Über Gallerten aus malonsaurem Barium und ihre Mikrostruktur.

Von

FR. FLADE.

Mit 2 Figuren im Text.

Von C. NEUBERG und Mitarbeitern¹ ist gefunden worden, daß man eine Reihe von Salzen der Erdalkalimetalle in Form von Gallerten erhalten kann, wenn man die Salze aus methylalkoholischen Lösungen herausfällt. Die gallertartige Beschaffenheit der Niederschläge läßt sich, wie NEUBERG fand, in manchen Fällen, z. B. beim Bariumsulfat, durch Absaugen und Auswaschen stabilisieren. Bleiben jedoch die Gallerten in Berührung mit der Flüssigkeit, aus der sie herausgefällt wurden, so verwandeln sie sich in den meisten Fällen, wie ich in Ergänzung der NEUBERGSchen Beobachtungen an zahlreichen Handversuchen feststellen konnte, mehr oder minder schnell in pulverige Niederschläge um. Eine genauere Untersuchung der Gallerten in ihrer ursprünglichen Form wird durch diese Eigenschaft natürlich sehr erschwert.

Bei der Suche nach Salzen, bei denen diese Umwandlung in pulverige Niederschläge möglichst langsam erfolgt, fand ich, daß malonsaures Barium in dieser Hinsicht ganz günstige Eigenschaften zeigt. Während bei den anderen Salzen, ich habe eine ganze Reihe von Salzen der Erdalkalien mit anorganischen und namentlich auch organischen Säuren untersucht, die genannte Umwandlung in wenigen Stunden, manchmal schon nach einigen Minuten beendet ist, dauert es beim malonsauren Barium 2—3 Tage.

Eine praktisch vollständige Stabilisierung der gallertartigen Be-

¹ C. NEUBERG und E. NEIMANN, *Biochemische Zeitschr.* 1 (1906), 166 und C. NEUBERG und B. REWOLD, *Biochemische Zeitschr.* 9 (1908), 537.

schaffenheit des Bariummalonats kann man aber, wie ich weiter fand, erzielen, wenn man den Lösungen von Malonsäure und Bariumhydroxyd in Methylalkohol, aus denen das Salz sich bilden soll oder auch nur einer davon vor dem Zusammengießen Glycerin zusetzt. Man erhält dann bei konzentrierteren Lösungen sofort, bei verdünnteren nach einiger Zeit Gallerten, die von den bisher genauer bekannt gewordenen am meisten denen der Kieselsäure ähneln und die vollständig stabil zu sein scheinen. Wenigstens lassen auch meine ältesten, zurzeit über ein Jahr alten Präparate keine Abnahme ihrer gallertartigen Beschaffenheit erkennen. Über diese Gallerten möchte ich im folgenden ausführlicher berichten. Ein besonderes Interesse verdienen sie meiner Ansicht nach noch deswegen, weil sie eine Mikrostruktur besitzen, deren Elemente im Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung deutlich sichtbar sind, und die bei einigen Präparaten in geeigneter Weise auch im Hellfeld gesehen werden können. Es sind miteinander verfilzte faserige Gebilde.

Vor einiger Zeit habe ich gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen auch aus glyzerinfreien methylalkoholischen Lösungen Gallerten entstehen, die länger als einige Tage, vielleicht auch dauernd stabil sind. Ich möchte jedoch diese Gallerten noch einige Zeit beobachten, ehe ich weitere Mitteilungen darüber mache.

Herstellung der Gallerten.

Die Gallerten lassen sich in sehr einfacher Weise gewinnen. Zu äquivalenten Mengen von Lösungen von Bariumhydroxyd und Malonsäure in Methylalkohol gibt man Glycerin und vermischt sie dann miteinander. Um Luftblasen zu entfernen, ist es zweckmäßig, die Lösungen nach dem Glycerinzusatz einige Zeit lang stehen zu lassen; schneller kommt man zum Ziel, wenn man sie unter einer Glasglocke in ein Vakuum bringt. Nach dem Vermischen tritt dann bei konzentrierteren Lösungen sofort, bei verdünnteren nach einiger Zeit eine Erstarrung des ganzen Gemisches zu einer gallertigen Masse ein.

Als Ausgangsmaterialien benutzte ich bei meinen Versuchen käufliche Malonsäure, alkalifreies, kristallisiertes Bariumhydroxyd, gewöhnlichen Methylalkohol und Glycerin entsprechend den Vorschriften des D. A. B. 1.23 spez. Gew. Die Lösung von Bariumhydroxyd in Methylalkohol wurde hergestellt durch Kochen einer

abgewogenen Menge des Hydroxyds mit dem Lösungsmittel am Rückflußkühler, dann wurde vom ungelösten Bariumkarbonat abfiltriert und die Lösung so weit verdünnt, bis sie etwa äquivalent normal war. Die Malonsäurelösung wurde ebenfalls äquivalent normal oder auch doppelt so stark gemacht.

Den Einfluß wechselnder Mengen von Glyzerin auf die Bildung der Gallerte mögen folgende Angaben erläutern: Es wurden jedesmal 5 ccm einer doppelt normalen Malonsäurelösung und 10 ccm normale Bariumhydroxydlösung genommen, daraus entsteht bei der Neutralisation etwa 1.3 g Bariummalonat ($\text{BaC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Schon bei einer Glyzerinmenge von 7.5 ccm, gleich dem halben Volumen der Summe der Volumina der beiden anderen Lösungen, bildete sich eine vollständig stabile Gallerte, die auch heute nach über einem Jahr keine Veränderungen erkennen läßt, die auf eine allmähliche Umwandlung des Bariummalonats in einen pulverigen Niederschlag hindeuten würden.

Bei steigenden Glyzerinmengen änderte sich zunächst einmal die Zeit, die bis zur vollständigen Erstarrung nötig war. Bis zu etwa 60 ccm Glyzerin hinauf erstarrte die Masse sofort oder wenigstens innerhalb weniger Sekunden. Bei 75 ccm Glyzerin dauert es aber schon einige Minuten, dann immer länger, bis zu mehreren Stunden, bei 105 ccm. Bei höheren Glyzerinmengen erstarrt nicht mehr die ganze Masse. Bei 150 ccm blieb z. B. das Reaktionsgemisch lange Zeit hindurch vollständig flüssig. Erst nach 3—4 Monaten schieden sich allmählich gallertige Flocken aus.

Der zeitliche Ablauf der Gallertbildung läßt sich noch genauer verfolgen. Ich habe mich jedoch bisher auf qualitative makroskopische Beobachtungen beschränkt. Als Beispiel sei ein Versuch angeführt. Je 30 ccm von äquivalent normalen Lösungen von Bariumhydroxyd und Malonsäure in Methylalkohol wurden mit je 180 ccm Glyzerin versetzt und dann miteinander gemischt. Die Flüssigkeit blieb zunächst etwa 1 Stunde lang ganz klar, dann trat eine leichte Opaleszenz auf, die nach 2 Stunden deutlich geworden war. Zugleich nahm die Masse gallertige Eigenschaften an: verminderte Beweglichkeit und Andeutung für das Vorhandensein von Verschiebungselastizität, aber sie besaß doch noch mehr den Charakter einer sehr zähen Flüssigkeit. Die gallertigen Eigenschaften nahmen aber immer mehr zu, bis nach etwa 24 Stunden eine relativ feste, jedenfalls nicht mehr fließende Masse entstanden war. Diese Erscheinungen gleichen durchaus denen, die man bei der Bildung anderer

Gallerten, z. B. denen der Kieselsäure, beobachten kann. Einige Zeit nach dem vollständigen Erstarren der Gallerten aus malonsaurem Barium beobachtet man, daß sich kleine Mengen von Flüssigkeit auf der Oberfläche angesammelt haben. Es läßt sich dies durch die Annahme erklären, daß nach der Erstarrung noch eine geringe Kontraktion des Gallertgerüsts erfolgt, wodurch eine kleine Menge Flüssigkeit ausgepreßt wird. Die gleiche Erscheinung ist ja von anderen Gallerten bekannt, bei denen der Kieselsäure ist sie z. B. leicht zu beobachten.

Noch nach einer anderen Methode kann man gallertige Gebilde, deren Grundsubstanz malonsaures Barium ist, erhalten, nämlich durch Zugabe von Alkohol zu einer gesättigten wässerigen Lösung des Salzes. Es scheiden sich gallertige Flocken ab, deren mechanische Festigkeit allerdings sehr gering ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Gallerten.

Mit der Besprechung der mechanischen Eigenschaften meiner Gallerten ist zugleich die Erörterung zu verbinden, ob diese Gebilde wirklich als solche anzusehen sind. Über die Definition des Begriffes Gallerte sind ja die Meinungen zurzeit noch geteilt.¹ Ich möchte mich der Ansicht anschließen, daß es zurzeit am zweckmäßigsten ist, an dem bisherigen Gebrauch festzuhalten und alles das als Gallerte zu bezeichnen, das analoge mechanische Eigenschaften besitzt, wie wir sie an den typischen Gallerten wie denen der Gelatine oder der Kieselsäure finden, unbekümmert um die etwa sicher nachgewiesene oder vermutete Art ihrer Mikrostruktur.

Von diesem Standpunkt aus sind die von mir erhaltenen Systeme aus malonsaurem Barium und Glycerin sicher als Gallerten zu bezeichnen.

Ihre mechanische Festigkeit ist nicht sehr groß und nimmt mit steigender Glycerinmenge ab. Während die Gallerten mit geringeren Glycerinmengen keine Fließbarkeit erkennen lassen, tritt diese Eigenschaft bei größeren Mengen auf. Eine auf eine ebene Unterlage gebrachte Probe sinkt mehr oder weniger zusammen. Diese Fließbarkeit bleibt aber immer unvollkommen. Auch die vollständig erstarrten Gallerten mit dem höchsten Glyzeringehalt, die ich bisher erhalten konnte, z. B. die oben erwähnte mit 1.3 Bariummalonat

¹ Vgl. die Diskussion zwischen P. P. von WEIMARN, *Koll. Zeitschr.* 11 (1912), 239 und R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN, *Koll. Zeitschr.* 12 (1913), 16.

auf 105 ccm Glyzerin, sind noch immer so fest, daß sie aus dem umgekehrten Gefäß nicht ausfließen.

Bei den Gallerten mit höheren Gehalten an Glyzerin lassen sich mechanisch getrennte Teile durch gelindes Drücken oder Schütteln wieder vereinigen, ohne daß die Vereinigungsfläche als solche nachträglich noch erkennbar ist.

Die Flocken, die sich allmählich aus den nicht vollständig erstarrenden Mischungen und aus der wässerigen Lösung durch Fällung mit Alkohol abscheiden, zeigen einen höheren Grad der Fließbarkeit, ähnlich wie man es auch bei sehr verdünnten Kieselsäure- oder Gelatinegallerten beobachtet.

Die Gallerten besitzen deutliche allerdings ziemlich geringe Verschiebungselastizität. Die Oberflächenspannung macht sich dadurch bemerkbar, daß an mit einem Spatel herausgeschnittenen Stücken eine Abrundung der Kanten auftritt, und zwar natürlich um so intensiver, je größer die Glyzerinmenge ist.

Ersetzbarkeit des Glyzerins durch andere Flüssigkeiten. Das in den ursprünglichen Gallerten vorhandene Glyzerin, das in den meisten Fällen die Hauptmenge der vorhandenen Flüssigkeit ausmacht, daneben ist ja noch Methylalkohol und etwas Wasser vorhanden, läßt sich, ohne daß eine Änderung in der Gallertnatur der Gebilde eintritt, durch andere Flüssigkeiten ersetzen, ganz analog wie dies auch von der Kieselsäuregallerte bekannt ist. Auf die Art der Flüssigkeit scheint es dabei gar nicht anzukommen, vorausgesetzt, daß malonsaures Barium darin nicht löslich ist. Wasser ist daher ungeeignet. Ich habe meist so gearbeitet, daß ich in der ursprünglichen Gallerte im Soxhlet'schen Extraktionsapparat das Glyzerin durch Methylalkohol verdrängte und dann Proben davon in andere Flüssigkeiten, mit denen Methylalkohol mischbar war, hineinbrachte. Durch wiederholtes Erneuern derselben gelang es dann, den Methylalkohol vollständig durch diese zu ersetzen. Ich habe dies ausgeführt unter anderem mit Chloroform, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol. Wie schon erwähnt, bekommt man dabei Gebilde, die durchaus ihre gallertige Natur behalten haben. Nur sind die physikalischen Eigenschaften gegenüber der ursprünglichen Glyzerin-gallerte etwas verändert. So ist die Festigkeit der Methylalkohol-gallerten immer etwas geringer, so daß dann manche Proben die Eigenschaft des Fließens im verstärkten Maße besitzen. Andererseits sind die Gallerten, die Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol, Xylol enthalten, fester als die ursprünglichen.

Größere Unterschiede treten bei der Verdrängung des Glycerins durch andere Flüssigkeiten bei den optischen Eigenschaften auf. Die ursprünglichen Glyzeringallerten zeigen eine ziemlich intensive Opaleszenz, intensiver als sie gewöhnlich an Kieselsäuregallerten zu sehen ist. Der Grad der Opaleszenz ist bei den einzelnen Proben verschieden. Er ist abhängig von der Menge des Glycerins und von der Fällungszeit. Die Proben, die nur geringe Mengen von Glycerin enthalten, sind trüber als die mit mittlerem Gehalt, die ihrerseits am durchsichtigsten sind. Bei den Proben nämlich, bei denen es länger wie einige Sekunden gedauert hat bis Erstarrung eintrat, ist die Opaleszenz wieder intensiver. Beim Ersatz des Glycerins durch Methylalkohol wird die Intensität der Trübung größer. Verdrängt man den Methylalkohol durch Benzol, Xylol oder ähnliche Flüssigkeiten, so tritt eine weitgehende Aufhellung auf. Man kann so Proben erhalten, die, in der betreffenden Flüssigkeit suspendiert, sowohl im durchfallenden wie im auffallenden diffusen Tageslicht kaum zu sehen sind. Erst bei der Bestrahlung mit Bogenlicht kann man die Gallertklumpen erkennen.

Färbbarkeit. Die Bariummalonatgallerten lassen sich durch einzelne Farbstoffe anfärben. Systematische Untersuchungen habe ich in dieser Richtung noch nicht angestellt. Bei einigen Handversuchen stellte sich heraus, daß Eosin und Methylviolett in methylalkoholischen Lösungen angewandt intensive Färbungen ergeben, die beim Verdrängen der Farbstofflösung durch Benzol oder Xylol erhalten bleiben. Mit Methylviolett gefärbte Proben wurden zu mikroskopischen Untersuchungen verwandt (vgl. weiter unten S. 185).

Die in den Gallerten enthaltene Flüssigkeit läßt sich schon durch gelindes Auspressen sehr weitgehend daraus entfernen. Am besten sind dafür natürlich die mit Methylalkohol oder Benzol oder Xylol durchtränkten Gallerten geeignet. Preßt man diese zwischen wiederholt erneutem Fließpapier ab, so lange, bis dies nicht mehr feucht wird, so bleibt eine bröckelige, trockene Masse zurück, die nur noch wenig Flüssigkeit enthält, wie folgender Versuch zeigt: Eine Probe einer Gallerte, die dem Gewicht nach aus 1.27% malonsaurem Barium und 98.73% Methylalkohol bestand (vgl. über die Zusammensetzung weiter unten S. 179), wurde so lange zwischen wiederholt erneutem Fließpapier mit den Fingern ausgepreßt, bis das Papier nicht mehr feucht wurde. 0.1198 g des Rückstandes verloren beim Trocknen bei Zimmertemperatur bis zur

Gewichtskonstanz noch 0.0666 g. Diese Flüssigkeitsmenge war also zurückgeblieben. Die Berechnung ergibt, daß dies 1.6% des ursprünglich vorhandenen Methylalkohols war, daß also 98.4% davon durch das einfache Auspressen entfernt werden konnten.

Entfernung der Flüssigkeit durch Verdunsten. Läßt man die mit verdunstenden Flüssigkeiten durchtränkten Gallerten an der Luft stehen, so nimmt zunächst das Volumen stark ab. Dann beginnt die Masse zunächst an einzelnen Stellen weiß und undurchsichtig zu werden. Wenn sie dies vollständig geworden ist, bleibt, soweit dies qualitativ feststellbar, das Volumen konstant. Dies ändert sich auch nicht, wenn man die Masse von neuem mit Flüssigkeit durchtränkt. Es sind dies ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie von J. M. VAN BEMMELN bei der Kieselsäure beschrieben worden sind.¹

Die Tatsache, daß sich die in der Gallerte enthaltene Flüssigkeit vollständig durch Verdunsten entfernen läßt, bot die erwünschte Gelegenheit, das Verhältnis von durchtränkender Flüssigkeit zu dem festen Rückstand festzustellen und dann die chemische Zusammensetzung dieses Rückstandes zu bestimmen.

Eine Gallerte war hergestellt worden aus 30 ccm 1-norm. Bariumhydroxydlösung in Methylalkohol + 180 ccm Glycerin und aus 30 ccm 1-norm. Malonsäurelösung in Methylalkohol + 180 ccm Glycerin. Es ist dies die Gallerte mit dem höchsten Glyzeringehalt auf gebildetes malonsaures Barium bezogen, die ich bisher dargestellt habe, bei der noch eine vollständige Erstarrung des ganzen Gemisches erfolgte. Die Gallerte wurde im Soxhletapparat mit Methylalkohol extrahiert, bei einem Teil davon wurde der Methylalkohol durch Benzol verdrängt.

8.529 g von der Methylalkoholgallerte wurden an der Luft bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach 4 Tagen war Konstanz erreicht, der Rückstand wog 0.1087 g. Die Gallerte besteht also dem Gewicht nach aus 1.27% festem Rückstand und 98.73% Methylalkohol. Eine Bariumbestimmung in dem Rückstand gab 0.0895 g BaSO_4 , entsprechend 48.45% Barium. Malonsaures Barium kristallisiert aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach A. PINNER und C. BISCHOFF² mit $2\text{H}_2\text{O}$. Dem entspricht ein Bariumgehalt von 49.89%. Der Bariumgehalt des Gallert-

¹ J. M. VAN BEMMELN, *Die Adsorption*, Dresden 1910, S. 337.

² A. PINNER und C. BISCHOFF, *Ann. d. Chem.* 179 (1875), 94

rückstandes ist also beinahe $1\frac{1}{2}\%$ geringer als er sein müßte, wenn er aus reinem Bariummalonat mit $2\text{H}_2\text{O}$ bestände. Ich glaube jedoch, daß man trotzdem berechtigt ist anzunehmen, daß der Gallertrückstand und damit auch das Gallertgerüst aus Bariummalonat mit $2\text{H}_2\text{O}$ besteht, denn in der Gallertmasse werden ja alle die festen Verunreinigungen enthalten gewesen sein, die sich in den ursprünglichen Flüssigkeiten, den Lösungen und vor allem dem Glycerin vorfinden. Ich glaube jedenfalls, daß man dadurch den Mindergehalt an Barium ungezwungen erklären kann. Um die Volumverhältnisse zu kennen, in denen die beiden Komponenten der Gallerte, also hier malonsaures Barium und Methylalkohol, zueinander stehen, muß noch die Dichte des Salzes bekannt sein. Ich habe sie, um von den erwähnten Verunreinigungen unabhängig zu sein, an zweimal aus Wasser kristallisiertem Bariummalonat im Pyknometer mit Benzol als Flüssigkeit bestimmt. Ich fand als d_{18° 2.147. Die Dichte des verwandten Methylalkohols war 0.795. Die Berechnung ergibt, daß auf 100 ccm der Gallerte 0.46 ccm malonsaures Barium und 99.54 ccm Methylalkohol kommen.

Von dem oben erwähnten mit Benzol durchtränkten Teil der Gallerte wurde ebenfalls eine Probe bei Zimmertemperatur, bis zur Gewichtskonstanz, die nach 2 Tagen erreicht war, getrocknet. 6.587 g hinterließen einen Rückstand von 0.0736 g, der bei einer Bariumbestimmung 0.0602 g BaSO_4 lieferte, entsprechend 48.12% Ba (berechnet für $\text{BaC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 49.89% Ba). Unter Berücksichtigung der erwähnten Fehlerquelle stimmt also auch hier die Zusammensetzung des Rückstandes und damit des Gallertgerüstes zu der Annahme, daß es aus malonsaurem Barium mit $2\text{H}_2\text{O}$ besteht. Von Interesse ist es vor allem auch, daß bei dem Ersatz des Methylalkohols durch Benzol keine Änderung in der chemischen Zusammensetzung des Gallertgerüstes eintritt. Die Zusammensetzung der Gallerte ist dem Gewicht nach:

auf 100 g kommen 1.12 g Bariummalonat
und 98.88 g Benzol.

Dem Volumen nach:

auf 100 ccm kommen 0.63 ccm Bariummalonat
und 99.37 „ Benzol.

Durch Erwärmen lassen sich die Bariummalonatgallerten nicht wieder verflüssigen. Sie sind irreversibel, ebenso wie die der Kieselsäure.

Mikrostruktur der Gallerten.¹

1. Elemente der Mikrostruktur.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, besitzen die Gallerten aus malonsaurem Barium eine Mikrostruktur, deren Elemente im Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung sicher erkennbar sind.

Ich möchte zunächst die mikroskopischen Bilder beschreiben, die eine Reihe von Gallerten geben, die auf eine gleiche Menge malonsaures Barium steigende Mengen Glycerin enthalten. Es ist dies die gleiche Reihe von der schon oben die Rede war (S. 175). Es wurden Quetschpräparate hergestellt, indem einfach in ein Tröpfchen Glycerin eine kleine Menge der Gallerte eingetragen wurde. Durch das aufgelegte Deckglas wurde dann das Ganze durch Hin- und Herreiben möglichst weitgehend auseinandergequetscht. Durch dieses etwas gewaltsame Verfahren wird natürlich die ursprüngliche Struktur mehr oder weniger vollständig zerstört und es sind eigentlich nur die Strukturelemente der Gallerten, die in diesen Präparaten zunächst zur Beobachtung gelangen.

Die Gallerten waren entstanden aus je 5 ccm 2fach äquivalentnormaler Lösung von Malonsäure und 10 ccm äquivalentnormaler Lösung von Bariumhydroxyd in Methylalkohol. Die Summe der zugesetzten Glycerinmengen ist jedesmal angegeben. Die einzelnen Gallerten sind mit römischen Ziffern bezeichnet. Der Untersuchungsbefund bezieht sich unmittelbar auf Präparate, die hergestellt wurden, als die Gallerten etwas über 1 Jahr alt waren. Die Ergebnisse stimmen aber durchaus mit früheren Beobachtungen überein. In der Zeit einige Tage nach Herstellung der Gallerten bis jetzt ist jedenfalls eine merkliche Änderung im Aussehen der Strukturelemente nicht eingetreten.

¹ Die Durchführung dieser Untersuchungen wurden mir nur dadurch ermöglicht, daß mir von der Firma E. Leitz in Wetzlar ein Mikroskop und eine mikrophotographische Einrichtung in der zuvorkommendsten Weise zur Verfügung gestellt wurde. Einige ergänzende Beobachtungen wurden mit einem Mikroskop ausgeführt, das mir von der Firma C. Zeiß in Jena ebenfalls in sehr liebenswürdiger Weise geliehen wurde. Beiden Firmen möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. MEYER und Herrn Dr. O. VEIT möchte ich ebenfalls auch hier für wertvolle Unterstützung bei den mikroskopischen Untersuchungen bestens danken.

Gallerte I war ganz ohne Glycerin hergestellt worden. Die Masse hatte zwar ursprünglich gallertartige Beschaffenheit, diese war aber nach etwa 3—4 Tagen verschwunden. Das malonsaure Barium befand sich als pulveriger Rückstand am Boden. Der überstehende Methylalkohol zeigte aber, auch wenn das Präparat sehr lange Zeit hindurch rubig gestanden hatte, deutliche Opaleszenz. Einige Teilchen des malonsauren Bariums werden also so klein geblieben sein, daß sie als die disperse Phase eines Suspensionskolloids fungieren können. Dem entspricht auch der mikroskopische Befund. Der pulverige Niederschlag bestand aus einem Gerüst von einzelnen Stäbchen sehr verschiedener Länge. Die kleineren davon zeigten, wenn sie durch die größeren an ihrer freien Bewegung nicht gehindert wurden, deutlich Brownsche Bewegung. Und schließlich waren auch noch Teilchen zu sehen, die so klein waren, daß eine Stäbchennatur nicht mehr erkennbar war und die sich natürlich sehr lebhaft bewegten.

Die Stäbchen zeigten deutlich kristallinische Eigenschaften. Beim Drehen eines auf das Okular aufgesetzten Nikols wurden sie abwechselnd im Abstand von etwa 90° dunkel und hell. Zur Kontrolle wurden die Stäbchen auch noch im Polarisationsmikroskop im durchfallenden Licht bei gekreuzten Nikols untersucht. Auch hier trat bei Drehen des Objektes abwechselndes Dunkel- und Hellwerden auf.

Auf eine Eigenschaft der mikroskopischen Bilder bei Dunkelfeldbeleuchtung möchte ich gleich hinweisen, die schon bei Präparat I auftrat und auch bei allen folgenden immer wieder zu sehen war. An den Stellen, wo die Stäbchen oder Fasern in mehreren Schichten übereinandergelagert sind, so daß sie nicht alle zu gleicher Zeit scharf eingestellt werden können, bekommt die ganze Masse ein körniges Aussehen. An keilförmig gequetschten Stellen kann man aber immer sehen, daß diese körnige Struktur nur vorgetäuscht wird, sie läßt sich dort deutlich als faserig erkennen.

Zur Ergänzung dieses an einer alten glyzerinfreien Fällung gewonnenen Befundes mag noch kurz das Aussehen einer frischen noch gallertigen Probe beschrieben werden. Man sieht dort sehr viel feinere Strukturelemente, die kurze Zeit nach der Fällung noch so klein sind, daß man nicht entscheiden kann, ob es etwa schon nur sehr kurze Stäbchen oder Fasern sind. Allmählich jedoch, schon eine halbe Stunde nach der Fällung ist dies deutlich zu sehen, vergrößern sich die Teilchen und lassen jetzt eine stäbchen-

artige Gestalt erkennen. Die Masse selbst behält dabei ihre gallertige Beschaffenheit vollständig bei.

II, diese Gallerte wurde unter Zusatz von 7.5 ccm Glyzerin hergestellt. Sie zeigt unter dem Mikroskop zunächst ein ganz anderes Bild als I. Zuerst fallen hell leuchtende scheinbar körnige Massen auf, die aber den Eindruck eines viel feineren Baues machen als die bei I. An den Stellen, wo diese Massen stark zerquetscht sind, sieht man deutlich, daß sie aus einzelnen ziemlich kurzen Stäbchen bestehen.

Diese Stäbchen besitzen ebenfalls deutlich kristallinische Beschaffenheit. Sie werden beim Drehen des auf das Okular aufgesetzten Nikols im Abstände von 90° abwechselnd hell und dunkel. Ich möchte übrigens gleich betonen, um dies nicht immer wieder von neuem anführen zu müssen, daß in gleicher Weise gefunden wurde, daß die Strukturelemente aller hier beschriebenen Gallerten ohne Ausnahme diese kristallinische Beschaffenheit besitzen. Sie sind als langgestreckte Kristalle, als Trichiten anzusehen.

Brownsche Bewegung zeigten die Elemente der Gallerte II und ebenso die aller anderen mit Glyzerin hergestellten nicht.

III, Gallerte mit 15 ccm Glyzerin. Sie zeigt im Prinzip das gleiche Bild wie II, nur sind die Fasern feiner, länger und soweit sich dies an den nicht vollständig zerquetschten Stellen feststellen ließ, stärker miteinander verfilzt.

IV, Gallerte mit 22.5 ccm Glyzerin. Analog wie III, nur sind die Fasern sehr zart, ziemlich lang und vielfach gekrümmt, während die bisherigen gradlinig waren.

V mit 30 ccm Glyzerin. Ganz analog wie bei IV, die Fasern sehr zart, die Massen stark verfilzt.

VI mit 45 ccm Glyzerin, nicht wesentlich verschieden von V.

Die Gallerten III—VI sind die mit mittlerem Glyzeringehalt, bei denen die Gallertbildung in sehr kurzer Zeit erfolgte und bei denen die Opaleszenz am geringsten war (vgl. oben S. 178).

Bei VIII mit 60 ccm Glyzerin hatte die Erstarrung einige Minuten gedauert, die Opaleszenz war intensiver. Dem entspricht, daß im mikroskopischen Bilde die Fasern jetzt viel gröber geworden sind. Ihre scheinbare Dicke ist größer als bei VI. Im übrigen zeigt aber das Bild noch große Ähnlichkeit mit VI.

Bei Gallerte VIII mit 75 ccm Glyzerin hatte es etwa eine halbe Stunde gedauert bis die Masse erstarrt war. Auch hier finden wir im mikroskopischen Bilde als Strukturelemente Fasern, die mit-

einander verfilzt sind. Aber das Aussehen ist doch ganz anders, als wie bei den vorhergehenden Gallerten. Die Fasern sind viel derber, ihre scheinbare Dicke ist beträchtlich größer. Sie sind ziemlich lang und vielfach gekrümmt (vgl. Fig. 1, die nach einer Photographie hergestellt wurde, die mit dem ZEISSschen Apochromaten 4, Kompensationsokular 12 aufgenommen war, Vergrößerung 750, Beleuchtung: Paraboloidkondensor).

Fig. 1.

Die Gallerte VIII ist die mit der größten Mikrostruktur, die ich bis jetzt erhalten habe. Ich habe mich mit ihr noch etwas eingehender beschäftigt (vgl. weiter unten).

IX mit 90 ccm Glyzerin. Deutlich grobfaserige Struktur, analog wie bei VIII. Die Fasern sind nicht ganz so derb.

X mit 105 ccm Glyzerin gibt dasselbe Bild wie IX.

XI mit 150 ccm Glyzerin ist die oben (S. 175) erwähnte Probe, die zunächst ganz flüssig und klar blieb, aus der sich aber nach einigen Monaten gallertige Flocken abgeschieden hatten. Das mikroskopische Bild dieser Flocken entsprach ganz dem der Gallerte IX oder X.

In den Gallerten mit gröberen Strukturelementen findet man hier und da spindelförmige Gebilde, die allem Anschein nach Bündel

einer Anzahl einzelner Fasern darstellen. Doch bleibt die Zahl dieser Bündel immer ziemlich gering.

Die mit Alkohol aus der wässerigen Lösung von malonsaurem Barium gefällten gallertigen Flocken zeigen bei der mikroskopischen Untersuchung ganz analoge Strukturelemente, wie die verschiedenen Glyzeringallerten. Je nach der Konzentration der Lösung, der Menge des zugegebenen Alkohols und der Geschwindigkeit der Zugabe, kann man auch alle Unterschiede von sehr zarter bis zu sehr grober Struktur erhalten.

Durch den Ersatz des Glyzerins der Gallerten durch andere Flüssigkeiten wird das Aussehen der Strukturelemente nicht wesentlich geändert.

Strukturelemente der Gallerte VIII. Wie schon erwähnt, wurden die Strukturelemente der Gallerte VIII, bei der diese am größten waren, noch etwas genauer untersucht.

Die einzelnen Fasern lassen sich im Mikroskop auch bei der Beobachtung im durchfallenden Licht schon im ungefärbten Zustand erkennen. Ein einfaches Quetschpräparat in Glyzerin zeigt sie schon bei mittleren Vergrößerungen (300—400), namentlich wenn man schiefe Beleuchtung benutzt, ganz deutlich. Noch besser sind sie mit stärkeren Trocken- oder Immersionssystemen zu sehen.

Sehr schön lassen sich die faserigen Strukturelemente in der gefärbten Gallerte erkennen. Die besten Erfahrungen habe ich bisher mit Methylviolettfärbungen gemacht. Ich benutzte eine 10% Lösung des Farbstoffes in Methylalkohol. In diese wurde eine mit der gleichen Flüssigkeit durchtränkte Probe der Gallerte VIII etwa eine halbe Stunde lang hineingelegt. Danach wurde die Farblösung erst durch Mischungen von Methylalkohol mit Benzol, dann durch reines Benzol verdrängt. Die Gallerte blieb schön gefärbt zurück. Der Farbstoff haftet nur an den Fasern, denn das aus einer Probe durch Auspressen entfernte Benzol war ganz farblos. Ein durch Einbetten in Kanadabalsam hergestelltes Quetschpräparat dieser gefärbten Gallerte läßt deutlich im Hellfeld schon bei 300facher Vergrößerung die einzelnen Fasern erkennen.

Diese gefärbten Präparate habe ich benutzt, um wenigstens ungefähr die Dimensionen der Fasern zu bestimmen. Die Messung der Länge geschah mit Hilfe eines Okularmikrometers, dessen Teilstrichwert für das betreffende optische System mit Hilfe eines Objektmikrometers bestimmt war. Für die Länge der Fasern erhielt ich Werte, die um 0.05 cm herum lagen. Dieser Wert wird aber

eher unter als über dem Mittelwerte liegen, denn die Wahrscheinlichkeit, daß längere Fasern bei der Herstellung der Quetschpräparate zerbrochen sein werden, die Krümmung der Fasern, und die Tatsache, daß die Fasern nie ganz in einer Ebene liegen, sind alles Fehlerquellen, die eine zu niedrige Längenbestimmung bedingen.

Die Bestimmung der Dicke der Fasern geschah nach einer im Marburger botanischen Institut (Direktor Prof. A. MEYER) mehrfach besonders zur Messung der Dicke von Bakterienzellen benutzten Methode. Auf einem Zeichenkarton zieht man mit einem Bleistift Striche verschiedener Dicke, so wie sie etwa der scheinbaren Dicke der zu messenden Gebilde entspricht. Den Karton bringt man dann neben das mit einem ABBESchen Zeichenapparat versehene Mikroskop und versucht nun einzelne Bleistiftstriche mit Fasern gleicher Dicke zur Deckung zu bringen. Die Striche, bei denen dies gelingt, werden bezeichnet. Dann bringt man bei sonst unveränderter Anordnung an Stelle des Objektes ein Objektmikrometer und markiert auf dem Karton die scheinbare Entfernung zweier Teilstiche. Durch Ausmessung dieser Strecke und der Dicke der bezeichneten Bleistiftstriche mit einem Millimetermaßstab, kann man dann durch eine einfache Rechnung die Dicke der Fasern ermitteln. Die Bestimmung wurde mit einer ZEISSschen Ölimmersion und Kompensationsokular ausgeführt, Vergrößerung etwa 2500fach. Die scheinbare Dicke der Fasern schwankte zwischen 0.0003 und 0.0001 mm. Ich möchte mich mit der Angabe dieses Resultates begnügen; wieweit auf Grund der Abbildungslehre die so gemessene Dicke der wirklichen Dicke entspricht, muß ich unentschieden lassen.

Zur Kontrolle habe ich bei den derben Fasern der Gallerte VIII nochmal die Prüfung auf kristallinische Beschaffenheit in der gewöhnlichen Anordnung: durchfallendes Licht, gekreuzte Nikols ausgeführt. Die Fasern bewirkten deutlich Aufhellung, beim Drehen des Objektes trat wieder im Abstand von etwa 90° abwechselnd Hell- und Dunkelwerden auf.

2. Struktur der Gallerten.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Gallerten selbst sich aus den im vorhergehenden beschriebenen Strukturelementen in der Weise aufbauen, daß die Fasern ein Netzwerk bilden, in dessen Zwischenräumen die Flüssigkeit kapillar festgehalten wird. Die verfilzten Massen, die wir in den Quetschpräparaten beobachten,

sind dann so entstanden, daß die ursprünglich nach allen Richtungen des Raumes hin gelagerten Fasern jetzt mehr oder weniger vollständig in eine Ebene hineingebracht werden.

Um diese Auffassung von dem ursprünglichen Bau der Gallerte wenigstens bei der mit der gröbsten Struktur prüfen zu können, habe ich die Methode benutzt, die bei Untersuchungen in den biologischen Wissenschaften in ausgedehnter Weise angewandt wird: Einbetten in Paraffin und Schneiden mit dem Mikrotom. Es wurde

Fig. 2.

die mit Methylviolett gefärbten und mit Benzol durchtränkte Gallerte VIII in dieser Weise behandelt. Es gelang, Schnitte von 3—4 μ zu erhalten. Diese wurden in stark mit Xylol verdünntem Kanadabalsam eingebettet, der gleichzeitig das Paraffin löste. Ein vorheriges Auswaschen der Schnitte mit reinem Xylol war wegen ihrer geringen mechanischen Widerstandsfähigkeit nicht angängig. Die mikroskopische Untersuchung führte zu dem erwarteten Ergebnis, das Gallertgerüst ist tatsächlich ein lockeres Maschenwerk, das die aus den Quetschpräparaten bekannten Fasern bilden. Die Mikrophotographie (Fig. 2, Obj. 7a, Ok. 1 von Leitz, Vergr. 290) gibt leider kein besonders gutes Bild. Aber ich denke doch, daß wenig-

stens die geometrische Anordnung der Fasern erkennbar ist. Es ist mir leider nicht gelungen, eine bessere Abbildung zu erzielen.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß durch das Einbetten in Paraffin die gallertige Beschaffenheit der Gebilde in keiner Weise geändert wurde. Jedenfalls zeigte eine Probe, aus der das Paraffin mit Benzol wieder herausgelöst wurde, die gleichen Eigenschaften, wie vor dem Einbetten.

Wir dürfen wohl annehmen, daß die anderen Gallerten eine ganz analoge Struktur besitzen. Nur wird bei den ursprünglich mit geringeren Glyzerinmengen angesetzten Präparaten, entsprechend der größeren Menge des malonsauren Bariums und der größeren Zartheit der Fasern, das Maschenwerk ein viel engeres sein.

Die Auffassung meiner Gallerten als ein mehr oder weniger feines Netzwerk von aus malonsaurem Barium bestehenden Fasern, in dessen Maschen die Flüssigkeit durch physikalische Kräfte festgehalten wird, gibt meiner Ansicht nach eine einfache und vollständige Erklärung ihrer Eigenschaften. Das mechanische Verhalten, die optischen Eigenschaften, ich möchte besonders noch auf das vollständige Parallelgehen von Intensität der Opaleszenz und mehr oder minder großer Zartheit der Gerüstfasern hinweisen, die Ersetzbarkeit des Glyzerins durch andere Flüssigkeiten, wobei das Gallertgerüst ganz unverändert bleibt, die Möglichkeit die Flüssigkeit durch Auspressen sehr weitgehend zu entfernen, alles ist danach ohne weiteres verständlich.

Beim Eintrocknen, der mit Methylalkohol oder Benzol oder anderen leicht verdunstenden Flüssigkeiten durchtränkten, Gallerten werden wir uns den Vorgang etwa folgendermaßen zu denken haben. Den in der sich zurückziehenden Flüssigkeitsoberfläche wirksamen kapillaren Zugkräften ist die Festigkeit des Gallertgerüsts zunächst nicht gewachsen. Die einzelnen Fasern werden mit zurückgenommen, wobei sie natürlich gebogen und zerbrochen werden können. Es bilden sich außen herum Schichten, in denen die Fasern viel enger aneinander gedrängt liegen als vorher, und deren mechanische Festigkeit dementsprechend zunimmt. Schließlich ist diese genügend groß, um den Kapillarkräften Widerstand leisten zu können. Beim weiteren Verdunsten tritt in den noch vorhandenen Hohlräumen an Stelle der Flüssigkeit Luft, wodurch natürlich infolge des sehr viel größeren Unterschiedes im Brechungsexponenten von Bariummalonat und dem die Maschen des Netzwerkes erfüllenden Medium die betreffenden Stellen weiß und undurchsichtig werden. Der Vor-

gang ist durchaus vergleichbar mit dem bei Kieselsäuregallerten beobachteten „Umschlag“.¹

Untersucht man den nach der vollständigen Verdunstung der Flüssigkeit verbleibenden Rückstand mikroskopisch im Dunkelfeld (Quetschpräparat in Glycerin), so sieht man scheinbar körnige Massen, die aber in Wirklichkeit aus stark verfilzten Bruchstücken der Gerüstfasern bestehen, wie man deutlich an den stark gequetschten Stellen des Präparates erkennt.

Daß die Gallerten beim Erwärmen nicht wieder flüssig werden, beruht natürlich darauf, daß das malonsaure Barium in der warmen Flüssigkeit nicht merklich löslicher ist.

Die Eigenschaft des malonsauren Bariums gallertbildend aufzutreten beruht, das kann man nach allem mit Sicherheit sagen, einzig und allein auf der Fähigkeit, aus den betreffenden Flüssigkeiten in Form feiner, langgestreckter, regellos durcheinander gelagerter Fasern zu kristallisieren. Daraus ergibt sich dann weiter, daß immer, wenn eine Kristallisation in dieser Weise erfolgt Systeme entstehen werden, die gallertige Eigenschaften besitzen. Eine willkommene Bestätigung dieser Ansicht gibt eine Arbeit von ZSIGMONDY und BACHMANN: Über Gallerten, die sich im speziellen mit ultramikroskopischen Untersuchungen an Seifenlösungen und -gallerten beschäftigt.² Die Autoren finden, daß in erstarrten Seifenlösungen faserige, ineinander verfilzte Gebilde auftreten, die meiner Ansicht nach ganz denen entsprechen, die ich in meinen größeren Barium-malonatgallerten beobachtete. Diese faserige Struktur ist bei den Seifen allerdings nicht absolut beständig, sie verschwindet nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen. Dabei ändern sich auch die mechanischen Eigenschaften der Gebilde und es scheint mir von wesentlicher Bedeutung zu sein, daß soweit dies aus den Angaben der Autoren hervorgeht, die typisch gallertigen Eigenschaften nur so lange bestehen, wie die filzig-faserige Struktur vorhanden ist.

¹ Vgl. z. B. J. M. VAN BEMMEL, Die Adsorption, Leipzig 1910, S. 329; R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 153.

² R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN, *Koll. Ztschr.* 11, 145 (1912). Als diese Arbeit erschien, war ich schon seit längerer Zeit mit meinen Untersuchungen beschäftigt und mir über meine Hauptergebnisse durchaus klar.

Es sind natürlich auch Systeme denkbar, die in prinzipiell gleicher Weise gebaut sind, wie die Bariummalonat- oder die Seifengallerten, bei denen aber das Netzgerüst eine noch größere Struktur besitzt. Solche Systeme sind dem Chemiker längst bekannt. Es wird häufig beobachtet, daß die Abscheidung eines festen Stoffes aus einer Flüssigkeit, etwa aus einem Reaktionsgemisch oder beim Umkristallisieren, so erfolgt, daß die ganze Masse zu einer relativ festen, jedenfalls nicht mehr fließenden Masse erstarrt. Beim Absaugen findet man aber dann, daß das Volumen der Kristallmasse nur einen ziemlich kleinen Bruchteil des Gesamtvolumens ausmacht.¹ Die Betrachtung mit der Lupe oder dem Mikroskop, manchmal auch schon mit dem unbewaffneten Auge ergibt, daß in der ursprünglichen Masse ein Netzwerk nadel- oder fadenförmig ausgebildeter Kristalle vorhanden ist. Man wird derartige Systeme natürlich nicht als Gallerten bezeichnen, aber man kann doch sagen, daß sie zu den gröberen meiner Bariummalonatgallerten in dem gleichen Verhältnis stehen wie eine grobe Suspension zu einer feinen. Die feineren der Bariummalonatgallerten, deren Fasern nur im Dunkelfeld sichtbar sind, würden dann den eigentlichen Suspensionskolloiden entsprechen.

Ob sich dieser Vergleich auch auf Gallerten ausdehnen läßt, bei denen eine sichere Feststellung über die die gallertige Beschaffenheit bedingende Mikrostruktur noch nicht gelungen ist,² kann man zurzeit noch nicht sagen. Jedenfalls möchte ich es ablehnen etwas Sicheres hierüber behaupten zu wollen. Ich glaube jedoch, daß die Annahme eines netzartigen Fasergerüsts mit den Eigenschaften mancher solcher Gallerten durchaus vereinbar ist, daß sie z. B. auch nicht in Widerspruch stehen würde zu den Vorstellungen, die von ZSIGMONDY über den Bau der Kieselsäuregallerten³ ausgesprochen worden sind. Ein genauer, namentlich auch in quantitativer Hinsicht durchgeführter Vergleich der Eigenschaften der Bariummalonatgallerten von bekannter Struktur, mit anderen Gallerten unbekannter Struktur dürfte wohl Material für sichere Schlüsse liefern.

¹ Eine Kristallisation von Salizylsäure aus Wasser ist ein bekanntes Beispiel.

² Eine Darstellung des augenblicklichen Standes unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet findet sich in der eben erwähnten Arbeit von ZSIGMONDY und BACHMANN.

³ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 151.

Zusammenfassung.

Es wurden die Darstellung und die wichtigsten Eigenschaften von Gallerten beschrieben, die aus malonsaurem Barium und einer Flüssigkeit bestehen.

Diese Gallerten werden aus einem Netzwerk von Fasern gebildet, die aus malonsaurem Barium bestehen, in dessen Maschen sich die Flüssigkeit befindet.

Marburg, Chem. Inst. der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1913.