und deren Wirkung durch weitgehende Hydratation und Adsorptionshemmung nicht beeinträchtigt wird. Offenbar trifft auch der Organismus durch geeignete Azidität des Milieus das geeignete Maß der Hydratation.

Mit der oben entwickelten Auffassung der von Pauli und Matula aufgestellten Kaseinkurven im Einklange steht die Erscheinung, daß die Kaseinadsorption durch Kohle gleich vom Neutralpunkt angefangen eine zunehmende Verminderung erfährt, als Zeichen hoher Hydratation, die hier mit der Natronlaugezugabe gleich einsetzt.

Selbstverständlich ergeben sich Beziehungen zwischen dem hier aufgestellten Begriff der Heteroionen und den Mizellen Duclaux' und Nägeli's bzw. den Zsigmondy'schen Gallertstrukturen, und zwar werden es die gleichen sein, die auch zwischen grobdispersen und feindispersen Systemen bestehen. Die Fremdaufladung ist für

beide Strukturen bezeichnend, aber ein Unterschied dürfte nur in der Haftfestigkeit des aufladenden Ions liegen, die bei unseren Heteroionen größer ist, weil die Hydrathülle den Kern schützend umgibt. In grob heterogenen Systemen nach Art der Metalloxyd- bzw. Zinnsäuresuspensionen werden sich die an die unmittelbare Umgebung der Teilchen gebundenen Wasserstoffionen nach Maßgabe ihrer Berührung mit der Platinelektrode aktiv äußern können¹⁶⁾ und je nach ihr Schwankungen in der Azidität zur Schau tragen. Ich kann die Angaben Zsigmondy's nach eigenen Erfahrungen bei Eisenoxydsolen vollends bestätigen. Im Gegensatz zu Eiweißsolen ist hier die Aufladung locker. Wir können zusammenfassend behaupten: Das Heteroion ist die verfeinerte Form der Mizelle, beide aber stellen abgestufte Formen von Kolloidgebildeten dar, deren speziell biologische Bedeutung uns noch weiterhin beschäftigen wird.

¹⁶⁾ R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. 26, 68 (1920).

Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide.

(Eingegangen am 23. März 1920.)

Von G. Weißenberger (Pitten, Nied.-Oest., Sonnewendhof).

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

Der während des Krieges eingetretene Rohstoffmangel legte frühzeitig den Gedanken nahe, nach Ersatzstoffen für die Seife zu suchen, um den Bedarf einigermaßen befriedigen zu können.

Die Reinigungswirkungen der Seife lassen sich in drei Gruppen von Erscheinungen erschöpfend zusammenfassen. Die ersten sind kolloider Natur, also nur von den physikalischen Eigenschaften des Materials abhängig. Die zweite Gruppe beruht auf dem chemischen Verhalten der Seife, schließlich treten noch die Scheuerwirkungen hinzu. Von diesen drei Gruppen von Erscheinungen ist die dritte am leichtesten reproduzierbar, da sie nicht an ein bestimmtes Material gebunden erscheint. Das Reiben der Gewebeteile aneinander, die Bewegung der Hände, fördern ganz unabhängig von der Zusammensetzung der Seife den Reinigungsvorgang, der Zusatz körniger Stoffe mit rauher Oberfläche (z. B. Bimssteinpulver) verursacht eine mechanische Entfernung von Schmutzteilen.

Von größerer Bedeutung für die Reinigungswirkung der Seife ist ihr chemisches Verhalten. Durch hydrolytische Abspaltung in verdünnter

wässriger Lösung entsteht freies Alkali neben Komplexverbindungen zwischen den Alkalisalzen der Fettsäuren und den freien Fettsäuren. Während den letzteren keine unmittelbaren chemischen Wirkungen zukommen, vermag die Alkalilösung verseifend auf die Fetteile des Schmutzes zu wirken und dadurch dessen Zusammenhang mit der Unterlage zu lockern. Auch diese Erscheinung läßt sich unabhängig vom Material der Seife reproduzieren, indem man andere alkalische oder alkaliabspaltende Stoffe heranzieht, doch ist sie, in gleichem Maße wie bei der Seife hervorgerufen, für sich ebenso wie die Scheuerwirkung nicht hinreichend, um die Gesamteigenschaften der Seife zu ersetzen.

Wesentlich für die spezifischen Wirkungen der Seife ist der kolloide Charakter des Materials. Die Alkalisalze der Fettsäuren und die Doppelverbindungen, welche bei der hydrolytischen Abspaltung entstehen, stellen Emulsoide dar. Sie vermögen in verdünnter wässriger Lösung Fett zu emulgieren und dabei die Schmutzteile von der Unterlage abzuheben. Außerdem besitzen sie infolge ihrer starken Sorptionskraft

die Fähigkeit, kleine Substanzteilchen zu umhüllen und dadurch von der Unterlage abzu- drängen. Die fettsauren Alkalien erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers, ihre Lösungen vermögen daher leicht zu benetzen und in die kleinsten Hohl- und Zwischenräume der Unterlage einzudringen. Schließlich wird durch das allen Emulsoiden eigene und bei den fettsauren Alkalien besonders ausgeprägte Schäumen das Fortschaffen der losgelösten Schmutzteile durch das Spülwasser erleichtert.

Als charakteristisch für den speziellen kolloiden Zustand der Seife ist der Effekt anzusehen, den W. Spring¹⁾ an Lösungen von fettsauren Alkalien gefunden hat. Ruß wird durch Extraktion von Fett befreit, worauf er sich in Wasser verteilen läßt. Beim Filtrieren dieser Suspension bleiben die feinen Kohlenstoffteilchen an den Fasern des Filterpapiers hängen, wiewohl sie mit Rücksicht auf ihre Teilchengröße ungehindert passieren könnten, sie werden sorbiert. Löst man jedoch in der Rußsuspension Alkalisalze der Fettsäuren auf und versucht die Filtration abermals, so geht der Ruß nunmehr durch das Filter, ohne aufgehalten zu werden. Die Seifenteilchen sorbieren kräftiger als die Papierfasern, umhüllen die Kohlenstoffteilchen und stoßen sie von den Fasern ab. Noch deutlicher tritt dies durch die Umkehrung des Versuches hervor. Wendet man das mit Ruß belegte Filterpapier, so daß im Trichter die schwarze Seite nach außen liegt und gießt reines Wasser auf, so wird der Ruß nicht abgespült und das Wasser läuft klar ab; er haftet fest. Bringt man hingegen Seifenlösung auf das Filter, lösen sich die Kohlenstoffteilchen ab und das Filtrat wird trübe.

Den Springeffekt zeigen auch andere Emulsioide, wie die Alkalisalze der Harzsäuren, vornehmlich der Abietin- und der Pimarsäure, ferner die Alkalisalze der Naphthensäuren. Alle diese Stoffe werden bekanntlich zur Streckung der Seife benützt, ihrer Verwendung als Ersatzmittel stehen aber nicht nur die geringe verfügbare Menge und die schwierige Beschaffbarkeit, sondern auch verschiedene chemische Eigenschaften, z. B. die starke Hygroskopizität bei den Harzsäuren, entgegen.

Die kolloiden Eigenschaften der Seife und einiger anderer ähnlicher Emulsioide sind nicht von der chemischen Natur des Stoffes abhängig, wiewohl nicht zu übersehen ist, daß solche Eigenschaften vornehmlich bei organischen, hoch-

molekular zusammengesetzten Körpern anzu- treffen sind. Prinzipiell besteht aber kein Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischer Beschaffenheit und man kann voraussehen, daß sich auch andere Stoffe durch geeignete Variation der kolloidchemischen Faktoren in einen ähnlichen physikalischen Zustand bringen lassen.

Vom Standpunkte der Wirtschaftlichkeit ist in erster Linie an anorganische Körper zu denken, und zwar an solche, welche in der Natur möglichst weit vorgebildet vorkommen, deren weitere kolloidchemische Behandlung also geringe Kosten verursachen würde. Dabei muß zwar von vornherein eine angenehme Eigenschaft der Seife aufgegeben werden, welche mit der Natur des Seifenkolloids als echtes Emulsoid zusammenhängt, nämlich das Schäumen. Unter den anorganischen, technisch in Frage kommenden Kolloiden gibt es keine echten Emulsioide, sondern nur Pseudoemulsioide, solvatisierte Suspensoide. Dieser Mangel könnte jedoch hingenommen werden, da das Schäumen des Seifenkolloids nicht wesentlich für das Zustandekommen der Reinigungswirkung ist.

Anorganische Kolloide sind bisher praktisch und für sich allein in den Kulturländern noch nicht zum Waschen verwendet worden. Man kennt zwar Mineralien, die den Allophanoiden zuzuzählen sind und als Seifenerden oder Seifensteine bezeichnet werden. Der Name kommt jedoch einerseits daher, daß man das Material als Füllstoff für Seifen verwendet hat, anderseits davon, weil die betreffenden Erden, mit Wasser benetzt, weich und schmierig werden. Eine direkte Anwendung des Materials als Ersatz für Seife läßt sich nicht feststellen. Hingegen ist in der Literatur die Angabe enthalten²⁾, daß die Araber ein Mineral, welches unter den Eingeborenen den Namen Tfol führt, zum Waschen ihrer Burnusse benützen. Nach den Angaben von Lahache wird von diesem Mineral in Algerien und Tunesien ein ausgedehnter Gebrauch gemacht. Der Tfol findet sich auf allen Märkten der Eingeborenen und stellt eine wachsartige Substanz von fettigem Griff dar. Lagerstätten davon sollen sich in den algerischen Verwaltungsgebieten finden, speziell führt Lahache eine bei Sidi-Khaled an, von welcher die Bewohner der Ufer des Oued-Djedi und einiger Oasen von Ziban ihren Bedarf decken. Die Farbe des Tfol schwankt zwischen rot, grau und alabasterweiß, seine Zusammen-

¹⁾ W. Spring, Koll.-Zeitschr. 4 (1909); 6 (1910).

²⁾ A. Lahache, Journ. de Pharm. et de Chim. 7, 57 (1898).

setzung ist nach L a h a c h e nicht immer gleich. Er besteht im Wesentlichen aus Alkali- und Erdmetallsilikaten, Kalziumkarbonat, freier gelatinöser Kieselsäure, Ton, geringen Mengen von Sulfaten und Chloriden der Alkali- und Erdalkalielemente und ganz kleinen Mengen von Alkalikarbonat. L a h a c h e meint nun, daß man diesen kleinen Mengen von Alkalikarbonat nicht die Reinigungswirkungen zuschreiben kann, welche die arabischen Eingeborenen an dem Steine entdeckt haben. Das Material wirkt vielmehr wie aufsaugend beim Waschprozeß.

Nach den Versuchen von L a h a c h e reichen 20 g des feingepulverten Minerals hin, um 100 g schweres Teeröl aufzusaugen, unabhängig von der Dichte des letzteren. Die Hinzufügung von Wasser in allen Verhältnissen zu dieser Mischung bewirkt in keinem Fall die Abscheidung des Oeles. Man erhält vielmehr durch Schütteln eine Emulsion, die das Glas nicht benetzt und in welcher man mit Hilfe des Mikroskops die für Emulsionen charakteristische Zerteilung der Oeltröpfchen wahrnehmen kann. Die Größe der Tröpfchen schwankt zwischen der Größe eines Reisstärke- und eines Getreidestärkekorner. L a h a c h e schlägt auf Grund dieses Befundes vor, schwere Teeröle zunächst mit Hilfe des Tfol in eine Paste überzuführen. Diese Paste ist leichter zu behandeln, wenn man das Pulver des Minerals vor der Zugabe des Oeles mit dem gleichen Gewicht an Wasser befeuchtet. Man erhält so ein sehr stabiles Produkt in Form einer braunen Paste, cremeartig, vollkommen homogen und von halbflüssiger Konsistenz. Diese Paste gibt beim Hinzufügen von Wasser und Schütteln eine vollkommene Emulsion und damit eine antiseptische Flüssigkeit von beliebigem Titer, die zweckmäßig zur Besprengung des Fußbodens, zur Desinfektion von Latrinen, zum Aufwaschen in den Räumen öffentlicher Bauten, wie Schulen, Kasernen, Spitäler usw. verwendet werden kann. L a h a c h e glaubt nicht, daß bei der neutralen Natur der Bestandteile des Tfol eine Verminderung des antiseptischen Wertes des Teeröls befürchtet werden muß. Wenn der Tfol in der angegebenen Weise Verwendung finden könnte, würden dem französischen Staat bei dem geringen Handelswert des Minerals bedeutende Ersparnisse erwachsen, usw.

Hier ist zweifellos die Möglichkeit der Verwendung eines anorganischen Dispersoids als Ersatz für Seife dargetan. Das Material wirkt, wie L a h a c h e richtig vermutet, nicht chemisch durch seinen geringen Gehalt an Alkalikarbonat,

sondern physikalisch durch den Gehalt an gelatinöser Kieselsäure. Wahrscheinlich ist nicht nur Kieselsäure, sondern auch Tonerde in kolloidem Zustand vorhanden und diese beiden Substanzen geben infolge ihres speziellen dispersen Zustandes dem sonst spröden und harten Mineral seine merkwürdigen Eigenschaften. An dem Material ist ein der Wirkung der Seife vollständig gleichkommendes Emulsionsvermögen zu konstatieren. Die Teeröle vermag man sonst nur mit Hilfe von Seife in einen mit Wasser emulgierbaren Zustand zu bringen, der Tfol ist also in diesem Fall ein vollwertiger Ersatz für Seife. Eine Beeinträchtigung der antiseptischen Wirkung des sorbierten Teeröls kann nicht in Frage kommen.

Wirkungen solcher oder auch nur ähnlicher Art sind bisher an Mineralien nicht festgestellt worden. Es war nun von wesentlicher Bedeutung, zu untersuchen, ob sich nicht im Gebiet der Mittelmächte Lagerstätten von ähnlichem Material oder doch von Stoffen finden ließen, die durch einfache Behandlung in einen ähnlich dispersen Zustand übergeführt werden könnten. Unter den in der Natur verbreiteten anorganischen Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad genügend hoch sein konnte, boten sich in erster Linie die Tone zur Untersuchung dar. Die anderen dispersen Mineralien, welche mehr oder minder ausgeprägte kolloide Eigenschaften besitzen, weisen, soweit sie technisch in Frage kommen könnten, den Mangel der geeigneten Wasserbindung auf. Die Tone vermögen zu quellen. Zwar ist die Quellung nur gering, doch kommen diese dispersen Systeme, bei denen das Verhältnis von Wasser zu fester Substanz schon im Naturzustand bei 1:2 liegen kann, den solvatisierten Suspensoiden, deren Wassergehalt unter Aufrechterhaltung der stichfesten Konsistenz bis über 80 Proz. steigen kann, noch immer am nächsten. Außerdem bestand die Absicht, zu versuchen, die Quellfähigkeit durch mechanische und chemische Eingriffe entsprechend zu erhöhen.

Durch die gütige Unterstützung des Herrn Dozenten Dr. Roman Grengg war es möglich, eine Auswahl von Tonvorkommen aus dem Gebiete der damals bestandenen österreichisch-ungarischen Monarchie in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Das Bestreben ging zunächst dahin, die Wasserbindungsfähigkeit der Tone festzustellen und dann zu versuchen, sie durch verschiedene Mittel zu steigern, denn auf diesem Wege mußten sich am ehesten ähnliche Eigenschaften hervorrufen lassen, wie sie bei

den Kolloiden der Formart flüssig-flüssig angetroffen werden. Die Tone wurden in Wasser verteilt, von den Verunreinigungen durch Sedimentation befreit und nachher durch mehrere Tage quellen gelassen. Durch geeignete Auswahl der Muster war gesorgt, daß möglichst charakteristisches und gleichmäßiges Material zur Untersuchung gelangte. Bei den meisten Tönen hatte sich während der Versuchszeit das darüberstehende Wasser geklärt und konnte abgegossen werden, wo dies nicht der Fall war, wurde das Wasser durch Eindampfen am Wasserbad hinreichend entfernt. Die feuchte Masse wurde auf Tontellern abgepreßt, bis sie nicht mehr an der Hand kleben blieb und dann auf trockenen Porzellanschalen in eine Glasglocke ge-

bracht, in welcher die Luft bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt war. In dieser Atmosphäre blieben die Proben etwa 2—3 Tage liegen, worauf sie zur Wasserbestimmung herangezogen wurden. Durch Vorversuche konnte man sich überzeugen, daß in dieser Zeit tatsächlich Gleichgewicht eingetreten war, da die Analysenresultate nach 24 Stunden und nach 14 Tagen bei demselben Versuchsmaterial nur innerhalb mäßiger Grenzen schwankten. Die angegebene Versuchsanordnung gestattete, die Werte der Quellung in Wasser mit hinreichender Genauigkeit und unter stets reproduzierbaren Bedingungen zu bestimmen. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe einige dieser Werte:

Fundort des Tones	Bearbeitungsart		
	roh	mech.	chem.
Karlsburg, Siebenbürgen	32,24	37,48	38,18
Klausenburg, " (Seifenerde)	28,16	34,80	35,00
Kronstadt (?), "	32,80	35,15	36,17
?, " (Walkerde)	27,74	29,09	30,67
Pistyan, Ungarn	13,44	17,30	18,17
Kaaden, Böhmen	18,19	22,26	23,42
Saaz, "	24,95	26,83	26,86
Groß-Lippen, Böhmen	20,43	25,39	26,75
Opotschna, "	14,68	16,92	21,71
Tuchorschitz, "	16,91	21,65	24,33
Eger, "	12,26	14,37	15,80
Znaim, " (Kaolin)	8,20	8,42	9,09
Steinfeld, Nied.-Oesterreich	14,02	24,61	28,08
Tiefenfucha, "	16,11	19,72	22,54
Baden, " (Tegel)	10,39	19,11	24,95
Hinterer Gosauer, Ob.-Oesterreich (Gletscherkreide)	17,07	22,74	25,24
Hirt, Kärnten (Diluvialer Lehm)	21,68	24,88	26,20

Das Ergebnis der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Wasseraufnahme der Tone bei der Quellung nur geringfügig ist. Sie schwankt zwischen 8 Proz. bei sehr reinen Tönen (Kaolin) bis etwa 33 Proz. bei den Seifenerden. Die Bindung des Wassers ist nicht kräftig, denn schon kurze Zeit nach der Entnahme aus der Glocke trocknen die Tone ein. Außerdem fehlt der charakteristische Uebergang von der festen Substanz in eine weiche plastische Masse, bzw. der umgekehrte Vorgang, wie er bei solvatisierten Suspensoiden in Erscheinung tritt, das rasche Ansteigen der Viskositätskurve. Es fehlen dementsprechend auch die kolloiden Eigenschaften, die bei starker Hydratation eintreten, der Springeffekt ist nicht nachweisbar.

W. Spring benutzte zur Herstellung der Testsuspension Kienruß, der durch langes Waschen in Alkohol, Aether, Benzol und schließ-

lich in Benzoldämpfen gereinigt worden war. Die gleiche Dispersion läßt sich einfacher erhalten, indem man Luft, die in einer Waschflasche mittelst auf Watte verteiltem Benzol karburiert worden ist, aus einem Spaltbrenner gegen den Boden einer mit Kühlwasser gefüllten Porzellanschale brennen läßt. Der feine Ruß wird gesammelt, im Extraktionsapparat 24 Stunden mit Chloroform behandelt und in eine Glasflasche gebracht, welche groben, chemisch gereinigten Quarzsand und destilliertes Wasser enthält. Die Flasche wird geschüttelt. Dabei verteilt sich der Kohlenstoff sehr vollkommen in Wasser und bildet eine stabile Suspension, die für Sorptionsversuche geeignet ist.

Keiner der geprüften natürlichen Tone ergab eine Abdrängung der Kohlenstoffteilchen von den Filterfasern. Quellende natürliche Tone haben also nicht die sorptive Kraft, Schmutz-

teilchen von Fasern durch Umbüllung zu entfernen.

Es wurde nun versucht, durch mechanische Vergrößerung des Dispersitätsgrades die Quellfähigkeit zu heben. Die verschiedenen Tonproben wurden in einer elektrisch betriebenen Achatmühle unter Wasser 48 Stunden vermahlen und nachher geschlemmt. Auf diese Weise konnten von den meisten Tonproben Suspensionen erhalten werden, die sich im Zeitraum von 8—14 Tagen nicht mehr freiwillig zerlegten. Die Flüssigkeiten wurden eingedampft und wie oben behandelt. Beim Eindampfen war keine regelmäßige Viskositätszunahme zu konstatieren, vielmehr setzte sich nach und nach Schlamm am Boden der Schale ab und die darüber stehende trübe Flüssigkeit zeigte ungefähr die Beweglichkeit des Wassers. Die erhaltenen Resultate sind in der zweiten Vertikalreihe der obigen Tabelle wiedergegeben.

Die durch mechanische Zerteilung erzielbare Zunahme der Wasseranlagerung an die festen Teilchen der Suspension ist gering, sie beträgt bei den untersuchten Proben 0,2—10,6 Proz. Die größte Gesamtwasserbindung erreichte ein grauer, schmieriger Ton von Karlsburg in Siebenbürgen, der nach erfolgter Behandlung eine Hydratation von 37,5 Proz. aufwies. Die Trübungen zeigten sich, wie vorausszusehen war, als zu wenig hydratisiert, um den Springeffekt zu ergeben. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Tone auch in mechanisch zerkleinerten Zustände nicht imstande sind, ähnliche Sorptionswirkungen wie die fettsauren Alkalien auszuüben. Auf ein von den anderen Proben etwas abweichendes Verhalten des Tones von Karlsburg soll später noch zurückgekommen werden.

Eine dritte Versuchsreihe war der Prüfung der Frage gewidmet, ob sich auf chemischem Wege durch einfache Mittel eine hinreichende Auflockerung des Teilchenverbandes und damit in Verbindung eine stärkere Wasseranlagerung an die Tonteilchen erreichen ließe. Um die Versuchsergebnisse durchsichtig zu gestalten, wurden als Träger der H-Ionen Essigsäure, als Träger der OH-Ionen Ammoniak gewählt. Diese beiden Stoffe waren leicht wieder aus der Lösung zu entfernen und die Bildung koagulierender Salze brauchte nicht befürchtet zu werden. Das aus der vorhergehenden Versuchsreihe gewonnene Material wurde in der 15fachen Gewichtsmenge $\frac{n}{10}$ Essigsäure zu einem Brei verrührt und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf ließ man die Masse am Wasserbad, eventuell wiederholt

nach mehrmaligem Wasserzusatz, solange eindampfen, bis der Geruch von Essigsäure vollständig verschwunden war. Die Substanz wurde nun in die 15fache Menge $\frac{n}{10}$ Ammoniaklösung

eingeführt, 24 Stunden sich selbst überlassen und am Wasserbade behandelt, bis kein Ammoniak mehr nachweisbar war. Dann folgte die Wasserdampflagerung in der Glasglocke wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen. Die Ergebnisse sind in der dritten Vertikalreihe der Tabelle enthalten.

Die Anätzung hatte bei einigen Tönen eine nicht unbeträchtliche weitere Zerlegung der suspendierten Teilchen zur Folge, was sich sogleich daraus zu erkennen gab, daß nunmehr auch bei längerer Aufbewahrung eine freiwillige Zerlegung der Suspensionen nicht mehr eintrat. Sie hielten sich mitunter viele Wochen lang vollkommen unverändert oder ließen erst dann eine klare überlagernde Wasserschicht erkennen. Selbst ein ziemlich grobdisperser Ton vom Steinfeld bei Wien konnte auf diese Weise in Suspension gebracht werden. Vollkommen stabil war jedoch keine der untersuchten Suspensionen. Beim Eindampfen zeigte sich wieder der sprunghafte Uebergang von der Flüssigkeit zum festen Körper, wie er oben beschrieben ist. Schon daran ließ sich erkennen, daß der Zweck der Behandlung, eine ausreichende Hydratation zu erzielen, nicht erreicht worden war. Die Analyse ergab eine Zunahme des Wassergehaltes bis zu 5,8 Proz., also nur mehr eine geringe Steigerung gegenüber den bei der vorangehenden Reihe erhaltenen Resultaten. Die Suspensionen lassen keine Abdrängung der Rußteilchen von den Filterfasern erkennen. Bemerkenswert ist, daß sich die chemische Zusammensetzung der einzelnen Tone während der Operationen nicht geändert hatte, also die zuletzt erhaltenen Produkte noch immer dieselbe Analyse lieferten wie die Ausgangssubstanz:

Ton von Karlsburg, grau, schmierig,
bei 105° getrocknet:

	vor der Behandlung	chemisch behandelt
SiO ₂	59,13	58,86
M ₂ O ₃	25,44	24,90
Fe ₂ O ₃	1,28	1,32
CaO	2,12	2,24
MgO	5,89	5,72
Alkalien	1,30	1,38
H ₂ O	4,64	5,87
	99,80	100,29

Die Behandlung hat demnach nur eine physikalische, nicht eine chemische Veränderung zur Folge gehabt.

Die Anwendung stärkerer Säuren und Basen ergab kein befriedigendes Resultat. Die Wasserbindung der erhaltenen Produkte war in der Mehrzahl der Fälle ungünstiger als vorher, was offenbar auf eine Sorption des Anions der Säure, bzw. des Kations der Base und die damit verbundene Verringerung des Dispersitätsgrades zurückzuführen ist. Wenn chemische Mittel zu einem geeigneten Resultat führen sollen, müssen schwach dissoziierte Säuren und ebensolche Basen angewendet werden, die kein Metall enthalten. Eine hinreichend kräftige Wirkung wird sich vielleicht durch eine sehr lange Dauer der Einwirkung, eventuell durch Druck- und Temperaturerhöhung erzielen lassen. Solcher Mittel dürfte sich die Natur bedienen, um Bildungen von der Art des Tfol hervorzubringen.

Durch die beschriebenen Versuche erscheint festgestellt, daß man die Sorptionskraft der natürlichen Tone durch mechanische Vergrößerung des Dispersitätsgrades, also der wirksamen Oberfläche, oder durch schwache und kurz andauernde chemische Eingriffe nicht soweit verstärken kann, bis Eigenschaften erzielt werden, die denen der Seifenkolloide ähnlich sind. Der Abbau der Teilchen bis zu einer Größenordnung, wie sie den kolloiden Dimensionen entspricht, ist durch die angewandten Mittel nicht erreichbar.

Schon bei der Untersuchung des Tones von Karlsburg wurde ein auffälliges Verhalten des Materials beobachtet. Wenn man den Ton mit sehr viel Wasser zu einer dünnen Flüssigkeit verrührte, so daß die innere Reibung nur unwesentlich gesteigert, die Sedimentationsgeschwindigkeit also groß war, und das System dann sich selbst überließ, so setzte sich der graue Ton mit allen Verunreinigungen relativ rasch zu Boden. Darüber blieb eine ganz schwach getrübe Flüssigkeit stehen, die nur mehr geringe Mengen des Tones, seine feinsten Teilchen enthielt, daneben aber eine andere, fast weiße Substanz. Seiner geringen Menge wegen war dieser Körper nur schwer zu isolieren, auch ließ er sich nur unvollständig von den letzten Resten grauer Tonteilchen trennen, doch zeigte er ein von dem Ton merklich verschiedenes Verhalten. Während der Ton im Naturzustand 32,24 Proz. Quellwasser aufnahm, und seine Suspension den bekannten sprunghaften Uebergang von der Flüssigkeit zum festen Körper zeigte, ließ sich die Trübung bei vorsichtigem Eindampfen beinahe homogen konzentrieren. Der feuchte Rück-

stand hatte ein gallertiges Aussehen. Die Wasserbindung der Gallerte war nicht einfach bestimmbar, da sich diese bis zu einem gewissen Grad mit jeder Menge Wasser gleichmäßig mischen ließ, während die Tone sogleich absitzen. Um beiläufig vergleichbare Werte zu erhalten, wurden Proben untersucht, deren innerer Zusammenhang groß genug war, daß sie nicht an der Haut haften blieben. Der Wassergehalt betrug in diesem Zustand etwa 52 Proz. Die chemische Zusammensetzung der Gallerte war abweichend von der des ursprünglichen Tons.

Ton von Karlsburg
(Probe bei 105° getrocknet):

	roher Ton	Hydrat daraus
SiO ₂	59,13	68,33
Al ₂ O ₃	25,44	15,12
Fe ₂ O ₃	1,28	1,64
CaO	2,12	2,45
MgO	5,89	3,51
Alkalien	1,30	1,26
H ₂ O	4,64	7,30
	99,80	99,61

Die verschiedenen Proben des stark quellbaren Körpers waren nicht ganz einheitlich zusammengesetzt, weshalb die Analysenzahlen Mittelwerte darstellen. Aus 1000 Teilen Ton konnten etwa 2 Teile der Substanz gewonnen werden. Die stetige Rückführung des Hydrats in eine haltbare Suspension war nur nach vorsichtigem Eindampfen möglich, da sich sonst eine Verminderung des Dispersitätsgrades vollzog; in diesem Fall wurde die feine Verteilung durch Anätzen wieder hergestellt. Im Zustande der feinen Verteilung war die Substanz offenbar stark hydratisiert, nach dem Eindampfen und Behandeln in der Glasglocke war das Verhältnis der festen Teile zu den Flüssigkeitsteilchen noch 1:1. Die Prüfung auf den Springeffekt wurde mit der ursprünglichen, schwach trüben Flüssigkeit vorgenommen. In dieser Verdünnung, bzw. bei dieser Zerteilung trat eine geringfügige Abdrängung der Rußteilchen ein. Ebenso war das Versuchsergebnis mit der durch Anätzen erzeugten Trübung schwach positiv.

In dem Karlsburger Ton ist also in geringer Menge eine Substanz enthalten, die sich vom Ton sowohl durch ihre chemische Zusammensetzung als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheidet. Aus den Schwankungen der Zusammensetzung und der Tatsache, daß die Analysenformel keine einheitliche Strukturformel berechnen läßt, ist der Schluß zu

ziehen, daß der Körper eine lockere Verbindung oder ein Gemisch von gequollener Kieselsäure und ebensolchem Aluminiumhydroxyd darstellt, verunreinigt durch Teile des Tons. Dieser Körper kommt somit dem afrikanischen Mineral nahe.

Mittlerweile hatte Herr Dozent Dr. Roman Grengg von einer eigens zu diesem Zweck unternommenen Studienreise ein Material heimgebracht, das bereits früher in einer kleinen Probe vorgelegen hatte, aber mangels der nötigen Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Herr Dozent Dr. Grengg berichtet darüber:

„Unweit der Ortschaft Gaura in Siebenbürgen ist in einer Waldschlucht, die sich in das breite Tal von Gaura öffnet, ein kleiner Intrusivkörper von vitrophyrischem Liparit zwischen die Schichten (Schotter und glimmerreiche Sande) des unteren Eocän eingeschaltet. Während die Randpartien dieses Eruptivgesteins felsig entwickelt sind, zeigt sich im Zentrum Umwandlung in eine an der Oberfläche butterartige, nach der Tiefe zu wachsähnliche Masse. Dieses verschiedene Aussehen ist lediglich durch den größeren Wassergehalt in den oberen Schichten bedingt. In der warmen Jahreszeit trocknet die frisch geförderte seifige Erde ziemlich rasch aus, wobei infolge des starken Schwindens Zerfall zu kalkähnlichem Grus eintritt.

Die seifige Erde von Gaura ist durch Zersetzungsvorgänge, die aus der Tiefe emporgewirkt haben dürften, aus dem Liparit entstanden, wobei die Feldspateinspringlinge (Orthoklas und Plagioklas) nicht im geringsten, der schwarze Glimmer nur wenig zersetzt wurden, während die Hauptmasse des Gesteins, die Glasbasis, das gelreiche, in Wasser seifig aufquellende Material lieferte. Alle möglichen Uebergänge zwischen Liparit mit völlig frischer, halb-zersetzter und gänzlich umgewandelter Glasbasis sind auffindbar. Der Gelgehalt der Erde von Gaura schwankt je nach der Entnahmestelle: besonders nahe der Tagesoberfläche trifft man mehr auf sandige oder auch stearinartige Massen, deren Gel entweder ausgewaschen oder sonstwie zerstört wurde. Der Abbau war ähnlich dem einer Tongrube, nur daß man sich vor Wasserzutritt besonders hüten und dem Verstrützen der Wände infolge der großen Rutschigkeit des Materials einige Sorgfalt widmen mußte.

Wenn man die Erde von Gaura in Wasser zu einer dünnen Milch verteilt und stehen läßt, so setzt sich rasch eine Schicht zu Boden, die aus den unzersetzten Gesteinsanteilen, Quarz, Feldspat und Glimmer besteht. Darauf folgt nach

einigen Tagen eine Schicht von hellfarbigem Ton, während in der Flüssigkeit nur mehr geringe Anteile desselben, die feineren Teile, zurückbleiben. Wenn man genügend lange wartet, setzen sich auch diese als feiner Schlamm zu Boden. Die Flüssigkeit nimmt dann ein schwach getrübbtes, gelblich opalisierendes Aussehen an und zeigt vollkommene Stabilität, vorausgesetzt, daß die Konzentration nicht zu klein ist. Im Laboratorium des Verfassers sind solche Proben 18 Monate und mehr unverändert aufbewahrt worden. Durch Filterversuche kann man sich überzeugen, daß ein polydisperses System vorliegt. Das gewöhnliche Filtrierpapier von Schleicher und Schüll Nr. 589 läßt anfangs einen Teil der Flüssigkeit durchlaufen. Am Filter bleibt aber ein gallertiger Rückstand, der die Poren bald so verstopft, daß die Filtration immer langsamer wird und schließlich stehen bleibt. Der am Filter zurückbleibende Anteil besteht aus Teilchen von überkolloiden Dimensionen. Er läßt sich ohne Schwierigkeit wieder in Wasser verteilen und gibt eine beständige Suspension, die alle Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigkeit zeigt, wie Opaleszenz, gelbliche Farbe, usw. Dieser Anteil stellt also ein System dar, das an der Grenze zwischen den mechanischen Suspensionen und den kolloiden Dispersionen steht. Die Durchsichtigkeit des Systems in verdünntem Zustand ist offenbar dem hohen Hydratationsgrad zuzuschreiben, die Opaleszenz der geringen Ausdehnung der Teilchen. Die vom Filter ablaufende Flüssigkeit enthält, wie man sich leicht durch Koagulation überzeugen kann, noch beträchtliche Mengen der Substanz, aber in kolloidem Zustand. Sie läuft bei wiederholter Filtration stets unverändert durch, ist in hinreichender Verdünnung klar und läßt sich unter dem Mikroskop nicht auflösen. Die ursprüngliche Flüssigkeit enthält also sowohl Teilchen, deren Größenordnung außerhalb des kolloiden Gebietes liegt als auch solche, die von kolloiden Dimensionen sind. Das Verhältnis der Anteile ist ungefähr gleich.

Beim Eindampfen der Flüssigkeit nimmt die innere Reibung anfangs langsam, später immer schneller, aber stetig zu. Man erhält im Wesentlichen ein Gel, das sich durch Wasserzusatz wieder in die Lösung zurückführen läßt, wobei allerdings ein Rest bleibt, dessen hochdisperser Zustand durch die Behandlung in der Wärme zerstört worden ist. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz schwankt etwas, und zwar nicht nach der Probe, woraus sie gewonnen, sondern vielmehr nach der Behandlungsart, z. B. nach der

Wassermenge, in der die Verteilung vorgenommen worden ist. Die Analysenwerte sind:

ProbeNr.:	1*	2**	3***	4	5
SiO ₂	74,33	62,11	65,13	50,25	62,51
Al ₂ O ₃	15,13	16,84	22,64	18,65	23,63
Fe ₂ O ₃	5,07	2,54	2,61	3,15	2,87
CaO	1,75	2,67	2,37	0,65	0,52
MgO	3,70	1,60	1,33	1,20	0,94
H ₂ O	—	14,60	6,03	25,81	9,31
	99,98	100,36	100,11	99,62	99,78

*) geglüht, **) lufttrocken, ***) bei 105° getrocknet.

Die wesentlichen Bestandteile der Substanz sind Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, die anderen Stoffe stellen Verunreinigungen dar. Aus den angeführten Zahlenwerten läßt sich kein konstantes Verhältnis von SiO₂:Al₂O₃ berechnen, die einzelnen Proben ergeben:

Probe 1	8 : 1
" 2	6,25 : 1
" 3	4,92 : 1
" 4	4,6 : 1
" 5	4,5 : 1

Daraus folgt im Zusammenhang mit den sonstigen Eigenschaften der Substanz, daß kein chemisches Individuum, sondern ein Sorptionskomplex oder eine Sorptionsverbindung vorliegt. Die Komponenten sind disperse Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, beide in kolloidem Zustand, während die Sorptionsverbindung wegen der mit dem Zusammentritt verbundenen Vergrößerung der Teilchen schon teilweise aus dem kolloiden Gebiet heraustritt. Während die kolloide Kieselsäure negativ geladen ist, weist das kolloide Aluminiumhydroxyd eine positive Ladung auf. Die Sorptionsverbindung hingegen ist, wie eine Tonsuspension, schwach negativ geladen, entsprechend dem Ueberwiegen der negativen Komponente.

An der Sorptionsverbindung läßt sich eine Erscheinung beobachten, die an den Vorgang erinnert, welcher sich abspielt, wenn man ein Salz in einer Flüssigkeit von großer Dielektrizitätskonstante auflöst. Die Auflösung eines Salzes in Wasser hat die Spaltung in Ionen zur Folge, die um so weitgehender ist, je größer die Verdünnung gewählt wird, sich jedoch einem Grenzwert nähert. Je größer nun die Wassermengen sind, die man bei der Herstellung der Sorptionsverbindung anwendet, desto kieselsäureärmer ist das erhaltene Produkt. Die oben wiedergegebenen Analysen stammen von Präparaten, die mit ständig steigenden, und zwar immer

verdoppelten Wassermengen erhalten wurden. Der Quotient SiO₂:Al₂O₃ beginnt mit 8 und fällt asymptotisch auf 4,5, strebt somit einem Grenzwert zu. Es scheint also, als ob das Wasser die Sorptionsverbindung in ihre Bestandteile spalten würde. Kieselsäure als der leichter sorbierbare und leichter koagulierende Teil fällt mit dem Ton zu Boden. Tatsächlich weist der Ton, welcher aus solchen verdünnten Systemen erhalten wird, einen etwas höheren Kieselsäuregehalt auf als sonst, doch liegen die Unterschiede nahe der Grenze der durch die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bedingten Abweichungen.

Wie ihre Bestandteile, so stellt auch die Sorptionsverbindung ein hydratisiertes Suspensoid dar. Die Wasserbindung ist sehr groß, denn schon bei einem Gehalt von 5 Proz. Trockensubstanz wird die Dispersion dickflüssig, und mit 7 Proz. besitzt sie die Konsistenz einer Gallerte. Wenn der Trockengehalt 25 Proz. beträgt, ist die Festigkeit des Systems vergleichbar mit der stichfesten Lehms, trotzdem die Substanz noch zu $\frac{3}{4}$ aus Wasser besteht. Bei weiterem Wasserentzug wird die Masse hart und läßt sich schließlich pulvern. Das Pulver nimmt in Berührung mit Wasser sofort wieder lebhaft Lösungsmittel auf, quillt beträchtlich und verteilt sich schließlich zum größten Teil in derselben Weise wie vorher.

Durch andauerndes Lagern an der Luft in dünnen Schichten erreicht das Gel einen Endzustand, bei welchem die Substanz noch etwa 15 Proz. Wasser enthält. Dieses Wasser wird nicht mehr freiwillig abgegeben und kann nur durch Anwendung einer höheren Trockentemperatur entfernt werden. Da andere disperse Stoffe wie Leim, Gelatine usw. im festen Zustand einen ähnlichen Wassergehalt aufweisen, hängt dieser wahrscheinlich mit der Sekundärstruktur derartiger Gebilde zusammen. Durch eine längere Behandlung bei einer über 100° liegenden Temperatur im Trockenschrank kann man den Wassergehalt bis auf etwa 5 Proz. herunterdrücken. Diese letzte Wassermenge läßt sich nur durch Glühen entfernen, ist also offenbar chemisch gebunden.

Das Gel ist ziemlich hitzebeständig, es trägt eine mehrstündige Behandlung bei 200°, ohne nennenswerten Schaden zu leiden. Seine Quellfähigkeit bleibt dabei vollkommen erhalten. Sogar eine kurze Erhitzung auf Rotglut zerstört den hochdispersen Zustand der Substanz noch nicht, eine für ein Kolloid sehr bemerkenswerte Eigenschaft.

Die analytische Zusammensetzung der Erde von Gaura ist folgende [Probe bei 105° getrocknet]³⁾:

SiO ₂	71,05
Al ₂ O ₃	15,40
Fe ₂ O ₃	1,33
FeO	0,21
CaO	1,87
MgO	0,84
K ₂ O	3,28
Na ₂ O	2,67
H ₂ O	4,18
	<hr/> 100,83

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von SiO₂:Al₂O₃ zu 7,8:1. Die Erde von Gaura enthält an den einzelnen, bei der Herstellung des Gels abfallenden Produkten:

Trockenes Gel	40,7 Proz.
Weißer Ton	13,4 „
Grauer Ton, feinst sandig, glimmerig	19,6 „
Feinster Sand	5,3 „
Sand und Steinchen	20,9 „
	<hr/> 99,9 Proz.

Das Gel aus der Erde von Gaura stellt das gesuchte mineralische Produkt dar, welches dem afrikanischen Mineral an die Seite zu stellen ist. Der Gehalt der Erde von Gaura ist nicht unbedeutend, so daß sich ihre technische Aufarbeitung lohnen würde. Hier liegt das hydratisierte Suspensoid bereits fertig gebildet in der Natur vor, man braucht es nur entsprechend zu reinigen. Von besonderem Interesse ist, daß das gereinigte Suspensoid ohne weitere Nachbehandlung den Springeffekt gibt. Durch Vermischen einer 5proz. Kieselsäure-Tonerdedispersion mit einer wie oben dargestellten Kohlenstoffdispersion wurde eine Flüssigkeit gewonnen, die etwa 2,5 Proz. Hydrat enthielt. Bei der Filtration lief eine dunkle trübe Lösung ab, der Kohlenstoff wurde also nicht von den Filterfasern zurückgehalten. In gleicher Weise wird durch Ausgießen des unvermischten Hydrates auf das umgekehrte, außen mit Kohlenstoff beschlagene Filter eine Abdrängung der Teilchen bewirkt. Die Spring'schen Versuche sind mit einer 1proz. Seifenlösung ausgeführt, in dieser Verdünnung zeigt das Hydrat aber nicht die intensive Wirkung höherer Konzentration, obwohl auch dann noch der Springeffekt deutlich genug eintritt. Im Uebrigen weist das Gel alle Erscheinungen auf, die La h a c h e von dem Tfol berichtet, insbesondere ist es leicht möglich, mit seiner Hilfe unter Ausschluß von Seife schwere Teeröle in eine haltbare Emulsion überzuführen.

Das natürliche Kieselsäure-Tonerdegel aus der Erde von Gaura stellt somit ein Material dar, das in seinem physikalischen Aufbau, insbesondere hinsichtlich der Art des dispersen Zustandes, dem Seifenkolloid nahesteht. Der Voraussetzung entsprechend besitzt es tatsächlich jene sorptiven Eigenschaften, die dem Seifenkolloid zukommen, in weitgehendem Maße. Praktische Waschversuche, die sowohl im Kleinen als auch im Großen, in Dampfwaschereien, mit dem Material angestellt wurden, ergaben zufriedenstellende Resultate. Selbstverständlich kommt diesem Waschmittel nur kapillaraktive Wirksamkeit zu, es fehlen die chemischen Wirkungen der Seife und das Schäumen. Die Entfernung der Schmutzteilechen ist aber leicht und gründlich möglich und infolge des gänzlichen Mangels einer alkalischen Reaktion wirkt das Waschmittel milde, die Haut wird weich und geschmeidig, Gewebe werden nicht angegriffen.

Um dem Waschmittel die fehlende Schaumbildung zu erteilen, wurde versucht, echte Seife, Saponin und Extrakte der deutschen und englischen Seifenwurzel in ausreichender Menge hinzuzufügen. Der Erfolg war aber nicht befriedigend. Das Kieselsäure-Tonerdehydrat sorbiert so kräftig, daß alle diese Stoffe sofort nach dem Einbringen in die Masse an den dispersen Teilchen angelagert werden und ihre spezifischen Eigenschaften einbüßen. Seifen- und Saponinzugaben bis zu 5 Proz. blieben ohne besondere Wirkung.

Gele von der Art des beschriebenen scheinen in der Natur häufiger vorzukommen, als man bisher angenommen hat, allerdings zumeist in sehr geringer Menge. Es wurde schon oben erwähnt, daß sich aus dem Ton von Karlsburg eine Substanz darstellen ließ, die nicht nur eine dem Gel aus der Erde von Gaura ähnliche Zusammensetzung aufweist, sondern ihm auch in allen übrigen Eigenschaften an die Seite zu stellen ist. Eine Seifenerde, welche wahrscheinlich aus der Nähe von Kronstadt stammt, erwies sich ebenfalls als gelhaltig und das gleiche Resultat ergaben verschiedene andere Proben. Bildungen von der Art des Tfol sind also nicht sehr selten, doch treten sie als Gemengteil eines zersetzten Gesteins nur in kleinem Prozentsatz auf. Der hohe Gehalt der Erde von Gaura (bis 40 Proz.) ist ein Sonderfall. Vorkommen von der Art des Tfol, die offenbar gänzlich aus dem Gel bestehen, konnten nicht gefunden werden.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß ein Ersatz der Seife durch anorganische

³⁾ Die Analyse ist von Frl. Dr. Elise Ekl ausgeführt.

Kolloide möglich ist, nur muß sich das Kolloid in einem Dispersitätszustand befinden, welcher dem des Seifenkolloids entspricht. In der Natur kommen solche Stoffe fertiggebildet vor.

Die vorstehende Untersuchung ist seinerzeit mit Unterstützung der österreichisch-ungarischen Heeresverwaltung begonnen und nach dem Umsturz selbständig weitergeführt worden.

Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses, I.

Von Wo. Ostwald und P. Wolski (Leipzig).

1. Einleitung.

Nach den Arbeiten hervorragender Physikochemiker, von denen z. B. Le Chatelier und van't Hoff genannt seien, beruht das Abbinden des Gipses auf folgenden physikalisch-chemischen Vorgängen: Der Stuckgips (die anderen Gipsarten wie Estrichgips, löslicher Anhydrit usw. sollen zunächst außer Betracht bleiben) besteht vorwiegend aus dem Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Dieses Halbhydrat ist in Wasser erheblich löslicher als das gewöhnliche Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), und zwar beträgt die Löslichkeit des Halbhydrates ca. 0,9—1,2 Proz. CaSO_4 gegenüber der Löslichkeit des gewöhnlichen Gipses von 0,205 Proz. bei 18°¹⁾. Bei Berührung mit Wasser findet gleichzeitig Auflösung des Halbhydrates und Hydratation desselben statt. Wegen der größeren Löslichkeit des Halbhydrates entsteht dabei eine in bezug auf das Dihydrat übersättigte Lösung. Das Ausfallen dieser übersättigten Gipslösung bildet den Grundvorgang des Abbindungsprozesses.

Trotz der wesentlich vertieften Einsicht, die diese insbesondere gleichgewichtstheoretischen Untersuchungen gebracht haben, kann man doch die Meinung vertreten, daß ihre Ergebnisse das Problem keineswegs erschöpfen. Man kann z. B. auch aus entwässertem Glaubersalz unter gleichzeitiger Hydratation desselben oder aus dem Heptahydrat eine in bezug auf das Dekahydrat übersättigte Lösung herstellen²⁾ und nachher zum Ausfallen bringen. Trotzdem dieses System gleichgewichtstheoretisch dem des Gipses völlig analog ist, wird das Glaubersalz nicht zu den „abbindenden“ oder hydraulischen Stoffen gerechnet. Vielmehr steht phänomenologisch und ganz besonders technologisch eine Erscheinung im Vordergrund, für welche die erwähnten gleichgewichtstheoretischen Resultate gleichsam nur den Rahmen abgeben: Es ist dies der

stetige, selbsttätig verlaufende Uebergang des anfänglich tropfbar flüssigen Systems (des angerührten Gipsbreies) in einen festen Körper (den erstarrten Gips). Für diese Erscheinung, die man vielleicht als den „allgemeinen hydraulischen oder Abbindungs-Effekt“ bezeichnen kann³⁾, und die sich bekanntlich in noch deutlicherer Form beim Zement, bei Berücksichtigung der Rolle des CO_2 auch beim Kalkmörtel, ferner bei verschiedenen anorganischen Kitten usw. findet, — für die Erklärung dieses hydraulischen Effektes müssen offenbar noch andere Faktoren als Löslichkeit, Uebersättigung usw. herangezogen werden.

Nun ist wohl die übliche Erklärung des hydraulischen Vorganges beim Gips die, daß durch Entstehung und Verfilzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Nadeln die Erhärtung erfolgt. „Der feste Zusammenhang kommt in der Weise zustande, daß die meist nadelförmigen Doppelhydratkristalle ein filzartiges Hanfwerk bilden, welches sich mit dem Fortschreiten der Umwandlung durch neuen Zuwachs von Kristallen immer mehr verdichtet“ [A. Moye]⁴⁾. Etwas eingehender drückt sich schon Le Chatelier⁵⁾ aus, indem er sagt, daß die Kristalle „en augmentant peu à peu de volume — le soudent les uns aux autres.“ Sehr kategorisch äußert sich M. von Glasenapp: „Die Erhärtung und das Abbinden des Stuckgipses beruht lediglich auf der Verfilzung und dem Verwachsen der Gipskristalle“⁶⁾. Hier erhebt sich zunächst die Frage, ob derartige Kristallverwachungen nicht nur theoretisch anzunehmen, sondern auch wirklich mikroskopisch zu beobachten sind. Denn das Entstehen eines Filzes von Kristallnadeln an und

³⁾ Von der verschiedenen großen Beständigkeit des erhärteten hydraulischen Stoffes gegenüber nachträglicher Behandlung mit Wasser usw. wird also für den vorliegenden Zweck abgesehen.

⁴⁾ A. Moye, Der Gips (Leipzig 1906), 32.

⁵⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 96, 717 (1883).

¹⁾ Literatur siehe J. H. van't Hoff und Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 258 (1903); A. Moye, Der Gips (Leipzig 1906), 433 Seiten.

²⁾ Siehe Willh. Ostwald, Lehrb. [III] 2, 764.

⁶⁾ M. von Glasenapp, Tonindustrietzg. 32, 1148, 1197, 1230 (1908); auch besonders erschienen „Studien über Stuckgips usw.“ (Berlin 1908).