- lesungsversuche zu deren Demonstration. (Koll.-Zeitschr. 13, 281, 1913.)
32. Ueber die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie. (Fortschr. d. Miner., Kristallogr. u. Petrograph. 3, 11, 1913.)
 33. Ueber die Bestimmung der Konzentration kolloider Lösungen mittels des neuen Flüssigkeitsinterferometers. (Chem.-Ztg. 36, 537, 1912.)
 34. Eine neue Methode zur Gehaltsbestimmung kolloider Lösungen und zur Abwässeruntersuchung. (Koll.-Zeitschr. 11, 195, 1912.)
 35. Ueber die Wirkung der kristallinen und nicht-kristallinen Bestandteile der Böden bei der Filtration von Abwässern. (Silikat-Zeitschr. 1, Nr. 8, 1913.)
 36. Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern und über die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers bei der Was-

- seruntersuchung überhaupt. (Kolloidchem. Beih. 5, 375, 1914.) R. Marc und K. Sack.
37. Ueber die Kolloidbestimmung im Biere. (Koll.-Zeitschr. 14, 181, 1914.)
 38. Ueber die Kinetik der Adsorption. (Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 515, 1914.)
 39. Zum zeitlichen Verlauf der Adsorption. (Kolloidchem. Beih. 7, 212, 1915.) Dissertation von O. Arendt.
 40. Ueber die thermische Dissoziation des Magnesiumkarbonats. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 82, 17, 1913.) R. Marc und A. Šimek.
 41. Referat über die bis zum Jahre 1911 aus dem Geophysical Laboratory, Carnegie-Institution in Washington, hervorgegangenen Arbeiten. (Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 2, 156, 282, 1912.)

H. Freundlich, Zehlendorf.

Ueber den Feinbau der Gele.

Von Wilhelm Bachmann.

(Eingegangen am 8. Juni 1918.)

I. Mitteilung.

Historischer Teil.

Seit den Tagen des englischen Physikers Brewster¹⁾, die um fast ein Jahrhundert zurückliegen, weiß man, daß gewisse kieselsäurehaltige Lösungen, welche u. a. auch natürlich im Pflanzenreich vorkommen, einen Trockenrückstand hinterlassen, der glashart und -klar dennoch von außerordentlich feinen Poren durchsetzt ist. Es ist dies deshalb erstaunlich, weil wir an porösen Körpern die Eigenschaft der vollkommenen Durchsichtigkeit nicht gewohnt sind. Brewster interessierten denn auch insbesondere die optischen Verhältnisse des Tabaschirs²⁾, wie man das im Pflanzenreich vorkommende Kieselsäuregel nennt.

So sehr man sich aber in der Folge auch bemühte, es gelang nicht, die Poren dieses Gebildes — etwa unter Zuhilfenahme des Mikroskops — wahrzunehmen, geschweige denn ein Urteil über die Größenverhältnisse seiner räumlichen Struktur zu gewinnen. Erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts glaubte der Heidelberger Zoologe O. Bütschli die Struktur der merkwürdigen Kieselsäuregele, sowohl der natürlichen (Opal, Hydrophan, Tabaschir) wie auch der künstlichen, entdeckt zu haben; sie sollte wabigen Charakter tragen und sich ganz

der von demselben Forscher geschaffenen „Wabentheorie“ einfügen, welche der räumlichen Struktur einer sehr großen Anzahl gallertiger und fester Kolloide, sowohl natürlichen wie künstlichen Herkommens (also im wesentlichen gelartiger Körper, wie wir jetzt sagen) ein und dasselbe Bausystem zugrunde legte.

Bald wurde auch noch von anderen Forschern die Kenntnis der Gallert- und Gel-Strukturen als von großer Wichtigkeit für die Lösung zahlreicher, den verschiedensten Gebieten der Naturforschung entspringender Fragen angesehen. So gewannen die Gele der Kieselsäure noch in anderer Beziehung zunehmend an Interesse durch die Arbeiten von Bemmelen's, deren Ergebnisse gleichfalls Beziehungen zur räumlichen Struktur jener Gebilde als maßgebend für die Erklärung mancher Erscheinungen erkennen ließen. Darauf wird später zurückzukommen sein.

van Bemmelen machte es sich in umfangreichen und gründlichen Untersuchungen zur Aufgabe, den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt eines Gels und seiner Dampfspannung zu ermitteln. Er verfuhr in bekannter Weise, indem er die Gele — vornehmlich das künstlich erhaltene Kieselsäuregel (durch Einwirkung von HCl auf Alkalisilikate) — in Exsikkatoren³⁾ über Schwefelsäure-Wasserge-

¹⁾ Brewster, Phil. Trans. 1819, 283; Edin. Journ. of Science 16, 285 (1828); Schweigg. Journ. Chem. u. Phys. 29, 411 (1820); 52, 412 (1828).

²⁾ Gewonnen aus den Internodialhöhlen der Halme von *Bambusa arundinacea* als durchsichtige Flüssigkeit, die bei Wasserverlust zuerst gallertig und schließlich fest wird.

³⁾ Wenn es sich als notwendig erweist, bei der Aufnahme solcher Dampfspannisothermen einen etwa schädlichen Einfluß der Luft und ihrer Feuchtigkeit ganz auszuschließen, so arbeitet man zweckmäßig mit dem schon in einer früheren Abhandlung be-

Fig. 1

mische abnehmender bzw. zunehmender Dampfspannung brachte und das Endgewicht des Wassergehalts auf jeder einzelnen Tensionsstufe feststellte. So erhielt er Diagramme der in Fig. 1 schematisch wiedergegebenen Art.

Dem untersuchten Vorgang entspricht die Entwässerungsbahn $A\beta$, $A\alpha\beta$ und $A\alpha$. Bei der Wiederwässerung wurde die Gelprobe umgekehrt stufenweise zunehmenden Tensionen ausgesetzt, im übrigen aber genau so verfahren wie vorgeschrieben. Der Wiederwässerung entspricht der Kurvenzug $Z\alpha$, $Z\beta$, $Z\gamma$. Der Endpunkt des Prozesses war erreicht, wenn das Gel sich wieder über reinem Wasser befand (Tension 12,7 mm bei 15°⁴).

schriebenen Vakuumapparat. Die Gelsubstanz bleibt dann auch während der Wägung mit ihrem Dampfdruck in Berührung und kann keinerlei Feuchtigkeit, die bei Alkohl- und Benzolgeluntersuchungen z. B. grobe Fehler bedingen würde, aufnehmen. Ausführlicheres über die Apparatur findet sich bei R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, Ueber einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannisothermen des Gels der Kieselsäure (Zeitschr. f. anorg. Chem. 75, 189—197, 1912; Koll.-Zeitschr. 11, 88 ff., 1912).

⁴) Der Vollständigkeit halber mögen die Ergebnisse der Arbeiten van Bemmelen's an der Hand des Diagrammes Fig. 1 hier besprochen werden.

Auf der Entwässerungsbahn $A\beta$ befindet sich das Kieselsäuregel im Zustande einer fortschreitenden Volumkontraktion, während sein Dampfdruck kontinuierlich zu kleineren Werten abfällt. Es handelt sich wohl bezüglich Konzentration und Dampfdruck des Wassers im Gel um einen zwar während längerer Zeit stationären Zustand, nicht aber um eigentliche Gleichgewichte; dafür spricht vor allem andern, daß der Kurventeil $A\beta$ irreversibel durchlaufen wird, und fernerhin, daß auf dieser Strecke nicht rückgängige Änderungen im Gelbau eintreten, die sich auch äußerlich, wie erwähnt, durch stetige Volumänderungen des Gels kundgeben. Im Punkt O tritt Volumkonstanz ein, das Gel beginnt sich auf der fast horizontalen Bahn 00_1 ($A\alpha\beta$) zunehmend zu trüben, wird schließlich porzellanweiß, um gegen Ende des betrachteten Kurvenzuges eine allmähliche Aufhellung bis zur glasartigen Durchsichtigkeit zu erfahren. van Bemmelen

Das Dampfdruck-Konzentrationsdiagramm van Bemmelen's lehrt uns vor allem, daß das Wasser im Gel bei abnehmendem Flüssigkeitsgehalt eine Dampfdruckerniedrigung erleidet. Für diese fand van Bemmelen noch keine befriedigende Erklärung. Eine solche wurde erst von R. Zsigmondy⁵) gegeben.

Viele Jahre beschäftigte sich van Bemmelen⁶) mit der Untersuchung der Hydro-

gallerten und -gele des Eisenoxys, des Kupferoxys, der Zinnsäure, vor allem aber der Kieselsäure. Letztere stellt eine Art Paradigma für eine große Zahl anderer anorganischer Gallerten und Gele dar. Sie hat sich als ein wertvolles Studienobjekt für die Erforschung der vielseitigen Eigenschaften und Erscheinungen der Gallerten erwiesen. van Bemmelen vermochte an sehr umfangreichem Versuchsmaterial den Beweis zu erbringen, daß ein etwaiges quantitatives Zusammentreffen des Wassergehaltes solcher Kieselsäuregallerten mit dem für ein bestimmtes Hydrat stöchiometrisch zu fordernden H_2O -Gehalt (in den Knickpunkten seiner Diagramme) weniger häufig ist, als das Gegenteil: nämlich das Vorhandensein eines ganz beliebigen Wassergehaltes in den ausgezeichneten Punkten der Diagramme. Damit lieferte er zugleich die

nannte das Weißwerden des Gels „Umschlag“, weil er sich diese Erscheinung mit einem tiefgreifenden Wandel in der räumlichen Struktur verknüpfte dachte. Die weitere Entwässerung bis zu einem sehr resistenten Wassergehalt von etwa 0,3 Mol. auf 1 Mol. SiO_2 , der erst durch Glühen auszutreiben ist, erfolgt vollständig reversibel längs $0_1 0_2 0_3$ ($A\alpha Z\alpha$). Bei der Wiederwässerung wird also 0_1 glatt abermals erreicht. Dann aber trennen sich die beiden Kurvenzüge und es entsprechen einem gleichen Wassergehalt höhere Dampfdrucke als vorher bei der Entwässerung; wir bewegen uns auf $Z\gamma$ nach 0_2 und durchlaufen weiterhin das sich bei Wiederentwässerung als vollkommen reversibel erweisende Kurvenstück $0_2 0_3 0_4$. Ein Punkt der horizontalen Bahn $A\alpha\beta$ läßt sich nur auf dem Wege über die Wiederentwässerung und darauffolgende Entwässerung längs des reversiblen Kurvenzuges $0_3 0_2 0_1$ ($Z\gamma$) erreichen. Dadurch kommt eine Hysteresis zustande, eine Art Zyklus. Dieser Zyklus $00_1 0_2$ ist nun von besonderer Wichtigkeit; er kann im Sinne der Pfeile beliebig oft durchlaufen werden.

⁵) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 356—377 (1911); derselbe: Kolloidchemie (Leipzig 1912), 157 ff., ferner: Koll.-Zeitschr. 9, 314 ff. (1911).

⁶) J. M. van Bemmelen, Die Absorption (Dresden 1910), Gesammelte Abhandlungen van Bemmelen's (herausgegeb. von W. Ostwald). Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 233 ff. (1897); 18, 14 u. 98 (1898).

Grundlage für eine Vorstellung von der Art der Wasserverbindung in den Gallerten: er dachte sich dieselbe auf das innigste mit der räumlichen Struktur der Gele verknüpft, die er anfänglich in Anlehnung an von Nägeli als aus Mizellen aufgebaut ansah, an deren Oberfläche und in deren Innerem das Gelwasser „absorbiert“ festgehalten wird; später verließ er diesen Standpunkt Nägeli's und nahm Bütschli's Anschauung vom inneren Bau der Gallerten an, der als Formelemente Waben voraussetzt.

Vor Erfindung der Ultramikroskopie waren es zumeist Biologen, die entweder rein theoretisch oder auch auf mehr oder weniger experimenteller Grundlage zu bestimmten Vorstellungen über die räumliche Struktur der Gele gelangten. Zwei dieser Forscher, deren Ansichten sich in der Folgezeit als von nachhaltigem Einfluß erwiesen, sind bereits erwähnt: Nägeli und Bütschli.

Der Botaniker K. von Nägeli⁷⁾ ist der Schöpfer der sogenannten Mizellartheorie. Diese nimmt an, daß Stoffe wie Eiweiß, Stärke, Zellulose beim Versuche sie zu lösen, nicht Moleküle (bzw. Ionen) in die Lösung senden, sondern „Mizelle“ (Molekülgruppen) mit kristallinischem Gepräge; solche Lösungen nennt Nägeli „Mizellarlösungen“. Nach der in der Kolloidchemie gebräuchlichen Nomenklatur würde man sie gegenwärtig als Hydrosol bezeichnen. Aus den Mizellarlösungen können die anisotrop gedachten Mizelle geordnet zusammentreten zu kristallähnlichen, doppeltbrechenden Gebilden oder ungeordnet („baumartig“, „netzwerkartig“) zu einer isotropen Gallerte⁸⁾. Hieraus ergibt sich die räumliche Struktur einer Gallerte, wie Nägeli sie sich denkt, von selbst.

Im Jahre 1900 veröffentlichte O. Bütschli⁹⁾ seine „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten“. Im Verein mit den 1898 von demselben Forscher herausgegebenen „Untersuchungen über Strukturen“¹⁰⁾ (insbesondere solcher von Eiweißkörpern) beherrschten sie länger als ein Dezennium unsere Vorstellungen vom Bau und der Physik der Gallerten und Gele. Alle Erklärungsweisen, die im Laufe jener Zeit für irgendwelche Erscheinungen an Gelen und Gallerten gegeben wurden, setzten als Grund-

lage die Vorstellungen Bütschli's vom Bau solcher Gebilde voraus. Diese Vorstellungen gipfelten, wie erwähnt, in der Annahme einer allen derartigen Körpern eigentümlichen „Wabenstruktur“, die Bütschli bei der Untersuchung zahlreicher Repräsentanten als allen gemeinsam nachgewiesen zu haben glaubte.

Während es Bütschli als seine Hauptaufgabe ansah, auf optischem Wege unter Zuhilfenahme des Mikroskops speziell das Rätsel des räumlichen Feinbaues der Gele zu lösen, hatte diese Frage für van Bemmelen zunächst nur eine Nebenbedeutung. Gleichwohl schwebte auch diesem Forscher neben anderen das Ziel vor, mit den Ergebnissen seiner experimentellen Untersuchungen auch bestimmte Vorstellungen vom räumlichen Bau der Gele in Einklang zu bringen: so dachte er sich, wie erwähnt, die Wasserbindung in den Gelen auf das innigste mit ihrer räumlichen Struktur verknüpft und erwartete naturgemäß aus dem Verlauf seiner Dampfspannungsisothermen Rückschlüsse auf den Bau der Gele ziehen zu können. Auf zwei ganz voneinander verschiedenen Wegen suchten also Bütschli und van Bemmelen zu demselben Ziel zu gelangen.

Längere Zeit verging, ohne daß es möglich war, die Ergebnisse der beiden angedeuteten Forschungswege wirklich so miteinander zu vereinigen, daß die einen die anderen bestätigten. van Bemmelen hatte nämlich anfangs die hypothetische Vorstellung vom Bau der Gele, welche der Botaniker K. v. Nägeli schuf, in gutem Einklang mit seinen eigenen Beobachtungen gefunden. Später aber verließ er dann diesen Standpunkt und nahm Bütschli's Anschauung vom inneren Bau der Gallerten und Gele an. Für die Lösung des Gallert-Problems war damit einstweilen noch nichts gewonnen, denn eine klare wechselseitige experimentelle Bestätigung beider Methoden fehlte noch vollkommen. Diese sollte sich erst bei weiterem Fortschreiten auf den von van Bemmelen und Bütschli eingeschlagenen Wegen ergeben. So konnten 1911 auf Grund kapillartheoretischer Betrachtungen und mit Zuhilfenahme der Ultramikroskopie zum ersten Male übereinstimmende Ergebnisse bei der Erforschung des räumlichen Baues der Gele erzielt werden. Die Anwendung der Kapillaritätslehre auf das Gel der Kieselsäure, welche Zsigmondy zeigte, reihte sich unmittelbar an die von van Bemmelen in langdauernden und mühsamen Untersuchungen ausgearbeiteten Diagramme des Wasserzyklus in solchen Gelen an.

⁷⁾ K. v. Nägeli, Theorie der Gärung (München 1879).

⁸⁾ K. v. Nägeli, loc. cit. 126–127.

⁹⁾ O. Bütschli, Verh. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereins, N.F. 6, 287–348 (1900).

¹⁰⁾ Leipzig 1898.

Es wurde möglich, mit Hilfe einer aus der Kapillaritätslehre her bekannten Formel

$$r = \frac{2 T \cdot s_0 \cdot 0,4343^{11)}}{\sigma p_0 \log_{10} p_1 / p_0}$$

aus gewissen, experimentell leicht zugänglichen Daten ein Urteil zu gewinnen über die Größe der Hohlraumstruktur der starren Kieselsäuregele.

Gallerten der Kieselsäure trocknen, wie schon aus den vorangehenden Ausführungen zu entnehmen, zu einem starren glasklaren, feinsporigen Gel ein, welches Volumänderungen nur innerhalb seiner Elastizitätsgrenzen gestattet, praktisch also volumbeständig ist. Die Porosität solcher Gebilde wurde, wie erwähnt, schon von Brewster erkannt. Daß es zusammenhängende Poren, also Kanälchen bzw. Kapillaren sind, welche das trockene Gel der Kieselsäure durchsetzen, folgerte Zsigmondy u. a. aus seiner Durchdränkbarkeit; während die vollkommene und klare Durchsichtigkeit des Gels im Flüssigkeitserfüllten und entleerten Zustande ohne weiteres für die hochgradige Feinheit seiner räumlichen Diskontinuitäten spricht. Die Verwandtschaft des Gels mit den Ultrafiltern bildet eine weitere Stütze für diese Ansicht. Darauf wird noch zurückzukommen sein. Für das Vorhandensein eines aus außerordentlich feinen Kapillaren aufgebauten Hohlraumsystems spricht auch die Tatsache, daß das Wasser im Hydrogel der Kieselsäure ohne weiteres durch andere Flüssigkeiten substituiert werden kann. Dabei stellt sich heraus, daß die Volumina der aufgenommenen Flüssigkeiten einander gleich sind¹²⁾.

Grundlage der Anwendung obiger Formel auf ein starres Kieselsäuregel bildet folgende Erwägung:

Die Gelkapillaren geben unter bestimmten Bedingungen der eingeschlossenen Flüssigkeit Gelegenheit, im Laufe der fortschreitenden Entwässerung an der Geloberfläche gegen den Dampfraum konkave Menisken mit abnehmenden Krümmungsradien auszubilden, was in den Fällen des Dampfdrucks bedingt. Nach der

Lehre von der Kapillarität entspricht nun einem gegen den Dampfraum konkaven Flüssigkeitsmeniskus bestimmten Krümmungshalbmessers auch eine bestimmte Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem Dampfdruck des ebenen Spiegels derselben Flüssigkeit¹³⁾.

Die Theorie betrifft nun speziell den bereits erwähnten Zyklus $00,0_2$ (Fig. 1, S. 86). Dieser Kreislauf entspricht, wie hervorgehoben, einem volumbeständigen Gel (Anm. 4, S. 86) mit verfestigten Gelwänden und daher unveränderlicher räumlicher Struktur. Nur auf ein so beschaffenes Gel ist die Theorie anwendbar und gestattet dann nach einer weiter unten gegebenen Formel eine angenäherte Berechnung der Kapillarradien, vermag uns also eine Vorstellung von den Größenverhältnissen der Hohlräume im Gel zu geben¹⁴⁾.

Das Ergebnis dieser Berechnungen war überraschend: Die Dimensionen der Gelhohlräume wurden sehr viel kleiner gefunden, als es die hypothetischen Waben Bütschli's waren, nämlich etwa hundertmal kleiner. Bei einigen Gelen wurde der Durchmesser der Kapillaren zu etwa 5μ (fünf Millionstel mm) gefunden, in der Größenordnung also etwa vergleichbar mit dem Durchmesser der ganz großen Moleküle, z. B. des Moleküls der löslichen Stärke, welches nach einer Schätzung von Lobry de Bruyn ebenfalls ungefähr 5μ Lineardurchmesser hat.

In vollkommener Uebereinstimmung damit stand das sonstige Verhalten des Gels, insbesondere als Ultrafilter. Von sehr feinen kolloiden Zerteilungen vermag immer nur das Zerteilungsmittel in das Gel einzudringen, während die Teilchen selbst auf der Oberfläche des Gels (wie von einem Siebe) zurückgehalten werden. Vor allem aber wurden diese Befunde weiterhin bestätigt durch eine gründliche ultramikroskopische Untersuchung, welche gleichfalls 1911 ausgeführt worden ist. Darüber ist a. a. O. schon mehrfach berichtet worden¹⁵⁾. Nur darauf sei hier nochmals kurz hingewiesen, daß es in der Mehrzahl der Fälle auch ultramikroskopisch nicht möglich ist, die Struktur eines festen

¹¹⁾ Darin bedeuten: r = Radius der Kapillare; T = Oberflächenspannung der imbibitierten Flüssigkeit (dynen/cm); s_0 = Dichte des gesättigten Dampfes der imbibitierten Flüssigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen; σ = Dichte der imbibitierten Flüssigkeit; p_0 = gewöhnlicher Dampfdruck der imbibitierten Flüssigkeit; p_1 = Dampfdruck der imbibitierten Flüssigkeit in der Kapillare. Vgl. Koll.-Zeitschr. 16, 116 ff. (1915).

¹²⁾ W. Bachmann, Ueber einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure (Zeitschr. f. anorg. Chem. 79, 202-208 [1912]; Koll.-Zeitschr. 12, 204 ff. [1913]).

¹³⁾ Analog wie nach Lord Kelvin konvexe Menisken eine Dampfdruckerhöhung bedingen, haben konkave Menisken eine Dampfdruckerniedrigung zur Folge.

¹⁴⁾ Die Zsigmondy'sche Theorie kann hier nur im Ueberblick und soweit für ein abgeschlossenes Bild erforderlich wiedergegeben werden. Bezüglich des Genaueren sei auf die beiden zitierten Quellen verwiesen, ferner: Koll.-Zeitschr. 9, 314 ff. (1911).

¹⁵⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 163 ff. (1911) u. a. a. O. m., z. B. Koll.-Zeitschr. 9, 312 ff. (1911).

Kieselsäuregels beispielsweise wahrzunehmen, wenn auch aus dem ultramikroskopischen Verhalten des Gels unzweifelhafte Anhaltspunkte für die hochgradige Feinheit seines strukturellen Baues gewonnen werden können. Was uns aber vor allem ultramikroskopisch den Feinbau solcher Gebilde deutlich macht, das ist die Verfolgung der Entstehungsgeschichte einer Gallerte, so wie sich dieselbe im Ultramikroskop zu erkennen gibt. Derartige Untersuchungen wurden bisher an den Gelen der Gelatine¹⁶⁾, der Kieselsäure¹⁷⁾, der Seifen¹⁸⁾ sowie des Fibrins¹⁹⁾ durchgeführt²⁰⁾. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist dieses anzuführen: Bei sehr ähnlichen mechanischen Eigenschaften, wie sie die Gallerten besitzen, kann die räumliche Bauart derselben recht verschieden sein.

Die Strukturbilder der Gelatine- und Kieselsäuregallerten erwiesen sich als vollkommen gleichartig: feinkörnig²¹⁾, während in Seifen- und Fibringallerten eine ultramikroskopische Faserstruktur (Nadeln, Netze) gesehen wurde.

Während es möglich ist, in verdünnten Gallerten — allerdings nur ultramikroskopisch, nicht im gewöhnlichen Mikroskop — eine räumliche Heterogenität nachzuweisen, erscheinen konzentrierte Gallerten amikroskopisch; nur die Polarisation des

Faraday-Tyndall'schen Lichtkegels in ihnen läßt auf das Vorhandensein einer äußerst feinen räumlichen Struktur schließen.

Die aus manchen amikroskopischen Hydrosohlen entstehenden amikroskopischen Gallerten und Gele lassen gleichfalls für sich die Vermutung einer äußerst feinen räumlichen Bauart zu. Hier vermag uns also die Ultramikroskopie ebensowenig wie vorher bei den konzentrierten (Gelatine-)Gallerten ein genaueres Urteil über die Feinheit der Struktur zu geben.

Hier greift ergänzend ein die schon vorhin kurz skizzierte Methode, aus dem Verlauf der Dampfdruckisothermen eines solchen mit Flüssigkeiten getränkten Körpers unter Anwendung der Kapillaritätslehre rechnerisch Rückschlüsse auf den Feinbau zu ziehen. Es sei hier gleich betont, daß es gleichgültig ist, mit welchen Flüssigkeiten man ein solches festes Kieselsäuregel etwa durchtränkt; immer kommen wir, wenn wir in unsere Gleichung die den einzelnen Flüssigkeiten entsprechenden Daten einsetzen, zu ganz denselben Hohlraumdurchmessern, ob wir nun Wasser oder Alkohol oder endlich Benzol als Imbibitionsflüssigkeit in Anwendung bringen. Diese Gesetzmäßigkeit hat Anderson²²⁾ in einer sehr gründlichen Arbeit ermittelt. So fand Anderson für ein und dasselbe Kieselsäuregel bei sukzessiver Durchtränkung desselben mit Wasser, Alkohol und Benzol und unter Zugrundelegung korrespondierender Punkte in seinen Dampfdruckdiagrammen folgende Kapillarradien:

	p	r
Wasser	8,4 mm	2,74 μ m
Alkohol	21,2 "	2,58 "
Benzol	29,0 "	2,99 "

also sehr gut übereinstimmende Werte, wenn man bedenkt, daß solche Untersuchungen in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten und vor allem ihrer sehr langen Dauer mit nicht wenig Fehlerquellen behaftet sind.

Die Methode, aus dem Verlauf der Dampfspannungsisothermen unter Anwendung der Kapillaritätslehre die Größenverhältnisse der räumlichen Struktur eines Gels abzuleiten, hatte sich also für das Gel der Kieselsäure sehr bewährt; bewährt besonders als Ergänzung des ultramikroskopischen Befundes, der, wie gesagt, für sich allein noch kein deutliches Bild davon zu geben vermag. In allen Fällen, wo daher die Ultramikroskopie zur Aufklärung des Fein-

¹⁶⁾ W. Bachmann, loc. cit. 137 ff.

¹⁷⁾ W. Bachmann, loc. cit. 159 ff.

¹⁸⁾ W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. 11, 150 ff. (1912).

¹⁹⁾ Hans Stübel, Ultramikroskopische Studien über Blutgerinnung und Thrombozyten (Archiv f. d. ges. Physiol. 156, 361—400 (1914)).

²⁰⁾ Vgl. ferner E. Hekma, Biochem. Zeitschr. 73, 370—427, 428—453 (1916); vgl. ferner die Arbeiten P. P. v. Weimarn's über Gallerten und Gallertstrukturen von Niederschlägen anorganischer Verbindungen, z. B. von BaSO₄-Gallerten usw. Koll.-Zeitschr. 2, 82, 200, 201; Suppl. II, 56 (1907); Koll.-Zeitschr. 2, 76 usw. (1907). Fr. Flade, Zeitschr. f. anorg. Chem. 82, 173 (1913); Fr. Flade, Bariummalonatgallerten, SB. d. Ges. zur Förderung d. ges. Naturw. zu Marburg, Nr. 3, Febr. 1914.

²¹⁾ Wo. Ostwald hat mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß es nach dem Frauenhofer-Babinet'schen Theorem nicht möglich ist, ultramikroskopisch zwischen Körner- und Waben-Struktur zu unterscheiden, doch bietet im vorliegenden Falle der Gallertbildungsvorgang selbst, das Entstehen und die Aggregation der Submikronen innerhalb der Flüssigkeit m. E. die unzweifelhafte Sicherheit, daß wir es in solchen Gallerten mit der regellosen Häufung von Submikronen zu tun haben, die den Mizellen Nägels vergleichbar sein dürften, zumal diese Annahme auch an Einfachheit jene andere überwiegt, daß sich die Submikronen etwa unter Bildung von Wabenwänden zusammenschließen könnten. Näheres über den Vorgang der Gallertbildung vergleiche bei W. Bachmann, loc. cit.; ferner Koll.-Zeitschr. 9, 312 ff. (1911).

²²⁾ J. S. Anderson, Die Struktur des Gels der Kieselsäure, Inaug.-Diss. (Göttingen 1914). Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 191—228 (1914); Koll.-Zeitschr. 16, 116 ff. (1915).

baues von porösen Körpern mit Gelstruktur versagt, schien es deshalb wünschenswert, eine Methode an der Hand zu haben, die hier ergänzend eingreifen kann. Ihre allgemeine Anwendbarkeit mußte untersucht werden. Diesen Zweck verfolgte eine Untersuchung „über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur“²³⁾ und noch den anderen, neue Typen in der Art des Kieselsäuregels aufzusuchen, die auf künstlichem Wege gewissermaßen gewonnen eine sehr genau bekannte Vorgeschichte hatten; so durfte man hoffen, Analogien zu bisher nicht aufgeklärten Vorgängen an gut bekanntem Material aufzufinden und dadurch die schon früher gewonnenen Vorstellungen über den Feinbau der Gele zu befestigen. Das Aufsuchen von Gemeinsamkeiten im Verhalten und in den Eigenschaften der starren Gele ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Namentlich ergaben sich bei den untersuchten und jetzt zu besprechenden Gelen weitgehende Analogien hinsichtlich des Verlaufs ihrer Dampfspannungsisothermen sowie ihrer räumlichen Struktur. Insbesondere finden wir bei allen das Hysteresisgebiet, welches am Kieselsäuregel so auffällig ist, deutlich ausgeprägt, ein Umstand, der die allgemeine Anwendung der Größenbestimmungsmethode der Hohlräume als zuverlässig erscheinen läßt. Ein anderes Ziel der genannten Arbeit bestand darin, die Unabhängigkeit des Hysteresistypus der Flüssigkeits-Zyklen auch von der Natur des Gelgerüsts nachzuweisen, ebenso wie ja Anderson schon vorher dessen Unabhängigkeit von der Natur der Innenflüssigkeiten eines Gels bewiesen hatte. Für das Zutreffen dieser Tatsache wurde ein indirekter Beweis erbracht.

Im Hysteresisbereich, dem wir jetzt unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden wollen, wird die Hauptmenge der Flüssigkeiten aus kapillaren Räumen abgegeben; ihnen kommt der Haupteinfluß auf den Dampfdruck zu. Daß es sich hier um rein kapillare Durchtränkung des Gels handelt, wird dadurch unmittelbar bewiesen, daß eine Innenflüssigkeit durch die andere vertretbar ist und daß die Volumina der verschiedensten aufgenommenen Flüssigkeiten einander gleich sind²⁴⁾, eine Tatsache, die bei fester Lösung wohl nicht zutreffen würde, da kaum anzunehmen wäre, daß die Gelsubstanz für alle Flüssigkeiten ein nach Volumprozenten gleiches Lösungsvermögen besitzt.

Von organischen Gelen wurden solche der Gelatine untersucht. Wässrige Gelatinegele eigneten sich jedoch nicht für die beabsichtigte Untersuchung; Hydrogallerten trocknen zu sehr dichten Gebilden ein, ohne Hohlräume zu hinterlassen; eingetrocknete Gelatinegele sind unter gewöhnlichen Bedingungen also frei von nachweisbaren Poren. Auf den Gehalt an Poren legt aber unsere Fragestellung Wert. In der Tat hat das entwässerte Gelatinegel nicht die Eigenschaft z. B. beim Einwerfen in Flüssigkeiten, in denen es nicht quellbar ist, diese aufzunehmen und dabei Luft aus dem Innern austreten zu lassen, wie wir das am trockenen Kieselsäuregel zu beobachten gewohnt sind. Wohl aber zeigen die Eigenschaft der Flüssigkeitssubstitution sogenannte „gehärtete“ Gelatinegallerten. Die Härtung geschah in ähnlicher Weise, wie sie Bütschli 1896²⁵⁾ beschrieb. Das Wasser in 10-, 20- und 30-prozentigen wässrigen Gelatinegallerten²⁶⁾ wurde durch Einbringen der Gelstücke in Wasser-Alkoholgemische ganz allmählich steigender Alkoholkonzentration langsam gegen Alkohol substituiert. So erhält man höchst feinporige Präparate, welche in vieler Hinsicht ganz dem trockenen Gel der Kieselsäure gleichen²⁷⁾. Der Alkohol derartiger Gelatinealkogele kann ohne weiteres durch Benzol, Xylol und andere Flüssigkeiten ersetzt werden, ohne daß eine wesentliche Aenderung der räumlichen Bauart eintritt²⁸⁾. Von solchen Benzol- und Alkoholgelen der Gelatine wurden dann zunächst die Dampfspannungsisothermen in beschriebener Weise aufgenommen. Ihr Verlauf wiederum gestattete, unter Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die Gelstruktur, Rückschlüsse auf Feinheiten des räumlichen Baues dieser Gele, wie sie selbst dem Ultramikroskop nicht mehr zugänglich sind.

Es sei hier besonders betont, daß die Geltheorie nur anwendbar ist auf Körper, bei denen Reaktionen zwischen der Gerüstsubstanz und der Innenflüssigkeit keine Rolle spielen. In der Absicht, derartige (mögliche) Reaktionen bei der unternommenen Arbeit ganz auszuschließen, wurde das vorliegende Versuchsmaterial (Gelatine)

²⁵⁾ O. Bütschli, Ueber den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung (Göttingen 1896), 5 ff.

²⁶⁾ Gelatinesorte: Marke M 61024 „Non plus ultra“.

²⁷⁾ Bereits O. Bütschli beobachtete an solchen Gelen die gleiche Umschlagerscheinung wie am Kieselsäuregel (van Bemmelen); loc. cit. 5.

²⁸⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 100, 50 (1917).

²³⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 100, 1—76.

²⁴⁾ Vgl. W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 79, 202—208 (1912); Koll.-Zeitschr. 12, 204 ff. (1913).

sowie die entsprechenden ihm gegenüber indifferenten Flüssigkeiten gewählt (Alkohol, Benzol).

Neben den Gelatinegelen wurde ein mineralisches Gel der Kieselsäure, nämlich ein Hydrophan von Hubertusburg, ferner der sog. Permutit und endlich die Kokosnußkohle sämtlich nach der gleichen Methode untersucht. Die schon lange als feinporiges Gebilde bekannte, aus der Schale der Kokosnuß gewonnene Kohle beansprucht deshalb unser ganz besonderes Interesse, weil sie sich, wie die Literatur lehrt, als ein Absorbens ersten Ranges erwiesen hat und aus diesem Grunde bei einer sehr großen Zahl von Absorptionsversuchen bevorzugt wurde. Aufmerksam wurde der Verfasser speziell auf die Kokosnußkohle, weil sie sich, wie Patrick²⁹⁾ fand, bei der Gasaufnahme in vieler Hinsicht ähnlich dem starren Gel der Kieselsäure verhält.

Experimenteller Teil.

Die Benzol- und Alkoholzyklen der Gelatine.

In dem ersten Kapitel dieses Hauptteiles werden wir uns mit der Besprechung der Dampfspannungsisothermen der Gelatine-, Benzol- und Alkoholgele befassen sowie mit den Schlußfolgerungen, welche der Verlauf der gewonnenen Kurven bezüglich der räumlichen Struktur jener Gebilde gestattet. Die Bereitung der Versuchssubstanz erfolgte in der bereits angedeuteten

²⁹⁾ W. A. Patrick, Inaug.-Diss. (Göttingen 1914); Koll.-Zeitschr. 16, 118 ff. (1915).

Weise³⁰⁾. Genauereres darüber findet sich in der Originalarbeit³¹⁾. Die Benzol- und Alkoholgele (kurz auch: Benzo- und Alkogelee) der Gelatine gleichen in vieler Hinsicht dem festen (glasigen) Gel der Kieselsäure. Sie besitzen im trockenen Zustande ebenso wie dieses ein luftgefülltes, zusammenhängendes Hohlraumssystem, welches beim Einwerfen der Gelstücke in Flüssigkeiten seine Luft entweichen läßt, verhalten sich also darin ganz wie das Kieselsäuregel. Neben dem sehr interessanten ultramikroskopischen Befund³²⁾ und der Substituierbarkeit des Alkohols, Benzols durch andere Flüssigkeiten³³⁾ kommt die Gleichartigkeit solcher Gele mit dem der Kieselsäure noch vor allem darin zum Ausdruck, daß sich ihre Dampfdruckisothermen zusammen mit denjenigen von Kieselsäuregelen ein und demselben Typus, dem Hysteresistypus³⁴⁾, zuordnen lassen, der mehr oder weniger deutlich in den Diagrammen überall zu bemerken ist, besonders schön bei dem Benzol-Gelatinegel IB. Daneben finden sich im Verlauf der Isothermen auch einige neue Erscheinungen, die mit den abweichenden mechanischen Eigenschaften der Gerüstsubstanz dieser künstlichen Gele, ihrer größeren Dehnbarkeit, zusammenhängen. In keinem Falle wird aber der Typus undeutlich oder gar verdeckt.

³⁰⁾ O. Bütschli, loc. cit.

³¹⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 100, 44/45 (1917).

³²⁾ Vgl. S. 96.

³³⁾ S. 90, ferner Zeitschr. f. anorg. Chem. 100, 50 (1917).

³⁴⁾ S. 86.

Fig. 2

Die Gleichartigkeit des Verlaufes der Dampfspannungskurven von Gelatinegelen mit denen von Kieselsäuregelen deutet auf eine sehr ähnliche Bauart beider, auf annähernd gleiche Größenordnung ihrer räumlichen Struktur hin.

Die Untersuchungen wurden ausnahmslos mit dem a. a. O. beschriebenen Vakuumapparat³⁵⁾, sowie nach der dort wiedergegebenen Arbeitsmethode³⁶⁾ durchgeführt.

Das Gelatine-Benzolgel IB.

Wir beginnen unsere Besprechung mit dem Benzolgel IB (Fig. 2), welches sich von den untersuchten Gelatinegelen dem Gel der Kieselsäure am nächststehendsten erwies. Zur Vorgeschichte dieses Benzolgels ist speziell zu bemerken, daß es aus 30prozentiger wässriger Gelatinegallerte³⁷⁾ in bekannter Weise auf dem Wege über das Alkogeil gewonnen wurde. Darauf aber ließ man das Gel vor Aufnahme des Zyklus möglichst schnell im Vakuum über Paraffinöl und dann über konzentrierter Schwefelsäure, jedesmal bis zur eintretenden Gewichtskonstanz, eintrocknen. Auf diese Weise erhielt man ein von vornherein volumbeständiges Gel, welches einigen Kieselsäuregelen in seiner Bauart so weitgehend gleicht, daß man den Hysteresiszyklus seiner Dampfspannungsisothermen von demjenigen der letzteren äußerlich kaum zu unterscheiden vermag. Eine $A\beta$ -Kurve³⁸⁾ fehlt bei diesem Gel natürlich; sie würde bei der voraufgegangenen Behandlung als bereits durchlaufen gedacht werden können. Die weitgehende Ähnlichkeit im Verlauf seiner Isotherme mit anderen an Kieselsäuregelen erhaltenen Kurven wird besonders augenfällig durch eine Nebeneinanderstellung verschiedener solcher Isothermen in Fig. 4. Namentlich gut ausgeprägt ist das Umschlagsgebiet (Fig. 2), in welchem das Gel eine bis zum Weißwerden fortschreitende, späterhin wieder abnehmende Trübung durchmacht, in vollständiger Analogie mit dem festen Kieselsäuregel³⁹⁾. Der zuletzt

erwähnte Vorgang („Umschlag“) vollzieht sich auf der Bahn $A\alpha\beta$ (O_1 ungefähr). Auf der Strecke $Z\gamma$ ($O_3 O_2 O$) sind infolge der fortschreitenden Abnahme der Krümmungsradien der (Benzol-)Menisken ganz wie beim Kieselsäuregel die Dilatation des Benzöls und im Zusammenhang damit die Kompression des Gelgerüsts in stetigem Wachstum begriffen. In O haben die Spannungen ihren Höhepunkt erreicht. Weitere Enttierung des Gels führt, wie bekannt, zu einem Zerreißen der Flüssigkeit im Innern des Gelkörpers unter Auftreten der Gasphase (Trübung). Bei langsamer abfallendem Dampfdruck entleeren sich auf $A\alpha\beta$ die Kapillaren nach Ordnung ihrer abnehmenden Durchmesser. Würde das Gel Kapillaren voll durchweg gleichem Lumen besitzen, so müßte $A\alpha\beta$ horizontal verlaufen. Die Neigung dieses Astes deutet auf verschiedendimensionale Hohlräumchen hin.⁴⁰⁾ Nicht weit unterhalb O_1 kündigt das Verschwinden der Trübung, daß das kapillare Benzol, welches uns hier allein interessieren soll, vom Gel abgegeben worden ist. Die Theorie gibt als Hohlraumdurchmesser im Punkt O , also für die größten Hohlräume des Gels, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillaritätsgesetze bei sehr kleinen Kapillaren, etwa 14μ ⁴¹⁾.

Die Kurve der Füllung $Z\alpha$ und $Z\beta$ verläuft im Hysteresisgebiet überhalb der eben besprochenen Entleerungskurve des Gels. Die Füllung vollzieht sich demnach größtenteils unter höheren Dampfdrücken als die Entleerung. Der Grund für diese wichtige Erscheinung — das sei hier nochmals zu erwähnen gestattet —

⁴⁰⁾ Vgl. J. S. Anderson, Inaug.-Dissert. (Göttingen 1914), 13; Koll.-Zeitschr. 16, 116 ff. (1915).

⁴¹⁾ Mit Berücksichtigung der sog. Kapillarschicht. Für Wasser z. B. von Zimmertemperatur wird die Dicke der Kapillarschicht δ von van der Waals zu $0,15 \mu$, von Bakker dagegen zu $1,6 \mu$ angegeben. Diese Dicke ist dem nach Eintritt der Volumkonstanz des Gels ermittelten r zuzuzählen, um den Halbmesser der Kapillare zu erhalten (vgl. Anderson, loc. cit. 49). Bei der Bestimmung der Hohlraumdurchmesser sind die von Anderson berechneten Tabellen zugrunde gelegt (loc. cit. 46); außerdem hat Verf. die Bakker'sche Kapillarschicht mit berücksichtigt. Es soll hier nochmals betont werden: Mit gewissen Voraussetzungen sind alle Berechnungen und zahlenmäßigen Angaben der Kapillardurchmesser verknüpft. Besonders bezüglich der allerfeinsten Hohlräume ist es nicht erwiesen, ob für dieselben die Kapillaritätsgesetze noch in vollem Umfang gültig sind. Ein Bild der Größenordnung, der Größenverhältnisse vermag jedoch die Rechnung in befriedigender Weise zu geben. Nur dieser Zweck wird mit der zahlenmäßigen Angabe der Kapillardurchmesser verfolgt.

³⁵⁾ R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 75, 189—197 (1912); Koll.-Zeitschr. 11, 88 ff. (1912).

³⁶⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 11, 88 ff. (1912).

³⁷⁾ Gelatinesorte: Marke M 61024 „Non plus ultra“

³⁸⁾ S. 86, Anm. 4.

³⁹⁾ Verf. hat wegen dieser auffälligen Uebereinstimmung und auch der Kürze halber den Kurventeilen seiner Diagramme die historischen Bezeichnungen von Bemmelen's beigegeben und in Klammern jedesmal noch die Grenzen des Kurvenzuges hinzugefügt.

Fig. 4

der Kapillaren unter den erwähnten Voraussetzungen durchführen. Es ergibt sich ein Kapillardurchmesser von ca. 12 μ .

Auf $A\alpha\beta$ erleidet auch das Gel IIB eine bis zum Kreideweißwerden anwachsende Trübung. Im übrigen bietet der eigenliche Zyklus gegenüber demjenigen des vorbeschriebenen Gels — abgesehen von seiner Gestalt — nichts Neues.

Neu dagegen ist, besonders wenn man Vergleiche mit dem Kiesel säure gel zieht, das Kreideweißwerden unseres Benzogels IIB auf der Kurve $A\beta$. Hier sollten flüssigkeitsfreie Hohlräume eigentlich noch nicht auftreten. Beim gallertartigen Kiesel säure gel der $A\beta$ -Kurve verhindert auch dessen große Beweglichkeit, die Nachgiebigkeit seines Gelgerüsts gegenüber dem kapillaren Zug der Flüssigkeit, daß gaserfüllte Räumchen (und damit Trübung) entstehen. Anders das gehärtete Gelatinegel. Es gleicht bis zu einem gewissen Grade dem starren Gel der Kiesel säure (vom Punkte 0 abwärts), wenn sich auch seine „Wände“ eine merkliche Nachgiebigkeit auf $A\beta$ noch bewahrt haben. Immerhin ist das Gerüst des gehärteten Gelatinegels so widerstandsfähig⁴⁵⁾, daß es die

nach van Bemmelen, S. 86. — Vom Punkte 0 ab laufen gerade so wie in dem Diagramm des Benzogels IIB (Fig. 3) zwei Kurvenzüge kongruent nach dem Koordinatenanfangspunkt; der eine entspricht der Entwässerung, der andere der Wiederentwässerung des Kiesel säure gels. In 0 tritt gleichfalls Volumkonstanz des Gels ein.

⁴⁵⁾ Bekannt ist die Zug- und Druckfestigkeit eintrocknender Gelatine, welche, auf Spiegelglas ausgebreitet, dabei Stücke und Splitter aus der Glasoberfläche herauszureißen vermag. Das eingetrocknete Gelatinegel ist sehr zäh und nicht pulverisierbar,

kapillare Dehnung der Flüssigkeit bis zu deren Zerrei ßung gestattet und damit also das Auftreten flüssigkeitsfreier Hohlräume schon im $A\beta$ -Gebiete.

Die Gelatine-Alkoge le.

Die beiden Alkoge le III A_{20} und III A_{30} , welche hier noch Besprechung finden sollen, sind vor allem dadurch von einander verschiedenen, daß III A_{20} einer 20prozentigen, III A_{30} hingegen einer 30prozentigen wässerigen Muttergallerte entstammt⁴⁶⁾. Die andersartige Herkunft ist grundlegend für die Beurteilung und den Vergleich beider Isothermen, die neben Gemeinsamkeiten, so namentlich im Verlaufe der $A\beta$ -Kurve, wichtige Unterscheidungsmerkmale erkennen lassen.

Auf die den Alkoge len gemeinsamen Eigentümlichkeiten sowie auf die $A\beta$ -Kurve möge hier zunächst eingegangen werden. Daran soll sich dann erst die Besprechung der Unterschiede beider Gele bezüglich der Gestalt der Hysteresisfläche, insbesondere aber bezüglich des abweichenden Verlaufs ihrer Wiederentleerungsisotherme anschließen.

Die Alkoge le der Gelatine stehen dem Hydrogel derselben in einer Beziehung schon viel näher als die vorbeschriebenen Benzolge le. Sie erleiden, gleichwie etwa eine kon-

während sich das feste Kiesel säure gel spröde und leicht pulverisierbar zeigt. Diese mechanischen Unterschiede beider Gele sind nicht ohne Einfluß auf die Dampfdruckisothermen und dürfen bei deren Beurteilung nicht übersehen werden.

⁴⁶⁾ Bezüglich der Herstellungsweise der Alkoge le gilt das früher Gesagte (S. 90); vergl. die Fig. 5 u. 6.

Fig. 5

zentrierte wässrige Gallerte, eine stärkere Volumkontraktion längs der $A\beta$ -Kurve, als sie den Benzolgelen eigentümlich ist. Die Widerstandsfähigkeit des Gelgerüsts gegenüber den kapillaren Kräften der Flüssigkeit erweist sich aber auch in diesem Falle als ausreichend, um bei dem allmählichen Abdampfen des Alkohols eine Dilatation desselben bis zur Zerreißen der Flüssigkeit zu gestatten. Das führt dazu, daß wir ebenso wie beim Benzolgel bereits auf der $A\beta$ -Bahn das Auftreten flüssigkeitsfreier Hohlräume beobachten, was sich durch stellenweise Trübung kundtut, die bis zum Kreideweißwerden anwachsen kann. Dauernd vermag das Gelgerüst der kapillaren Kompression freilich nicht zu widerstehen; es gibt derselben langsam nach; seine Substanz gleicht darin etwa einer Flüssigkeit von sehr hoher Viskosität, die einwirkenden Kräften gleichfalls langsam unterliegt (z. B. der Schwere). So kommt es, daß schließlich ein Hohlraumsystem kleineren Fassungsvermögens resultiert.

Die konkaven und konvexen Ausbuchtungen der $A\beta$ -Kurve der Gele III A₂₀ und III A₃₀ deuten auf das Vorhandensein von Hohlraumsystemen mit ungleichmäßig abnehmender Größe ihrer Kapillaren hin. Solche verschieden großen (kapillaren) Hohlräume kommen wohl dadurch zustande,

daß die submikroskopischen Gelatineflocken⁴⁷⁾ mit ihren in nuce schon vorgebildeten feinen und feinsten kapillaren Räumchen bei ihrer Agglomeration noch größere Hohlräume einschließen⁴⁸⁾.

Im einzelnen ist zu den Kurven der Alkogelee noch folgendes zu bemerken:

Die Kurvenzüge der Entleerungs- und Wiederentleerungsisotherme laufen bei Gel III A₃₀ im Punkt 0 zusammen und von da an kongruent bis zum Koordinatenanfangspunkt. Das deutet, wie bekannt, auf einen von 0 an unveränderlichen

Bau des Gels. Alle Punkte von $A\alpha\beta$ ($0\ 0_0$) werden also ein zweites Mal durchlaufen. Für Punkt 0 gibt die Theorie einen Kapillardurchmesser von ca. $6\ \mu\mu$. Die Gestalt der Hysteresisfläche gleicht derjenigen der Stärke⁴⁹⁾.

Die Entleerungskurve $A\beta$ des Gels III A₂₀ ist, wie schon hervorgehoben, derjenigen des vorbeschriebenen Gels III A₃₀ sehr ähnlich. Indessen scheint die Volumkontraktion in dem mit Punkt 0 der Isotherme III A₃₀ korrespondierenden 0 (Gel III A₂₀) noch nicht beendet zu sein. Sie geht offenbar auf $A\alpha$ noch weiter;

⁴⁷⁾ Das Auftreten solcher Flocken bei der Gallertbildung wurde schon früher ultramikroskopisch erwiesen: W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73. 150 (1911); Koll.-Zeitschr. 9, 312 ff. (1911).

⁴⁸⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 11, 147 (1912), Fig. 1 u. 2.

⁴⁹⁾ A. Rakowski, Koll.-Zeitschr. 9, 225 ff. (1911).

Fig. 6

denn die Kurven der Entleerung und Wiederentleerung kongruieren niemals, der Gelbau dürfte demnach auf A α noch eine Aenderung erfahren haben⁵⁰⁾. Der Grund für diese offenbar geringere Volumbeständigkeit ist darin zu suchen, daß III A₂₀ aus einer nur 20prozentigen wässrigen

Muttergallerte erhalten wurde, während III A₃₀ einer solchen von 30 Proz. Gelatinegehalt entstammt. Die geringere Volumbeständigkeit des Gels hat naturgemäß auch eine etwas andere Gestalt seiner Hysteresisfläche zur Folge.

Die Kurvenstücke O₂O₃O₂ beider Gele (III A₂₀ und III A₃₀) sind annähernd reversibel wie im Falle des Kieselsäuregels; sie sind dem gleichbenannten Teile des schematischen Diagramms⁵¹⁾ vollkommen analog. Die geringe Flüssigkeitsaufnahme von etwa zwei Proz. auf dieser Strecke erklärt sich demnach ebenso wie beim Gel der Kieselsäure: durch Entlastung der Spannungen des Gelgerüsts infolge Ausebnung der Menisken; das Gel und damit das Hohlraumvolumen dehnt sich innerhalb der Elastizitätsgrenzen der Gerüstsubstanz bis zum Verschwinden jeder Spannung.

Es sei noch erwähnt, daß das Diagramm von III A₂₀ dem von van Bemmelen am Eisonoxydgel aufgenommenen ähnelt, welches zum Vergleich hierneben wiedergegeben ist (Fig. 7).

Der ultramikroskopische Befund.

Genau die gleichen Erscheinungen, die 1911⁵²⁾ am Kieselsäuregel während des „Umschlags“ im Spaltultramikroskop beobachtet wurden, konnten an den gehärteten Gelatinegallerten von neuem festgestellt werden.

Im flüssigkeitserfüllten Zustande, z. B. nach Durchtränkung mit Benzol, erscheint das Gel fast optisch leer. Der Beginn des „Umschlags“ kennzeichnet sich dann durch das

⁵⁰⁾ In Anbetracht der langen Dauer, welche die korrekte Aufnahme solcher Isothermen erheischt, war es nicht möglich, den Zyklus nochmals zu durchlaufen.
⁵¹⁾ Fig. 1.

⁵²⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 359 ff. (1911); W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 165 ff. (1911); Koll.-Zeitschr. 9, 312—316 (1911).

Fig. 7

Auftreten submikroskopischer Heterogenitäten, die einem fortwährenden Wechsel ihrer Helligkeit, und beim Hineinwachsen in das Gebiet der mikroskopischen Auflösbarkeit, auch einem fortwährenden Wechsel ihrer Konturen unterworfen zu sein scheinen. Wir werden nicht verfehlen, wenn wir in diesen Diskontinuitäten die in Form winziger Bläschen vorhandene Dampfphase vermuten, zerteilt im Amikronenskelett des Gels. Ganz analog wie im Falle des Kieselsäuregels besteht der Bläscheninhalt aus Dampf, der von feinsten Gelwänden durchsetzt ist, die Bläschenwandung aber aus einem Gemisch der Gerüstsubstanz mit dem flüssigen Imbibitionsmedium; der Brechungsunterschied von Wand und Inhalt bedingt das Sichtbarwerden der Heterogenität im Ultramikroskop.

Im weiteren Verlauf des „Umschlags“ wird von den größer und größer werdenden Bläschen immer mehr Licht abgelenkt, so daß es schließlich unmöglich wird, in der blendenden Lichtfülle weiterhin Beobachtungen anzustellen.

Das entleerte-Gel zeigt im Gegensatz zu manchen fast optisch leeren Gelproben der Kieselsäure eine sehr deutliche Heterogenität großer Feinheit, die sich jedoch von derjenigen des „Umschlags“ leicht unterscheiden läßt.

Dieser ultramikroskopische Befund läßt gleichfalls auf eine wesensähnliche Bauart der gehärteten Gelatinegele mit dem Gel der Kieselsäure schließen.

Folgerungen bezüglich der von O. Bütschli behaupteten „Wabenstruktur“ der Gelatinegallerten.

Eine bereits im Jahre 1911 veröffentlichte Untersuchung über die ultramikroskopische

Struktur von Gallerten⁵³⁾ gelangte u. a. zu dem Ergebnis, daß die Struktur der Gelatinegallerten eine sehr viel feinere ist, als die Bütschli'sche Wabentheorie behauptet. Hier möge sogleich bemerkt sein, daß der Verfasser sich bei dieser Schlußfolgerung nur gehalten hat an die von Bütschli tatsächlich wahrgenommenen feinsten mikroskopischen Diskontinuitäten, die von Bütschli als „Waben“ angesehen wurden und etwa 700–800 μ im Durchmesser halten sollen, sich also nicht mehr allzu weit von der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops befinden, während die eine Gallerte aufbauenden Teilchen dem sub- und amikroskopischen Gebiete angehören, wie die genannte Untersuchung unzweifelhaft ergab. Damit soll gesagt sein, daß Erweiterungen der Wabentheorie, wie Uebertragung derselben in das amikroskopische Gebiet, bei obiger Schlußfolgerung natürlich keine Berücksichtigung fanden, da solche Erweiterungen mehr der Hypothese angehören und sich übrigens die Wabentheorie in ihrer ureigentlichen Form auch nur auf das Gebiet der mikroskopischen Sichtbarkeit gründete. Davon später mehr.

Bütschli kam, wie bekannt, bei Gallerten der Gelatine speziell dadurch zur Beobachtung von Strukturbildern, daß er dieselben in dünner Schicht auf einem Deckglas oder einem Objektträger in Härtemitteln (Alkohol, Chromsäure u. a.) gerinnen ließ. Daß hierbei ganz naturgemäß gröbere Diskontinuitäten auftreten mußten, die sich zwar für die mikroskopische Beobachtung recht gut eignen, aber zu der wahren Gallertstruktur, was ihre Formbestandteile anlangt, keine wesentliche Beziehung haben, das erhellt allein aus folgenden Tatsachen:

1. Würfel aus Gelatinegallerte vermindern bei der allmählichen Härtung mittelst Alkohol ihr Volumen um mehr als 50 Proz.⁵⁴⁾

2. Es ist schon von Bütschli's⁵⁵⁾ eigenen Versuchen her bekannt, daß solche Hydrogallertwürfel der Gelatine beim plötzlichen Härten durch Einwerfen in absoluten Alkohol eine weitgehende Schrumpfung erleiden.

Die erste Tatsache wurde von Bütschli merkwürdigerweise nicht erkannt. Aber schon im Lichte der zweiten Tatsache können wir nicht gut die erwähnten Gerinnungsstruk-

turen für wahre Gallertstrukturen nehmen, dem Alkohol also gewissermaßen „nur“ die Rolle eines Fixationsmittels zuerkennen. Die Deformation eines Würfels in Alkohol ist eine allseitige; fixiert man die Gallerte einseitig auf dem Deckglas, so ist leicht einzusehen, daß die Wirkung des Alkohols jetzt in inneren Zerreißungen der wahren Struktur⁵⁶⁾, d. h. in dem Auftreten grober Diskontinuitäten bestehen muß, deren Charakter vollständig abweicht von der ursprünglichen Gallertstruktur. Solche Zerreißungen werden verständlicher, wenn man bedenkt, daß die unveränderte Gallerte eine amikroskopische Heterogenität besitzt, auf deren Basis, wie 1911 dargelegt wurde⁵⁷⁾, sich derartige Gerinnungsbilder leicht entwickeln können. Dies ist aber auch der einzige Zusammenhang, der zwischen der wahren Struktur unveränderter Hydrogallerten und der „sekundären“ Struktur so behandelter Systeme besteht. Ein Bild oder einen Maßstab für die Beurteilung der wahren Gallertstrukturen dürfte eine solche Methodik ihrer „Sichtbarmachung“ nicht geben.

Der Verfasser ist nicht der Meinung, daß aus Beobachtungen dieser Art Schlüsse von solcher Allgemeingültigkeit, wie sie in der Wabentheorie Bütschli's niedergelegt sind, gezogen werden dürfen, von der keineswegs ganz einwandfreien Deutung der beobachteten Strukturbilder abgesehen, auf welche schon von anderen wiederholt hingewiesen wurde.

Außer zu den ultramikroskopischen Befunden⁵⁸⁾ stehen Bütschli's Ansichten über den Bau von Gallerten in Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bezüglich der Dampfspannungsisothermen von Gelatinealkogelen und -benzogenen. Die Kapillartätstheorie der Gele ist es hier, die, wie wir sahen, einen Maßstab für die Größe der Hohlräume in einem solchen Gel liefert. Da finden sich denn nun Kapillardurchmesser, die in überwiegender Mehrzahl um das 30–100fache kleiner sind als die von Bütschli in Gelatinegallerten annähernd gleicher Konzentration sichtbar gemachten Waben, welche die im Vergleich mit den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen enorme Größe von 700–800 μ besitzen sollen. Daß solche Kapillaren keine merkliche Dampfdruckerniedrigung mehr zu geben vermögen,

⁵³⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125–172 (1911); Koll.-Zeitschr. 9, 312 ff. (1911).

⁵⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 100 (1917), vgl. S. 46 im Anhang.

⁵⁵⁾ O. Bütschli, loc. cit. 5 ff. (1896).

⁵⁶⁾ Hervorgerufen durch teilweise — infolge Haftens am Deckglas — behindertes Schrumpfen.

⁵⁷⁾ W. Bachmann, loc. cit. 156.

⁵⁸⁾ R. Zsigmondy, loc. cit. 359–361 (1911); W. Bachmann, loc. cit. 169–171 (1911).

Kapillarradien (berechnet von Anderson).

Wasser		Alkohol		Benzol	
T = 73,26 Dynen/cm		T = 23,09 Dynen/cm		T = 29,51 Dynen/cm	
$s_0 = 1,274 \cdot 10^{-5}$		$s_0 = 8,362 \cdot 10^{-5}$		$s_0 = 2,609 \cdot 10^{-4}$	
$\sigma = 0,99913$		$\sigma = 0,797$		$\sigma = 0,884$	
$p_0 = 1,27 \text{ cm Hg}$		$p_0 = 3,26 \text{ cm Hg}$		$p_0 = 6,0 \text{ cm Hg}$	
p cm Hg	r $\mu\mu$	p cm Hg	r $\mu\mu$	p cm Hg	r $\mu\mu$
1,25	69,39	3,2	59,70	5,6	31,49
1,2	19,46	3,0	13,40	4,8	9,736
1,15	11,11	2,8	7,328	4,0	5,364
1,1	7,672	2,6	4,925	3,6	4,257
1,05	4,795	2,4	3,636	3,2	3,457
1,0	4,613	2,2	2,832	3,0	3,137
0,95	3,796	2,1	2,532	2,8	2,854
0,9	3,200	2,0	2,279	2,6	2,601
0,85	2,746	1,9	2,064	2,4	2,373
0,8	2,385	1,8	1,875	2,2	2,167
0,75	2,093	1,7	1,710	2,0	1,979
0,7	1,850	1,6	1,564	1,8	1,806
0,65	1,646	1,5	1,435	1,6	1,645
0,6	1,470	1,4	1,317	1,4	1,494
0,55	1,317	1,3	1,212	1,2	1,351
0,5	1,182	1,2	1,114	1,0	1,213
0,4	0,954	1,0	0,942	0,6	0,944

Darin bedeuten σ die Oberflächenspannung, p_0 der gesättigte Dampfdruck der in Betracht kommenden Flüssigkeit, p der Dampfdruck beim Umschlagspunkt; s_0 und σ sind die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, r die Kapillarradien.

lehrt eine einfache Berechnung von p_1 , dem Dampfdruck der Innenflüssigkeit des Gels, bei gegebenem Kapillarradius r ($= 350-400 \mu\mu$) aus der Seite 88 genannten Formel. Die obige Tabelle der Kapillarradien zeigt bereits, daß die Innenflüssigkeit in Kapillaren so großen Durchmessers sehr nahe ihren gewöhnlichen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur aufweisen müßte. Daß sich hierfür keinerlei Anhaltspunkte im Verlaufe der Dampfdruckisothermen vorfinden, darauf wird weiter unten noch kurz einzugehen sein. Wenn aber die Bütschli'schen Hohlräume, ihre Existenz in gewissen Fällen wirklich zugegeben, zu dieser Funktion der Dampfdruckerniedrigung der Innenflüssigkeiten nicht mehr befähigt sind, so beteiligen sie sich ja gar nicht an einer der wichtigsten grundlegenden Eigenschaften eines Gels; es sind dann gewissermaßen nur „tote“ Hohlräume, die gegenüber der sehr viel feineren, wirksamen Struktur des Gels keine wesentliche, sondern nur eine sekundäre, morphologisch zufällige Rolle spielen.

Daß die Wabentheorie einer Reihe von Erscheinungen nicht gerecht wurde, fühlte ihr Schöpfer wohl selbst. Dies mag für Bütschli den Anlaß gegeben haben, seine Theorie nicht unbedeutend zu erweitern. So mußte er sich,

um die Durchtränkbarkeit mancher Gele erklären zu können, dazu verstehen, die Wabenwände als von zahlreichen Poren durchsetzt anzunehmen. Man geht wohl in der Vermutung nicht fehl, daß eine weitere gedankliche Konsequenz dieser Hilfsannahme die war, daß die Wabenwände aus feinsten Globuliten aufgebaut sein könnten (B. 1896). Es kann nicht geleugnet werden, daß sich die Wabentheorie durch solche Erweiterungen auf Kosten ihrer Selbständigkeit den Nägeli'schen Anschauungen sehr stark annähert. Der Verfasser ist der Meinung, daß die erweiterte Wabentheorie eigentlich nur einen Unterfall der von Nägeli postulierten mizellaren Struktur der Gele darstellt. Dies wird deutlicher durch einen Hinweis auf folgende ultramikroskopische Beobachtung werden, die bereits 1911 gemacht wurde: mit wachsender Konzentration der gallertbildenden Substanz werden die bei verdünnten Gallerten zwischen den Submikronenhäufen befindlichen, relativ beträchtlichen, optisch leeren Räume zunehmend kleiner, jene Räume also zunehmend mit Substanz (Submikronen) erfüllt, bis eine Differenzierung infolge der großen Annäherung der Submikronen naturgemäß unmöglich wird (optisch homogene konzentrierte Gallerte). Die Größe derartiger

„Waben“ (eben jener optisch leeren Räume), wird mit wachsender Konzentration also dauernd abnehmen (worauf sich tatsächlich bei Bütschli selbst Hinweise vorfinden⁵⁹⁾). Man kann sich in weiterer Verfolgung eines solchen Verlaufes als Grenzfall den denken, daß die Bütschli'schen Waben schließlich (bei hoher Gallertkonzentration) als solche überhaupt ihre Realität verlieren bzw. sich vom Kapillardurchmesser, d. i. dem mittleren Abstände der Submikronen, in ihrer Größenordnung nicht mehr unterscheiden werden. Die Bütschli'schen Waben sind und bleiben dann eine sekundäre Struktur der Gele, wenn man eine solche Entstehungsweise zugibt, und Bütschli selbst hält schon, wie gesagt, einen Aufbau der Wabenwände aus feineren Formelementen für möglich. Die Bütschli'schen Waben erscheinen bei einer solchen Bildungsweise als etwas mehr Zufälliges, ganz und gar nicht aber als eine geometrische Struktur von relativer Regelmäßigkeit. Das Auftreten solcher „Waben“ würde an die Gallertkonzentration gebunden und in jedem Falle von der ungleich feineren Mizellarstruktur überlagert sein.

In den vom Verfasser untersuchten, gehärteten, starren Gelatinegelen würden Bütschli'sche Waben von einem größeren Durchmesser als er den Gelkapillaren — vergleichbar etwa den „Poren“ der „Wabenwände“ — zukommt, nun schon deshalb keinesfalls anzunehmen sein, weil ihre Existenz durch einen langen, fast horizontalen Ast im Verlaufe der Dampfdruckisotherme hätte zum Ausdruck kommen müssen, bei im übrigen einer Ordinate, die nahezu dem Grenzdampfdruck der betreffenden Flüssigkeit für die gegebene Temperatur entspricht. Davon ist in den beigegebenen Diagrammen nichts zu bemerken; der Dampfdruck fällt vielmehr auf der $Z\gamma$ -Kurve (O_3 O_2 O) steil ab. In diesen Gelen, die übrigens hinsichtlich ihrer Konzentration annähernd jenen entsprechen, welche Bütschli auf dem Deckglas zur Sichtbarmachung ihrer Struktur gerinnen ließ, wi. den also Wabendurchmesser und Kapillardurchmesser (Durchmesser der „Poren“ der „Wabenwände“) sich nicht mehr unterscheiden, sondern als gleich anzunehmen sein. Damit verlören die Bütschli'schen Waben im vorliegenden Falle ihre morphologische Besonderheit.

Bütschli hat zweifellos das außerordentliche Verdienst, den heterogenen Bau einer großen Zahl starrer und halbstarrer Kolloide

bereits mit mikroskopischen Mitteln und als erster Forscher demnach experimentell sicher gestellt zu haben; denn der genetische Zusammenhang seiner Strukturbilder mit der wahren Gallertstruktur kann nicht geleugnet werden und ist schon mehrfach betont worden,⁶⁰⁾ wenn auch die Formbestandteile der Gelmizellarer Natur sein und den Bütschli'schen Waben, sofern sie auftreten, ein mehr sekundärer Charakter zukommen dürfte, der von einer ungleich feineren Mizellarstruktur überlagert ist. In diesem Sinne ist die Wichtigkeit des Bütschli'schen Erscheinungsgebietes nicht zu bezweifeln: es schließt sich eng an das ultramikroskopische und amikroskopische Gebiet an, auf dessen Elementen sein Auftreten fußt. Eine Vereinigung der Nägeli'schen Mizellartheorie der Gele mit der Bütschli'schen Wabentheorie in noch erweitertem Sinne wird insbesondere von Wo. Ostwald vertreten, sowie auch von N. Gaidukov für möglich gehalten.

Zusammenfassung der an den Gelatine-Alko- und Benzol-Gelen erhaltenen Versuchsergebnisse.

1. Die Alko- und Benzolgele der Gelatine zeigen, abgesehen von einigen — den allgemeinen Charakter nur wenig berührenden — Besonderheiten, die in den mechanischen Eigenschaften ihres Gelgerüsts begründet sind, eine weitgehende Gleichartigkeit bezüglich des Verlaufes und der Hysteresiszyklen ihrer Dampfspannungsisothermen mit solchen an Kieselsäure- und anderen Gelen erhaltenen Kurvenzügen. Allen Kurvenbildern liegt ein gemeinsamer Typus zugrunde, wie er in idealer Vollkommenheit durch das schematische Diagramm des Wasserzyklus im Gel der Kieselsäure, welches van Bemmelen entwarf, etwa dargestellt wird. Diese Uebereinstimmung deutet auf eine gemeinsame ursächliche Grundlage der gleichverlaufenden Vorgänge hin: Dampfdruckerniedrigung der Imbibitionsflüssigkeiten durch die Wirkung der Kapillarität in einem amikroskopisch feinen Hohlraumssystem. Eine solche Gemeinsamkeit im Verhalten bei Flüssigkeitsentleerung und -füllung läßt sich, als Folgerung aus der Theorie Zsigmondys, für alle porösen Körper mit feinkapillaren Hohlräumen und hinreichend widerstandsfähigen Hohlraumwänden voraussehen, sofern sekundäre Prozesse, wie etwa chemische Reaktionen

⁵⁹⁾ O. Bütschli, loc. cit. 172 (1898).

⁶⁰⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 156 ff., 170 (1911).

zwischen Gerüstsubstanz und imbibierter Flüssigkeit, als ausgeschlossen gelten dürfen.

2. Die Theorie, in ihrer Anwendung auf die Isothermen volumbeständiger Gele, bietet eine wertvolle Ergänzung zur Ultramikroskopie, indem sie uns Aufschluß verschafft über die Feinheiten der räumlichen Struktur, von denen uns das Ultramikroskop allein keine befriedigende Vorstellung mehr zu geben vermag.

3. Der Typus der Hysteresiszyklen müßte, wenn die Theorie zutrifft, nicht nur unabhängig sein von der Natur der imbibierten Flüssigkeiten, sondern auch unabhängig gedacht werden können von der Natur des Gelgerüsts. Für die Zulässigkeit dieses letzteren Schlusses bringen die mitgeteilten Ergebnisse den indirekten Beweis.

4. Die Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die gehärteten Gelatinegele erlaubt eine angenäherte Berechnung ihrer Hohlräume. Im Mittel sind dieselben 30- bis 100 mal kleiner als die von Bütschli allgemein in solchen Gelen durch Gerinnungsmittel sichtbar gemachten Hohlräume (Waben). Die Bütschli'schen Waben mit ihrer im Verhältnis zu den wirklich vorliegenden mikroskopischen Dimensionen enormen Größe von 700 bis 800 μ können als dampfdruckerniedrigende Faktoren keine Rolle spielen und sind daher für eine besonders charakteristische Eigenschaft der Gele, für ihre Hysteresiszyklen unverantwortlich.

Die eigentliche und vor allem in obiger Beziehung einzig wirksame Gelstruktur erweist sich auch nach den vorliegenden Untersuchungen als ungewöhnlich viel feiner als die Bütschli'schen Waben.

Die Färbung der Baumwollfaser mit basischen Farbstoffen in kolloidchemischer Beleuchtung.

Von R. Haller (Großhain).

(Eingegangen am 28. Mai 1918.)

Die basische Färbung der Baumwolle war schon oft Gegenstand von Erörterungen, welche aber in den allermeisten Fällen von praktischen Gesichtspunkten ausgingen und den intimeren Mechanismus wenig würdigten.

Ich habe nun in verschiedenen Arbeiten versucht, die einzelnen Baumwollfärbungen auf ihre Entstehung hin zu untersuchen und habe in dieser Weise die substantive Färbung¹⁾, die Entwicklungsfarben²⁾, worunter ich die auf der Faser erzeugten Färbungen mit unlöslichen Azofarbstoffen verstehe, sowie die Beizenfarbstoffe³⁾ analysiert. Da gerade letztere bezüglich der Entstehung der Färbungen viele Analogien mit dem Fixieren basischer Farbstoffe auf Baumwolle aufweisen, es dient in beiden Fällen eine Vorbereitungsoperation, das „Beizen“, dazu, den Farbstoff echt auf der Faser zu befestigen, so habe ich es unternommen, auf Grund der in mir durch die erwähnten früheren Untersuchungen gefestigten Anschauungen⁴⁾, auch an die Aufklärung der mittelst basischer Farbstoffe auf Baumwolle erhaltenen Färbungen zu gehen.

Suchen wir uns aus der älteren Literatur über die damaligen Anschauungen ein Bild zu verschaffen, so darf nicht vergessen werden, daß zur Zeit, als Schützenberger sein noch heute wertvolles Werk über die Farbstoffe herausgab, nur sehr wenige basische Farbstoffe bekannt waren. Die Färberei mit diesen Substanzen hatte damals erst ihren Anfang genommen, so daß naturgemäß über diesen Gegenstand wenig in dem erwähnten Werke zu finden ist.

Die späteren Handbücher der Färberei, wie z. B. das von Knecht-Rawson-Loewenthal, widmen diesen Farbstoffen und deren Fixierungsmethoden selbstverständlich größere Aufmerksamkeit, da nun die Anzahl und die Verwendbarkeit dieser leuchtenden Farben ja außerordentlich zugenommen hatte. Wir erfahren hier, daß zum Färben von Baumwolle in basischen Farbstoffen das gebleichte Färbegut zunächst einer Behandlung mit Tannin unterworfen wird, welcher eine solche in der Lösung eines Antimonsalzes zu folgen hatte. Die Gerbsäure bildet mit dem Antimon eine unlösliche Verbindung, welche ihrerseits wieder mit dem Farbstoff zu einer gefärbten Tannin-Antimon-Farbstoffverbindung, dem auf der Faser befestigten Farblack, zusammentritt. An Stelle von Antimon können auch andere Metalle, besonders Zink und Alu-

¹⁾ Lehne's Färber-Zeitung 1914, Heft 15 u. 16.

²⁾ Lehne's Färber-Zeitung 1913, 227.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 13, 255 (1913).

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 127 (1917).