

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Thomasiusstraße 2.

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band R. M. 20.-

Ueber Kalziumazetatgele. I.

Von P. C. L. Thorne und C. G. Smith (London)¹⁾.

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Die bisher bekannten Substanzen, die leicht zur Gelbildung neigen, sind — chemisch betrachtet — komplexe Gebilde, und die Eigenschaften der entstehenden Gele hängen von der Vorbehandlung der verwandten Stoffe ab. Es sind deshalb häufig Versuche unternommen worden, Gele von Substanzen bekannter und konstanter Zusammensetzung herzustellen. Auf Grund einer Betrachtung über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des Niederschlags von der Konzentration, bei der die Reaktion erfolgt, konnte P. P. v. Weimarn²⁾ durch rasche Abkühlung in flüssiger Luft eine große Anzahl anorganischer Salze, speziell Rhodanide, in Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemischen in glasiger oder gelartiger Form erhalten. Später haben Gortner und Hoffmann³⁾ und Wolf und Rideal⁴⁾ Gele von Dibenzoyl-l-cystin in Wasser dargestellt und untersucht. Diese Substanz besitzt zwar eine ziemlich komplizierte Struktur, ist aber wohldefiniert und bietet keine derartigen Schwierigkeiten, wie sie sich beim Arbeiten mit Proteinen ergeben.

Ihre Gelstruktur verdanken sie wahrscheinlich ihrer Fähigkeit, Verkettungen zu bilden, die zu einer Faserstruktur führen, durch die sie eine beträchtliche Wassermenge aufzunehmen vermögen. Es ergab sich die interessante Fest-

stellung, daß viele der untersuchten Gele 0,2 Proz. und weniger feste Substanz enthielten und doch noch derartige Festigkeit besaßen, daß sie beim Umkehren des Gefäßes nicht ausflossen. Gele von Lithium- und Natriumuraten^{5) 6)} gleicher Konzentration zeigen zuweilen ebenfalls Faserstruktur; Untersuchungen nach der Debye-Scherrer-Methode bewiesen, daß die Fibrillen aus kleinen Kriställchen bestanden, die auch Doppelbrechung zeigten. Bei Cyklopentadien, das in Benzol und Nitrobenzol quillt und dispergiert wird, konnten Staudinger und Bruson⁷⁾ zeigen, daß der kolloide Zustand durch Polymerisation der Teilchen herbeigeführt wird.

Rona und Takata⁸⁾ gelang es, eine Anzahl Gele von Chinin- und Eukupinsalzen in Phosphat- und Azetatpufferlösungen herzustellen, und sie studierten den Einfluß einer p_H -Änderung des Puffers auf die Stabilität der Gele.

Es existiert auch eine ausgedehnte Patentliteratur, die sich mit der Herstellung von „festem“ Alkohol befaßt, der sich für Transport und als fester Brennstoff eignet. Während die Mehrzahl der Patente mehr oder minder kompliziert zusammengesetzte Stoffe verwendet, für die das oben über Proteine Gesagte gilt, wird in einem, das von Baskerville⁹⁾ stammt,

¹⁾ Uebersetzt von W. Rödiger (Leipzig).
²⁾ P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. 6, 182 (1910); 9, 25 (1911).
³⁾ R. A. Gortner u. W. F. Hoffmann, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2199 (1921).
⁴⁾ C. G. L. Wolf u. E. K. Rideal, Biochem. Journ. 16, 548 (1922).

⁵⁾ H. Schade, Zeitschr. f. klin. Med. 93, 1 (1922).
⁶⁾ E. Keeser u. H. Zocher, Kolloidchem. Beih. 17, 189 (1923).
⁷⁾ H. Staudinger u. H. A. Bruson, Ann. 447, 97 (1926).
⁸⁾ P. Rona u. M. Takata, Biochem. Zeitschr. 134, 97 (1926).
⁹⁾ C. Baskerville, U. S. P. 1 208 265 (1916).

eine Kalziumazetatlösung benutzt. Nach diesem Patent entsteht ein für Brennzwecke geeigneter fester Alkohol, wenn man etwa 10 Proz. dieser Lösung in Gegenwart einer Spur Stearinsäure dem Alkohol zusetzt.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit den Bildungsbedingungen dieser Kalziumazetatgele, ihrer Struktur und ihren hauptsächlichsten Eigenschaften. Für die Versuche wurde, außer wo es besonders angegeben ist, etwa 95 prozentiger aus Weingeist rektifizierter Alkohol verwendet. Falls erforderlich, wurde er durch Destillation über Aetzkalk gereinigt. Der Gehalt betrug dann 97–98 Proz.

Kalziumazetatlösungen.

Das Kalziumazetat wurde hergestellt durch Einwirkung von Eisessig auf gefälltes Kalziumkarbonat. 100 g Karbonat wurden in 500 bis 700 ccm destilliertem Wasser suspendiert und 110 ccm Essigsäure in kleinen Portionen zugegeben. Die Kalziumazetatlösung wurde vom ungelösten Karbonat abfiltriert und das Filtrat in Abdampfschalen auf dem Wasserbade eingengt. Dabei bildete sich eine sirupartige Flüssigkeit, die nur wenig Neigung zur Kristallisation zeigte, bei weiterer Konzentrierung sondern sich weiße flockige Massen ab. Die wurden entfernt, und aus der Mutterlauge schieden sich nach mehrtägigem Stehen nadelförmige Kristalle aus. Sowohl das Pulver als auch die Kristalle wurden durch Umkristallisieren gereinigt; die Flocken hatten sich augenscheinlich infolge der geringeren Löslichkeit des Azetats bei höherer Temperatur gebildet.

Lumsden¹⁰⁾ gibt Zahlen über die Löslichkeit des Kalziumazetats, aus denen hervorgeht, daß sich bei 0° in 100 Teilen Wasser 37,4 Teile Azetat lösen, bei 60° 32,7 Teile und bei 100° 29,65 Teile. Dieser Effekt beeinträchtigte die Ausbeute wesentlich.

Kristalle und Pulver wurden analysiert. Die Kristalle waren vom Monohydrat gebildet, denn 0,1230 g ergaben 0,0962 g Kalziumsulfat, was mit dem theoretischen Ergebnis von 0,09615 g für $\text{Ca} \begin{matrix} / \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \\ \backslash \text{OOC} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sehr gut übereinstimmt.

Der Reingehalt des Pulvers wurde bestimmt durch Fällung mit Oxalat und Rücktitration mit Permanganat: ein Grammatom Kalzium war enthalten in 159,5 g Azetat, das Molekulargewicht des wasserfreien Kalziumazetats beträgt 158,1 g.

Es wurde eine gesättigte Lösung von wasserfreiem Azetat bereitet und zur Darstellung der Kolloidlösungen verwandt. Der p_{H} -Wert der Lösung wurde mittels passender Indikatoren bestimmt und als zwischen 7 und 8,3 liegend gefunden. Dieser Wert wurde wiederholt nachgeprüft und diente als Maß für die Reinheit der Lösung. Die Salzmenge in der Lösung wurde durch Umwandlung in Sulfat, Glühen und Wägen bestimmt. Das Mittel einer Analysenreihe für zwei Lösungen war 24,29 und 24,66 g Kalziumazetat bezogen auf 100 ccm Lösung.

Darstellung der Gele.

Die Menge Kalziumazetat, die notwendig ist, um ein Gel zu bilden, ist abhängig vom Wassergehalt des Alkohols. Gibt man zu 10 ccm 98 prozentigem Alkohol nur 0,1 ccm Kalziumazetatlösung, so entsteht ein Gel, das sich 4 bis 5 Tage hält. Dieses Gel enthielt 0,024 g Kalziumazetat auf 8 g Gesamtmenge oder 0,3 Proz. Trockensubstanz. Daraus ergab sich, daß es bei noch weitgehender Reinigung des Alkohols möglich gewesen wäre, Gele mit noch geringerem Gehalt an fester Substanz herzustellen. Eine spätere Abhandlung, die sich mit der Struktur der Gele befassen soll, wird darauf nochmals eingehen. Das Gel war schwach opaleszent, im übrigen aber klar und enthielt einige eingeschlossene Luftbläschen, die bei der Gelatinierung linsenförmige Gestalt annahmen. Nach vier bis fünf Tagen wurde das Gel sehr weich, weiße gelatinöse Massen von wasserfreiem Kalziumazetat traten auf und es wurde Flüssigkeit abgeschieden.

Bei einem Gesamtgehalt von 12 Proz. Wasser im Alkohol konnten 1,3 ccm Azetatlösung zugesetzt werden, ohne daß Gelbildung eintrat.

Zwischen diesen beiden Extremen ließen sich Gele variierender Zusammensetzung herstellen. So veranlaßten bei einem Wasserzusatz von 0,5 ccm zu 9,5 ccm Alkohol, was einem Gesamtgehalt von 0,7 ccm Wasser auf 10 ccm Lösung entspricht, 0,5 ccm Kalziumazetatlösung Gelbildung. Bei 0,9 ccm Wassergehalt war 0,8 ccm Lösung erforderlich. Wurde der Kalziumazetatzusatz weiter gesteigert, so wurde schließlich ein Grenzwert erreicht, jenseits dessen keine Gelatinierung mehr eintrat. Je geringer der Wassergehalt des Alkohols war, um so breiter war der Bereich der Gelbildung. Bei einem Wassergehalt von 0,7 ccm Wasser in 10 ccm Gemisch erfolgte Gelbildung bei Zusatz von 0,5–2,0 ccm Kalziumazetatlösung, während 0,9 ccm Wassergehalt die Grenzen auf 0,8 bzw.

¹⁰⁾ Lumsden, Journ. Chem. Soc. **81**, 355 (1902).

1,4 ccm Azetatlösung herunterdrückten. Ohne Wasserzusatz, d. h. bei 98 prozentigem Alkohol, trat noch Gelbildung bei 0,1 und anderseits 5 ccm Azetatzusatz auf. Fig. 1 gibt graphisch das Gebiet wieder, innerhalb dessen Gelbildung auftritt; auf der Abszisse ist der Azetatzusatz, auf der Ordinate der Wassergehalt aufgetragen. Es geht daraus hervor, daß ein Wassergehalt von 1 ccm auf 10 ccm Lösung die Gelatinierung vollständig unterbindet.

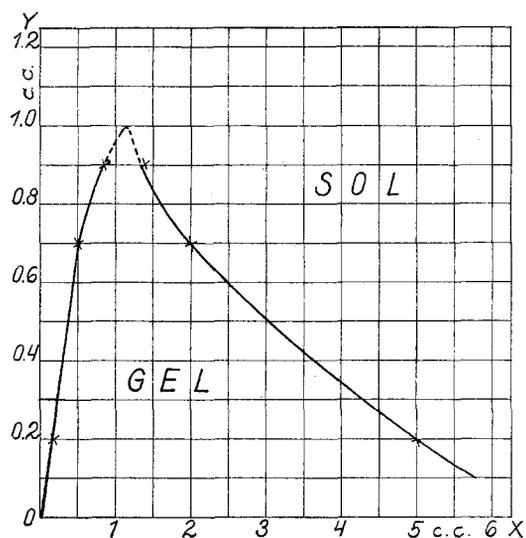


Fig. 1 Gelatinierung in Wasser-Alkoholgemischen.
 OX = ccm Kalziumazetat in 10 ccm Lösung.
 OY = ccm Wasser in 10 ccm Lösung.

Oberhalb der oberen Grenze wurde mit dem Kaliumazetat genügend Wasser zugegeben, um das Verhältnis Wasser/Alkohol so zu ändern, daß sich eine Azetatsuspension bildete. Diese Suspension gab einen deutlichen Tyndalleffekt, aus dem sich auf das Vorhandensein von fadenartigen Fibrillen schließen ließ, besonders in Nähe der Gelatinierungsgrenze. Diese Faserbildung ist auch der Grund für die hohe Viskosität, die wesentlich höher als die der Azetatlösung ist. Fig. 2 gibt die Viskosität eines typischen Sols im Vergleich zu der einer Azetatlösung wieder.

Stabilität.

Keins der Gele scheint sehr stabil zu sein, unmittelbar nach der Herstellung tritt Synärese ein, die stetig zunimmt, bis nach 4—5 Tagen das Gel völlig zerfallen ist. Es war auch nicht immer möglich, Gele gleicher Lebensdauer zu erzielen, viele Gele waren nicht mehr als 24 Stunden beständig. Dem Vergehen des Gels ging die Bildung sporenartiger Knötchen voraus, die

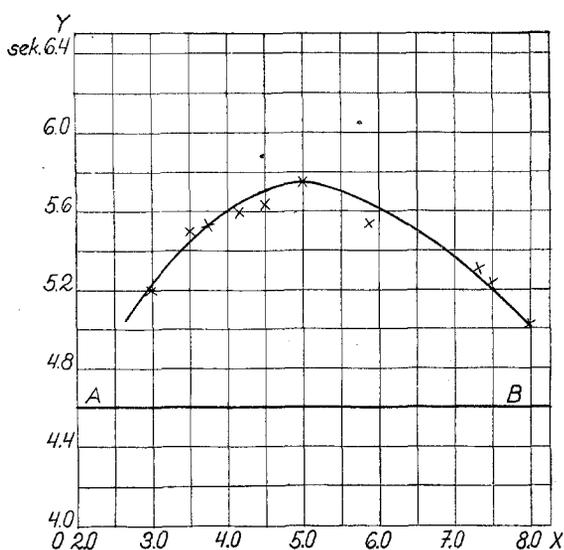


Fig. 2 Viskosität des Kalziumazetatsols.
 OX = ccm Kalziumazetatlösung in 10 ccm Gesamtlösung.
 OY = ccm Durchlaufzeit des Sols in Sekunden für 10 ccm im Ubbelohdeviskosimeter bei einem Druck von 45 ccm Wassersäule.
 AB = Durchlaufzeit von 10 ccm Azetatlösung im gleichen Viskosimeter bei gleichem Druck.

an Zahl und Größe zunehmen. Fig. 3 und 4 zeigen Gele verschiedenen Alters und geben auch die Knötchenbildung deutlich wieder. Fig. 3 stellt Gele mit Natriumoleatzusatz dar, das die Lebensdauer erhöht (vgl. S. 118). A und B sind eine Woche alte Gele. Obgleich A unter Flüssigkeitsaustritt auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums eingeschrumpft ist, sind die Knötchen noch im gelartigen Rückstand suspendiert. Bei C, das ein einen Monat altes Gel darstellt, ist der Gelcharakter verschwunden, es ist nur eine krümlige Masse zurückgeblieben. Gel B in der Mitte hat das gleiche Alter wie A, hat aber nur wenig Flüssigkeit abgeschieden, kleine Knötchen sind über das ganze Gel verteilt. Die Knötchen in Fig. 3 sind wenig zahlreich und damit größer als in der nächsten Fig. 4, die Gele in verschiedenen Entwicklungsstadien zeigt. Sie enthielten kein Natriumoleat und waren deshalb weniger beständig. Wie A zeigt, war nach drei Tagen völlige Zersetzung eingetreten. Gel B und C, die zwei bzw. einen Tag alt sind, enthalten eine Menge sehr kleiner Knötchen. D stellt ein fünf Stunden altes Gel dar, das nur eine sehr geringe und deshalb auf dem Bilde unsichtbare Opaleszenz und keine Knötchen aufwies.

Die abgeschiedene Flüssigkeitsmenge bei fortschreitendem Wachstum der Knötchen war der Anzahl der letzteren proportional. Bei Flüssig-

sigkeitsaustritt wurde das Gel weich und löste sich unter Kontraktion von den Gefäßwänden. Nach einer bestimmten Zeit, die von den Herstellungsbedingungen abhängig war, sanken in dem erweichten Gel die Knötchen infolge ihres Gewichts nach und nach nach unten und bildeten dort eine grobe Suspension, während sich darüber nur Flüssigkeit befand. Mit der Ver-

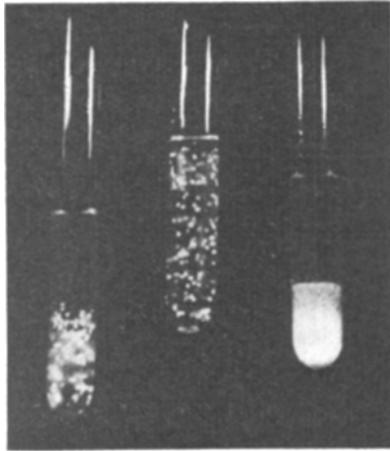


Fig. 3

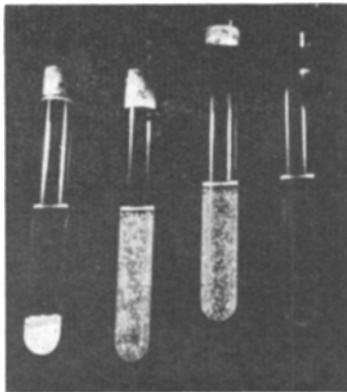


Fig. 4

größerung der Knötchen änderte sich auch ihr Typus von amorph in kristallin, wobei von dem ursprünglich amorphen Kern Kristalle strahlig nach allen Seiten wuchsen. Offenbar verzögert also die Gelbildung die Kristallisation. Wie in Fig. 1 dargestellt ist, findet aber nur innerhalb der bezeichneten Grenzen Gelbildung statt, während außerhalb sofort Kristallisation erfolgt, ohne intermediäre Gelatinierung.

Bei Zusatz von 0,1 ccm Kalziumazetatlösung zu 10 ccm 98 prozentigem Alkohol bildete sich ein stark opaleszierendes Gel, das aber gelatinöse Flocken enthielt. Stieg die Wassermenge im Alkohol auf 5 Proz. bei konstantem Azetatzusatz, so entstanden weder ein Gel noch gelatinöse Massen, sondern im Verlauf von 24 Stunden bildeten sich in der Flüssigkeit kleine nadelartige Kristalle. Mit steigendem Wassergehalt im Alkohol mußte auch die Azetatmenge erhöht werden, um die Kristalle noch zu erzielen; schließlich bei über 15 Proz. Wasser blieb, abgesehen von einem geringfügigen gelartigen Niederschlag, alles Kalziumazetat in Suspension.

Die Entwicklung dieser Kristalle zeigen Fig. 5 und 6.

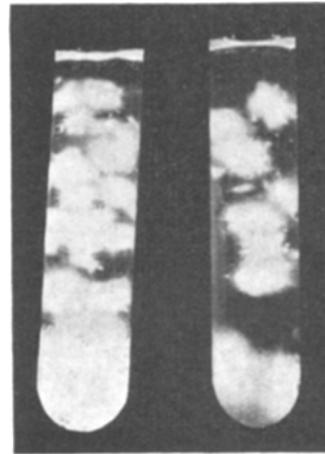


Fig. 5

Fig. 6

In den Gelen mit größerem Wassergehalt bildeten sich auch mehr Kristalle aus. In dem Maße, wie der Wassergehalt zunahm, erfolgte ein Uebergang der amorphen Knötchen zu Kristallen, bis schließlich nur noch Kristalle gebildet wurden. Wurde ein Stoff mit großer Affinität zu Wasser, wie etwa Azeton, zugesetzt, so wurde die Neigung zur Kristallbildung derart beeinflusst, daß man 50 Proz. Wasser zugeben mußte, damit sich bei der Zersetzung des Gels Kristalle bildeten. Azeton, in genügenden Mengen dem Alkohol zugesetzt, ergab einen gelartigen Niederschlag, zu dem gleichen Ergebnis führte Wasserentzug, woraus hervorgeht, daß etwas Wasser zur Gelbildung notwendig ist. Dies Verhalten bestätigt die Annahme, daß die Gelatinierung eine gehemmte Kristallisation ist. Die Gegenwart von Azeton verringerte auch die Stabilität des wasserhaltigen Gels infolge Wasserbindung und daraus folgender Konzentrations-

änderung der Phasen. Die Kristalle entwickelten sich rasch von meist äußerst kleinen Kristallisationskernen aus, jedoch wuchsen sie, wenn sich vorher Knötchen gebildet hatten, um diese herum. Wenn in dem gleichen Gel Knötchenbildung und Kristallisation erfolgten, geschah ersteres stets vor letzterem und zwar deshalb, weil sich stets das Verhältnis wasserfreies Kalziumazetat zu Wasser — unter Ausscheidung des ersteren — so weit verringerte, bis die Wassermenge zur Bildung des Monohydrats ausreichend war, das sich nun auszuschleiden begann. Das Wasser wurde durch Alkohol und Salz gebunden, durch ersteren der größte Anteil.

Der Rückstand des azetonhaltigen Gels wurde untersucht, und dabei wurde in der flüssigen Phase Azeton gefunden, in der festen nicht, dahingegen enthielt letztere eine Spur okkludierten Alkohols, der sich auch mit Äther nicht auswaschen ließ. In welcher Form auch immer das Azetat im Gel vorhanden sein mag, für die Bildung eines stabilen Alkoholats wurde kein schlüssiger Beweis erbracht. Es ist auch höchst unwahrscheinlich, daß ein derartiger Komplex stabil wäre wegen der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol¹¹⁾.

Die Eigenschaften ohne Wasser hergestellter Gele bestätigten unsere früheren Beobachtungen über den Einfluß des Wassers auf die Stabilität. Alkoholische Lösungen von Kalziumchlorid und Natriumazetat wurden gemischt, und, obwohl die gelösten Mengen nur gering waren, es bildete sich sofort ein Gel. Das dabei gebildete Natriumchlorid war ohne Einfluß auf das Gel, das länger als eine Woche beständig blieb, die geringste Spur Essigsäure oder Wasser setzte jedoch die Lebensdauer beträchtlich herab. Wurde bei der Herstellung der Gele von Kalziumazetatmonohydrat ausgegangen, so hielten sie sich nicht so lange, außerdem waren sie nicht so opaleszent wie die anderen. In den Solen war im Bogenlicht eine Menge fadenartiger Büschel zu erkennen. Essigsäure setzte die Lebensdauer des Gels herab, Valeriansäure dagegen verhinderte schon in einer Konzentration von 0,1 ccm auf 10 ccm Alkohol die Gelbildung vollständig. Oelsäure in kleinen Mengen wirkte stabilisierend.

Gelbildung unter Zuhilfenahme stabilisierender Stoffe.

Wegen der geringen Stabilität der nur aus Alkohol und gesättigter Kalziumazetatlösung

¹¹⁾ Auf diesen Punkt werden wir in einer späteren Abhandlung eingehen.

hergestellten Gele wurde der Einfluß organischer Stoffe auf die Stabilität untersucht. Unter diesen wirkten Azeton, Glycerin, Natriumoleat, Stearin und Oelsäure sehr deutlich stabilisierend. Andere Stoffe, wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, beeinflussten die Stabilität nur in geringem Maße.

Zusatz kleiner Mengen Azeton, 5—10 Proz., ergab Gele, die bei der Bildung klar waren, sich jedoch rasch unter Ausscheidung von Kalziumazetat trübten. Es wurden noch andere Gele hergestellt mit bis zu 45 Proz. des flüssigen Anteils steigenden Azetonzugaben. Bei mehr als 20 Proz. Azeton erfolgte die Bildung des gelatinösen Kalziumazetats und seine Suspendierung in der Flüssigkeit rascher als es möglich war, die Komponenten zu mischen. Mit reinem Azeton war der Effekt noch ausgeprägter. Je mehr Azeton im Gel war, um so stabiler war es; jedoch die für eine eingehende Untersuchung aller Eigenschaften genügend lange beständigen Systeme bestanden aus gelatinösen Massen von Azetat und einem flüssigen Anteil, und zwar waren es Azetongelege und die Flüssigkeit Alkohol und nicht Alkoholgele, deren Eigenschaften zu untersuchen waren. Gele mit einem Gehalt bis zu 15 Proz. Azeton waren homogen; ihre Lebensdauer schwankte je nach dem Azetongehalt zwischen zwei Tagen bis zwei Wochen.

Da möglicherweise die in den Gelen gebildeten Gasblasen eine Ursache für die Instabilität sein konnten, wurden die Reaktionsteilnehmer vorher längere Zeit einer Behandlung im Vakuumexsikkator unterworfen, um die gelösten Gase zu entfernen. Die daraus hergestellten Gele waren frei von Gasblasen; eine Stabilitätserhöhung war indessen nicht festzustellen. In den alkoholischen Gelen entwickelten sich nach 24 Stunden Sphäroliten von Kalziumazetat und es erfolgte Synärese. Die eben erwähnte Behandlungsmethode hatte indessen den Vorteil, daß sich, infolge Abwesenheit von Bläschen, die Gelstruktur besser erkennen ließ. Mit bloßem Auge war eine Faserstruktur zu beobachten, durch neu gebildete Fasern wurde sehr schnell das ganze Gel getrübt. Eine gleiche Struktur besaßen die azetonhaltigen Gele, aber hier waren wieder nur die mit relativ hohem Prozentgehalt an Azeton stabil.

Da Wasser die Gelbildung verzögert, wurde eine Serie von Gelen unter Verwendung von halbgesättigtem Azetat in Gegenwart von Azeton hergestellt; aber der Einfluß des Azetons überwog den des Wassers und es ergaben sich bei

mehr als 15 Proz. Azeton die gleichen Schwierigkeiten beim Mischen wie oben. Wegen der Löslichkeit des Azetats im Wasser war auch die Stabilität herabgesetzt. Bei Gegenwart von viel Wasser erfolgte sofort Kristallisation ohne vorherige Gelbildung. Während 1 ccm halbgesättigter Kalziumazetatlösung innerhalb einer Minute noch ein Gel gab, gelatinierte ein System mit 2 ccm Lösung nicht mehr, nach zwei Tagen hatten sich aber eine Anzahl Kristalle gebildet. Mit der gleichen Azetatsmenge, aber halb so viel Wasser bildeten sich Gele innerhalb fünf Minuten und blieben 24 Stunden stabil, während sie sich bei Verwendung von halbgesättigter Azetatlösung nicht länger als fünf Stunden hielten.

Der von uns vorgenommene Glycerinzusatz variierte zwischen 2 und 8—10 Proz. Bei 2 Proz. Glycerin bildete sich das Gel innerhalb zwei Minuten, während bei mehr als 5 Proz. eine Gelatinierung überhaupt ausblieb; zwischen diesen Grenzen erfolgte eine fortschreitende Verzögerung der Gelbildung. Wurden verdünnte Kalziumazetatlösungen verwandt, so war es außerordentlich schwierig, selbst in Gegenwart von nur 2 Proz. Glycerin Gele herzustellen. Auch waren sie innerhalb 12 Stunden schon vollständig zerfallen. Der Zusatz von Glycerin verzögert nicht nur die Gelatinierung, sondern begünstigt auch die Koagulation des Gels, besonders in Gegenwart von Azeton. Dieser Umstand ließ es für die Zwecke vorliegender Untersuchung wenig geeignet erscheinen. Die Kalziumazetatknötchen im glyzerinhaltigen Gel waren ohne erkennbare kristalline Struktur.

Einfluß von Oleaten.

Am wirksamsten für die Stabilisierung der Gele zeigten sich Natrium- und Kaliumoleat, die bessere Resultate als andere Seifen ergaben. Die Konzentration des Natriumoleats war geringer, als ausreichen würde, um mit Alkohol allein ein Gel zu bilden. Es wurde eine alkoholische Lösung verwendet, die an die Stelle des reinen Alkohols trat. Der Oleatzusatz variierte von 0,025 g bis 0,2 g auf 100 ccm Alkohol. Bei einer Konzentration von weniger als 0,1 g auf 100 ccm Alkohol waren die gebildeten Gele schon sehr stabil, darüber hinaus stieg die Stabilität mit steigendem Natriumoleatgehalt. Allerdings verzögerte Natriumoleat auch den Prozeß der Gelbildung und Kristallisation, und zwar war die Verzögerung proportional dem Seifengehalt. Höhere Oleat-

konzentrationen ergaben mehr gelatinöse Niederschläge als richtige Gele. Mit steigendem Seifengehalt nahm die Trübung zu, bis bei mehr als 0,50 g auf 100 ccm statt eines Gels nur gelatinöse Massen entstanden, denen die Abscheidung kleiner Mengen von Kalziumoleat vorausging. Diese Prozesse erfolgten sofort, die bei weniger als 2 g auf 100 ccm auftretende Verzögerung war hier nicht zu beobachten. Die unterhalb dieser Grenze bewirkte Verzögerung war so groß, daß azetonfreie Systeme 12 bis 24 Stunden brauchten, um fest zu werden. Bei Azetonzusatz erfolgte die Gelbildung jedoch ebenso schnell wie ohne Natriumoleat. Im allgemeinen waren Gele mit Azetonzusatz stabiler als ohne diesen, einige waren länger als einen Monat beständig; die Lebensdauer von Gelen gleicher Zusammensetzung war aber nicht immer der gleiche (vgl. Fig. 3, A und B).

Ähnliche Beobachtungen wie mit Natriumoleat wurden mit Kaliumoleat gemacht. Eine alkoholische Lösung von 0,677 g auf 250 ccm wurde aufs Zehnfache verdünnt. Es wurden nun Gele derart hergestellt, daß 1 ccm Kalziumazetat zu einer Mischung gegeben wurde, die 1—5 ccm Kaliumoleatlösung auf 9 ccm Gesamtvolumen enthielt. In jedem Falle resultierte ein Gel, seine Stabilität wuchs mit steigender Seifenkonzentration. Gele mit mehr als 3 ccm Seifenlösung hielten sich länger als vier Monate, eine Zeitdauer, die die der stabilsten Natriumoleatgele weit überstieg. Mit zunehmendem Kaliumoleatgehalt nahm auch die Trübung zu, und bei höheren Konzentrationen entstand ein Niederschlag von Kalziumoleat ohne Gelbildung wie bei großem Natriumoleatgehalt. Die Kaliumkonzentration war von der gleichen Größenordnung wie beim Natriumoleat und es wurde eine ähnliche Verzögerung in der Gelbildung bewirkt; nur war, wie bemerkt, die Stabilität größer. Gele mit geringem Gehalt an Eisenoleat waren ebenso lange stabil. In all diesen Gelen trat nur geringe Synärese ein. Die mehr zur Synärese neigenden Gele zerfielen rasch ohne merkliche Schrumpfung, während sich andere von der Wandung lösten, aber trocken blieben, obwohl die Gefäße gut verkorkt waren. Es ist möglich, daß hier geringe Synärese erfolgte, die Flüssigkeit aber wegen ihrer Flüchtigkeit beim Austreten sofort verdampfte. Bei den weniger stabilen Gelen zeigte sich deutlich, daß ein völliger Zerfall der Strukturen erfolgte, wenn sich Flüssigkeit absonderte, unter Bildung eines festen Rückstandes, der praktisch frei von eingeschlossener Flüssigkeit war.

In den seifenhaltigen Gelen, die geringe Synärese zeigten, blieb die Gelstruktur während der ganzen Zeit, während der Synärese beobachtet wurde, erhalten, und erst in den letzten Stadien der Flüssigkeitsabscheidung fiel jene zusammen unter Bildung eines festen Rückstands. Es ist unwahrscheinlich, daß der einzige Einfluß der Seifen die Verzögerung der Reaktionen ist, die zur Flüssigkeitsabscheidung führen, sondern die Seifen begünstigten die Bildung einer stabilen Faserstruktur, die ihrerseits eine große Menge Flüssigkeit mit großer Hartnäckigkeit zurückhielt und die nur eine langsame Kristallbildung zuließ. Bei Kaliumseife dauerte es sechs bis acht Wochen, ehe Kristalle im Gel auftraten. Diese waren sehr klein und nahmen an Größe und Anzahl nur langsam zu. In den Gelen, denen eine Spur Eisenoleat zugesetzt war, bildeten sich die ersten Kristalle nach 11 Tagen. Sie wuchsen etwa ein bis zwei Tage und blieben dann hinsichtlich Größe und Anzahl konstant, während nach vier bis fünf Monaten sich geringe Synärese zeigte. Die Gele, die einen dem Kalium- und Natriumoleat entsprechenden Gehalt an Eisenoleat hatten, zeigten nicht die Spur von Kristallbildung und waren undurchsichtig. Die Faserstruktur in den Gelen, die Eisen- und Kaliumoleat enthielten, war feiner als bei Natriumoleat. Diese Seifen schienen auch die Bildung von Kristallkernen zu hemmen und ohne Zweifel die Stabilität dadurch zu erhöhen. Ueberall, wo Faserstruktur vorhanden war, war das Wachstum dieser Kerne sehr gering. Die Hemmung des Kristallwachstums beruht auf der Starrheit der Gele, die größer ist als ohne Seifenzusatz. Diese Starrheit wird bewirkt durch die Fibrillen, die aus Fäden von Mikrokristallen bestehen. In diesen Strukturen wird eine große Menge Wasser fest zurückgehalten, was aus der langsamen Synärese hervorgeht. Wenn das Gel zu erweichen beginnt, konzentrieren sich die Kristalle, die die Fibrillen bilden, nach und nach in Büscheln um die Kerne herum, aber da bereits alles zur Monohydratbildung nötige Wasser für den Aufbau der Faserstruktur verbraucht worden ist, können die Kristallindividuen nicht weiter wachsen, dagegen sammeln sich immer mehr an. Diese Beobachtung wurde bei den meisten seifenhaltigen Gelen gemacht. In vielen vergrößerten sich diese Kristallbüschel bis auf 0,6 bis 0,7 cm Durchmesser. Je starrer das Gel, um so größer und damit an Zahl geringer waren die Kristallbüschel.

Gele mit Eisenoleatzusatz schrumpften inner-

halb sechs Monaten immer mehr zusammen, zeigten aber keine Spur von Zerfall. Parallel mit der Ablösung von den Wandflächen ging eine Senkung der Oberfläche, wie man sie auch an einem Gelatinegel beim Trocknen beobachtet. Die Azetatknötchen wuchsen während dieser Zeit, und die Schrumpfung war besonders intensiv um diese herum, mit dem Ergebnis, daß beträchtliche Spannungen im Gel entstanden, die es um die Vertikalachse zu verdrehen suchten. Besonders ausgeprägt war der Effekt an Stellen, wo die Knötchen nahe beieinander lagen und die die Verdrehung bewirkende Kraft war die Resultante der verschiedenen durch die Schrumpfung um den Kern herum ausgelösten Kräfte. Die Schrumpfung selbst rührt daher, daß die Kalziumazetatknötchen den Gelfasern Wasser unter Hydratbildung entziehen.

Das steht im bemerkenswerten Gegensatz zu dem Verhalten des Glycerins, das das Wasser festhält und dadurch die Ausfällung von wasserfreiem Azetat veranlaßt, falls nicht genügend Glycerin oder Wasser vorhanden ist, um es in Lösung zu halten.

Die Stabilität scheint abhängig zu sein vom Wachstum der Kerne, indem Gele mit vielen kleinen Kernen weniger stabil zu sein scheinen als die, die nur wenige Kerne enthalten. Es ließ sich aber keine Methode zur Messung dieser Erscheinung finden.

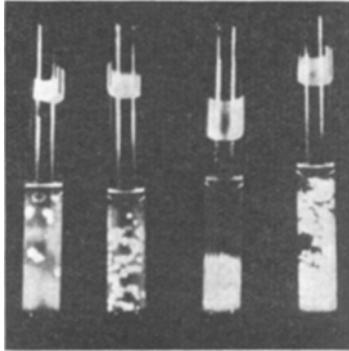
Es wurden Gele hergestellt aus Reagenzien, die sorgfältig durch Goochtiegel mit Glaswolle und Filterpapiermasse filtriert waren. Derart filtriertes Wasser war optisch leer, ebenso Alkohol und Azeton. Kalziumazetatlösung war trotz mehrfachen Filtrierens nicht klar zu erhalten. Wenn halbwegs gesättigt, gab jede konzentrierte Lösung nach dem Filtrieren einen Tyndallkegel.

Das Wachstum der Kerne ließ sich in manchen Gelen mit bloßem Auge verfolgen. Zuerst traten sporenartige Bildungen an den Punkten auf, wo die Faserstruktur sehr dicht war, und dabei klärte sich das Gel ringsum auf, wie man bei den Gelen A und B in Fig. 7 sehen kann. Die Kerne wurden zwar aus der Kalziumazetatlösung heraus gebildet, ihre Entwicklung war aber abhängig von der Struktur des Gels; je widerstandsfähiger die Faserstruktur war und je fester sie das Wasser gebunden hielt, um so stärker wurde das Wachstum beeinträchtigt und demzufolge die Stabilität erhöht.

Enthielt die Mischung Seife und Glycerin, so wurde die gelatinierungshemmende Wirkung verstärkt. Je größer die Seifenmenge in Gegen-

wart von Glycerin war, um so geringer war die Neigung zur Gelbildung.

Es wurden zwei Serien von Gelen hergestellt, eine mit, eine ohne Azeton, in denen die Mengen Glycerin und Seife unabhängig voneinander variiert wurden. Mischungen ohne Azeton zeigten keine Neigung zur Gelatinierung, außer der Mischung mit dem geringsten Seifen- und Glycerin Gehalt. Und zwar enthielt letztere 3 Proz. Glycerin und 0,11 Proz. Natriumoleat. [Im Verlauf von einigen Tagen zeigte sich ein geringer



A B C D

Fig. 7

Absatz. Beim ersten Auftreten hatte die feste Substanz Faserstruktur, die aber bald in eine krümelige Form übergang. Bei der azetonhaltigen Serie bildeten sich ebenfalls nur wenige Gele, und zwar nur dann, wenn der Glycerinanteil unter 5 Proz. war, dagegen war der Seifengehalt von nur unbedeutendem Einfluß. Keins der Gele war länger als 24 Stunden stabil, meist trat ein faseriger Niederschlag auf, der rasch krümelig wurde. Bei den Systemen mit dem höchsten Seifen- und Glycerin Gehalt, 0,2 bzw. 8 Proz., bildete sich dieser Niederschlag bereits eine halbe Stunde nach der Durchmischung.

Ersetzt man die Seife durch Oelsäure, so wird in Gegenwart von Glycerin die Gelatinierung noch weiter getrennt. Die einzige Mischung, die noch gelatinerte, enthielt 4 Proz. Glycerin und 0,045 Proz. Oelsäure neben Azeton und war nur 12 Stunden stabil.

Es wurden noch Versuche mit zwei anderen Seifen gemacht, aber keine erwies sich so wirksam hinsichtlich der Stabilisierung wie Oleat. Natriumpalmitat vergrößerte die Gelatinierungsgeschwindigkeit, und das Gel hielt sich nur halb so lange wie das mit Natriumoleat versetzte. Natriumstearat übte fast keinen Einfluß aus, höchstens verringerte es etwas die Lebensdauer.

Ein interessantes Verhalten zeigte ein unter Zusatz von wenig Natriumazetat hergestelltes Gel. In diesem Gel, das viel klarer war als gewöhnlich, entwickelten sich keine Kristallkerne, sondern die Faserstruktur bildete sich allmählich in kleine nadelförmige Kristalle um. Für gewöhnlich bildeten sich sonst aus der Faserstruktur als erstes Zerfallsprodukt keine Kristalle, die mit bloßem Auge sichtbar waren.

Es wurde bereits erwähnt, daß kleine Oelsäurezusätze (in Abwesenheit von Glycerin) das Gel stabilisieren, wenn auch nicht im gleichem Ausmaß wie Natriumoleat. Die Säuremenge muß aber klein sein, sonst fällt Kalziumoleat aus. Stearinsäure hat keine stabilisierende Wirkung, hemmt aber auch die Gelatinierung nicht, natürlich darf die Säuremenge auch hier nicht zu groß sein (vgl. Baskerville's Patent).

Bleistearat erhöhte nicht die Stabilität, sondern verringerte sie.

Gelbildung

in Methyl-Aethylalkoholgemischen.

Es wurde eine Serie von Gelen hergestellt, in denen der Aethylalkohol stufenweise durch Methylalkohol ersetzt war. Das erste dieser Reihe enthielt 9 ccm Aethylalkohol und 1 ccm Kalziumazetat, und das letzte 9 ccm Methylalkohol und 1 ccm Azetat. Die Azetatmenge blieb also konstant, während der Methylalkoholzusatz um je 1 ccm erhöht wurde. Das erste Gel enthielt also 100 Proz. Aethylalkohol, das letzte entsprechend 100 Proz. Methylalkohol. Die Stabilität der Gele veranschaulicht Fig. 8; auf der Abszisse ist die prozentuale Zusammensetzung, auf der Ordinate die annähernde Lebensdauer der Gele (Stunden), gerechnet bis zu dem

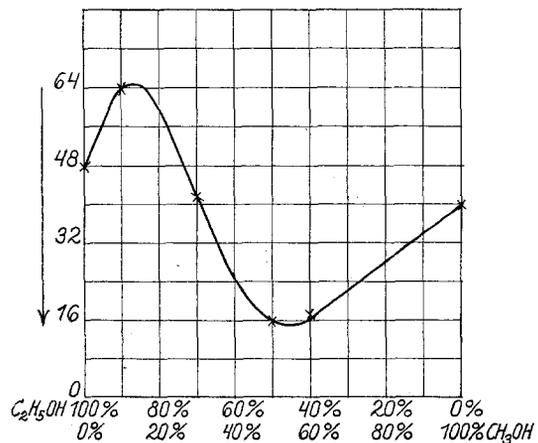


Fig. 8 Stabilität von Gelen, hergestellt unter Zusatz von Methyläthylalkoholgemischen.

Zeitpunkt, wo eine Erweichung festzustellen war, aufgetragen. Die erweichten Gele hielten sich zum Teil noch eine Zeitlang im Gleichgewicht mit der durch Synärese ausgeschiedenen Flüssigkeit.

Die Versuchsreihe ergab auch Parallelität zwischen Stabilität und Größe der Knötchen. Der in der Figur parallel der Zeitachse gezeichnete Pfeil gibt die Richtung, in der die Zahl der im Gel bis zu seinem Zerfall gebildeten Knötchen anstieg, an. Da die Zahl der Knötchen umgekehrt proportional ihrer Größe ist, so ergibt sich, daß im oberen Teil der Figur die Gele stehen, die große Knötchen enthielten und stabiler waren. Der am Schluß gebildete Rückstand war kristallin; in den stabilsten Gelen, wo sich nur wenig Knötchen bildeten, die sehr groß wurden, wuchsen 7–8 mm lange Kristallnadeln strahlig von diesen Kernen aus. Es wurden noch kleine Mengen Methylalkohol zu Systemen gegeben, die Azeton mit und ohne Natriumoleat enthielten, es ließ sich aber kein nennenswerter Einfluß auf die Stabilität feststellen.

Einfluß von Elektrolyten.

a) Säuren und Alkalien.

Da die Dissoziation durch den Alkohol herabgesetzt wird, ließ sich zwischen der Wirkung der Säuren und Alkalien und den p_H -Werten keine Beziehung aufstellen, höchstens wenn man direkt messen würde. Zu den Versuchen wurde eine Lösung verwandt, die 1 ccm 0,427 norm. Natriumhydroxyd auf 100 ccm Alkohol enthielt. Von dieser alkoholischen Lösung wurden 9 ccm an Stelle reinen Alkohols mit 1 ccm Kalziumazetatlösung gemischt, jedoch bildete sich kein Gel, sondern nach 45 Minuten entstand ein kristalliner Niederschlag. Bei Zusatz von Azeton wurden instabile Gele erhalten. Wurde dem Alkohol nur 0,2 ccm 0,427 norm. Natriumhydroxyd zugesetzt, so ließen sich Gele herstellen, die fünf Tage stabil blieben. Eine Steigerung auf 0,4 ccm bewirkte eine beträchtliche Verringerung der Lebensdauer des Gels, das bereits nach 45 Minuten zu erweichen begann. Der weitere Zerfall des Gels ging so langsam vor sich, daß nach vier Tagen immer noch etwas vom Gel übrig war. Die Kristallbildung war intensiver. Bei höheren Alkalikonzentrationen entstand kein Gel, sondern nach einigen Tagen enthielt die Flüssigkeit eine Menge Kristalle, die von ellipsoiden Kernen strahlig herauswuchsen.

Wurde statt Alkali dem Alkohol Salzsäure gleicher Normalität zugesetzt, so ließen sich

sehr ähnliche Erscheinungen wie beim Alkali beobachten. Bei 0,2 ccm Salzsäure betrug die Lebensdauer fünf Tage, während sie bei 0,3 und 0,4 ccm stark herabgesetzt wurde, mit mehr als 0,4 ccm Salzsäure erfolgte keine Gelatinierung mehr, sondern Kristallbildung; Konzentration und erzielte Wirkung waren also die gleichen wie bei den alkalischen Lösungen.

Geringe Mengen Natriumoxyd in Alkohol gelöst, ließen Gelatinierung zu, während größere Mengen die Bildung einer Gallerte verhinderten, und es erfolgte die Abscheidung eines gelatinösen Niederschlags.

Eine alkoholische Lösung von Ammoniak bewirkte eine beträchtliche Verzögerung der Gelbildung, aber keine Stabilitätserhöhung.

b) Anorganische Salze.

Heige¹²⁾ weist auf den Einfluß von anorganischen Salzen auf die spontane Kristallkeimbildung in durch Reduktion von Chlorgoldsäure ($HAuCl_4$) hergestellten Solen hin. Es ist kaum zu zweifeln, daß Seifen und Oelsäure die Kernbildung in den Kalziumazetatgelen in gleicher Weise hemmen, wie dies bei den Goldsolen geschieht. Anorganische Substanzen, die die spontane Kernbildung in Goldsolen beeinflussen, wurden auch dem Alkohol, der für die Herstellung von Gelen Verwendung fand, zugesetzt, mit dem Ergebnis, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Kerne herabgesetzt wurde, die Stabilität der Gele dagegen nicht entsprechend erhöht werden konnte, weil diese gegenüber den Salzen empfindlich waren. Die Stoffe, die am stärksten die Zahl der Kerne herabsetzten, waren arsenige Säure, Ammoniak und Kaliumferrozyanid. Andererseits verhinderte Kaliumzyanid die Gelbildung vollständig und Ammoniumrhodanid verzögerte die Gelatinierungsgeschwindigkeit proportional seiner Konzentration, ohne die Stabilität zu erhöhen. Die Art der später gebildeten Kristalle läßt vermuten, daß Rhodanid die Stabilität der Gele eher erniedrigt als erhöht. Jedenfalls verhindert es nicht das Wachstum der Kerne.

Wässrige molare Lösungen solcher Glieder der Hofmeister'schen Reihen, die im Alkohol löslich waren, wurden hergestellt und in Mengen bis zu 0,5 ccm dem Alkohol oder Alkohol-Azetonmisch vor der Zugabe des Azetats zugesetzt. Von den verwendeten Salzen Kaliumrhodanid, -jodid, -chlorat, -azetat und -tartrat be-

¹²⁾ Heige, Zeitschr. f. anorg. Chem. 91, 166 (1915).

wirkten Rhodanid die geringste und Tartrat die stärkste Verzögerung.

Kaliumnitrat rief eine viel stärkere Verzögerung hervor als alle anderen Glieder der Hofmeister'schen Reihe. Mischungen, die nur 0,1 bis 0,3 Proz. von diesem Salz enthielten, brauchten 3—5 Minuten, um zu erstarren. Bei einer derartigen Konzentration ließ sich z. B. noch kein Einfluß auf die Erstarrungstemperatur eines Gelatinesols feststellen. In doppelt so hoher Konzentration war die gelatinierungshemmende Wirkung nicht größer als bei Rhodanid, so daß hier offenbar ein spezifischer Effekt vorliegt.

Im Vergleich zu den Kaliumsalzen war die hemmende Wirkung der Natriumsalze geringer, eine Ausnahme machte das Chlorat. Der Unterschied zwischen den Azetaten war nicht sehr groß, 0,5 ccm mol. Natriumazetat gestatteten eben noch eine Gelatinierung, während die gleiche Menge Kaliumsalz sie verhinderte. Während die gelatinierungshemmende Wirkung des Kaliumchlorats nicht viel größer war als die des Wassers, brauchte ein Gel mit 0,2—0,4 ccm mol. Natriumchlorat 4—6 Minuten zur Erstarrung. Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß man im vorliegenden Fall keine Schlüsse auf Gesetzmäßigkeiten aus derartigen Anionenreihen wie den Hofmeister'schen ziehen kann, da die Gele offenbar ebenso sehr von den Kationen beeinflußt werden. Die Zurückdrängung der Dissoziation durch den Alkohol läßt auch den undissoziierten Anteil zu einem wichtigen Faktor werden, dessen störende Wirkung auf das Wasser-Alkoholverhältnis maßgeblich die Stabilität beeinflußt.

Dieses Ergebnis führte dazu, den Einfluß verschiedenwertiger Kationen zu untersuchen. Die Anzahl der verwendbaren Salze war durch die Alkohollöslichkeit bestimmt. Versuche mit Barium- und Kadmiumjodid zeigten, daß die hemmende Wirkung der zweiwertigen viel größer ist als die der einwertigen Salze. Wurde dem Alkohol vor der Mischung 0,1–0,2 ccm mol. Bariumjodid zugesetzt, so vergingen 15 Minuten, ehe etwas von Gelbildung zu bemerken war; auch die verzögernde Wirkung von Kadmiumjodid war sehr ausgesprochen, wenn auch nicht so groß. Der Unterschied in der hemmenden Wirkung dürfte weniger eine spezifische Wirkung der Ionen sein, als vielmehr seinen Grund in dem verschiedenen Dissoziationsgrade in Alkohol haben. Ähnliche, jedoch nicht so starke Verzögerung war bei azetonhaltigen Gelen festzustellen. Der Zusatz von Elektrolyten verringerte die Stabilität der Gele ein wenig und förderte

die Kristallbildung entsprechend seiner Konzentration. Kleine Elektrolytzugaben bewirkten nur geringe Veränderungen; wie in den elektrolytfreien Gelen bildeten sich eine große Zahl Kerne, umgeben von kleinen Kristallen, größere Salzmengen bewirkten die Ausbildung größerer Kristalle um weniger Kerne. Häufig waren diese Kristallhaufen durcheinander gewachsen, unter Bildung einer festen Masse.

Ferrojodid, in gesättigter wässriger Lösung zugesetzt, bewirkte schon in geringer Menge, 0,1 ccm, eine merkliche Verzögerung; mit steigendem Jodidgehalt erfolgt aber nur noch eine geringe Erhöhung der Gelatinierungszeit. Ein System mit 0,5 ccm Jodid gelatinierte jedoch überhaupt nicht mehr. Die Gegenwart von Jodid bewirkte, sobald das Azetat der Mischung zugesetzt wurde, eine Dunkelfärbung, die jedoch nicht eintrat, wenn das Jodid dem Azetat oder dem Alkohol allein zugesetzt wurde. In Gelen mit höheren Jodidkonzentrationen setzte sich etwas Jod ab, während obenauf etwas rotgefärbte Flüssigkeit schwamm, die Ferroazetat enthielt. Nach der Zersetzung des Gels, die nach 24 Stunden erfolgte, wurde die Flüssigkeit untersucht; sie enthielt Ca^+ , $\text{CH}_3\text{COO}'$, Fe^{++} und J^- -Ionen, die Knötchen bestanden aus Kalziumazetat, das bei höheren Ferrojodidkonzentrationen etwas von letzterem eingeschlossen enthielt und deshalb braun gefärbt war.

Zinkjodid war wenig günstig für Gelbildung, eine Mischung mit 0,3 ccm Jodid brauchte über eine halbe Stunde, um zu gelatinieren, und solche mit höherem Jodgehalt wurden überhaupt nicht mehr fest. Die Zusammensetzung der festen und flüssigen Phase nach der Zersetzung war den mit Ferrojodid hergestellten analog.

Ammoniumjodid und Magnesiumchlorat, die ebenfalls untersucht wurden, verzögerten zwar die Gelatinierung, ihre Wirkung war aber nur wenig verschieden von der der Glieder der Hofmeister'schen Reihe. Alle diese Elektrolyte erhöhten die Zahl der bei der Zersetzung der Gele gebildeten Kristalle, und zwar ungefähr proportional der zugesetzten Elektrolytmenge. Da die Elektrolyte in wässriger Lösung zugegeben wurden, wäre daran zu denken, daß dieser Effekt dem Wasser zuzuschreiben ist, was die allgemeine Unabhängigkeit des Kristallwachstums von der Art des zugesetzten Salzes zu bestätigen scheint. Wasser hat ja eine verzögernde Wirkung auf die Gelbildung und es ist deshalb bei der Beurteilung der Wirkung wässriger Lösung darauf Bedacht zu nehmen, daß das zu-

gesetzte Wasser seinerseits die Stabilität beeinflussen kann.

Wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol waren alkoholische Lösungen bis auf ein, zwei Ausnahmen ungeeignet. Kaliumrhodanid war einigermaßen löslich in Alkohol und bewirkte eine Verzögerung, die bei Zusatz von 0,1 ccm einer molaren Lösung zwar noch gering war, bei größeren Mengen aber beträchtlich wurde, bis mehr als 0,5 ccm schließlich die Gelatinierung ganz verhinderten. Mit anderen Elektrolyten, vornehmlich Kaliumchlorid und -jodid, wurden geringere Effekte erzielt, aber das beruht wohl mehr auf der geringeren Löslichkeit der Salze in Alkohol. Stets war mit einer Erhöhung der Elektrolytkonzentration eine Verlängerung der Gelatinierungszeit verknüpft. Wenn die Wirkung der Salze den Ionen zuzuschreiben wäre, hätte diese in alkoholischer Lösung wegen der Dissoziationsgraderniedrigung durch den Alkohol nicht so groß sein dürfen wie in wässriger Lösung, abgesehen von dem Effekt, der dem Wasser selbst zuzuschreiben ist. Denn wenn auch Wasser die Gelatinierung verzögert und in genügender Menge verhindert, so zeigt doch ein Hinweis auf Fig. 1, daß zur vollständigen Verhinderung mehr als 1 ccm Wasser auf 10 ccm Alkohol notwendig sind, während nur in wenigen Fällen Gelbildung eintritt, wenn der Mischung mehr als 0,4 ccm einer molaren Elektrolytlösung zugesetzt werden.

Ein Zusatz von Natriumoleat, Natriumazetat, Oelsäure, Essigsäure und Kaliumnitrat, -rhodanid und -chlorid zu den Solen hatte das Ergebnis, daß durch die ersten vier die Viskosität erhöht wird. Sole, deren Kalziumazetatgehalt die Grenzkonzentration (vgl. Fig. 1) überstieg, gelatinieren, wenn Natriumazetat zugesetzt wurde, auch dann, wenn der Kalziumazetatgehalt weit über der Grenze lag. War die Grenzkonzentration nur wenig überschritten, dann gaben alle vier Reagenzien Gele. Natriumazetatzusatz ergab die festesten Gallerten, die übrigen ordneten sich in der Reihe: Essigsäure, Oelsäure, Natriumoleat. Obwohl das Gel mit Natriumoleat sehr weich war und lange zur Bildung brauchte, war es doch ebenso stabil wie das mit Natriumazetat. Kaliumchlorid verhinderte die Gelatinierung vollkommen, die übrigen beiden gaben außerhalb beider in Fig. 1 angegebenen Konzentrationsgrenzen noch weiche Gele. In den Gelen mit höherem Kalziumazetatgehalt entwickelten sich eine Anzahl kleiner Kristalle, was die Stabilität bedeutend erhöhte. Diese Elektrolyte scheinen auch hier die Kristallbildung zu

begünstigen. Ein Versuch, Gele mit Hilfe von alkoholischen Lösungen der drei Kaliumsalze herzustellen, mißlang, wie das ja aus ihrem sonstigen Verhalten bei der Gelatinierung zu erwarten war.

Es ist nicht zu erwarten, daß der Einfluß verschiedener Salze auf die Gelatinierung gelbildender Substanzen sich überall gemäß den Hofmeister'schen Reihen in gleicher Weise geltend macht, und es gibt wenig Arbeiten, die an verschiedenen Substanzen analoge Ergebnisse zeitigten. Kraemer¹³⁾ hat den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Bildung von Manganarsenatgelen studiert, wobei sich ein ausgesprochener Einfluß des Anions auf den Reaktionsverlauf zeigte, indem entweder mehr die Gelbildung oder Niederschlagsbildung begünstigt wurde. Bei Kaliumsalzen wurde festgestellt, daß Tartrat und Azetat die Niederschlagsbildung begünstigen, während die im folgenden genannten Salze in der angegebenen Molkonzentration eher Gelbildung bewirkten: $K_2C_2O_4$ 0,005, K_2SO_4 0,003, $KCNS$ 0,093, KCl 0,333, KNO_3 und $KClO_3$ 0,500. Bei den in unserer Arbeit zur Betrachtung stehenden Gelen sind sowohl Anionen wie Kationen wirksam.

Einfluß der Temperatur.

Die Versuche erstreckten sich über ein Temperaturgebiet von 0—60°, wobei die Ausgangsstoffe stets vor dem Zusammenmischen auf die betreffende Temperatur gebracht wurden. Nach dem Durchmischen wurde das Gel abkühlen gelassen. Selbst in Nähe des Siedepunktes der Mischung bildeten sich die Gele ebenso leicht wie bei niedrigeren Temperaturen. Die ersten beiden Versuchsserien enthielten Natriumoleat (0,2 g auf 100 ccm Alkohol). Ohne Azeton hielt sich ein derartiges Gel durchschnittlich 12—15 Tage; die Lebensdauer war unabhängig von der Herstellungstemperatur. Azetonzusatz vermehrte die Haltbarkeit auf nahezu das Doppelte, aber auch hier wieder war keine Beziehung zwischen Herstellungstemperatur und Lebensdauer festzustellen. Wie die Beobachtung lehrte, ist die Faserstruktur bei den bei höherer Temperatur hergestellten Gallerten ausgeprägter. Diese Faservergrößerung scheint nach der Gelatinierung und unabhängig von dieser zu erfolgen und hat nur wenig Einfluß auf die Stabilität. Die höhere Herstellungstemperatur be-

¹³⁾ The Svedberg, Colloid Chemistry, 2. Aufl. (1928), 278.

schleunigt höchstens diese Zusammenballung. Aber daß es kein spezifischer Temperatureffekt ist, lehrte die Beobachtung anderer Gele, wo diese Erscheinung auch nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur eintrat. An den Stellen, wo die Fibrillen besonders dicht lagen, entwickelten sich die sporenartigen Knötchen, während sich das Gel in der Umgebung aufhellte, eine Erscheinung, die in gleicher Weise auch bei gewöhnlicher Temperatur auftrat. Der Aufhellung folgte eine Verflüssigung infolge Verarmung an Kalziumazetat, so daß die Knötchen innerhalb dieser Flüssigkeitshülle beweglich waren, während das umgebende Gel, aus dem sich das Azetat noch nicht abgeschieden hatte, noch fest blieb. Ein Gel, daß bei 50° hergestellt worden war, enthielt nur Knötchen, aber keine Fibrillen, es war auch nicht opaleszent wie die anderen. Die Struktur der azetonhaltigen Gele, speziell der bei höherer Temperatur hergestellten, war wesentlich verschieden von der der azetonfreien. Anstatt Fasern waren es ballige Massen, so daß eine unebene Oberfläche entstand. Diese Massen schienen in eine klare Gallerte eingebettet. Dagegen wiesen die bei niedriger Temperatur hergestellten die übliche Faserstruktur auf, so daß es scheint, als ob wir in den bei höherer Temperatur hergestellten Gelen extreme Beispiele dieser Ballungserscheinungen vor uns hatten. Diese Struktur bedingte, daß sich nicht wenige stark vergrößernde Knötchen entwickelten, sondern daß unzählige kleine gebildet wurden. Mit der Bildung der Kristallkerne trat Synärese auf, was die Umwandlung der heterogenen festflüssigen Phase in zwei homogene, eine feste und eine flüssige, anzeigte. Es erfolgen also zwei Reaktionen, zuerst die Bildung einer heterogenen festflüssigen Phase aus einer homogenen flüssigen, die sehr rasch vor sich geht und durch Temperatur beschleunigt wird. Natriumoleatzusatz ohne Azeton verlangsamt die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Die zweite Reaktion geht gewöhnlich sehr viel langsamer vor sich und ergibt die Bildung zweier Phasen, einer festen und einer flüssigen. Es ist nicht zu erwarten, daß die Herstellungstemperatur darauf Einfluß hat, da sie erst nach Abkühlung des Gels erfolgt.

Unter den gleichen Temperaturbedingungen wurden nun auch Gele ohne Natriumoleat hergestellt, aber auch hier war keine direkte Beziehung zwischen Stabilität und Herstellungstemperatur aufzufinden. Es wurde festgestellt, daß azetonfreie Gele eine grobe Faserstruktur besaßen, wenn sie bei höherer Temperatur her-

gestellt waren, aber sie waren frei von deutlichen kristallinen Bildungen.

Wurden die Gele längere Zeit auf etwa 60° erhitzt, so beobachtete man eine Erscheinung, die man eher „Schmelzen“ als „Synärese“ bezeichnen kann, denn die ausgetretene Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen. Das Gel löste sich vom Glase ab, veränderte sich aber weiter nicht. Die Knötchen nahmen weder an Zahl noch Größe zu. Wenn die Flüssigkeitsausscheidung Synärese gewesen wäre, hätten die Knötchen an Zahl oder Größe, oder beidem, zunehmen müssen, und die Lebensdauer wäre entsprechend verkürzt worden, aber keines der erhitzten Gele zeigte eine Verringerung der Stabilität. Das zeigt, daß die zweite der oben geschilderten Reaktionen, die Bildung zweier getrennter Phasen, einer festen und einer flüssigen, von der die Zersetzung des Gels abhängt, nicht durch die Temperatur beeinflußt wird.

Trocknungsversuche.

Läßt man das Gel langsam eintrocknen, dann löst es sich unter Schrumpfung von den Wandungen und die Trübung verstärkt sich. Es schrumpft bis zu einem Zehntel seines ursprünglichen Volumens ein, ehe es seine Gestalt verliert. Es ist dabei vollständig trocken, denn die durch Synärese ausgeschiedene Flüssigkeit verdampft immer wieder. Schließlich, nach 4–6 Wochen, verschwindet die weiße, eingeschrumpfte Masse in dem bisher in ihm enthaltenen Wasser. Offenbar verdampft mit der Zeit der Alkohol, und wenn die letzten Spuren weggehen, zerfallen die Strukturbildungen und das Kalziumazetat löst sich in dem Wasser. Gießt man diese Lösung in 9 ccm Alkohol, so bildet sich wieder ein Gel, das dem wie oben hergestellten in jeder Hinsicht gleicht.

Viskosität der Sole (vgl. Fig. 2).

Es wurde von der Möglichkeit ausgegangen, außerhalb des Gebietes, das für die Gelbildung in Frage kommt, Sole herzustellen. An verschiedenen Reihen solcher Sole wurden nun Viskositätsmessungen vorgenommen mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters, das den Durchfluß einer Flüssigkeit durch eine Kapillare bei konstantem Druck gestattet. Ausgegangen wurde jedesmal von dem Sol, das seiner Zusammensetzung nach am weitesten von dem Gebiet der Gelbildung entfernt lag, und nun die Azetatmenge stufenweise gesteigert bzw. verringert, je nachdem das Sol außerhalb der unteren oder oberen Grenzkonzentration lag.

Sole, die weniger Azetat enthielten als zur Gelbildung notwendig war, hatten eine Viskosität, die unter der der Kalziumazetatlösung lag, aber höher war als die von Wasser oder Alkohol. Eine Annäherung an die Grenzkonzentration ergab eine geringe Zunahme der Viskosität. Der Uebergang von Sol zu Gel erfolgte jedoch ganz plötzlich, an den Viskositätsablesungen waren keine Anzeichen dafür zu erkennen. Das mag z. T. darauf zurückzuführen sein, daß beim Durchlauf durch die Kapillare die Strukturen zerstört werden, es genügte ja 0,1 ccm Kalziumazetatlösung, um den plötzlichen Umschlag herbeizuführen. Sole mit einem höheren Kalziumazetatgehalt, als zur Gelbildung nötig war, zeigten eine Viskosität, die höher war als die der Kalziumazetatlösung, aber die Viskositätsänderung war auch geringer als bei den Solen, deren Azetatgehalt unterhalb der unteren Grenzkonzentration lag. Die Viskositätskurve wies an der Stelle, wo der Anteil der Azetatlösung 50 Proz. des Gesamtvolumens betrug, ein Maximum auf. Bei den Gelen, deren Azetatgehalt unter dem Gelatinierungsgebiet lag, trat bei mehrtägigem Stehen eine Viskositätssteigerung auf, aber es entstand kein Gel, sondern mit der Zeit fiel das Azetat aus.

Zusammenfassung.

1. Gießt man eine Lösung von Kalziumazetat in Alkohol, so entstehen gelatinöse Niederschläge und Gallerten, die Beschaffenheit der Gele, ebenso wie die zur Bildung nötige Kalziumazetatmenge, hängen von dem im Alkohol enthaltenen Wasser ab. Nimmt man größere Mengen Kalziumazetatlösung, so erhält man Sole des Salzes in Wasser-Alkohol-Gemischen. Die Viskosität dieser Sole ist größer als die der wässrigeren Azetatlösung und weist ein Maximum bei 50 Proz. auf.

2. Die Gele, die kurze Zeit nach dem Erstarren deutlich opaleszent werden, bleiben einige Zeit stabil, erweichen aber allmählich, wobei sich Kalziumazetat in kleinen Knötchen abscheidet. Enthält das Gel verhältnismäßig viel Wasser, so bilden sich radial von Kristallisationskernen aus wachsende nadelartige Kristalle, woraus hervorgeht, daß Gallertbildung ein

Zwischenstadium zwischen echter Lösung und Kristallbildung ist.

3. Geringe Zusätze von Azeton und verschiedenen Oleaten erhöhen die Stabilität, teilweise bis zu sechs Monaten. In diesen Gelen läßt sich mit den bloßen Augen eine Faserstruktur erkennen; an Stellen, wo diese Fibrillen recht dicht gelagert sind, bilden sich sporenartige Knötchen. Wenn diese an Größe zunehmen, hellt sich das Gel in der Umgebung auf. Gele mit einem Gehalt an Natriumoleat verlieren ihre Festigkeit unter Synäreseerscheinungen, solche mit Kalium- und Ferrioleat schrumpfen langsam, wobei besonders ausgesprochene Deformationen um die Knötchen herum auftreten.

4. Säuren und Alkalien zeigen die gleiche Wirkung hinsichtlich der Herabsetzung der Gelatinierungsgeschwindigkeit und der Lebensdauer. Salze dagegen weisen beträchtliche Unterschiede auf. Zweiwertige Kationen scheinen eine größere Verzögerung der Gelbildungsgeschwindigkeit zu bewirken als einwertige. Wegen der Alkoholunlöslichkeit vieler Salze war die Zahl der verwendbaren beschränkt. Wegen der Verringerung des Dissoziationsgrades der Salze durch Alkohol scheint es unangebracht, aus dem Vergleich mit ihrem Verhalten gegenüber Wassergelen Schlüsse zu ziehen.

5. Die Herstellungstemperatur ist ohne ersichtlichen Einfluß auf die Beständigkeit der Gele, wenn sich auch bei den verschiedenen Herstellungstemperaturen merkliche Unterschiede im Aussehen zeigen.

6. Beim Trocknen behält das Gel noch lange seine Form bei; in dem Maße, wie der Alkohol entweicht, wird es trüb. Schließlich löst sich das Azetat in dem zurückbleibenden Wasser.

7. Außerhalb des scharf begrenzten Gebietes, innerhalb dessen Gelatinierung eintritt, erfolgt Solbildung. Viskositätsmessungen an derartigen Solen lassen bei Annäherung an die kritischen Konzentrationen nicht durch stärkeren Viskositätsanstieg erkennen, wann der Umschlag von Sol in Gel bevorsteht.

London E. C. 3.

*Sir John Cass Techn. Institute.
Anorg.-Chem. Laboratorium.*