

Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung.

Von

RICHARD ZSIGMONDY.

Mit 8 Figuren im Text.

Schon frühzeitig hat die Eigenschaft des Tabaschir, eines dem Pflanzenreich entstammenden, durchsichtigen Gels der Kieselsäure, beim Befeuchten und nachträglichen Eintrocknen vorübergehend weiß zu werden (Umschlag von VAN BEMMELEN), ferner seine Eigenschaft, beim Einwerfen in Wasser explosionsartig zu zerspringen, die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. So befassten sich BREWSTER,¹ CHRISTIANSEN,² COHN³ hauptsächlich mit der Untersuchung der optischen und anderen Eigenschaften des Tabaschir, während die durchaus ähnlichen des künstlich hergestellten Gels der Kieselsäure u. a. von KÜHN,⁴ MASCHKE,⁵ VAN BEMMELEN⁶ näher studiert worden sind.

Wohl alle Forscher sind darin einig, daß das Gel der Kieselsäure von Poren durchsetzt sein müsse, und mehrfach ist das Volum seiner Hohlräume bestimmt worden.⁷ Auch daß das Volum der in dem getrockneten Kieselgel enthaltenen Luft ein Mehrfaches des Volumens der Hohlräume selbst betragen kann, ist von VAN BEMMELEN festgestellt worden.

¹ D. BREWSTER, *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* **29** (1820), 411—429; **52** (1828), 412—426.

² C. CHRISTIANSEN, *Ann. Phys. u. Chem.* **259** (1885), 298—305; **260** (1885), 439—446.

³ F. COHN, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen* **4** (1887), 365—407.

⁴ H. KÜHN, *Journ. prakt. Chem.* **59** (1853), 1—6.

⁵ O. MASCHKE, *Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges.* **1855**, 434; *Ann. Phys. u. Chem.* **221** (1872), 549—578; **222** (1872), 90—111.

⁶ J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233—356; **18** (1898) 98—146.

⁷ VON BREWSTER zu 69—72 $\%$, VON CHRISTIANSEN zu 71 $\%$ und VON COHN zu 74.3 $\%$ für Tabaschir (zitiert nach BÜTSCHLI); VON VAN BEMMELEN zu 42 bis 55 $\%$ für das künstliche Gel der Kieselsäure.

Zum Verständnis des Folgenden ist erforderlich vorzuschicken, daß das trockene Gel der Kieselsäure gewöhnlich glasartig durchsichtig aussieht, nach völliger Durchtränkung mit Wasser und anderen Flüssigkeiten gleichfalls glasartig durchsichtig, daß aber während des Verdunstens der Flüssigkeit vorübergehend Trübung im Gel der Kieselsäure auftritt (Umschlag), die so dicht wird, daß das Gel sogar kreideweiß erscheinen kann.

Nach BREWSTER ist diese Trübung im Umschlag zurückzuführen auf Bekleidung der Porenwände des Tabaschir mit Wasser und auf die damit verbundene Zerstreung des Lichtes beim Eintritt von Wasser in Luft.

Nach MASCHKE (1872) ist gleichfalls die Porosität der Grund dieser Erscheinung. „Sind die Poren durch Abdunsten des Wassers nur zum Teil gefüllt, so müssen ähnliche optische Erscheinungen wie bei jeder Schaumbildung eintreten.“¹

Bezüglich der Porosität des trockenen Gels sind wohl alle Forscher einig, nicht aber bezüglich der Größe der vorhandenen Heterogenität. Nach COHN ist dieselbe sehr fein, was schon daraus hervorgeht, daß dieser Forscher 1887 die NÄGELISCHE Mizellartheorie auf das Gel der Kieselsäure anwandte, die auch von VAN BEMMELEN 1896 zur Erklärung der bei der Entwässerung und Wiederwässerung auftretenden Erscheinungen herangezogen wurde.

Im Gegensatz dazu steht die Auffassung von O. BÜTSCHLI, der auf Grund eingehender mikroskopischer Untersuchungen zu der Überzeugung gelangt ist, daß das trockene Gel der Kieselsäure Hohlräume von mikroskopischer Größe enthält.²

Wir verdanken BÜTSCHLI eine sehr gründliche Bearbeitung dieses Gegenstandes mit eingehender kritischer Beleuchtung der einschlägigen Literatur.³

BÜTSCHLI korrigiert zunächst verschiedene Ansichten älterer Forscher, unter anderen die VAN BEMMELENS, nach welcher der Umschlag zurückzuführen sei auf eine neue Koagulation, eine Umwälzung im Bau des Gels. Er zeigt dann in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern, daß das Gel der Kieselsäure weder im luftgefüllten, noch im vollständig flüssigkeitsgetränkten Zustande im

¹ MASCHKE, l. c.

² BÜTSCHLI, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten, Heidelberg 1900, S. 294.

³ BÜTSCHLI, l. c.

Mikroskop Strukturen erkennen lasse und gibt den Weg an, wie man zur Sichtbarmachung von mikroskopischen Strukturen gelangen kann.

Vorübergehend erhält man solche Strukturen, wenn man das trockene Gel befeuchtet und wieder eintrocknen läßt. Dann werden im Moment des Umschlags Wabenstrukturen sichtbar, die aber bei kleinen Splittern, wie sie für die mikroskopische Untersuchung gebraucht werden, allzusehr schnell verschwinden. Um sie dauernd sichtbar zu machen, wendet BÜTSCHLI einen Kunstgriff an: Er befeuchtet das Gel mit einem Gemisch von leicht- und schwerflüchtigen Flüssigkeiten, z. B. Chloroform und Zedernholzöl, und läßt die leichtflüchtige Flüssigkeit verdunsten. Die schwerflüchtige bleibt zurück und macht die Strukturen sichtbar.

BÜTSCHLI hat auf diese Weise Strukturen sowohl im künstlichen Gel der Kieselsäure wie im natürlichen sichtbar gemacht und seiner Monographie eine Reihe schöner Photographien derartiger Strukturen beigelegt.

Nach BÜTSCHLI handelt es sich hier meist um mikroskopische Wabenstrukturen, die nach seiner Auffassung im Gel bereits vorgebildet sind. Das Gel enthält also nach ihm schon mikroskopische Hohlräume, deren Wände (aus Kieselsäure) zu fein sind, um im Mikroskop wahrgenommen werden zu können. Verdickt man aber dieselben mit Flüssigkeit, so heben sie sich genügend stark vom luffterfüllten Hohlraum ab, und können nunmehr gesehen werden.

BÜTSCHLI bestimmt den Durchmesser der Hohlräumchen zu $1-1.5 \mu$ und berechnet unter gewissen Voraussetzungen den Durchmesser der Wabenwände zu $0.2-0.3 \mu$, nimmt jedoch an, daß die wahre Dicke der Wände erheblich kleiner ist.

Der Gründlichkeit und Kritik, mit der BÜTSCHLI den von ihm bearbeiteten Gegenstand behandelt hat, ist es wohl zuzuschreiben, daß seine Auffassung weitgehend anerkannt ist, wie sie auch VAN BEMMELEN in seinen späteren Arbeiten adoptiert hat.

Mir erschien es seit langem sehr unwahrscheinlich, daß ein ungetrübtes, trockenes Gel der Kieselsäure luffterfüllte Hohlräume von $1-1.5 \mu$ Durchmesser enthalten sollte. Solche Hohlräume würden wahre Riesengebilde darstellen im Vergleich zu den Teilchengrößen, die wir gewohnt sind, in klaren Kolloidlösungen anzutreffen.

Sind die Brechungsexponenten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels einigermaßen voneinander verschieden, so erscheinen die dispersen Systeme äußerst stark getrübt (Kaolin- und

Tonsuspensionen, Ölemulsionen usw.), selbst bei geringem Gehalt an zerteilter Materie.

Eine viel weitergehende Zerteilung ist erforderlich, um zu klaren Kolloidlösungen zu gelangen.

Ein luftgefüllter Schaum von SiO_2 mit Hohlräumen von 1μ Durchmesser müßte, selbst wenn die Wabenwände erheblich dünner wären als 0.2μ , wegen der Beugung und Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen ganz weiß opak erscheinen und im Ultramikroskop blendend helle Heterogenitäten aufweisen.

Die ultramikroskopische Untersuchung zeigt nun, daß die trockenen Hydrogele zuweilen deutliche Submikronen enthalten, zuweilen aber fast optisch leer erscheinen. Dies deutet auf eine außerordentlich viel feinere Struktur als die von BÜTSCHLI beschriebene hin.

Ein klares trockenes Gel mit lichtschwachen Submikronen und Amikronen nahm, im Exsikkator der Einwirkung von Benzoldämpfen ausgesetzt, bis zu 37% seines Trockengewichtes Benzol auf und erschien dann vollkommen klar und optisch leer.

Beim Verdunsten des Benzols an der Luft konnte Verfasser folgendes feststellen: Zunächst Auftreten eines schwachen, immer stärker werdenden Lichtkegels, allmähliches Auftreten von Submikronen, die nicht gezählt werden konnten und so hell wurden, daß sie die Nachbarpartikel bestrahlten; allmähliches Abblenden der Helligkeit des Lichtkegels.

Die Anordnung der Submikronen war äußerst dicht und ganz ähnlich wie die bei Rubingläsern mit Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit¹; hier wie dort Heterogenität der Verteilung und eine Teilchengestalt, die auf Anhäufung von Amikronen schließen läßt.

Das Licht war linear polarisiert, und der Kegel konnte durch Drehen des Nikols zum Verschwinden gebracht werden, abermals ein Beweis für die Feinheit der Heterogenität.

Die Erscheinungen im Umschlag erklären sich einfach in folgender Weise. Die Kieselsäure-Luftmischung ist wegen der Feinheit der Hohlräume der Hauptsache nach amikroskopisch, nahezu optisch leer, nur einzelne dichtere oder weniger dichte Anhäufungen der Kieselsäure lassen sich als lichtschwache Submikronen im trockenen Präparat erkennen.²

¹ H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY, *Ann. Phys.* [4] **10** (1903), 1—39.

² Vielleicht auch etwas größere Hohlräume oder Kieselsäurekriställchen, event. auch Verunreinigungen des Gels.

Der Brechungsexponent der amikroskopischen Mischung von Kieselsäure-Benzol liegt zwischen dem des Benzol und der Kieselsäure.¹

Beim Eintrocknen des Benzolgels entwickeln sich nun im Innern der Kieselsäure unzählige winzige Hohlräume, die mit Benzoldampf oder einem Benzolluftgemisch erfüllt sind.

In dem Maße, als Benzol verdampft, breiten sich die Hohlräume aus und füllen die amikroskopischen Kanäle der Nachbarschaft mit

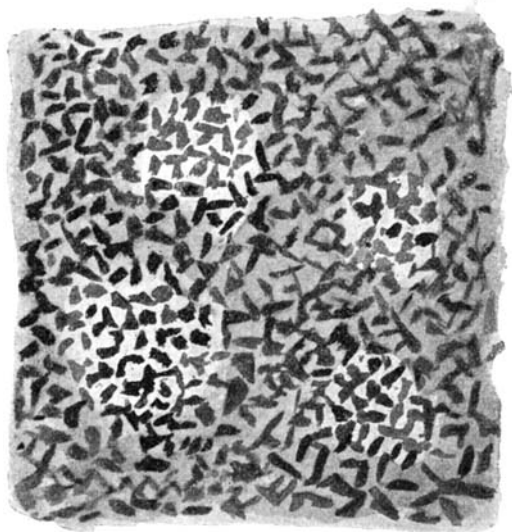


Fig. 1.

Submikroskopische Luftblasen im Gel der Kieselsäure.

- SiO₂-Amikronen.
- Luft im Gel.
- ▣ Benzol im Gel.

Gas (Luft und Benzoldampf). Es bildet sich ein ultramikroskopisches Gemisch Gas-Kieselsäure, aber dieses hat einen anderen Brechungsexponenten als das umgebende Gemisch Benzol-Kieselsäure. Es beugt daher als Ganzes Licht ab und kann, wenn der gaserfüllte Raum groß genug ist, auch als Submikron wahrgenommen werden. Zur Veranschaulichung dieser Vorstellung diene die schematische Fig. 1.

Die gaserfüllten Hohlräume im Kieselskelett werden unregelmäßig wachsen; es können mehrere zu einem zusammentreten, und

¹ D. BREWSTER, *Philos. Transact.* 1819 II, 283. — *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* 29 (1820), 411—429.

wenn sie groß genug sind, als Waben der mikroskopischen Beobachtung zugänglich werden. Die Wabenwände bestehen nach dieser Auffassung im wesentlichen aus benzolgetränkter Kieselsäure, die BÜTSCHLISCHEN Hohlräume im wesentlichen aus gaserfüllter Kieselsäure.¹

Mit dieser Auffassung steht eine Beobachtung von Herrn BACHMANN² vollkommen im Einklang. BACHMANN sah an einem geeigneten mit Benzol getränkten Gel der Kieselsäure während des Verdampfens des Benzols im Ultramikroskop einen fortwährenden Wechsel des ultramikroskopischen Bildes. Massenhaft Submikronen entstanden und verschwanden vor den Augen des Beobachters; Anhäufungen von Amikronen erschienen in deutlichen Umrissen, deren Gestalt fortwährend wechselte. Verfasser konnte sich von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugen. Man hatte in der Tat das Bild lebhafter Beweglichkeit und Veränderlichkeit vor sich.

Diese Veränderlichkeit ist auf das allmähliche Zurückweichen des Benzols und die damit verbundenen Änderungen der Verteilung von Flüssigkeit und Dampf in amikroskopischen Kanälen zurückzuführen. Mit dem Verdampfen des Benzols verliert sich wiederum die künstlich hervorgerufene, gröbere Heterogenität, und man erhält wieder das ursprüngliche, lichtschwache Bild im Ultramikroskop, das, wie erwähnt, noch nicht der wirklich vorhandenen feinsten Struktur entspricht.

Aus allem Angeführten ergibt sich, daß die BÜTSCHLISCHE Wabenstruktur keineswegs die wahre, feinste Struktur des Gels der Kieselsäure darstellt, sondern das Bild einer größeren Heterogenität der Anhäufung von Flüssigkeit in einem ganz von amikroskopischen Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäureamikronen.

Entwässerung der Kieselsäure bei stufenweise vermindertem Dampfdruck.

Über das Verhalten der Hydrogele der Kieselsäure bei der Entwässerung hat VAN BEMMELEN³ eingehende und wichtige Untersuchungen durchgeführt.

¹ Die Wabenstruktur kann natürlich auch noch anders, etwas komplizierter gedacht werden.

² W. BACHMANN, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1911.

³ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 233—356; 59 (1908), 225 bis 247; 62 (1909), 1—23.

VAN BEMMELEN bringt die Kieselsäure in Exsikkatoren, die mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration versehen sind. Er hat etwa 36 verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure angewendet und so Abstufungen der Dampfspannung des Wassers erzielt zwischen 12.7 mm, der Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur, und der Dampfspannung O über konzentrierter Schwefelsäure. Die Hydrogele wurden in den Gasraum der Exsikkatoren gebracht zunächst über die verdünnteste Schwefelsäure, allmählich über konzentriertere, und bei jedem einzelnen Versuch wurde gewartet, bis die

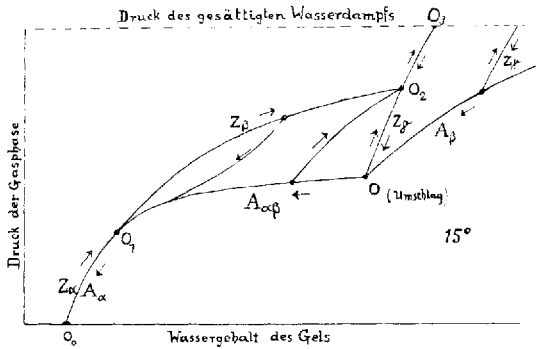


Fig. 2.

Schematische Kurve nach VAN BEMMELEN.

Gewichtsabnahme des Hydrogels von einem Tage zum anderen eine unmerkliche wurde.

Es ergab sich, daß der allgemeine Gang der Entwässerung sehr verschieden ausfällt je nach der Bereitungsweise, der Vorgeschichte und dem Alter des Hydrogels. Der gewöhnliche Gang der Entwässerung ist schematisch in Fig. 2 angedeutet.

Die Dampfspannung nimmt zunächst längs der Kurve A_β ab, während gleichzeitig das Volum des Hydrogels sich nach Maßgabe der Wasserabgabe verringert. In Punkt O , dem „Umschlagspunkt“, erhält die Kurve einen Knick. Längs des Kurventeils OO_1 wird ein beträchtlicher Teil des Wassers bei nahezu konstantem Druck abgegeben. Das Volumen der Kieselsäure bleibt trotz der Wasserabgabe annähernd konstant. Gleichzeitig macht sich noch eine eigentümliche Erscheinung bemerkbar: Das Hydrogel trübt sich, wird porzellanartig weiß und klärt sich allmählich wieder; in Punkt O_1 ist es wieder vollständig klar geworden. Die weitere Entwässerung bis zu einem geringen Wassergehalt, der erst durch

Glühen ausgetrieben werden kann, erfolgt längs der Kurve A_α . Es ist sehr bemerkenswert, daß die Entwässerung längs der Kurve A_β vollständig irreversibel verläuft derart, daß man bei der Wiederwässerung ganz neue Kurven erhält, die in Z_γ dargestellt sind. Hingegen ist das Kurvenstück $O_0 O_1$ vollständig reversibel; die Wiederwässerungskurve Z_α fällt mit der Entwässerungskurve zusammen. Ganz eigentümlich ist das Verhalten im Kurvenstück $O O_1$. Jeder Punkt dieses Kurvenstückes kann durch geeignete Wiederwässerung und darauf folgende Entwässerung beliebig oft erreicht werden. Von O_0 aus z. B. durch Wiederwässerung längs des Kurvenstückes $Z_\alpha Z_\beta$ und Wiederwässerung längs Z_γ , nicht aber längs der Entwässerungskurve $O_0 O_1 O$.

Aus dem Umstand, daß der Punkt O öfter bei 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kieselsäure, der Punkt O_1 bei 1 Mol. Wasser liegt, könnte man schließen, daß es sich hier um Zersetzung von Hydraten handelt. Die Dampfspannung im Punkt O würde der Zersetzungsspannung des Orthohydrats entsprechen, und die Trübung dem Auftreten einer neuen Phase. Dieser Auffassung des Vorganges widersprechen u. a. zahlreiche Kurven VAN BEMMELENS, aus welchen hervorgeht, daß der Umschlag nicht immer bei 2 Mol. Wasser einsetzt, sondern bei 1.5—3.0, daß ferner der Punkt O_1 öfter zwischen 0.5 und 1 liegt.

Schon VAN BEMMELEN hat sich daher gegen die Annahme einer Zersetzung von Hydraten ausgesprochen. Entscheidend scheint mir aber die Tatsache zu sein, daß die Wasserabgabe längs $O O_1$ auf Entleerung der im Gel vorgebildeten Hohlräume zurückzuführen ist, daß man eben diese Hohlräume nachträglich mit Alkohol, Benzol, Benzin, ja mit jeder beliebigen Flüssigkeit füllen kann, und daß man bei der abermaligen Eintrocknung gleichfalls die Erscheinungen des Umschlages beobachten kann.

Eine Frage, welche für die Beurteilung des Gels der Kieselsäure von größter Wichtigkeit ist, betrifft aber die Größe dieser Hohlräume.

Über die ultramikroskopische Struktur des Gels ist schon einiges mitgeteilt: Daraus ergibt sich, daß die Struktur eine sehr feine sein muß. Aus der schnellen vollständigen Durchtränkbarkeit ergibt sich ferner, daß das Hydrogel von untereinander zusammenhängenden Poren durchsetzt sein muß.

Führt man die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure auf das Vorhandensein von außerordentlich feinen Kapillaren zurück, so läßt sich unter der Annahme, daß die Ge-

setze der Kapillarität für diese sehr feinen Hohlräume noch gelten, ein ungefährer Anhalt über die Größe derselben gewinnen.

Nach dieser Formel:¹

$$p_B - p_0 = \frac{\rho_B}{\rho_A - \rho_B} \cdot T_{AB} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

berechnet sich für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm ein Kapillardurchmesser von ungefähr 5 $\mu\mu$. Erfolgt der Umschlag des Hydrogels also bei einem Dampfdruck von etwa 6.5 mm, so würde den Kapillaren ein Durchmesser von etwa 5 $\mu\mu$ entsprechen. Eine derartige Feinheit der Hohlräume steht durchaus im Einklang mit den übrigen Eigenschaften des Hydrogels der Kieselsäure, insbesondere mit den optischen, und mit Beobachtungen beim Durchtränken des trockenen Gels.

Anwendung der Kapillaritätslehre auf den Entwässerungsvorgang.

Die Erkenntnis, daß das Gel der Kieselsäure eine viel feinere Struktur hat, als von BÜTSCHLI² angenommen wird, eröffnet die Möglichkeit, die Eigentümlichkeiten der Kurven VAN BEMMELENS auf bekannte Gesetze der Kapillaritätstheorie zurückzuführen.³

Zum besseren Verständnis des Folgenden seien hier einige Fundamentalserscheinungen der Kapillaritätslehre in Erinnerung gebracht.⁴

¹ Hierin bedeutet:

p_0 den Sättigungsdruck über der ebenen Flüssigkeit;

p_B den Druck des im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindlichen Dampfes über einer Stelle der Flüssigkeit, welche nach dem Dampf zu die mittlere Krümmung $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ zeigt;

T_{AB} die Oberflächenspannung;

ρ_A und ρ_B die Dichten der Flüssigkeit resp. des Dampfes;

(vgl. MINKOWSKI, Encyklopädie d. mathematischen Wiss. V 1, Heft 4, S. 571, Leipzig 1907). Die Formel gilt für zylindrische Kapillaren. Diese Gestalt entspricht wahrscheinlich nicht der wirklich vorhandenen, kann aber in erster Annäherung der Rechnung zugrunde gelegt werden in der Weise, daß man $R_1 = R_2$ setzt, und dieses gleich dem Halbmesser der Kapillare.

² BÜTSCHLI selbst (Über den Bau quellbarer Körper usw., Göttingen 1896, S. 45; Untersuchungen über die Mikrostruktur usw., S. 342) spricht davon, daß die Wabenwände porös sein könnten.

³ Einen Versuch in dieser Richtung hat schon H. FREUNDLICH (Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 486 ff.) gemacht, allerdings ganz auf der BÜTSCHLISCHEN Theorie vom Gel der Kieselsäure fußend.

⁴ Ausführlicheres bei MINKOWSKI, l. c. und in Lehrbüchern der Physik, z. B. E. RIECKE, III. A., Bd. I, Leipzig 1905.

I. Eine die Kapillare benetzende Flüssigkeit bildet einen nach dem Dampfraum konkaven Meniskus aus (Fig. 3). Infolge des durch die Oberflächenspannung auf die darunter befindliche Flüssigkeit ausgeübten Zuges steigt die Flüssigkeit in der Kapillare empor. Der nach oben gerichtete Zug von der Größe $2\pi r T$ ist gleich dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeit $r^2\pi h\sigma$, worin T die Oberflächenspannung, h die Steighöhe, σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.¹ Daraus ergibt sich

$$h = \frac{2T}{r\sigma}.$$

Die Formel gilt nur für vollkommen benetzende Flüssigkeiten und enge zylindrische Kapillaren. Dann ist der Krümmungsradius der Grenzfläche (Flüssigkeit-Luft) gleich dem Radius der Röhre.

Für Wasser würde in Kapillaren von $5\ \mu\mu$ Durchmesser eine theoretische Steighöhe von mehreren Kilometern resultieren.

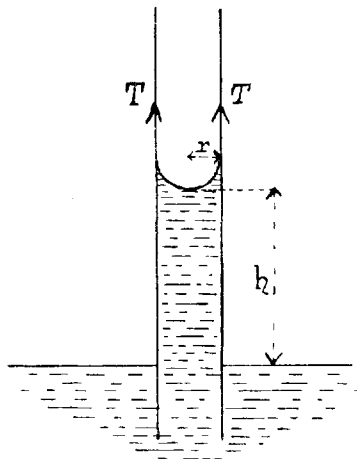


Fig. 3.

Wird der Krümmungsradius sehr klein und die Steighöhe daher sehr groß, so verdampft die Flüssigkeit unter merklich geringerem Druck als bei ebener Begrenzung. Die Dampfdruckerniedrigung läßt sich aus der S. 364 gegebenen Formel² berechnen.

II. Ist die Benetzung unvollkommen, so bildet sich ein von Null abweichender Randwinkel aus; der Krümmungsradius wird größer als der Kapillarhalbmesser. Dementsprechend ist die Steighöhe eine kleinere und der Dampfdruck erhöht sich (wichtig für die Beurteilung der Wiederwässerungskurve!).

III. Die Oberflächenspannung übt überall, wo ein gegen den Gasraum konkaver Meniskus ausgebildet wird, eine Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeit aus. Die Folge dieses Zuges ist eben der kapillare Aufstieg der Flüssigkeit. Einen gleich großen,

¹ E. RIECKE, l. c., S. 283.

² Nach derselben Formel läßt sich auch die Dampfdruckerhöhung der Tropfen von konvexer Oberfläche berechnen. Darauf beruht bekanntlich das Wachstum größerer Tropfen auf Kosten der kleineren. (Vgl. Lord KELVIN, *Proc. Roy. Soc.* 7 (1870), 63—68)

aber entgegengesetzt gerichteten Zug, also einen Druck erfährt die Kapillare selbst. Er ist bei vertikaler Kapillare gleich dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeit und nach abwärts gerichtet.

IV. Das Angeführte genügt zum Verständnis der Entwässerungsisotherme. Wir betrachten zunächst das Gel im Kurventeil $OO_1O_0O_2O$, also das bis zum Punkt O eingetrocknete, verfestigte und im Bau nicht mehr veränderliche Hydrogel der Kieselsäure. Wir



Fig. 4.

können uns dasselbe im Punkte O zusammengesetzt denken aus einer Unzahl äußerst kleiner, flüssigkeitserfüllter Kapillaren. Die Begrenzung der Flüssigkeit in jeder Kapillare ist entsprechend der Kleinheit der Kapillardurchmesser eine nach dem Dampfraum

konkave Halbkugel von sehr kleinem Krümmungsradius. Eine derartige Begrenzung bedingt nach I. eine mächtige Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeit nach außen, deren Größe sich

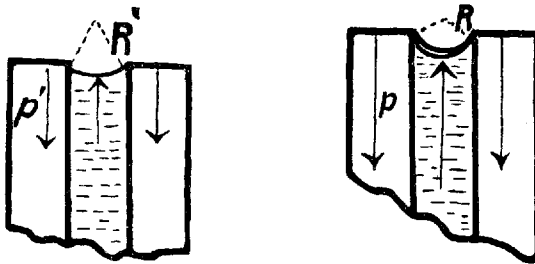


Fig. 5.

$$R < R' \quad \text{und} \quad p > p'$$

aus der kapillaren Steighöhe berechnen läßt, und gemäß III. eine Druckwirkung auf die sie begrenzenden Wände in entgegengesetztem Sinne (Fig. 4). Die letztere wird die Gelwände (Kieselsäure-Amikronen) gegeneinander pressen, also eine Kontraktion des Gels bewirken, die erstere das Auftreten von Luftbläschen im Innern des Gels begünstigen. Nach den Ausführungen S. 360 beruht die Trübung im Umschlag auf dem massenhaften Auftreten von Luftbläschen im Innern des Gels.

V. Der Zustand des Gels in O ist also charakterisiert durch das Vorhandensein einer Dilatation der eingeschlossenen Flüssigkeit und einer Kompression der sie einschließenden Kieselsäure.

Die Kompression des Kieselsäuregerüsts und die Dilatation der Flüssigkeit hängen nun ganz von dem Krümmungsradius R

der Flüssigkeitsoberfläche ab (Fig. 5). Beide sind sehr groß bei kleinem R , sie verschwinden hingegen bei ebener Begrenzung. Wird daher durch Zufuhr von sehr wenig Wasser der Krümmungsradius der Grenzfläche stark vergrößert, so ändert das sehr viel in den Spannungsverhältnissen des Hydrogels: Es bedeutet eine große Entlastung der Spannung, also der Kompression der Kieselsäure und der Dilatation der Flüssigkeit. Das Gelgerüst wird sich etwas ausdehnen, die Flüssigkeit sich kontrahieren und das Gel wird eine entsprechende Wassermenge noch aufnehmen können. (Diese Verhältnisse sind wichtig zur Beurteilung der Kurven Z_γ und der Wiederwässerung von O_2 bis O_3).

Entwässerung des Hydrogels.

Das meiste Wasser bis ca. 6 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 verdampft unter normaler Tension des gesättigten Wasserdampfes (wahrscheinlich handelt es sich um das in dem Netzwerk des Gels eingeschlossene, anfangs abpreßbare Wasser). Aus der Tensionsabnahme von ca. 6 Mol. H_2O an würde folgen, daß von da ab das Wasser in den Kapillaren konkave Menisken auszubilden beginnt. Aus den Dampfdruckerniedrigungen kann aber längs A_β nicht auf den Durchmesser der Kapillaren geschlossen werden, weil das Gel noch nicht Volumkonstanz erreicht hat, sich also während des Eintrocknens fortwährend verändert.

Erst wenn die Gelwände sich verfestigt haben, das Gel sich bei weiterem Austrocknen nicht mehr zusammenzieht, kann unter Annahme zylindrischer Hohlräume obige Formel angewendet werden. Dann läßt der Dampfdruck im Umschlag Rückschlüsse auf die Größe der Hohlräume zu.

Entwässerung im Teil $O O_1$. Wie schon BÜTSCHLI beobachtet hat, und wie aus der ultramikroskopischen Beobachtung S. 359 hervorgeht, erfolgt das Eintrocknen gewöhnlich nicht von außen nach innen, sondern derart, daß flüssigkeitsfreie Hohlräume im Innern entstehen, und zwar gleichzeitig an vielen Stellen.

Es darf angenommen werden, daß das Wasser im Punkt O an der Oberfläche Menisken von einem Krümmungsradius ausgebildet hat, der dem Dampfdruck der Gasphase entspricht (Fig. 6).

Menisken von solcher Gestalt bedingen, entsprechend der Steigehöhe von mehreren Kilometern, eine mächtige Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeitsschicht. Die Folge davon wird das

Auftreten von Luft¹ im Innern der Flüssigkeit sein (vergleichbar dem Aufschäumen von gasgesättigten Flüssigkeiten bei Druckentlastung).

Der horizontale Verlauf der Entwässerungskurve in $O O_1$ deutet an, daß die Krümmungsradien der Menisken im Innern des Gels ungefähr gleich sind oder nur um wenig gröfser, als die an der Oberfläche, von welchen aus die Verdunstung der Flüssigkeit erfolgt.

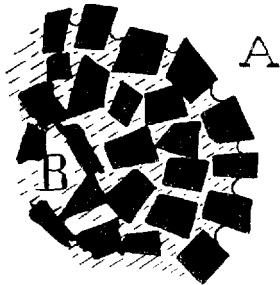


Fig. 6.

A — Oberfläche des Gels.
B — Inneres des Gels.

Kurventeil $O_1 O_0$. Im Punkt O_1 sind die Kapillaren im wesentlichen entleert, und es handelt sich längs $O_1 O_0$ nur mehr um adsorbiertes² oder in der Gelsubstanz gelöstes Wasser, falls das Gel aus SiO_2 besteht.

Wollte man das Wasser in diesem Kurventeil als Hydratwasser ansehen, so ließe sich der Gang der Entwässerung erklären unter der Annahme, daß das Hydrat und Kieselsäureanhydrid eine feste Lösung bilden, ähnlich wie manche wasserhaltige, kristallisierte Mineralien (Natrolith, Phakolit u. a.) nach TAMMANN³

als feste Lösungen aufzufassen sind.

Wie schon erwähnt, ist die Entwässerung in diesem Teil vollkommen reversibel und die Gleichgewichte stellen sich verhältnismäßig schnell ein.⁴

Wiederwässerung des Hydrogels. Füllung der Kapillaren.

Die Kurve der Wiederwässerung $O_1 O_2$ hat einen anderen Verlauf als die Entwässerungskurve.

Die Erklärung dieser Abweichung dürfte wohl in folgendem gefunden werden: Es ist eine bekannte und leicht zu reproduzierende Erfahrung, daß das Wasser in unbenetzten Röhren nicht so hoch aufsteigt wie in benetzten und beim Anstieg in ersteren einen Meniskus von größerem Krümmungsradius ausbildet als in letzteren. Diesem größeren Krümmungsradius entspricht aber ein höherer Dampfdruck. Nehmen wir an, daß Ähnliches bei der Wiederwässerung

¹ Das Hydrogel enthält beträchtliche Mengen Luft absorbiert, die bei Druckentlastung zu Bläschenbildung Veranlassung geben.

² Vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 491.

³ G. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 323—336.

⁴ VAN BENMELEN, *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 258.

der Gele eintritt, so müßte die Füllung der Kapillaren unter höherem Druck erfolgen als die Entwässerung, bei welcher die Wände durch die zurücktretende Flüssigkeit, soweit dieselbe reicht, benetzt sind. Tatsächlich erfolgt die Wiederwässerung bei höherem Druck.

Die einfachste Erklärung der Hysteresis im Gebiet $O O_1 O_2 O$ scheint mir also darin zu bestehen, daß die Krümmungsradien der Menisken bei der Wiederwässerung größer sind, als bei der Entwässerung.¹ Die mindere Benetzung bei der Wiederwässerung könnte auf Wirkung der adsorbierten Luft zurückgeführt werden. Es sind aber noch andere Erklärungen der Hysteresis möglich.²

Im Punkte O_2 sind die Kapillaren wieder gefüllt, aber bei höherem Dampfdruck, als dem Umschlag entspricht, da bei der Wiederwässerung zufolge der Voraussetzung die Krümmungsradien größer sind als im Umschlag. Nach (V) entspricht der geringeren Krümmung der Menisken eine Entlastung der Spannungen im Gel, und dementsprechend eine vermehrte Flüssigkeitsaufnahme. Tatsächlich liegt der Punkt O_2 nicht nur höher als O , sondern auch nach rechts verschoben. Das Gel enthält also mehr Wasser, als im Punkte O .

Auch der Verlauf der γ -Kurve $O_2 O_3$ erklärt sich ungezwungen aus der Änderung der Krümmungsradien. Da das Gel nicht quellbar ist, sondern nur kleine Volumänderungen innerhalb der Elastizitätsgrenze gestattet, so ist auch hier die Wasseraufnahme nach V zu erklären. Im Punkte O_3 ist die Tension des Gels gleich der des ebenen Wasserspiegels. Die Begrenzung der Wasseroberfläche in den Kapillaren gegen den Gasraum muß daher eine ebene sein und die Kapillarspannung ist nach (V) verschwunden. Längs $O_2 O_3$ werden die Spannungen im wassererfüllten Gel also aufgehoben und der Erweiterung des Gesamthohlraumes entspricht eine weitere geringfügige Wasseraufnahme.

Dieselbe Erklärung kann man für alle anderen Z_γ -Kurven geben und ihr nahezu geradliniger Verlauf spricht für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung.

Irreversible Zustandsänderungen. (Kurve $A\beta$.)

Bei der Entwässerung des Hydrogels der Kieselsäure längs $A\beta$ treten uns zwei Fragen von Wichtigkeit entgegen:

¹ Auf diese Erklärung der Hysteresis wurde ich von Herrn Privatdozenten Dr. v. KÁRMÁN aufmerksam gemacht, dem ich auch für Durchsicht dieser Arbeit sehr verbunden bin.

² Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie.

1. die Frage — Warum kann die A_β -Kurve nicht in entgegengesetztem Sinne durchlaufen werden?

2. die Frage nach der Natur der irreversiblen Änderungen im Bau des Gels, die längs A_β , also so lange das Gel noch nicht fest geworden ist, mit der Zeit eintreten. Wie weiter unten gezeigt wird, hat VAN BEMMELN festgestellt, daß eine monate- oder jahrelange Alterung des Gels bei konstantem Dampfdruck stets Änderung der Lage und Länge des Kurvenstücks OO_1 herbeiführt. (Fig. 7.)

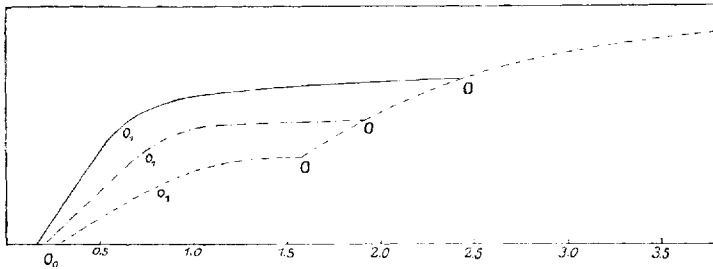


Fig. 7.

— — — — — Gel A_1 (frisch) - - - - - 8 Monate alt - · - · - 2 1/2 Jahre alt.

Was die erste Frage anlangt, so sind zurzeit noch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorhanden; ihre Beantwortung erfordert noch eingehendes Studium.

Die zweite Frage scheint schon eher einer Beantwortung zugänglich zu sein. Beim Versuch einer Erklärung der zeitlichen Veränderungen des Gelbaues müssen jedenfalls zwei Vorgänge in Betracht gezogen werden, die in der Kolloidchemie überall eine große Rolle spielen: die Teilchenvereinigung, ähnlich der bei der Koagulation der Metallkolloide auftretenden,¹ dann die Vergrößerung von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, also Teilchenwachstum eventuell durch Kristallisation.²

¹ Bei der Koagulation der Kieselsäure tritt keine so weit gehende Los-trennung vom Wasser ein, wie bei den Metallkolloiden. Betrachtet man die Amikronen im Gel der Kieselsäure als durch Wasserhüllen voneinander getrennt, so ist noch ein weiter Spielraum für das Zusammentreten derselben unter Durchbrechung der Wasserhüllen gegeben.

² Das Auftreten von Kieselsäurekriställchen im Gel der Kieselsäure bei höheren Temperaturen ist schon mehrfach beobachtet worden. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird zweifellos Kristallisation eintreten können, nur erfolgt vermutlich das Wachstum so langsam, daß die Kristalle im Verlauf einiger Monate oder Jahre noch nicht das mikroskopische Gebiet erreichen.

Beide Vorgänge müssen zu einer Vergrößerung der Hohlräume und zu einer Verfestigung des Gelgerüsts führen, wenn sie unter Bedingungen erfolgen, bei welchen das Gesamtvolum der Kieselsäure annähernd konstant erhalten wird, also bei Aufbewahrung unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck.

Einfluß der Alterung. Wenn bei langem Aufbewahren eines Gels unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck Kristallisationsprozesse oder dergl. zu einer Erweiterung der Hohlräume führen, so muß der Dampfdruck im Umschlag bei derartig gealterten Gelen größer sein als bei frischen. Dies ist, wie aus Fig. 7¹ ersichtlich, tatsächlich der Fall, je älter das Hydrogel, um so höher liegt der Umschlag.

Die Alterung des Gels erfolgte hier bei Aufbewahrung unter gesättigtem Wasserdampf.

Volumen der Luft in den Hohlräumen.

VAN BEMMELEN² fand folgende spezifische Gewichte der trockenen Hydrogele:

A_1 (frisch)	Nr. 107	. . .	1.17
A_1 6 Monate alt	Nr. 105	. . .	1.05
A_1 5 Jahre alt	Nr. 106	. . .	0.9

Daraus und aus dem spezifischen Gewicht der Gelsubstanz selbst hat VAN BEMMELEN das Volum der Hohlräume auf 1 Volum Gelsubstanz berechnet und folgende Werte für das frische und gealterte Gel gefunden:

A_1 (frisch)	0.71
A_1 6 Monate alt	0.94
A_1 5 Jahre alt	1.25

Das Volum der adsorbierten Luft ist bedeutend größer als das der Hohlräume, woraus folgt, daß die Luft im Hydrogel verdichtet ist. Auf 1 Volum Hohlräume kommen folgende Volumina Luft von Normaldruck und Temperatur:

A_1 (frisch)	4.2
A_1 6 Monate alt	2.65
A_1 5 Jahre alt	2.0

¹ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13**, 345.

² VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 114—117.

Diese Zahlen sprechen dafür, daß eine Verringerung der Gesamtoberfläche der Gelteilchen durch Alterung herbeigeführt worden ist, denn je kleiner die Oberfläche, um so weniger Gas kann dieselbe durch Adsorption aufnehmen. Gleichzeitig sind aber, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, die Hohlräume vergrößert. Es spricht dies sehr für das vorher erwähnte Heranwachsen von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, etwa einem Kristallisationsprozefs vergleichbar.

Einfluß des Glühens auf das Hydrogel der Kieselsäure.

Ein ganz schwaches Glühen des Hydrogels hat folgenden Einfluß auf die Wasseraufnahme desselben: Die Größe des Drucks, der beim Entwässern konstant bleibt, ändert sich wenig, aber das Konzentrationsintervall O_1 nimmt stark ab; stärkeres Glühen wirkt in ähnlichem Sinne, wie aus folgender Figur, die VAN BEMMELENS¹ Arbeit entnommen ist, zu ersehen ist. Bei starkem Glühen verliert schließlich das Hydrogel fast ganz seine Wasseraufnahmefähigkeit.

Nach BÜTSCHLI² ist ein Salzgehalt des Gels (der durch Auswaschen meist schwer zu entfernen ist), von Einfluß auf die Veränderungen beim Glühen. Während fast salzfreie Gelstücke sich im Innern kaum verändern, zeigen salzhaltige eine bemerkenswerte Veränderung, indem sie sich trüben und das Vermögen Wasser aufzunehmen einbüßen. Es konnte in solchen geblühten Stücken eine

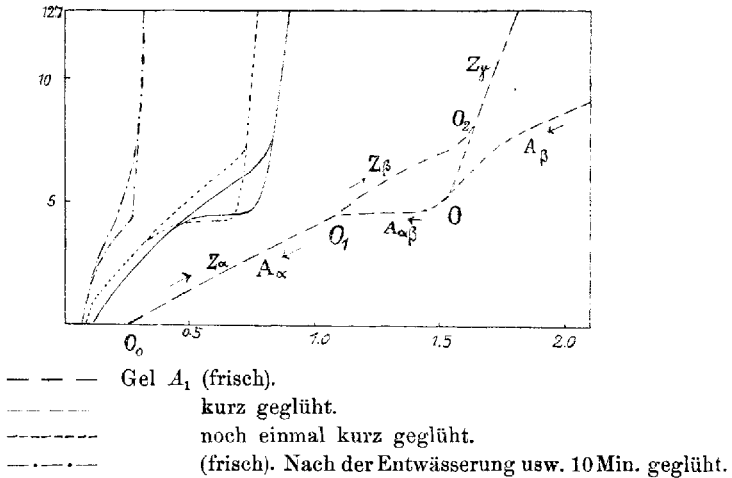


Fig. 8. Einfluß des Glühens.

¹ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13**, 350.

² O. BÜTSCHLI, l. c. S. 337.

sehr deutliche Wabenstruktur, bzw. die Ausbildung von Sphäriten nachgewiesen werden.

Auf Grund der Kurven und des mikroskopischen Befundes könnte man sich etwa folgendes Bild von den Vorgängen machen. Im Platintiegel werden die Gelstücke verschiedenen Temperaturen ausgesetzt; dabei sintern sie an den stärker erhitzten Stellen zusammen. Spuren von Alkalisalzen, die im Hydrogel meist enthalten sind, begünstigen den Vorgang.

An den weniger erhitzten Stellen oder an solchen, die ganz salzfrei sind, wird das Gelgewebe noch intakt bleiben, die Poren haben ihre ursprüngliche Größe, der Umschlag muß daher noch bei demselben Dampfdruck erfolgen, bei dem er früher eingetreten ist.¹ Da aber ein Teil der Poren vernichtet oder dem Dampfdrucktritt entzogen ist, so kann im ganzen nicht so viel Wasser aufgenommen werden als vorher: Daher die Kurven mit dem verkürzten Umschlag bei annähernd gleichem Dampfdruck.

Färbungen des Gels der Kieselsäure.

Entsprechend der sehr großen Oberfläche des Gels der Kieselsäure hat dasselbe auch beträchtliches Adsorptionsvermögen, das am einfachsten im Verhalten gegen Farbstoffe demonstriert werden kann. Dabei zeigt sich, daß saure Farbstoffe verhältnismäßig schwach und reversibel adsorbiert werden, basische Stoffe dagegen sehr kräftig. Man könnte dies auf Bildung von salzartigen Verbindungen der Kieselsäure mit den Farbbasen zurückführen; gegen diese Auffassung spricht aber, daß die Kohle und zahlreiche andere Adsorbentien sich gegen basische Farbstoffe ganz ähnlich verhalten. Die mit Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün erhaltenen Färbungen sind zuweilen außerordentlich intensiv und können durch Auswaschen nicht entfernt werden. Die Färbungen mit saueren Farbstoffen hingegen lassen sich durch Waschen nahezu vollständig entfernen, auch die mit Kongorot.

Das Verhalten des trockenen Gels gegen Hydrosole. Wie oben ausführlich gezeigt wurde, ist das trockene Gel der Kieselsäure von außerordentlich feinen Poren durchsetzt. Damit steht in Zusammenhang seine Fähigkeit, sich schnell mit Wasser

¹ Die geringfügige Erniedrigung des Umschlages läßt allerdings auf ein wenn auch unbedeutendes Einschrumpfen der Poren schließen.

zu durchtränken, Kristalloide ungehindert passieren zu lassen, sich mit diffundierenden Farbstoffen anzufärben, jedoch Kolloidteilchen den Eintritt in das Gelgerüst zu verwehren. Verfasser hat mit getrockneten glasklaren Stücken Kieselsäure-Versuche angestellt, die beweisen, daß man das trockene Gel der Kieselsäure ähnlich wie ein Ultrafilter zur Trennung von Dispersionsmittel und disperser Phase verwenden kann.

In verdünnte Fuchsinlösungen geworfen nahmen sie den Farbstoff ganz rapid auf. Kolloidlösungen dagegen gaben ihr Wasser an die trockenen Gelstücke ab, die dasselbe wie ein Schwamm aufsogen, wobei die Oberfläche der Gelstücke mit einer halbfesten Kolloidschicht bedeckt wurde.

Ein Gelstückchen in 10%ige Lösung von kolloidalem Silber eingetaucht und sofort aus der Lösung entfernt, zeigte momentan auf seiner Oberfläche einen lebhaft glänzenden Silberspiegel.

Benzopurpurin blieb auf der Oberfläche und drang höchstens in die Spalten des Gels ein, nicht aber in die Hauptmasse.

Ebenso wurden Karmin und kolloidales Eisenoxyd an der Oberfläche gespeichert, ohne in das Innere zu dringen.

Da bei diesen Versuchen das Hydrogel in kleinere Stücke zerspringt, ist es zweckmäßig, die Beobachtungen bei 20—30facher Vergrößerung unter dem Mikroskop anzustellen und den Überschufs des Hydrosols mit Wasser, Alkohol u. dgl. zu entfernen.

Mikroskopische Beobachtung des Durchtränkens der Gelstücke.

Beobachtet man das Verhalten eines trockenen Gels der Kieselsäure unter Wasser bei ca. 20facher Vergrößerung, so kann man eine Reihe interessanter Erscheinungen wahrnehmen. Gewöhnlich zerspringt nach wenigen Augenblicken das Hydrogel in eine Anzahl kleinerer Stücke.¹ Das Wasser dringt anfangs rapid, später langsamer in das Innere der Kieselsäure ein, die dort befindliche Luft immer mehr zusammendrängend und komprimierend, bis schliesslich, wenn nicht neuerdings Zersprengung eintritt, Luftblasen lebhaft durch gebildete Risse entweichen.

Da sowohl die wassergetränkte wie die lufthaltige Kieselsäure vollkommen durchsichtig bleiben, sich aber weitgehend durch ihren

¹ Wie schon BÜTSCHLI richtig bemerkt, ist das Zerspringen in erster Linie auf Spannungen im Gel zurückzuführen. In zweiter Linie kommt hier aber auch die Kompression der eingeschlossenen Luft mit in Betracht.

Brechungsexponenten unterscheiden, so hat man Gelegenheit, die Erscheinung ungehindert zu verfolgen. Die luftgefüllte Kieselsäure erscheint wie eine Luftblase in einem stärker brechenden Medium; sie verkleinert sich allmählich bis auf einen geringen Bruchteil ihres ursprünglichen Volumens, und schließlich tritt Entweichen der Luft durch Spalten oder Zerspringen ein, das gleichfalls von lebhafter Gasentwicklung begleitet ist.

Noch bequemer kann man das Eindringen von Benzin (oder Benzol) beobachten. Seiner geringeren Oberflächenspannung entsprechend dringt es weniger heftig als das Wasser in die Kapillaren ein, und die Gelstücke bleiben meist ganz oder zerspringen nicht explosionsartig wie bei Einwirkung des Wassers.

Andere Theorien der Entwässerung.

Im vorangehenden Teil, S. 364—367, ist der Versuch gemacht worden, die Änderung des Dampfdrucks bei der Entwässerung des Gels der Kieselsäure zu erklären auf Grund der Erkenntnis, daß dasselbe von mikroskopischen Hohlräumen durchsetzt ist, und unter Anwendung der Kapillaritätsgesetze auf diese Vorgänge.

Eine von der gegebenen in mehreren Punkten abweichende, in anderen übereinstimmende Erklärung derselben Vorgänge ist von FREUNDLICH in seiner Kapillarchemie gegeben worden.¹ FREUNDLICH stützt sich dabei auf die BÜTSCHLISCHE Auffassung des Gels der Kieselsäure.

Von Herrn Kollegen TAMMANN wurde ich auf eine von ihm schon früher vertretene Theorie der Entwässerungsisothermen aufmerksam gemacht, die allerdings das Vorhandensein von Hohlräumen nicht berücksichtigt, und deren wesentlicher Inhalt hier kurz mitgeteilt sei.

„Aus dem Druck-Konzentrationsdiagramm des Kieselsäuregels nach VAN BEMMELEN können folgende Schlüsse gezogen werden:

Da auf dem Kurvenstück A_β der Dampfdruck mit abnehmender Wassermenge sich kontinuierlich ändert, so liegen hier Zwei-Phasengleichgewichte vor; dasselbe gilt für das Kurvenstück A_α . Dagegen ändert sich auf dem Kurvenstück $A_{\alpha\beta}$ der Dampfdruck bei Änderung der Wassermenge im Gel nicht, woraus zu schließen ist, daß in diesem Gebiete ein Drei-Phasengleichgewicht vorliegt.

¹ H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909. S. 488 und 493.

Da in dem System Kieselsäuregel—Wasserdampf, die eine Phase zweifellos Wasserdampf ist, so verhält sich das Gel in den Konzentrationsgebieten der Kurvenstücke A_β und A_α wie eine Phase, in dem Konzentrationsgebiet des Kurvenstückes $A_{\alpha\beta}$ ist es aber als aus zwei Phasen aufgebaut anzusprechen. In der Tat ist von VAN BEMMELEN nachgewiesen worden, daß, wenn der Druck des Kieselsäuregels unabhängig von der Zusammensetzung wird, das Gel sich trübt, während diese Trübung verschwindet, wenn der Druck auf den Kurvenstücken A_α , A_β und Z_γ sich bewegt. Das Trübwerden des Gels ist auf die Bildung einer neuen Phase im Gel selbst, wie bei der Verwitterung von kristallisierten Salzhydraten, zurückzuführen.

Aus dem Dampfdruckdiagramm des Kieselsäuregels ist auch die Zusammensetzung der beiden Phasen zu bestimmen; dieselben entsprechen bekanntlich den beiden Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren der Druck des Systems konstant ist. Es ist bemerkenswert, daß die auf diese Weise ermittelten Zusammensetzungen der beiden Phasen unter gewissen Bedingungen den Formeln der Meta- und Orthokieselsäure (SiO_3H_2 und SiO_4H_4) entsprechen.“

Die S. 364—367 gegebene Theorie wie auch die vorstehende sind einer mehrfachen Prüfung zugänglich, die allerdings viel Zeit in Anspruch nimmt, und deren Resultate demgemäß erst später mitgeteilt werden können.

Zusammenfassung.

Aus der ultramikroskopischen Untersuchung des trockenen Gels der Kieselsäure ergibt sich, daß seine Struktur eine viel feinere ist, als von BÜTSCHLI angenommen wurde. — Der Bau des Gels ist im wesentlichen amikroskopisch.

Die amikroskopischen Hohlräume müssen untereinander im Zusammenhang stehen, da eine vollkommene Durchtränkung des Gels mit den verschiedensten Flüssigkeiten möglich ist.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillargesetze für sehr kleine Kapillaren wurde der Durchmesser der Hohlräume im Gel der Kieselsäure zu ca. 5μ berechnet für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm.

In Übereinstimmung mit solch kleinen Abmessungen steht das optische Verhalten des Gels, ferner seine Verwendbarkeit als Ultrafilter.

Die Erscheinungen im Umschlag wurden ultramikroskopisch untersucht, und es wurde eine Erklärung ihres Zustandekommens gegeben.

Die Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen VAN BEMMELENS fanden eine einfache Erklärung auf Grund der Annahme, daß die Verminderung der Dampfdruckspannung auf die Tensionsverminderung des Wassers in sehr kleinen Kapillaren zurückzuführen ist.

Göttingen, Institut f. anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1911.

