verwerfungen und Anastomosen beobachtet.

Nach einiger Zeit (3—4 Stunden) bemerkt man kleine Kriställchen von $AgCl$ — Dreiecke mit der Kantenlänge 7—10 μ und Vierecke mit der Kantenlänge 3—4 μ . Manchmal beobachtete man nach längerem Stehenlassen lange Nadeln (bis 170 μ).

Ausser dem beschriebenen Rhythmus beobachtete man zuweilen einen anderen, der an den von Brodersen beschriebenen erinnert. Auch ein dem von PbJ_2 ähnlicher Rhythmus wurde beobachtet.

Gute Häufungslinien wurden beobachtet bei den Konzentrationen von KCl 0,5 m und 0,25 m. Bei kleineren Konzentrationen begegnete man dem Häufungsrhythmus oft in den Deckglasecken.

Bei der entgegengesetzten Diffusionsanordnung KCl 1 m \rightarrow $AgNO_3$ wurden dieselben Erscheinungen beobachtet ($AgNO_3$ -Konzentration 1 m und 0,5 m).

Auch mit dem $PbCrO_4$ -Niederschlage wurde eine Reihe von Versuchen gemacht. Es bildeten sich Häufungslinien des Niederschlages, die denen des $AgCl$ -Niederschlages ähnelten, nur war die Ausbildung nicht so gut.

Die Rhythmenbildung in kapillaren Räumen scheint auf die Entstehung der rhythmischen Bänderung des estländischen Dityonemaschiefers Licht zu werfen. Man findet nämlich Schieferexemplare, die eine ausgezeichnete Bänderung (braune Bänder) tragen. Hierbei bilden die einzelnen Schieferschichten eine Menge aufeinanderliegender Kapillarräume.

Zusammenfassung.

1. Die Rhythmenbildung wurde im kapillaren Raume (bei bestimmter Höhe des Raumes) an den PbJ_2 -, Ag_2CrO_4 - und AgCl -Niederschlägen in Abhängigkeit von der Konzentration der im kapillaren Raume befindlichen Lösung und der Diffusionsanordnung beobachtet.

2. Bei den erwähnten Niederschlägen wurden folgende Rhythmen festgestellt:

- a) Niederschlagsstreifen, mit beinahe leeren, mehr oder minder breiten Zwischenräumen (charakteristisch für den PbJ_2 -Niederschlag);
- b) Doppelrhythmus, der abwechselnd aus klein- und grobkörnigen Streifen besteht (Ag_2CrO_4 -Niederschlag);
- c) schmale, scharfe Häufungslinien des Niederschlages auf stetigem Felde (AgCl -Niederschlag).

3. Der rhythmische Niederschlag haftet bei PbJ_2 - und Ag_2CrO_4 -Niederschlägen an den beiden Glasflächen (Objekt- und Deckglas), während sich dazwischen ein niederschlagsleerer Raum befindet.

Abschliessend gestatte ich mir, Herrn Assist. K. Duhmberg für seine Hilfe beim Zustandekommen dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Tartu (Dorpat), Mineralogisches Institut
der Universität, Mai 1926.

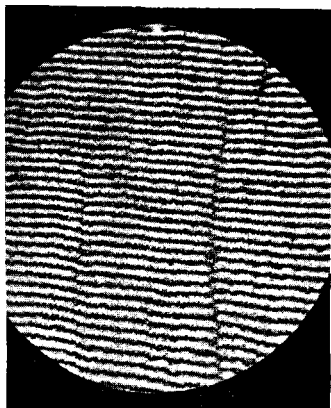


Fig. 1.
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 m \rightarrow KJ 0,25 m.
Vergrößerung 30.

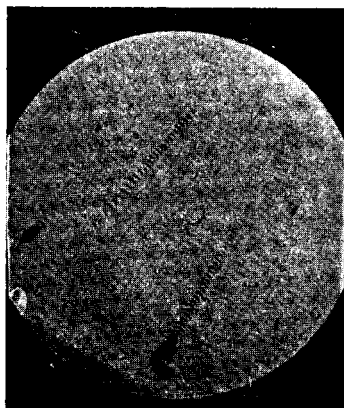


Fig. 2.
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 m \rightarrow KJ 0,25 m.
Vergrößerung 30.



Fig. 3.
KJ 1 m \rightarrow $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 m.
Vergrößerung 30.

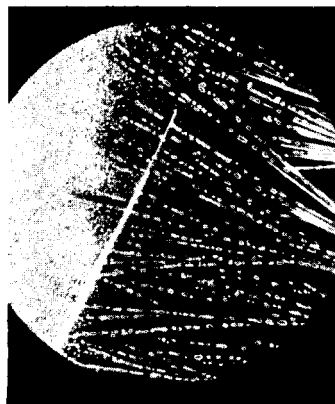


Fig. 4.
KJ 1 m \rightarrow $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 m.
Vergrößerung 30.

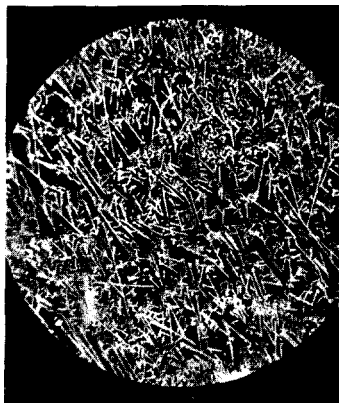


Fig. 5.
 K_2CrO_4 1 m \rightarrow $AgNO_3$ 1 m.
Vergrößerung 30.

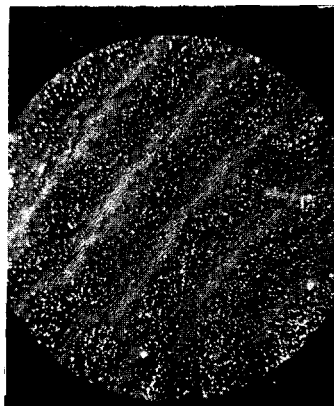


Fig. 6.
 K_2CrO_4 1 m \rightarrow $AgNO_3$ 0,25 m.
Vergrößerung 30.

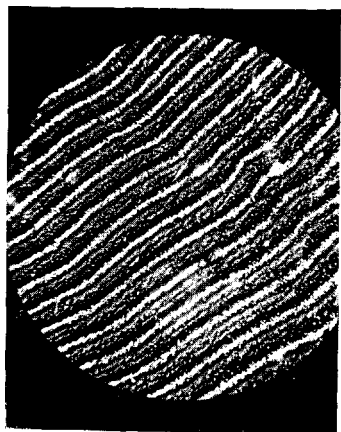


Fig. 7.
 K_2CrO_4 1 m \rightarrow $AgNO_3$ 0,032 m.
Vergrößerung 30.

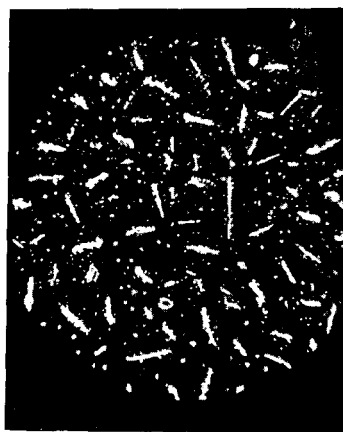


Fig. 8.
 $AgNO_3$ 2 m \rightarrow $K_2Cr_2O_7$ 0,25 m.
Vergrößerung 30.



Fig. 9.
 AgNO_3 2 m \rightarrow $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,016 m.
Vergrößerung 130.

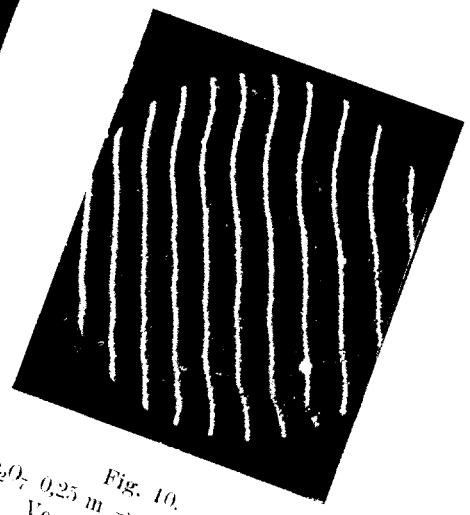


Fig. 10.
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 m \rightarrow AgNO_3 0,032 m.
Vergrößerung 30.

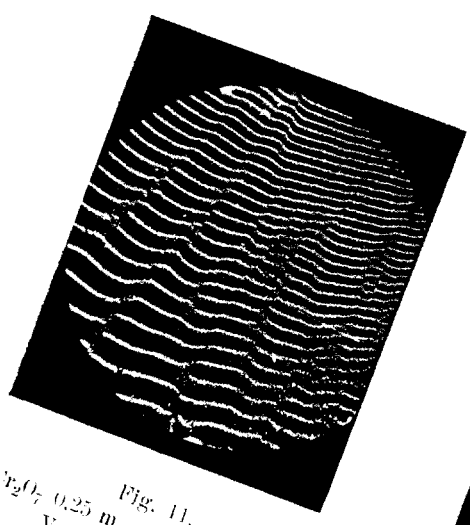


Fig. 11.
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 m \rightarrow AgNO_3 0,032 m.
Vergrößerung 30.



Fig. 12.
 AgNO_3 2 m \rightarrow KCl 1 m.
Vergrößerung 130.