

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXXIII. Jahrgang 1903.

München.

Verlag der K. Akademie.

1904.

In Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Interessante Schaumstrukturen von Dextrin- und Gummilösungen.

Von **O. Bütschli.**

(Eingelaufen 2. Mai.)

Die Bildung mikroskopisch-feiner Schaumstrukturen bei einfachem Eintrocknen gewisser Lösungen habe ich schon 1898 in meinem Werk „Über Strukturen“ beschrieben. Grade diese Entstehung solcher Mikrostrukturen schien mir von besonderer Wichtigkeit, sowohl für die Beurteilung der Bildung derartiger Strukturen in Produkten des Organismus als auch für das Auftreten ähnlicher Mikrostrukturen in der anorganischen Natur. 1898 konnte ich als Beispiele für das Entstehen schaumiger Mikrostrukturen durch einfaches Eintrocknen nur aufführen: einmal Kollodiumlösung, also Kollodium gelöst in einem Gemisch von Alkohol und Äther (s. p. 59. 1898) und alkoholische Schellacklösung (s. p. 78 ff.). In beiden Fällen werden dünne Schichten dieser Lösungen, die auf den Objektträger gestrichen sind, beim Eintrocknen in ihrer ganzen Masse oder in einzelnen Partien äusserst feinschaumig. — Wie gesagt, scheint mir diese höchst einfache und direkte Entstehung einer solchen Mikrostruktur für die allgemeine Beurteilung derartiger Strukturen sehr wichtig. Deshalb war es mir auch besonders interessant, in letzterer Zeit bei Gelegenheit von Untersuchungen über stärke- und dextrinartige Körper ein weiteres Beispiel zu finden, gleichzeitig ein solches, das sich sehr leicht und bequem vorführen lässt. Bei Untersuchungen über gewisse käufliche Dextrine (Dextrin. purissim. alcohol

praecipit. und Gommelin von Merck) fiel mir auf, dass dieselben sowohl bei Behandlung mit heissem wie kaltem 65^o/_o bis 75^o/_o Alkohol grösstenteils in eine sehr zähflüssige schmierige Masse verwandelt werden, d. h. in eine sehr zähflüssige dicke Lösung von Dextrin in Wasser und Alkohol. An dieser Lösung beobachtete ich nun, wie zu erwarten, erstens, dass sie bei Behandlung mit sehr starkem Alkohol (95—100^o/_o) sofort unter Entmischung feinschaumig erstarrt (gerinnt), ganz in derselben Weise, wie ich dies schon 1898 für viele konzentrierte kolloidale Lösungen nachgewiesen habe; zweitens jedoch, dass auch in Tropfen dieser zähen Dextrinlösung, die auf dem Objektträger eintrocknen, eine prächtige feine Schaumstruktur auftritt. Die Tropfen werden erst trüb, dann schliesslich kreideweiss, indem sie zu einem gaserfüllten feinen Schaum eintrocknen.

Fällt man wässrige Dextrinlösungen mit Alkohol, so scheidet sich das Dextrin bekanntlich ebenfalls in Form sehr zähflüssiger wasserarmer Tröpfchen aus, die sich an den Glaswänden festsetzen. Diese Tröpfchen sind eine entsprechende wasserarme und alkoholhaltige, zähe Dextrinlösung und zeigen deshalb auch im allgemeinen die gleiche Schaumbildung bei der Behandlung mit starkem Alkohol und beim Eintrocknen.

Eine zu Versuchen geeignete solche Lösung erhält man am einfachsten, wenn man reines Dextrin mit 70^o/_o Alkohol in einem Röhrchen überschichtet. In etwa 24 Stunden ist es durch Wasser- und Alkoholaufnahme zu der zähflüssigen Lösung unter dem Alkohol zerflossen. Ganz ebenso verhält sich jedoch auch Gummi arabicum. Schon 1898 (p. 50) beobachtete ich, dass man bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol zu einer wässrigen Gummilösung nach längerem Stehen einen zähflüssigen tropfigen Bodensatz erhält, d. h. eine Lösung von viel Gummi mit wenig Wasser und Alkohol, die bei Zusatz von starkem Alkohol sofort prachttvoll schaumig gerinnt. Ob diese Lösung, wie sehr wahrscheinlich, auch schaumig eintrocknet, wurde damals nicht geprüft.

Wenn man aber, wie ich im Anschluss an die Befunde

an der Dextrinlösung prüfte, einige Gummistückchen mit 65—70% Alkohol behandelt, so zerfliessen auch sie in etwa 24 Stunden zu einer solch dicken Lösung, die sich ganz ebenso verhält wie die Dextrinlösung und noch geeigneter für die Versuche ist, da sie feinere und schönere Strukturen ergibt als jene.

Das Trübwerden der eintrocknenden Tropfen beginnt fast augenblicklich nach dem Herausnehmen auf dem Objektträger; bei grösseren Tropfen dauert es aber etwas längere Zeit, bis sie durch und durch schaumig und kreideweiss geworden sind. Bei feinen Fäden dagegen, wie man sie aus den zähen Lösungen leicht mit der Nadel ausziehen kann, ist die Schaumstruktur in sehr kurzer Zeit völlig entwickelt. Grade das Studium solcher Fäden ist von grossem Interesse.

Wie gesagt, werden die Dextrinschäume in der Regel etwas gröber als diejenigen des Gummi; besonders im Inneren grösserer Tropfen oder dickerer Fäden wird die Struktur der ersteren etwas gröber als oberflächlich, was leicht erklärlich, da die minutiös kleinen Schaumbläschen, welche schon zu einer Zeit auftreten, wenn die Lösung noch sehr zähflüssig ist, im Inneren Zeit haben mehr oder weniger zu gröberen zusammenzufließen, indem das Innere grösserer Tropfen oder dickerer Fäden langsamer erstarrt. Bei der Bildung dieser Eintrocknungsschäume ist es fast allgemeine Regel, dass sehr dünne Schichten der Lösung oder besonders fein ausgezogene Fäden homogen glasartig eintrocknen, d. h. ohne eine wahrnehmbare Struktur. Diese Eigentümlichkeit zeigt sich entsprechend auch beim Eintrocknen dickerer Schichten, Tropfen und Fäden darin, dass eine oberflächliche Schichte oder eine Randzone nicht schaumig, sondern homogen erstarrt. — Dieselbe Erscheinung tritt jedoch, wie ich schon 1898 mehrfach erörterte, auch bei schaumiger Gerinnung dicker kolloidaler Lösungen meist hervor und wiederholt sich ebenso bei den hier besprochenen Lösungen gewöhnlich, wenn sie durch starken Alkohol zu schaumiger Gerinnung gebracht werden. In solchen Fällen ist jedoch, was ich auch schon früher erörterte, fast stets zu beobachten, dass die innere deutliche Schaumstruktur gegen die homogene Aussenzone

feiner und feiner wird und schliesslich die Grenze der Sichtbarkeit erreicht. Aus diesem Grunde bleibt daher die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit bestehen, dass auch die anscheinend homogene Aussenregion schaumig strukturiert ist, jedoch so fein, dass die Struktur unter die Grenze des mikroskopisch Wahrnehmbaren herabgeht. Bevor ich auf die Einzelheiten, namentlich der Struktur der Fäden ein wenig eingehe, möge das Entstehen der Struktur unter den angegebenen Verhältnissen kurz erörtert werden, soweit dies zur Zeit möglich erscheint.¹⁾ Die nächstliegende Vorstellung, welche auch mir anfänglich zweifellos erschien, wäre die, dass beim Eintrocknen ein Entmischungsprozess der Lösung auftritt, ähnlich wie bei der Gerinnung kolloidaler Lösungen durch Alkohol oder sonstige Gerinnungsmittel, dass also diese Schaumstrukturen ganz ebenso zu beurteilen seien wie jene echter Gerinnungsschäume. Bei näherer Überlegung aber scheint eine solche Deutung kaum durchführbar. — Auch ohne genauere quantitative Untersuchung²⁾ unterliegt es keinem Zweifel, dass die eintrocknende Lösung aus Gummi (resp. Dextrin), Wasser und Alkohol zusammengesetzt ist. Bei der Verdunstung muss doch sicherlich der Alkohol am schnellsten entweichen, die Lösung also wasserreicher werden. Unter diesen Umständen wäre jedoch kein Grund für das Eintreten eines gewöhnlichen Entmischungsprozesses einzusehen. Gegen einen solchen spricht aber auch folgender Umstand. Die mikroskopische und makroskopische

¹⁾ Ich möchte hervorheben, dass ich diese Mitteilung als eine vorläufige anzusehen bitte, da es mir vorerst nicht möglich war, die fraglichen Vorgänge so eingehend wie notwendig zu untersuchen. Die genaue Beurteilung derselben erfordert eine systematischere Erforschung, zu der ich die Zeit bis jetzt noch nicht gefunden habe. Da der Gegenstand jedoch viel Interesse besitzt und namentlich ein prachtvolles Beispiel für feinste Schaumstrukturen bietet, das sehr leicht zu beschaffen ist, glaubte ich auch jetzt schon eine Mitteilung darüber veröffentlichen zu sollen.

²⁾ Dieselbe wäre jedenfalls auszuführen um festzustellen, wieviel Wasser und Alkohol diese zähen Lösungen enthalten, was für ihre Beurteilung sehr wichtig erscheint.

Erscheinung der Schaumstruktur lässt nicht den geringsten Zweifel darüber, dass die Schaumbläschen oder -Waben mit Gas angefüllt, resp. leer sind. Sind in dem Schaum Luftblasen eingeschlossen, so stimmen diese in ihren Brechungsverhältnissen so genau mit dem Inhalt der Schaumbläschen überein, dass derselbe ebenfalls nur Gas sein kann. Es treten ferner die Schaumbläschen beim Eintrocknen der Dextrinlösung sofort in dieser Beschaffenheit hervor, d. h. als ganz schwach lichtbrechende Gebilde, nicht anfänglich stärker lichtbrechend und erst bei weiterer Eintrocknung schwach lichtbrechend werdend, wie etwa bei Gerinnungsschäumen. Es ist daher auch wenig wahrscheinlich, dass die Bläschen der Dextrinlösung ursprünglich mit Flüssigkeit gefüllt sind und erst durch deren Verdunsten nachträglich gas- oder lufthaltig werden. Untersucht man die schön strukturierten eingetrockneten Fäden von Dextrin oder Gummi bei vorsichtigem Zusatz von Wasser, das stark mit Luft geschüttelt worden war, so beobachtet man, dass die Fäden quellen und sich schliesslich lösen, wobei die Struktur, unter Verkleinerung und Schwinden der Bläschen, völlig erlischt ohne Bestehenbleiben von Luftbläschen. Hieraus folgt also, dass die Wabenräume von Gas (Wasserdampf, Alkoholdampf) erfüllt sind.

Das Bemerkte spricht nun dafür, dass das Entstehen dieser Schaumstruktur nicht auf einem Entmischungsprozess im gewöhnlichen Sinne beruht, sondern dass es in prinzipiell anderer Weise verläuft, worüber ich mir zur Zeit etwa folgendes denke.

Beim Eintrocknen erstarrt zuerst und sehr rasch eine äussere dünne Schicht der Tropfen oder Fäden und zwar, soweit sichtbar, homogen, was jedenfalls eine Folge der Schnelligkeit des Verdunstens und Erstarrens ist. Dass tatsächlich eine rasche äussere Erstarrung eintritt, kann man daraus entnehmen, dass bei der Untersuchung eines halberstarrten Tröpfchens der Dextrinlösung die äussere Zone schon fest und brüchig ist, während das Innere noch zähflüssig weich erscheint. Wenn nun die äussere erstarrte Zone genügende Starrheit und Festig-

keit erlangt hat, so setzt sie der Volumverminderung des Tropfens, die bei weiterem Verdunsten eintreten muss, einen kräftigen Widerstand entgegen. Infolge dessen vermag sich der Tropfen nicht mehr als Ganzes zusammenzuziehen, vielmehr treten mit der Volumverkleinerung seiner inneren Masse zahlreiche kleine, mit Dampf gefüllte Bläschen auf, der Tropfen wird durch und durch feinschaumig. Man wird nun aber, und wie ich glaube mit Recht, gegen diese Deutung des Vorgangs einwenden, dass, wenn auch die Bedingungen als richtig zugegeben werden, daraus doch nicht folge, dass sich eine Unmasse kleinster dampfgefüllter Hohlräumchen entwickeln, sondern dass wahrscheinlicher wenige oder ein ansehnlicher derartiger Hohlraum entstehen müssten. Dergleichen habe ich ja auch früher beim Eintrocknen grösserer Gelatinekügelchen tatsächlich beobachtet (s. 96, p. 4, 98, p. 175). Es erhebt sich daher die Frage, ob die Ausbildung einer solchen Schaumstruktur nicht darauf hinweise, dass schon in der zähen Lösung eine solche vorhanden ist, nur zu fein, um optisch sichtbar zu werden, und ob die dampfgefüllten Schaumbläschen, die beim Eintrocknen entstehen, sich von jenen mit Flüssigkeit erfüllten Schaumbläschen herleiten, deren Flüssigkeit beim Eintrocknen verdunstet, während gleichzeitig beim Erstarren der Wände die Hohlräumchen sich erweitern und unsichtbar werden.

Man ist bekanntlich geneigt, die kolloidalen Lösungen als sehr feine Emulsionen aufzufassen, und ich stimme dieser Ansicht durchaus zu, nur mit der Erweiterung, dass ich in dieser Beschaffenheit der kolloidalen Lösungen keinen prinzipiellen Gegensatz zu den gewöhnlichen Lösungen finden möchte, vielmehr der Meinung bin, dass auch letztere äusserst feine Emulsionen des gelösten Körpers in dem Lösungsmittel sind. Hierzu bestimmt mich die Erfahrung, dass zwischen den kolloidalen und den gewöhnlichen Lösungen keine scharfe Grenze besteht, sondern ein allmählicher Übergang. Wenn diese Auffassung zutrifft, so muss bei jeder Auflösung eine äusserst feine emulsive Verteilung des sich lösenden Körpers in dem Lösungsmittel eintreten, und dies setzt voraus, dass das Lösungsmittel die

Eigenschaft hat, den sich lösenden Körper zu verflüssigen. Dass der gelöste Körper in der Lösung im flüssigen Zustand vorhanden ist, dafür spricht die Erfahrung, dass es vielfach gelingt, sowohl bei Verdunsten oder Fällen der Lösung den gelösten Körper in Form überschmolzener flüssiger feinsten Tröpfchen zu erhalten, die früher oder später als sog. Globuliten erstarren. Alle Gerinnselbildungen bauen sich aus der Verwachsung oder teilweisen Verschmelzung derartiger feinsten, anfänglich flüssig abgeschiedener Tröpfchen auf, gleichviel ob es sich um anorganische oder organische Körper handelt.

Wenn nun eine kolloidale Lösung eine Emulsion ist, so muss auch die zähe dickflüssige Dextrin- oder Gummilösung eine Emulsion sein, aber im Gegensatz zu der wässrigen Lösung eine Emulsion alkoholischer Tröpfchen¹⁾ in einer flüssigen Dextrin- oder Gummimasse, nicht eine Emulsion flüssiger Dextrin- oder Gummitröpfchen in Wasser. Ich lasse dabei dahingestellt, ob die flüssige Dextrin- oder Gummimasse als reines verflüssigtes Dextrin oder Gummi anzusehen ist, oder ob man an eine Hydratbildung oder dergl. denken kann. Dextrin ist sehr hygroskopisch, zerfließt über Wasser zu einer zähen Lösung und ganz ebenso verhält sich das von mir untersuchte Gummi arabicum.

Auf grund dieser Betrachtung würden wir also ebenfalls zu der Anschauung geführt, dass die zähe Dextrin- oder Gummilösung einen äusserst feinschaumigen Bau besitzen muss und dass dieser die Bedingung für die Bildung der gaserfüllten Schaumstruktur beim Eintrocknen sein kann.

Die alkoholische Dextrinlösung erscheint nun vor der Erstarrung bei Untersuchung mit starken Systemen ganz homogen und strukturlos. Verfolgt man ihr Schaumigwerden beim Eintrocknen unter dem Mikroskop, so macht der Vorgang, wie schon bemerkt, ganz den Eindruck eines Entmischungsprozesses. Zunächst tritt ein Nebel feinsten Tröpf-

¹⁾ Resp. von Alkohol- und Wassertröpfchen, oder Tröpfchen feinsten Wasseralkoholemulsion.

chen oder Bläschen auf (die Entscheidung, ob es sich um Flüssigkeitströpfchen oder Gasbläschen handelt, ist auf diesem Stadium wegen der Kleinheit der Elemente nicht wohl zu geben). Diese Tröpfchen oder Bläschen vergrössern sich durch Anwachsen und auch Zusammenfliessen und gehen endlich in die definitive Struktur über. Wie betont, konnte ich bei der Bildung der Dextrinschäume nichts davon wahrnehmen, dass die Struktur zuerst von Flüssigkeit erfüllt sei und erst nachträglich in den gaserfüllten Zustand übergehe.

Ganz anders verhält sich nun die zähflüssige alkoholische Gummilösung. Die Untersuchung dieser etwas trüben Lösung zeigte auf das Schönste, dass die Struktur schon völlig vorgebildet vorhanden ist, dass die Lösung also ein äusserst feiner und sehr zähflüssiger Schaum ist, dessen Waben von alkoholischer Flüssigkeit erfüllt sind. Bei dem Gummi lässt sich denn auch deutlichst verfolgen, wie die ursprünglich blässere, jedoch recht deutliche Struktur plötzlich viel schärfer und dunkler wird, indem der flüssige Wabeninhalt verdunstet und durch Gas ersetzt wird. Dieser feine Gummischaum ist höchst interessant, namentlich auch deshalb, weil seine Zähigkeit bewirkt, dass bei Zugwirkungen längs- und verworren-fibrilläre Strukturen in gradezu vorzüglichster Ausprägung sich entwickeln und erhalten. Dieser leicht beschaffbare Schaum ist daher als schönes Beispiel allen Denen zu empfehlen, welche das Bedürfnis empfinden sollten, sich eine solche Schaumstruktur einmal selbst zu betrachten.

Eine, wenn auch nur vorläufige, etwas genauere Verfolgung der näheren Bedingungen, unter welchen diese Gummischäume entstehen, ergab etwa folgendes. Wenn man einige Stückchen Gummi arabicum in dampfgesättigter Atmosphäre zerfliessen lässt, so erhält man eine zähe ganz klare Lösung, die sich auf dem Objektträger zu sehr schönen feinen Fäden ausziehen lässt, welche ganz homogen, ohne jede Andeutung von Struktur, erstarren. Behandelt man solche Fäden, die bei 55° einige Zeit getrocknet waren, mit 96% Alkohol, so schrumpfen sie ersichtlich und zerspringen vielfach; der 96%

Alkohol entzieht ihnen also noch Wasser unter Schrumpfung. Auch 90% Alkohol wirkt ähnlich. 86% Alkohol dagegen bewirkt schon ganz geringe Aufquellung; 80%iger noch mehr und jetzt tritt in den Fäden schon eine äusserst feine und blasse Längsstreifung auf, sie werden längsfibrillär; doch sind zwischen den Fibrillen noch keine Querverbindungen zu erkennen. 77% Alkohol lässt diese längsfibrilläre Struktur viel deutlicher hervortreten und 75%iger zeigt die Struktur prachtvoll als längsfibrilläres feines Schaumwerk.

Im 75% Alkohol tritt Verflüssigung des Gummis ein, was sich sowohl im Äusseren der Fäden vielfach klar zeigt, namentlich aber darin, dass das ursprünglich äusserst feine Schaumwerk, namentlich in sehr feinen Fäden, sich rasch vergrößert durch Zusammenfliessen der Schaumbläschen. Bei den dickeren Fäden oder grösseren Gummimassen tritt diese Vergrößerung viel langsamer ein; doch hat sich auch ihre Struktur in 24 Stunden sehr vergrößert, so dass sie vielfach ganz grobvakulär geworden sind. — Obgleich nun, wie gesagt, der 75% Alkohol den Gummi verflüssigt, so wirkt er doch nicht eigentlich lösend auf ihn ein; die Konturen der verflüssigten Gummischäume bleiben immer ganz scharf. — Ich schalte hier ein, dass man ganz die gleichen feinstrukturierten Gummischäume erhält, wenn man kleine Partikelchen des natürlichen Gummi in 75% Alkohol unter dem Deckglas aufstellt. Sorgfältiger Paraffinverschluss des Deckglases ist natürlich notwendig, damit der Alkohol nicht schwächer wird, was zu rascher Zerstörung der Schäume führt. — Bringt man nämlich zu fein strukturierten, in 75% Alkohol befindlichen solchen Gummischäumen vorsichtig schwächeren Alkohol, so ruft schon 70%iger, deutlicher 65%iger, eine Zerstörung des Konturs der Schäume und der unterliegenden Schaumpartieen hervor. Der Schaum zerfällt in netzige Massen; wenn er schön fibrillär war, sogar in büschelig hervorstehende Fibrillenmassen, ja es können sich sogar Fibrillen isolieren und frei umherschwimmen. Massenhaft treten ferner feinste bis etwas gröbere Tröpfchen auf, die, wenn nicht allzufein, deutlich hohl, bläschenförmig

sind. Die ganze Erscheinung dürfte sich aus zwei zusammenwirkenden Einflüssen erklären lassen. Einmal dadurch, dass der 65 % Alkohol auflösend wirkt, d. h. die feinsten Schaumlamellen zerstört, namentlich die viel feineren Querlamellen zwischen den längsfibrillären Schaumkanten und -Lamellen, wodurch die letzteren isoliert werden und der Schaum überhaupt, unter Übergang in eine netzig-maschige spongiöse Struktur, in Bruchstücke zerfällt. Dazu trägt zweitens bei, dass der 65 % Alkohol stärker verflüssigend auf das Gummigerüst des Schaumwerks wirkt, was dessen Zerfall befördert.

Wenn wir uns der Ansicht anschliessen, dass die Lösung des Gummi überhaupt nur in einer feinsten Emulsionierung besteht, so fallen eigentlich die beiden angegebenen Wirkungen des 65 % Alkohols in eine zusammen, d. h. die von demselben hervorgerufene Verflüssigung ist der Grund, weshalb die feineren Lamellen zu feinsten Tröpfchen zerfallen, sich emulsionieren oder auflösen und die schwächeren Partien des Schaums auf solche Weise allmählich vollständig zerstört werden. Die Flüssigkeit der Fragmente des Schaumwerks verrät sich dadurch, dass sie sich alle, wenn auch sehr langsam, zusammenziehen, sich tropfenartig abkugeln. Alle diese Tröpfchen sind, wenn sie nicht gradezu punktförmig klein erscheinen, deutlich hohl bläschenförmig, wenn grösser deutlich schaumig. Es scheint dies darauf zu beruhen, dass einerseits bei dem Zerfall des ursprünglichen Schaumes einzelne Waben isoliert werden können, andererseits jedoch auch darauf, dass feinste Schaumbläschen des Gerüstwerks unter dem Einfluss des 65 % oder 50 % Alkohols anschwellen. Schliesslich zerfällt der Gummischaum endlich in eine Unsumme feinsten bis gröberer solcher Tröpfchen, namentlich auch dann, wenn man durch Drücken auf das Deckglas den Schaum etwas misshandelt.

An derartig zerfallenem Schaum kann man gelegentlich noch weitere interessante Beobachtungen machen. Zuweilen haben die durch Zerfall entstandenen zähflüssigen, mehr oder minder schaumigen Tröpfchen selbst wieder grosse Neigung zusammenzufließen. Bei ihrer grossen Zähflüssigkeit geschieht

dies jedoch sehr langsam. Sie legen sich zuerst zu globulitischen Aggregaten zusammen, die hierauf sehr langsam verschmelzen, wobei die Lückenräume zwischen den verschmelzenden Tröpfchen in die entstehende Gesamtmasse als von Flüssigkeit erfüllte Hohlräumchen eingeschlossen werden, wodurch von neuem ein wabig-schaumiger Bau entsteht. Da die Tröpfchen sich sehr gewöhnlich nicht direkt und dicht zusammenlegen, sondern zu netzig-maschigen Gerüsten, so gehen aus diesen durch successiven Zusammenfluss der Tröpfchen auch ganz schaumige Massen hervor. — Der geschilderte Vorgang erscheint insofern wichtig, als er das, was ich 1898 p. 141 ff. über die wahrscheinliche Entstehung sog. globulitisch-wabiger Strukturen bei der Fällung verdünnter oder auch konzentrierter Kolloidlösungen als wahrscheinlich vermutete, direkt erläutert. Die in verdünnten Lösungen durch die Wirkung des Fällungsmittels ausgeschiedenen feinsten flüssigen Tröpfchen (Globuliten) aggregieren sich langsamer oder rascher zu netzig-maschigen Gerinnselbildungen, die sich zu Boden senken. Bleiben die einzelnen Tröpfchen längere Zeit zähflüssig, so verschmelzen sie allmählich zu wabig-schaumig gebauten Massen; erstarren sie jedoch frühzeitig, so bleibt der Strukturcharakter maschig-spongiös. Dextrin- und andere Kolloidlösungen bleiben auch bei Zusatz von viel Alkohol häufig lange Zeit milchig getrübt ohne Neigung zu gerinneliger Abscheidung und Klärung. In den meisten Fällen genügt es jedoch, die Flüssigkeit heftig zu schütteln oder umzurühren, um rasche flockige Abscheidung und Klärung hervorzurufen. Ich vermute, dass das Schütteln dabei einfach dadurch wirkt, dass die sehr zähflüssigen Tröpfchen mechanisch gegen einander geschleudert werden, unter teilweiser Verschmelzung zusammenkleben und sich so schliesslich grosse Flocken bilden.

Noch ein anderer Punkt scheint mir durch diese Erfahrungen über die Gummischäume eine gewisse Aufklärung zu erfahren. 1898 (p. 44 und p. 150) erörterte ich, dass bei der Gerinnung konzentrierter Kolloidlösungen durch verschiedene

Gerinnungsmittel sich in der Regel beobachten lässt, dass auch in der Gerinnungsflüssigkeit, in der Umgebung des gerinnenden Kolloids ein Nebel feiner bis feinsten Tröpfchen (Globuliten) des Kolloids auftritt. Ich suchte dies damals so zu erklären, dass wahrscheinlich auch aus der Kolloidlösung eine schwache Lösung in die umgebende Flüssigkeit diffundiere und hier globulitisch ausgefällt werde. Jetzt scheint mir eine etwas andere Erklärung wahrscheinlicher.

Wenn z. B. starker Alkohol auf eine dicke Gummilösung wirkt, so wird er dieser Wasser entziehen und sich in der nächsten Umgebung des Gummi verdünnen. Hier werden also zunächst die Bedingungen gegeben sein, unter welchen die oberflächliche, schaumig gewordene Gummimasse in feinste Tröpfchen zerfällt. Erst allmählich wird die Gummilösung unter Wasserentziehung in einen Zustand übergehen, in dem der Gerinnungsschaum in dem nicht unter ca. 75–80% verdünnten Alkohol ohne Zerfallserscheinungen sich sofort erhält. Auch bei der Gerinnung von Gelatinegallerten in 0,3% Chromsäure dürfte Ähnliches im Spiele sein, also ein oberflächlicher Zerfall des Schaumwerks unter der Wirkung verdünnterer Chromsäure; doch bedarf grade dieser Vorgang erneuter Untersuchung unter dem veränderten Gesichtspunkt.

Auf Grundlage der im Vorstehenden mitgeteilten Erfahrungen beurteile ich nun zur Zeit das feinschaumige Eintrocknen der zähen alkoholhaltigen Dextrin- und Gummilösung in folgender Weise.

In der Gummilösung ist die Schaumstruktur schon vorgebildet vorhanden; es handelt sich demnach beim Eintrocknen nur um eine Gaserfüllung derselben. Vermutlich findet jedoch auch eine teilweise Vergrößerung der Struktur, besonders im Innern dickerer Fäden oder Massen statt, indem der Alkohol etwas rascher verdunstet und deshalb eine stärkere Verflüssigung auftritt, welche das Zusammenfließen der Schaumbläschen befördert. Wie aber entsteht die feinschaumige Struktur bei der Behandlung trockenen Gummis mit 75% Alkohol? Wir sehen sie schon in 80% Alkohol andeutungs-

weise hervortreten und in den Fäden stets in prächtig längsfibrillärer Ausbildung. Der letztere Umstand nun, sowie das erste Auftreten der Struktur als feine längsfibrilläre Streifung, ohne Andeutung von Schaumwaben, beweist meiner Meinung nach ganz bestimmt, dass die Struktur auch schon in den getrockneten Gummifäden vorhanden sein muss, nur so fein, dass sie sich der mikroskopischen Wahrnehmung entzieht. Denn Erklärungen wie die, dass die längsfibrilläre Schaumstruktur eine Folge der Spannung sei, welche in den getrockneten Fäden bestehe, sind unklare Vorstellungen, welche in keiner Weise das Entstehen der exquisit längsfibrillären Struktur begreifen lassen. Dagegen begreifen wir sie vollkommen unter der Voraussetzung, dass schon die klare dicke Gummilösung äusserst feinschaumig gebaut ist und daher notwendig bei dem Ausziehen fein längsfibrillär strukturierte Fäden liefern muss. Die Deutlichkeit, mit der schliesslich in dem 75% Alkohol die Schaumstruktur, wenn auch äusserst fein, hervortritt, beruht jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach noch auf einem besonderen Grund. Wir fanden, dass in dem 75% Alkohol die ursprünglich ungemein feine Struktur sich durch Zusammenfliessen der Schaumbläschen allmählich vergröbert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch schon die feine Schaumstruktur, wie sie in 75% Alkohol hervortritt, eine Folge der beginnenden Vergröberung der ursprünglich unsichtbar feinen Struktur unter Verflüssigung der Gummimasse ist. Zur Vergröberung trägt ja auch, aber jedenfalls in geringem Grade, die Erweiterung der Hohlräumchen durch Aufquellen bei und ihr ist wohl sicher allein das erste Hervortreten der feinen längsfibrillären Struktur in den anfänglich ganz homogenen Fäden zuzuschreiben. Da jedoch, wie gesagt, die fortschreitende Vergröberung des Schaumwerks in 75% Alkohol zu verfolgen ist, so macht dies die vorgetragene Vermutung sehr wahrscheinlich.

Was die Dextrinlösung angeht, so stelle ich mir den Vorgang des Eintrocknens für sie ähnlich vor. Auch sie ist wahrscheinlich von äusserst fein emulsiv-schaumigem Bau,

jedoch bedeutend flüssiger als die Gummilösung. Die Sichtbarkeit des emulsiven Baues tritt bei ihr erst auf, wenn unter dem oben erwähnten Einfluss äusserer Erstarrung Gasanfüllung der Bläschen, verbunden mit Vergrößerung derselben durch Zusammenfliessen eintritt. Der Zusammenfluss rührt wohl auch hier von vorübergehender Vergrößerung des Wassergehalts bei dem Eintrocknen her. Immerhin bedarf grade die Dextrinlösung noch genauerer Erforschung, bevor ein bestimmtes Urteil über die Vorgänge in ihr gefällt werden kann.

Wie hervorgehoben, sind die Strukturen der eingetrockneten Gummilösung ganz besonders fein und schön, vor allem die der ausgezogenen Fäden. In diesen tritt die längsfibrilläre Anordnung der Schaumwaben so prachtvoll hervor, wie ich sie bis jetzt bei künstlich hergestellten, schaumig-strukturierten Fadengebilden noch nie beobachtete. Wie es in derartigen längsfibrillären Schaumstrukturen regelmässig der Fall ist, sind die Längsfibrillen, d. h. die längsgereichten Wabenwände viel dicker als die sie verbindenden Querwände; erstere treten deshalb viel schärfer und stärker hervor. Wird die Struktur daher sehr fein, so sind die Querwände äusserst blass und schwierig zu sehen. Man glaubt Fibrillen vor sich zu haben und nur eine sehr genaue Untersuchung lehrt deren Querverbindungen kennen. Gleichzeitig mit der längsfibrillären Struktur macht sich häufig noch eine feine Querstreifung bemerkbar, welche von mehr oder minder regelmässiger Querordnung der Wabenräume herrührt.

Ich betonte oben, dass in der Regel eine oberflächliche homogene Rinde der Fäden vorhanden ist. Eigentümlicher Weise kann diese jedoch einzelnen Fäden ganz fehlen und die Schaumstruktur bis zur Oberfläche reichen. Es ist dies besonders bei den Dextrinfäden häufiger der Fall. Bei den aus Gummi hergestellten scheint es bei der Untersuchung in Luft auch nicht selten so zu sein; beobachtet man aber die Fäden in Öl, das in das Schaumwerk nicht eindringt, so ergibt sich, dass auch diese Fäden eine dünne homogene Rinde besitzen, welche wegen des starken Randschattens in Luft nicht wahr-

nehmbar war. Bei den bis zur Oberfläche schaumigen Dextrinfäden ist einmal die Existenz eines schönen Alveolarsaumes der Oberfläche gelegentlich gut zu erkennen und zweitens, wenigstens zuweilen, auch eine kreuzstreifige Anordnung des Wabenwerks an der Oberfläche zu beobachten. Auch an den Gummifäden tritt Kreuzstreifung manchmal deutlich hervor. Im Innern der Fäden habe ich dagegen eine Kreuzstreifung nie gesehen. (Über kreuzstreifige Strukturen ausgezogener Fäden s. bei mir 98, p. 176 ff.)

Es ist überraschend, wie gross die Ähnlichkeit solcher Gummifäden mit gewissen Erzeugnissen des Organismus ist. Ich habe in neuerer Zeit, gemeinsam mit einem meiner Schüler, Herrn Schepotieff, die Mikrostruktur der Annelidenborsten untersucht. Die Strukturen dieser Kutikulargebilde sind denen der Gummifäden auffallend ähnlich; Kreuzstreifung, längsfibrilläre Bildung, Querstreifung, die äussere homogene Rinde wiederholen sich. Dass es sich jedoch nicht um Fibrillen handelt, wie dies seither allgemein angenommen wurde, zeigt vor allem das Querschnittsbild, auf dem ein sehr schönes Wabenwerk hervortritt. Jedoch lassen auch die Längsschnitte hie und da die sehr feinen Querwände zwischen den anscheinenden Fibrillen genügend deutlich erkennen. Dass die Borsten wie ähnliche Cuticularprodukte bei energischer Maceration in Fibrillen zerfallen, erklärt sich aus der Feinheit der Querwände, die deshalb von dem Macerationsmittel zuerst zerstört werden, was es überhaupt bedingt, dass ein Zerfall der Gebilde unter der lösenden Wirkung des Macerationsmittels stattfindet.

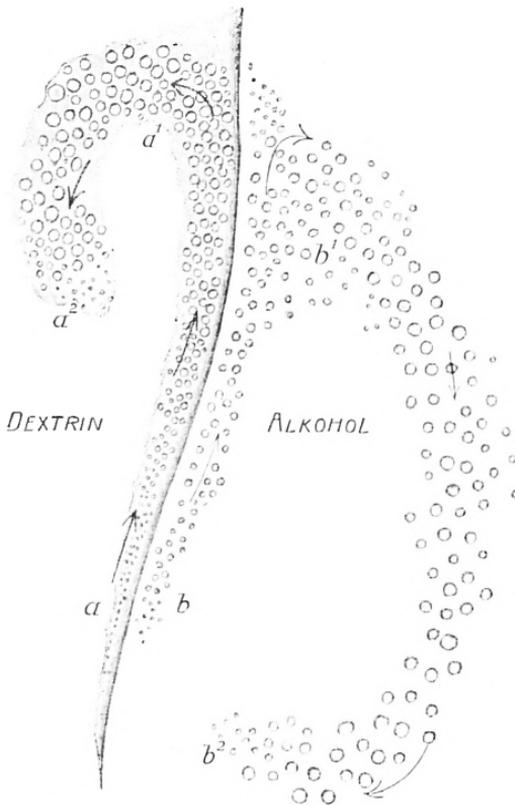
Bei Untersuchungen über die japanische Klebreisstärke und die Dextrine (s. 1903) machte ich noch eine weitere interessante Beobachtung, welche zur Erläuterung gewisser früherer Wahrnehmungen beitragen kann. Es betrifft dies die von Lehmann (88, I, p. 270) als sog. „halbe Tropfen“ bezeichneten Gebilde. — Ich konnte schon 1898 in der durch Alkohol ausgefüllten zähflüssigen Gummilösung solch' halbe

Tropfen beobachten (98, p. 53); später sah ich beim Verdunsten einer Lösung von Schwefel im Schwefelkohlenstoff solch' halbe, aus flüssigem Schwefel bestehende Tropfen (1900, p. 38). Eine wässrige Lösung der sog. japanischen Klebreisstärke gibt bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol eine mässige Trübung, die sich wie bei Dextrin in zähflüssigen Tröpfchen absetzt. Es handelt sich um eine wasser- und alkoholhaltige Lösung, analog den oben von Gummi und Dextrin beschriebenen, die denn auch durch Zufügen von äusserst wenig stärkerem Alkohol sofort schaumig entmischt wird. Werden nun solch' zähflüssige Tröpfchen in der alkoholischen Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden, aufgestellt und dann am Rande des Deckglases ein klein wenig Wasser zugegeben, so dass dies, vordringend, die alkoholische Zusatzflüssigkeit langsam verdünnt, so beobachtet man folgendes.

Der dem vordringenden Wasser zugewendete Kontur der zähflüssigen Tröpfchen der Klebreislösung wird allmählich verschwommener und schwindet schliesslich ganz, so dass halbe oder unvollständig begrenzte Tropfengebilde entstehen. Die Deutung dieser Erscheinung ist ja nicht schwer und auch von Lehmann an dem citierten Ort ganz richtig gegeben worden. Es handelt sich um in einseitiger Auflösung begriffene Tropfen; da, wo die wasserreichere Flüssigkeit den Tropfen berührt, geht er in Lösung über, sein Kontur schwindet; da jedoch der Alkoholgehalt der Flüssigkeit von dieser Stelle aus gegen das andere Tropfenende zunimmt, so ist dieses noch ganz intakt. — Ich hob schon 1900 (p. 38) hervor, dass, wenn diese Erklärung richtig ist, doch wegen der inhomogenen Oberflächenspannung solcher halber Tropfen Strömungserscheinungen an ihnen auftreten müssten, von denen ich aber damals gar nichts beobachtete.

Diese damals vermissten, von der Theorie geforderten Strömungen der halben Tropfen waren nun an den Klebreiströpfchen sehr schön zu beobachten. Da, wo der Kontur des Tropfens geschwunden ist, also Auflösung stattfindet, muss nach der Theorie die Oberflächenspannung gleich Null oder

doch am minimalsten sein; von hier aus wächst sie mit zunehmendem Alkoholgehalt der umgebenden Flüssigkeit und erreicht ihr Maximum am entgegengesetzten Ende des Tropfens. Am Rande (resp. d. ges. Oberfläche) des unvollständigen Tropfens muss daher eine Strömung von der in Auflösung begriffenen Region gegen die entgegengesetzte stattfinden und dies ist auch deutlichst zu beobachten. Die untenstehende Figur zeigt die Randpartie eines solchen unvollständigen Trop-



fens und die Pfeile geben die Richtung der Randströmung in dem angegebenen Sinne an. An ausgedehnteren solchen Tropfenrändern hört die Strömung, nachdem sie eine gewisse Strecke durchlaufen, auf, d. h. sobald wir in die Region gleichmässiger Oberflächentension gelangen. An dieser Stelle biegt

der Strom nach dem Tropfeninnern, sowie nach vorn um und bildet einen Wirbel. Obgleich die Tropfen kein suspendiertes Material enthalten, durch welches diese Strömungserscheinungen verdeutlicht werden könnten, tritt der Vorgang doch sehr klar hervor, da mit ihm noch Prozesse in dem Tropfen verlaufen, welche dies bewirken. — Indem nämlich die Tropfensubstanz aus der an die Lösungsregion grenzenden Zone abströmt, kommt sie in eine alkoholreichere. Nun hat aber die Tropfensubstanz in der wasserreicheren Region schon ihre ursprüngliche Beschaffenheit verändert, d. h. sie ist durch Aufnahme von Wasser wasserreicher geworden. In dem Masse, als sie in die alkoholreichere Region gelangt, kann sie in diesem wasserreichen Zustand nicht mehr bestehen, sondern erfährt eine Entmischung. Wir finden daher, dass da, wo die Rückströmung in der Tropfensubstanz deutlich wird (bei a), feinste, schwächer lichtbrechende Tröpfchen in ihr auftreten, die bis zur Umbiegungsstelle der Strömung ins Innere (a^1) allmählich anwachsen. Sie werden dann durch die vorwärtsgehende Wirbelströmung wieder nach vorne geführt, dabei allmählich von der Tropfensubstanz aufgezehrt und schwinden bei c vollständig.¹⁾ Auf diese Weise findet also bei der Strömung ein fortdauernder Entmischungsprozess und Wiederauflösungsprozess statt, welcher die Strömung selbst sichtbar macht. Da in der umgebenden Flüssigkeit ein ganz analoger Vorgang stattfindet, so wird auch in ihr die gleichzeitig und gleichartig verlaufende Strömung deutlich gemacht. — In der Lösungszone des Tropfens hat die umgebende alkoholische Flüssigkeit etwas mehr von der Klebreisstärke gelöst; indem diese Lösung nun längs des rückströmenden Tropfenrandes gleichfalls rückwärts geführt wird, kommt sie in die alkoholreichere Region und scheidet hier (b) den Mehrgehalt an gelöstem Material in Form

¹⁾ Doch kann dieses Schwinden, ebenso wie das der im Nachfolgenden zu schildernden Tröpfchen der Klebreissubstanz auch bei erheblicherem Umfang der Tröpfchen ganz plötzlich geschehen, indem ihr Kontur momentan verschwindet und das Tröpfchen nicht mehr von der Umgebung zu unterscheiden ist.

feinster Tröpfchen aus. Diese wachsen ebenfalls bis zu der Umbiegungsstelle des Stromes im Wirbel nach vorn (b^1) und nehmen dann wieder an Grösse allmählich ab, um sich aufzulösen, wenn sie in die vordere wasserreichere Region gelangen.

Diese Vorgänge bestätigen also die Richtigkeit der Auffassung der unvollständigen Tropfen und geben gleichzeitig ein hübsches Beispiel für die unter geeigneten Bedingungen durch ganz minimale Veränderungen entstandenen und wieder schwindenden Entmischungs- und Strömungsvorgänge.

Bei der geschilderten Sachlage muss man erwarten, dass es auch bei sehr vorsichtiger Wasserzugabe gelingen werde, solche Klebreiströpfchen in Vorwärtsbewegung zu sehen ähnlich Öltröpfchen, die einseitig von Seifenlösung berührt werden.¹⁾ — Dies ist nun auch wirklich der Fall. Wenn man sehr vorsichtig Wasser zufügt, so dass kleinere Tröpfchen einseitig von der wasserreicheren Lösung berührt, jedoch noch nicht gelöst werden, so geraten sie in Vorwärtsbewegung unter Wirbelströmung des Inneren. Dabei wird diese Strömung auch wieder durch die oben geschilderten Entmischungs- und Lösungsvorgänge sichtbar.

Auch an der oben erwähnten zähflüssigen Dextrinlösung konnten diese halben Tropfenbildungen, sowie die geschilderten Strömungserscheinungen samt den damit verbundenen Prozessen beobachtet werden. Man kann diese Vorgänge natürlich noch besser studieren, wenn man nicht Wasser, sondern nur schwächeren Alkohol zusetzt. — Dagegen ist seltsamer Weise bei der zähflüssigen alkoholischen Gummilösung, resp. den Gummischäumen davon gar nichts zu beobachten. Werden diese in 75 % Alkohol vorsichtig und einseitig mit schwächerem Alkohol behandelt, so tritt stets die oben p. 223 geschilderte Zerstörung des Schaumes auf, die jedoch nie von Strömungserscheinungen begleitet ist.

¹⁾ Vergl. hierüber mein Werk von 1892 „Über mikroskopische Schäume und die Struktur des Protoplasmas“.

Literatur.

1896. Bütschli, O., Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung. Abhandl. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen. Bd. 40.
1898. Bütschli, O., Untersuchungen über Strukturen. Mit Atlas. Leipzig.
1900. Bütschli, O., Untersuchungen über die Erstarrung des Schwefels aus dem Schmelzfluss etc. Leipzig.
1903. Bütschli, O., Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper. Verh. d. naturhist.-med. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 7.
1888. Lehmann, O., Molekularphysik. Leipzig.
-