

Please take notice of: (c)Beneke. Don't quote without permission.

**Luise Holzapfel**  
**(14.03.1900 Höxter/Weser - 21.09.1963 Berlin)**  
**Dozentin der Chemie,**  
**sowie zur Geschichte der**  
**„klingenden“ Gele (ringing gels)**  
**und der Gelkristallisation**



**(Juni 2005)**

Klaus Beneke  
Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität  
D-24098 Kiel  
[k.beneke@email.uni-kiel.de](mailto:k.beneke@email.uni-kiel.de)

# Luise Holzapfel

**(14.03.1900 Höxter/Weser - 21.09.1963 Berlin)**

**Dozentin der Chemie,  
sowie zur Geschichte der  
„klingenden“ Gele (ringing gels)  
und der Gelkristallisation**



Luise Holzapfel

Luise Holzapfel wurde am 14. März 1900 in Höxter an der Weser geboren. Ihr Vater Wilhelm Holzapfel (1859 - 1922) war Geheimer Oberjustizrat, einer der Großväter war Kreisrichter. Ihre Mutter Elsa (geb. Schmidt; geboren 1869) war Hausfrau. Es bedeutete für die Familie, da sie gut begütert war, keine Schwierigkeit der Tochter eine angemessene höhere Mädchenschulbildung zu finanzieren. Luise Holzapfel ging neun Jahre auf das Privatlyzeum Kirstein in Charlottenburg, wo sie das Reifezeugnis erhielt. Von 1916 bis 1918 besuchte sie das Großherzogliche Viktoriapensionat Karlsruhe in Baden.

Von 1918 bis 1919 arbeitete Luise Holzapfel im Kriegspresseamt der Obersten Heeresleitung im Archiv der Abteilung für fremde Presse und begann danach ein Musikstudium das sie 1922 beendete. Danach arbeitete sie bis 1924 in der Legationskasse des Auswärtigen Amtes. Die Jahre 1924 bis 1927 verbrachte Luise Holzapfel zu Hause im Haushalt, die Umstände sind nicht bekannt (CAUER, 1963; VOGT, 1999; VOGT, 2000).

In der Zeit von 1928 bis 1934 arbeitete Luise Holzapfel in der Grundstück- und Vermögensverwaltung der Wollank'schen Familienstiftung. In dieser Zeit reifte wohl der der Gedanke Naturwissenschaften zu studieren und dazu besuchte sie nebenher das

Abendgymnasium. Dort eignete sie sich den Stoff an der am Mädchengymnasium nicht gelehrt wurde, aber zum naturwissenschaftlichen Studium notwendig war. Im Jahre 1929 legte sie am Reformrealgymnasium das Abitur ab und begann im Wintersemester 1929/30 mit dem Studium an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Luise Holzapfel studierte neun Semester bis 1934 die Fächer Chemie, Physik, Technologie und Volkswirtschaft. Danach arbeitete sie von September 1934 bis März 1936 an ihrer Promotion in Chemie, die sie unter dem Chemiker Max Bodenstein<sup>1</sup> im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin durchführte. In ihrer Dissertation „Über die Photochemische Verbrennung von Kohlenoxyd“ bedankte sich Luise Holzapfel bei ihrem Doktorvater Professor Max Bodenstein der ihr das Thema stellte und bei Professor Paul Günther<sup>2</sup> für seine unermüdliche Beratung. Die Arbeit wurde von den zwei sehr unterschiedlichen, nicht nur wegen ihres Altersunterschieds, Wissenschaftlern Max Bodenstein und Peter Adolf Thiessen<sup>3</sup>, dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts (KWI) für Physikalische Chemie und Elektrochemie, begutachtet. Das

---

<sup>1</sup> Max Ernst August Bodenstein (15.07.1871 Magdeburg - 03.09.1942 Berlin). Sohn eines Brauereibesitzers. Bodenstein begann 1889 das Chemiestudium an der Universität Heidelberg, und war zwischendurch auch einige Semester im Laboratorium von Carl Remigius Fresenius (28.12.1818 Frankfurt a. M. - 11.06.1897 Wiesbaden) in Wiesbaden. Er promovierte 1893 in Heidelberg. Arbeitete kurz bei Carl Theodor Liebermann in Berlin (23.02.1842 Berlin - 28.12.1914 Berlin) und ging danach nach Göttingen und 1895 wieder an die Universität Heidelberg, wo er sich 1899 habilitierte. Im Jahre 1900 habilitierte er sich nach Leipzig um und arbeitete bei Wilhelm Ostwald (02.09.1853 Riga - 04.04.1932 Leipzig). Bodenstein wurde 1906 a. o. Professor und Abteilungsleiter am Physikalisch-Chemischen Institut von Walther Nernst (25.06.1864 Briesen (Westpreußen) - 29.11.1941 Ober-Zibelle (Oberlausitz) in Berlin. Er wurde 1908 o. Professor und Leiter des Physikalisch-Chemischen Instituts an der TH Hannover. 1923 erhielt Bodenstein den Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität Berlin. Dort wurde er 1936 emeritiert. Bodenstein gilt als Mitbegründer der modernen Reaktionskinetik, insbesondere bei Gasreaktionen. Er untersuchte die Bildung und den Zerfall von Stickoxiden und insbesondere die Chlorknallgasreaktion. Er beschäftigte sich weiterhin mit der Photochemie und der Katalyse (PÖTSCH, FISCHER, MÜLLER, 1989, FREUDIG, GANTER, SAUERMOST, 1996).

<sup>2</sup> Paul Günther (06.12.1892 Berlin - 1969). Paul Günther hatte 1917 mit einer Arbeit über die spezifische Wärme von Festkörpern bei tiefen Temperaturen bei Walther Nernst in Berlin promoviert und wurde 1938 Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Berlin, als Nachfolger von Max Bodenstein. 1946 wurde Paul Günther als Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe berufen, das er bis zu seiner Emeritierung 1961 leitete. Er forschte an vielseitigen Themen wie Gaskinetik, auch bei tiefen Temperaturen, Röntgenspektralanalyse und chemische Wirkung von Röntgenstrahlen, Sprengstoffuntersuchungen und, vor allem in der Karlsruher Zeit, Sonolumineszenz und chemische Wirkung des Ultraschalls. Er wurde 1947 bis 1949 zum ersten Vorsitzenden der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie gewählt der zugleich von 1948 bis 1962 die Redaktion der Zeitschrift für Elektrochemie - Berichte der Deutschen Bunsengesellschaft - übernahm.

<sup>3</sup> Peter Adolf Thiessen (06.04.1899 Schweidnitz/Schlesien - 05.03.1990 Berlin) (BENEKE, 2000).

Promotionsverfahren konnte am 14. Oktober 1936 erfolgreich abgeschlossen werden. Damit war Luise Holzapfel die erste Promovendin an der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin, die sich im Sommer 1936 aus der Philosophischen Fakultät herausgelöst hatte (CAUER, 1963; VOGT, 1999; VOGT, 2000).



Max Bodenstein



Peter Adolf Thiessen

Max Bodenstein selbst wahrte die Tradition der ehrwürdigen Berliner Universität mit einem hohen Anspruch an fachlicher und charakterlicher Eignung des Wissenschaftlers. Peter Adolf Thiessen, der bei dem Nobelpreisträger Richard Zsigmondy<sup>4</sup> in Göttingen 1923 promoviert hatte, hatte dagegen durch Protektion der NSDAP die Stelle des Institutsdirektors des KWI für Physikalische Chemie und Elektrochemie erhalten, das vom quasi vertriebenen Nobelpreisträger Fritz Haber<sup>5</sup> gegründet und bis 1933 geleitet wurde. Thiessen der das Institut 1935 übernommen hatte, wurde 1937 Leiter der

<sup>4</sup> Richard Adolf Zsigmondy (01.04.1865 Wien - 23.09.1929 Göttingen) Chemiker; Nobelpreisträger der Chemie 1925 für die Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen (Lichtstreuung, Ultramikroskop, Schutzkolloide) (BENEKE, 1996a, FREUDIG, GANTER, SAUERMOST, 1996).

<sup>5</sup> Fritz Haber (09.11.1868 Breslau - 29.01.1934 Basel) deutscher Chemiker; Nobelpreisträger der Chemie 1918, verliehen 1919 für die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoffs und Wasserstoff (Haber-Bosch-Verfahren) (FREUDIG, GANTER, SAUERMOST, 1996).

Fachsparte Chemie des Reichsforschungsrates und wurde 1939 ordentliches Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Thiessen gehörte damit zu den einflußreichsten Wissenschaftlern in Deutschland der als Parteimitglied auch über gute Kontakte zu allen NS-Stellen verfügte. Thiessen ging nach dem Zweiten Weltkrieg in die UdSSR und arbeitete an der Trennung von Uran-Isotopen und kehrte 1956 in die DDR zurück, wo er Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR (AdW) wurde. Ab 1957 bis 1965 war er dazu gleichzeitig Vorsitzender des Forschungsrates der DDR. Somit stieg Peter Adolf Thiessen auch in der DDR in eine hohe Stellung auf und hatte auch dort, genau wie im Dritten Reich, einen großen wissenschaftlichen und politischen Einfluß auf die verschiedenen Geremien (EIBL, 1999; BENEKE, 2000; VOGT, 2000).



Richard Zsigmondy



Fritz Haber

Nach der Promotion versuchte Luise Holzapfel in das von den Nazis „propagierte Männergebiet“ an der Universität eine Stelle als Chemikerin zu bekommen. Der Versuch glückte und sie konnte von 1936 bis 1939 mit Hilfe verschiedener Stipendien am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin unter Max Bodenstein und Friedrich Franz Nord<sup>6</sup> wissenschaftlich arbeiten. Mit Ausbruch des Zweiten Weltkrieges

---

<sup>6</sup> Friedrich Franz Nord, deutscher Chemiker, emigrierte in die USA.

änderte sich die Situation der Wissenschaftlerinnen, sie wurden nicht mehr nur geduldet, sie waren nun erwünscht. Das galt auch für Luise Holzapfel, sie erhielt im November 1939, im Alter von 39 Jahren, erstmals eine richtige Anstellung als Wissenschaftlerin im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung. Dabei hatte sie die verschiedensten Förderer Friedrich F. Nord, der später in die USA emigrierte, und den „strammen Nazi“ Peter Adolf Thiessen (CAUER, 1963; VOGT, 1999; VOGT, 2000).

Das KWI für Silikatforschung in Berlin-Dahlem stand seit seiner Gründung 1926 unter der Leitung von Wilhelm Eitel<sup>7</sup>, einem anerkannten Wissenschaftler auf dem Gebiet der Silikatchemie. Dieser hatte auch erstmals 1931 über dieses Gebiet ein Buch „*Physikalische Chemie der Silikate*“ geschrieben (EITEL, 1941).

Hatte Luise Holzapfel sich in ihrer Dissertation mit Fragen der Photochemie beschäftigt, bearbeitete sie anschließend mit Paul Günther Probleme der Röntgenkinetik (Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen; Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis; pH Änderungen in röntgenbestrahlten Polyacrylsäurelösungen). Mit der Kryolyse (griech.: kryos = kalt abgeleitete Vorsilbe in Begriffen, die in irgendeiner Beziehung zur Kälte stehen) auf anorganische und organische kolloidale Teilchen und deren Aggregation und Desaggregation bearbeitete sie mit

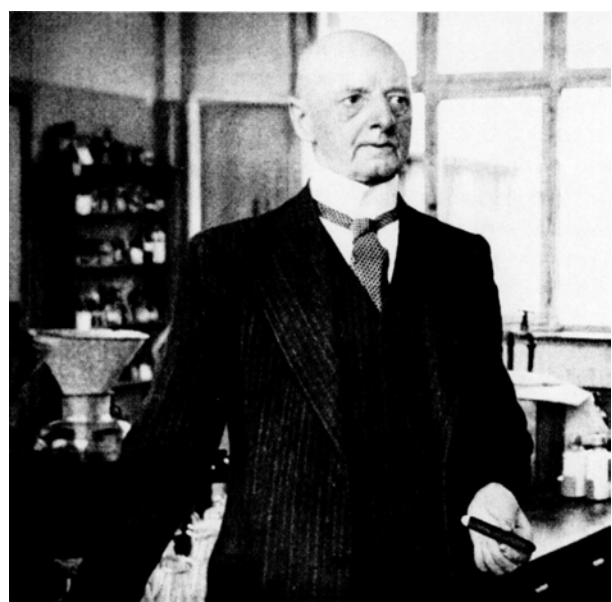
---

<sup>7</sup> Wilhelm Hermann Julius Eitel (06.05.1891 Frankfurt am Main - 20.07.1979 Toledo (Ohio, USA)). Wilhelm Eitel studierte in Tübingen (1909), Heidelberg (1909 bis 1912) und Frankfurt a. Main (1912 bis 1913) neben den Hauptfächern Chemie, Mineralogie und Geologie auch Chemische Technologie, Physikalische Chemie, Angewandte Geologie und Hüttenkunde. Er promovierte in Tübingen und Heidelberg. Nach Einsatz im ersten Weltkrieg erhielt er 1917 eine Lehrtätigkeit für die Fächer Mineralogie, Kristallographie und Petrographie an der Universität Frankfurt a. Main, wo er sich 1918 habilitierte. Von 1920 bis 1921 wirkte Wilhelm Eitel als außerplanmäßiger Professor an der Universität Leipzig, danach von 1921 bis 1926 als Ordinarius an der Universität Königsberg. Im Jahre 1926 wurde er als Ordinarius an die Technische Hochschule in Berlin-Charlottenburg berufen mit dem gleichzeitigen Auftrag ein Silikatforschungsinstitut, das Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem zu gründen und zu leiten. Die Aufgabenstellung des Institutes war es, Grundlagenforschung auf dem Gebiet der theoretischen Mineralogie und experimentellen Petrologie in enger Beziehung auf die Glas-, Zement-, und Keramikherstellung zu betreiben. Dieser Aufgabe widmete sich Wilhelm Eitel mit großer Hingabe bis 1945. Er gehört zu den bedeutendsten Forscherpersönlichkeiten auf dem Gebiet der reinen und angewandten Silikatwissenschaften und zu den Mitbegründern dieser Forschungsdisziplin in Deutschland. Wilhelm Eitel war nach dem zweiten Weltkrieg einer der führenden Wissenschaftler aus Deutschland, der mit der „Operation Paperclip“ in die USA gebracht wurde. Dort arbeitete er bis 1952 bei der U. S. Navy, danach im Silicate Research Institute in Toledo (Ohio), das später nach Wilhelm Eitel „The Eitel Institut“ benannt wurde. Er wurde 1961 emeritiert und vervollständigte bis 1976 den 8. Band seiner „Silicate Science“. Wilhelm Eitel war auch Autor von mehreren andern Büchern und vielen Artikeln in mehreren Sprachen. Er war bewandert in 12 Sprachen und hatte ein großes Talent am Klavier, welches er regelmäßig übte und ausübte (KNELLER 1981, NN, 1985).

Friedrich F. Nord. Diese wurden auch an biologischen System angewendet (*Mechanismus der Aggregation und Desaggregation organischer Kolloide bei tiefen Temperaturen; Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperaturforschung (Kryolyse) auf kolloidale Systeme; Modellversuch zur biologischen Bedeutung der Kryolyse*) um nur einige zu nennen. Nach ihrem Wechsel ins KWI für Silikatforschung beschäftigte sich Luise Holzapfel mit der Siliciumchemie, insbesondere spezieller organischer Kieselsäureverbindungen, wobei auch hier, aber nicht nur allein, biologische Aspekte einbezogen wurden (*Über den Nachweis organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen; Zur Frage der Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen; Die Assoziation in Systemen aus Kieselsäureestern und Alkoholen*).



Wilhelm Eitel (um 1954)



*R. E. Liesegang*

Raphael Eduard Liesegang (1939)

Der vielseitige und sehr zurückhaltend lebende Kolloidwissenschaftler Raphael Eduard Liesegang<sup>8</sup> feierte am 1. November 1939 seinen 70. Geburtstag (BENEKE, 1996b, 1999, 2005). Ihm zu Ehren wurde zu diesem Anlaß eine Raphael-Liesegang-Stiftung errichtet. Aus deren Mitteln wiederum sollten Preise und Stipendien vergeben werden. In der Kolloid-Zeitschrift liest man dazu unter Notizen (NN, 1940):

<sup>8</sup> Liesegang, Raphael Julius Eduard (01.11.1869 Elberfeld - 13.11.1947 Bad Homburg v. d. Höhe) (BENEKE, 2005).

## **„Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940-41“**

*„Zu Ehren Raphael Eduard Liesegang´s wurde anlässlich seines 70. Geburtstages von seinen Freunden Mitarbeitern und Schülern eine Raphael Eduard Liesegang-Stiftung errichtet. Aus den Mitteln der Stiftung werden Preise und Stipendien zur Förderung der wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Forschung auf dem Gebiet aller Naturwissenschaften und der Medizin vergeben.*

*Erstmalig soll 1940-41 ein*

### **Raphael Eduard Liesegang-Preis**

*erteilt werden für die beste Arbeit aus dem Gesamtgebiet:*

*„Silikose in ihren biologischen und mineralogischen Grundlagen.“*

*Der Preis beträgt RM 2000.-, er kann geteilt werden. Seine Verleihung erfolgt nach Maßgabe der Stiftungssatzungen. Die Manuskripte der Preisarbeiten sind bis zum 1. Oktober 1941 an die Geschäftsstelle der Stiftung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M., Forsthausstr. 70, einzusenden. Dort können weitere Einkünfte eingeholt werden.*

*Über mögliche Einzelthemata des zur Bearbeitung gestellten Gebietes geben die folgenden Hinweise auf Einzelfragen Anregungen und Beispiele.*

*Frankfurt a. M., 23. Juli 1940*

*Der Vorstand der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung.*

### **Hinweise auf Einzelfragen auf dem Gebiete der Silikose-Forschung.**

- 1. Die Bedeutung der feinsten Staubteilchen ist noch zu wenig geklärt. Wieviel wird wieder ausgeatmet? Kann sich das Korn im Organismus verkleinern? – Die Beantwortung ist wichtig wegen der Abwehrmaßregeln.*
- 2. Ist frischer Bruch des Quarzkorns schädlicher als gealterter?*
- 3. Ist die poröse Form der Kieselsäure (Diatomeen) gefährlicher als die geschlossene (Sandkorn)? – Bedeutung der Kieselsäure-Modifikation.*
- 4. Hat die abgekapselte Wirkung beginnender Silikose günstige Wirkung auf Lungentuberkulose (Wüstenstaub in Arosa)?*



5. *Silikose im Wüstengebiet. – Es scheint bisher kein Schrifttum über solche Wirkung von Sandstürmen vorzuliegen.*
6. *Die Wirkung fein verteilter Kohle ist noch kaum untersucht.*
7. *Aluminiumstaub wird als Verhüter von Silikose empfohlen. Nach anderen Forschern ist seine Anwendung nicht unbedenklich.*
8. *Einige Fragen lassen sich vielleicht durch Zellkulturversuche in vitro beantworten. Dabei wäre besonders auch auf die Phadozytose zu achten.*
9. *Über die Bedeutung der Konstitution könnten Forschungen an Zwilligen Aufschluß geben.“*

Luise Holzapfel beteiligte sich an dieser Ausschreibung um den Raphael Eduard Liesegang Preis und reichte eine Arbeit über „*Organische Kieselsäureverbindungen und Silikoseprobleme*“ ein. Auch nahm sie an der 13. Versammlung der Kolloid-Gesellschaft vom 20. und 21. Juni 1941 in Dresden, die unter dem Thema „*Struktur kolloider Systeme*“ stand, teil. Sie hielt dort zwar keinen der 26. Vorträge beteiligte sich aber an den Diskussionen der Vorträge von E. Steurer aus Berlin-Dahlem „*Der Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zelluloselösungen*“ und H. Ullrich aus Müncheberg „*Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen*“ (OSTWALD WO., 1941).

Unter den Notizen findet man in der Kolloid-Zeitschrift folgendes (NN, 1942):

### **„Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940/41“**

„*Der Vorstand der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung hat in seiner Sitzung vom 9.1.1942 beschlossen, den*

#### **Raphael Eduard Liesegang-Preis**

*der für die beste Arbeit über Fragen aus dem Gesamtgebiet*

*„Silikose in ihren biologischen und mineralogischen Grundlagen“*

*ausgeschrieben worden war, zwei Arbeiten zuzuerkennen:*

1. *Einen Teilpreis in Höhe von RM 1300.- an die Herren Dr. H. Udluft, Berlin, und Dr. J. H. Helmers, Berlin, für die von ihnen eingereichte Arbeit „Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage“.*

2. Einen Teilpreis von RM 700.- an Frl. Dr. Luise Holzapfel, Berlin, für die von ihr eingereichte Arbeit „Organische Kieselsäureverbindungen und Silikoseproblem“.

Frankfurt, a. M. 9. Januar 1942

Der Vorstand der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung“.

Somit erhielt Luise Holzapfel den aufgeteilten Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940/1941 in Höhe von 700 RM. Sieht man sich die neun vorher aufgeführten „Hinweise auf Einzelfragen auf dem Gebiete der Silikose-Forschung“ an so wird klar, daß bei der Fülle der Themen beim Einreichen mehrerer Arbeiten, der Preis geteilt würde. Dies war für Luise Holzapfel eine hohe Auszeichnung, hatte sie es als Frau doch besonders schwer sich durchzusetzen.

Der Raphael Eduard Liesegang-Preis wurde 1942/44 erneut ausgeschrieben „Die Verdoppelungen von Biokolloiden (Gene, Vira, Phagen, Mitochondrien, arteigene Eiweiße usw.)“, die Preisverteilung wurde aber durch den fortgeschrittenen Zweiten Weltkrieg vereitelt. Der letzte Hinweis zur Raphael Eduard Liesegang-Stiftung wurde im Jahre 1972 gefunden in der es um eine Aufstockung der Stiftungsmittel ging (NN, 1972):

„Raphael-Eduard-Liesegang-Stiftung. Unser langjähriges Mitglied, B[oris] Rajewsky, bemüht sich gegenwärtig um eine Aufstockung der Stiftungsmittel. Insbesondere unsere kooperativen Mitglieder aus der chemischen Industrie sind freundlichst zur Mithilfe angesprochen. Auskunft über die Zielsetzung der Stiftung erteilt: Prof. Dr. Dr. Boris Rajewsky, 6000 Frankfurt 70, Paul-Ehrlich-Straße 5“.

Die Kaiser-Wilhelm-Institute in Berlin-Dahlem lagen dicht beeinander und so traf man sich auch zu gemeinsamen Kolloquien. Hier dürfte der sehr einflußreiche Peter Adolf Thiessen für die Bewillung von Geldern für das „Projekt Kieselsäure“ in den Jahren 1942 bis 1944 gesorgt haben. Luise Holzapfel leitete nun eine Forschergruppe am KWI für Silikatforschung und habilitierte sich am 22. Juni 1943 an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Berliner Friedrich-Wilhelm-Universität. Die Habilitationsschrift *Organische Kieselsäureverbindungen* wurde von den Professoren Paul Günther, Wilhelm Eitel und Peter Adolf Thiessen begutachtet und alle acht Professoren der Habilitationskommission sprachen sich für die Dozentur für Luise Holzapfel aus (VOGT, 1999, 2000).

Peter Adolf Thiessen schrieb in der Beurteilung u. a. (VOGT, 2000):

*„Die wissenschaftliche Entwicklung von Fräulein Dr. Holzapfel habe ich seit Jahren verfolgen können. Aus ihrer regen Beteiligung an den wissenschaftlichen Veranstaltungen in Dahlem ergab sich vielfach Gelegenheit zu eingehenden Aussprachen über Fragestellungen, an denen sie interessiert war. Ich gewann den Eindruck, daß Fräulein Holzapfel eine geistig rege, kenntnisreiche und wissenschaftlich sehr interessierte Chemikerin sei ... Die vorgelegte Habilitationsschrift enthält ohne Zweifel eine weit überdurchschnittlich wertvolle wissenschaftliche Leistung. Ich befürworte die Annahme der Habilitationsschrift“.*

Der Institutsdirektor Wilhelm Eitel bemerkte u. a. (VOGT, 2000):

*„Ich bin auf die besondere Begabung der Habilitandin aufmerksam geworden, als ich ihr zuerst auf freiwillige Meldung hin am hiesigen Institut eine Aufgabe auf dem Gebiet der Lösungskalorimetrie stellte, die sie in bemerkenswert kurzer Zeit mit sehr befriedigendem Erfolg gelöst hat. Ich konnte ihr hohes experimentelles Geschick und ihre streng zuverlässige, kritische Arbeitsweise kennen lernen und vertraute ihr infolgedessen ein weiteres Forschungsgebiet an ...“.*

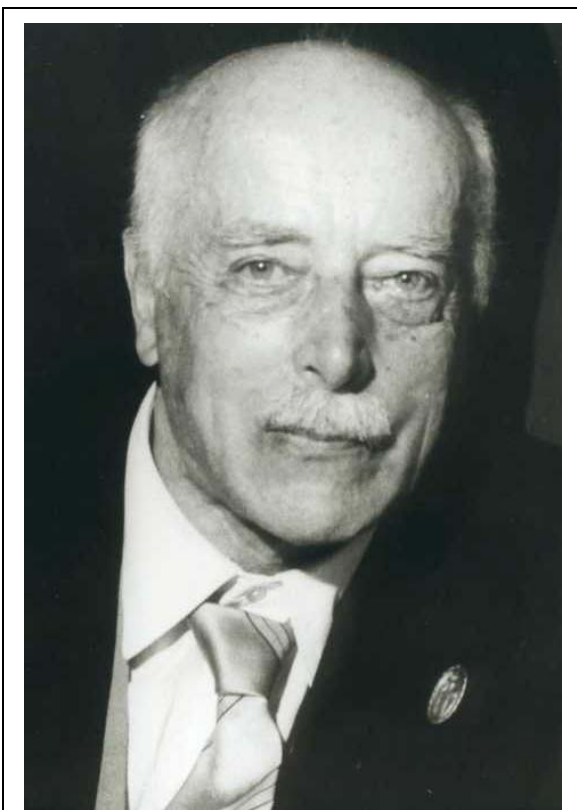
Paul Günther schrieb in seinem Gutachten u. a. (VOGT, 2000):

*„Fräulein Dr. Holzapfel ist mir aus langjähriger persönlicher Zusammenarbeit als eine wissenschaftliche Persönlichkeit von ehrlichstem Streben, von ungewöhnlichem Fleiß und großer experimenteller Geschicklichkeit bekannt. Ihr über weite Gebiete erstrecktes Tatsachenwissen vereint mit Tatkraft und großer Ausdauer befähigen sie zu wertvollen wissenschaftlichen Leistungen, wie sie in der Gesamtheit ihrer Arbeiten in Erscheinung treten“.*

Die Ernennung zur Dozentin an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät erfolgte für Luise Holzapfel im Februar 1944. Sie war übrigens kein Mitglied der NSDAP, auch findet sich in den Akten kein Hinweis, dass man sie zum Beitritt bewegen wollte. Ein indirekter Hinweis, dass sie sich nicht von den Nationalsozialisten vereinnahmen ließ, ist der Hinweis, dass sie sofort nach Wiedereröffnung der Berliner Universität, wie sie offiziell bis 1948 hieß, 1946 als Dozentin berufen wurde. Luise Holzapfel ließ sich im März 1950 für das Fach Physikalische Chemie an der Technischen Universität Berlin umhabilitieren.

Aber nur wenige Wochen nach der Kapitulation, bevor Wilhelm Eitel in die USA ging, schrieb dieser an Luise Holzapfel am 1. Juni 1945 ein Brief. In diesem Brief hieß

es, daß er nach Rücksprache mit Thiessen „die große und aufrichtige Freude (habe, A.V.), Ihnen mitzuteilen, daß ich vom 1. Juni 1945 an Sie als Leiterin einer selbständigen Abteilung am K-W-I für Silikاتفorschung begrüßen darf. Er habe sie für die Arbeitsfreudigkeit bewundert, die Sie auch unter den harten und einschränkenden Arbeitsbedingungen der letzten Jahre bewahrt haben. Ihre Erfolge haben mich stets ganz besonders erfreut, und so ist es auch mein sehnlichster Wunsch, daß Sie unter den neuen, uns so unsagbar schweren Verhältnissen dennoch Ihren Weg finden werden (VOGT, 2000).



Max von Laue

Wilhelm Eitel hatte Luise Holzapfel als Auszeichnung für ihre Arbeiten zwar die Abteilung übergeben, aber gleichzeitig auch die Last so viel wie möglich vom KWI Institut vor der Demontage oder gar Schließung bei den Verhandlungen mit den Alliierten zu retten. Dies gelang ihr auch, bis 1952 zwar nur provisorisch, ohne Vertrag, aber erfolgreich, ab 1. April 1952 wurde dies auch vertraglich vereinbart. Im März 1950 hatte sie sich noch für das Fach Physikalische Chemie zur TU Berlin umhabilitiert.

Luise Holzapfel war damit von 1. Juni 1945 bis Ende 1962 Abteilungsleiterin im Kaiser-Wilhelm/Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Außenstelle bzw. Zweigstelle Berlin-Dahlem, von 1945 bis 1952 provisorisch, ab 1. April 1952 vertraglich vereinbart. Sie wechselte auch das

Arbeitsgebiet und widmete sich verstärkt den Problemen der Silikose (VOGT, 1999, 2000).

Mehrfach wurde Luise Holzapfel u. a. wegen ihres Engagement um die Berliner Abteilung zum Wissenschaftlichen Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft vorgeschlagen (u. a. auch von Max von Laue<sup>9</sup>), was aber scheiterte. Die Widerstände zur Ernennung müssen erheblich gewesen sein, sind aber nicht rekonstruierbar. Diese Auszeichnung als

<sup>9</sup> Max von Laue (09.10.1879 Pfaffendorf (heute Koblenz) - 24.04.1860 Berlin). Nobelpreisträger der Physik 1914 für die Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen.

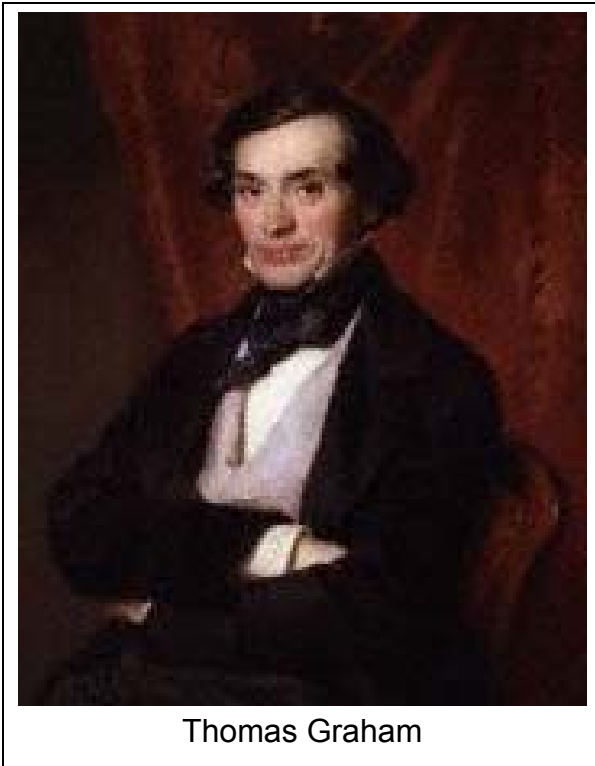
Wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft wäre äquivalent die eines Akademie-Mitglied gewesen.

Nachdem Luise Hopzapfel zum 1. April 1952 erstmals einen Vertrag als Abteilungsleiterin in Berlin der Zweigstelle des Max-Planck-Instituts für Silikatforschung Würzburg erhalten hatte. Ab 1957 gab es Versuche die Außenstelle zu schließen und Luise Holzapfel in eine ärmliche Pension zu schicken. Durch kurze Anstellungszeiten hatten sie schon normalerweise mit einer geringen Pension zu rechnen, der bei einem früheren Antritt noch geringer ausgefallen wäre. Ihr früherer Mentor und Kollege Friedrich Franz Nord setzte sich für sie ein. Er schrieb 1960 aus New York an die Generalverwaltung der Max-Planck-Gesellschaft, um diese zu einem moderateren Umgang mit Luise Holzapfel zu bewegen, was aber leider wenig nützte.

Die letzten Lebensjahre von Luise Holzapfel wurden durch Auseinandersetzungen mit ihrem langjährigen Arbeitgeber überschattet. Noch vor Erreichen ihres Pensionsalters wurde die Abteilung am 31. Dezember 1962 geschlossen. Sie erkrankte im Frühjahr 1962 schwer und starb am 21. September 1963 in Berlin. Luise Holzapfel wurde auf dem Kirchhof in Nikolassee beigesetzt (VOGT, 1999, 2000).

Im Dezember 1999 wurde erstmals an Luise Holzapfel in einer kleinen Ausstellung an der Technischen Universität in Berlin erinnert.

## „Klingende“ Gele (ringing gels)

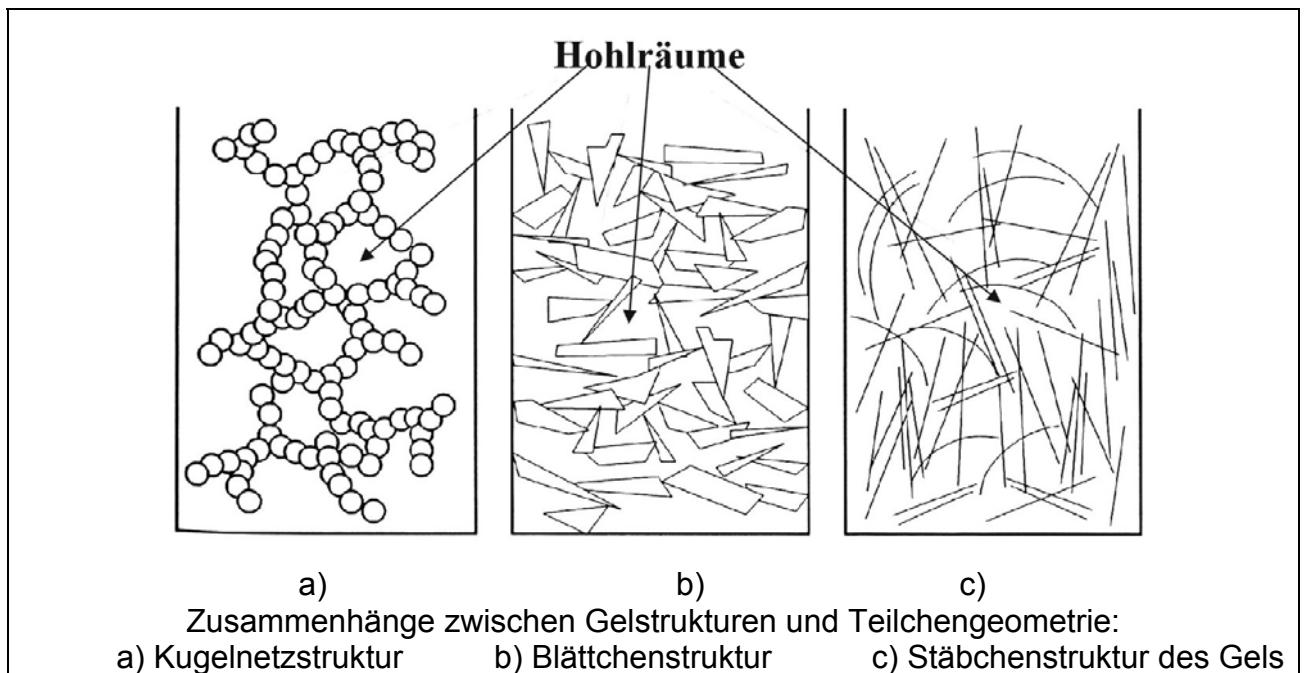


Thomas Graham

Die Bezeichnung Gel kommt von Gelatine und wurde von Thomas Graham (21.12.1805 Glasgow - 16.09.1869 London) geprägt. Gele sind besser zu erkennen als zu beschreiben. Ein Gel zeichnet sich definitionsgemäß durch folgende Merkmale aus (DÖRFLER, 1994, 2002):

*„Gele stellen einen schwer strukturell zu definierenden Übergangszustand zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper dar. Dieser Übergangszustand ist jedoch mit dem bereits erörterten Zustand der Flüssigkeitskristalle nicht identisch.“*

*Die dispergierte Substanz und das Dispersionsmittel durchdringen sich gegenseitig und bilden ein zusammenhängendes und kohärentes System mit Hohlraumstruktur.*



*Die thermodynamischen Zustandsfunktionen der Gele ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) sind, in Analogie zu den Festkörpern, vom Dehnungs- und Spannungszustand des Systems stark beeinflusst.*

*Die Struktur der Gele wird weitgehend vom geometrischen Aufbau (Kugel, Blättchen, Stäbchen) (siehe Abbildung) unter den Eigenschaften der dispergierten Phase determiniert“.*

Verschiedene Herstellungsverfahren die zu Gelen führen (DÖRFLER, 1994, 2002):

*„Herstellung von Gelen durch Auflösen von Biopolymeren wie Gelatine, Agar-Agar, Pectin oder Styren unter Erwärmung. Das anschließende Abkühlen führt zur Gelstruktur. Wasserlösliche Gelbildner enthalten meist ionisierbare Gruppen. Die Hohlräumstruktur ist im Molekülaufbau der Makromoleküle vorgebildet.*

*Herstellung anorganischer Gele durch chemische Umsetzungen in konzentrierten Lösungen.*

*Bildung von Gelstrukturen durch Umsetzung von Na-Silicat-Lösungen mit Säuren: Es entstehen  $\text{SiO}_2$ -Gele mit ausgeprägten Porenstrukturen.*

*Gelbildung durch Zerstörung kolloider Sole, verursacht durch Auslösung der Koagulation. Es bilden sich Koagulationsstrukturen mit gelartigem Aufbau. Das Prinzip besteht darin, die Abstoßungskräfte zwischen den kolloiden Partikeln zu verringern. Die Wirkung der Dispersionskräfte bewirkt die Agglomeration der Teilchen und damit die Entstehung von Koagulationsstrukturen. Im Sinne **des Sol-Gel-Gleichgewichtes** ist dann der reversible, umgekehrte Prozeß die Peptisation.*

*Gelbildung von Tensiden im binären System Tensid/Wasser aus der mesomorphen Phase durch Absenken der Temperatur.*

*Herstellung sogenannter „Brummgele“ nach Heinz Hoffmann als hochkonzentrierte Tensidsysteme, die aus drei Komponenten Tensid, Wasser und Kohlenwasserstoff bestehen. Sie besitzen die außergewöhnliche Eigenschaft, daß sie sich durch mechanische Stöße zu Schwingungen im hörbaren Frequenzbereich anregen lassen, die als Brummtönen wahrnehmbar sind“.*

Luise Holzapfel und ihr Mitarbeiter K. Schriever hatten 1957 über „Resonanzschwingungen in Kieselgelen“ berichtet. Dabei handelte es sich um „klingende Gele“ (ringing gels) wie sie selbst im Artikel schreibt. Sie beschäftigte sich zu dieser Zeit schon länger mit diesem Phänomen. Diese Gele treten in späteren Publikationen auch als „Brumm-Gele“, „Musikalische Gele“ auf. Solche „klingenden“ Gele wurden bereits 1893 von Friedrich Kohlrausch<sup>10</sup> beschrieben (KOHLRAUSCH, 1893). Man liest in der Arbeit von Luise Holzapfel und K. Schriever:

*„Das Phänomen der „Klingenden Gele“ hatte schon sehr frühzeitig Untersuchungen angeregt mit dem Ziel, aus den elastischen Eigenschaften der Gele Schlüsse zu ziehen. Wird das frisch hergestellte Gel der Kieselsäure durch Anstoßen oder Klopfen erschüttert, so gerät es in tonerregende Resonanzschwingungen. HOLMES, KAUFMANN UND NICHOLAS, [1919], KOHLRAUSCH [1893] und HATSCHEK [1914] machten ähnliche Beobachtungen und Wo. OSTWALD [1915] beschreibt Klangerscheinungen am gequollenen Kautschukgel (... ‘Auch sonst ist der Kautschuk bei der Quellung verändert worden; beim Schütteln des Streifens hören Sie z. B. einen merkwürdigen Ton, ähnlich wie beim Schütteln vom Schreibpapier usw.’ ...[cit. 7. und 8. Auflage, 1922]). Es sind auch Versuche zur Deutung (Prasad [1923]) dieser Erscheinung unternommen worden, doch sind genauere Methoden der Schwingungsmessung am Anfang des Jahrhunderts noch nicht bekannt gewesen und die zeitgemäßen Vergleichsmethoden waren mit einem größeren systematischen Fehler verbunden, so daß noch keine Schlüsse auf die Struktur der Gele gezogen werden konnten“ (HOLZAPFEL, SCHRIEVER, 1957a)*

Mata Prasad schrieb 1923 in dem Artikel „Tönende Eigenschaften der Gele“ in der Kolloid-Zeitschrift u. a.:

---

<sup>10</sup> Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (14.10. 1840 Rinteln - 17.01. 1910 Marburg). Kohlrausch studierte Physik an den Universitäten Erlangen und Göttingen, wo er auch promovierte. Er wurde 1867 Professor an der Universität Göttingen, 1870 in Zürich, 1871 in Darmstadt, 1875 in Würzburg, 1888 in Straßburg und ab 1900 in Berlin. Er war außerdem von 1895 bis 1905 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg als Nachfolger von Hermann von Helmholtz. Die Reichsanstalt baute Kohlrausch zum führenden Zentrum des metrologischen Prüf- und Meßwesens aus. Er konstruierte Instrumente zur Messung elektrischer und magnetischer Größen (u. a. Silber-Voltmeter, Totalreflektometer). Kohlrausch zeigte 1870, dass der Widerstand der Elektrolyse dem Ohmschen Gesetz folgt und entdeckte 1874 die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (FREUDIG, GANTER, SAUERMOST, 1996).



## Resonanzschwingungen in Kieselgelen. I

Von L. HOLZAPFEL und K. SCHRIEVER

Aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 19. September 1956)

Der Einfluß einer Schallbehandlung auf Silikatsysteme, ausgehend vom Gelzustand (K- und Na-Silikat), führt zu einer strukturellen Änderung des Systems, die auch röntgenographisch erfaßt werden kann. Die mit der Dauer der Schallbehandlung wachsende Ordnung kann in einzelnen Fällen bis zur Kristallisation gehen. Die zunehmende Orientierung einschließlich Polymerisationsgrad kann auf diese Weise messend verfolgt werden.

Das Phänomen der „Klingenden Gele“ hat schon sehr frühzeitig Untersuchungen angeregt mit dem Ziel, aus den elastischen Eigenschaften der Gele Schlüsse auf die Struktur zu ziehen. Wird das frisch hergestellte Gel der Kieselsäure durch Anstoßen oder Klopfen erschüttert, so gerät es in tonerregende Resonanzschwingungen. Holmes, Kaufmann und Nicholas [1], Kohlrausch [2] und Hatschek [3] machten ähnliche Beobachtungen und Wo. Ostwald [4] beschreibt Klangerscheinungen an gequollenem Kautschukgel. Es sind auch Versuche zur Deutung (Prasad [6]) dieser Erscheinung unternommen worden, doch sind genauere Methoden der Schwingungsmessung am Anfang des Jahrhunderts noch nicht bekannt gewesen und die zeitgemäßen Vergleichsmethoden waren mit einem größeren systematischen Fehler verbunden, so daß noch keine Schlüsse auf die Struktur der Gele gezogen werden konnten.

Holzapfel und Gleitsmann [5] wiesen nach, daß die Resonanzfrequenz von Kieselgelen, die mit organischen Säuren hergestellt waren, abhängig von der Art der verwendeten Säure ist. Diese Beobachtung ließ es aussichtsreich erscheinen, den Effekt an möglichst definierten Systemen genauer zu untersuchen.

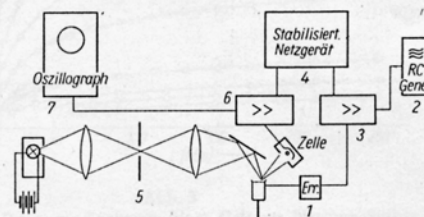
Die Untersuchungen hochmolekularer Systeme im Gelzustand erschien erwünscht, weil alle diesbezüglichen Messungen und Untersuchungen mit Schallfrequenzen einschließlich Ultraschallfrequenzen im wesentlichen durch Suspension bzw. in Lösung bringen der im Gelzustand vorliegenden Makromoleküle erfolgte, wodurch eine zusätzliche Variable in das System eingebracht wurde, deren Größenordnung im Hinblick auf die meßbaren Größen nicht einwandfrei feststeht.

Durch eine Messung des unveränderten Gelkörpers im Ausgangszustand und durch mittelbare Erregung der Resonanzschwingungen in dem zu untersuchenden System ist es aber möglich, sowohl den stationären Zustand als auch die sich jeweils mit den Resonanzschwingungen im Zeitablauf ändernden Parameter messend zu verfolgen.

Im folgenden wird eine Methode für die Messung der Resonanzschwingungen und ihre Auswirkungen in derartigen Systemen beschrieben.

### Versuchsordnung

Die Versuchsapparatur sollte es ermöglichen, ein geeignetes Versuchsgefäß mit variabler Frequenz anzuregen und die sich im Gel ausbildenden Eigenschwingungen zu messen. Die Apparatur bestand, wie die schematische Abb. 1 zeigt, aus



[E 1927.1]

Abb. 1

einem elektromagnetischen Schwingungserreger 1, der durch einen R-C-Generator 2 mit dem Frequenzumfang von 20 bis 20000 Hz über einen Verstärker 3 gespeist wird. Die Versuchssubstanzen befinden sich in Glasgefäßen, welche zwecks Unterdrückung von Apparaturresonanzen in einer Gummi-gelagerten, etwa 4 bis 5 kg schweren Bleimasse befestigt sind. Die mechanische Resonanzfrequenz der Dämpfungsmasse war ungefähr 2 bis 5 Hz, so daß eine merkliche Störung der bei 20 Hz beginnenden Messungen nicht mehr auftrat. Eine optische Anordnung 5 diente zur Abnahme der Oberflächen-Resonanzschwingungen. Ein feingebündelter Lichtstrahl wurde von einer 30 Watt-Projektionslampe über ein Prisma oder einen Spiegel auf die Oberfläche des Probekörpers gelenkt, auf die zur besseren Reflexion noch ein Blättchen aus Aluminiumfolie gelegt werden kann. Der reflektierte Lichtstrahl erzeugt durch die verschiedenen starken Amplituden der Oberfläche an einer Photozelle Helligkeitsschwankungen, die in proportionale elektrische Spannungsschwankungen umgeformt und über einen Photozellenverstärker 6 auf einen Kathodenstrahloszillographen 7 gegeben werden. Auf dem Leuchtschirm kann man den Schwingungsverlauf beobachten.

Für die Versuche wurden aus konzentrierten Natrium- und Kalium-Wasserglaslösungen durch ungefähr zehnfache Verdünnung solche Lösungen hergestellt, die je  $\text{cm}^3$  36,5 mg  $\text{SiO}_2$  enthielten und den gleichen Titer hatten. Um stabile Sole zu erhalten, wurden diese verdünnten Lösungen längere Zeit im Thermostaten bei einer Temperatur von 50°C gelagert, um die bekannte langsame Einstellung des Lösungsgleichgewichtes solcher Sole zu beschleunigen.

Das Ziel der Versuche war, den Einfluß des Wechsels der zur Neutralisation verwendeten Säuren auf Verhalten

„Zuerst hat wohl F. Kohlrausch [1893] und nach ihm E. Hatschek [1916] beschrieben, wie durch vorsichtiges Klopfen eines Kieselsäuregel haltigen Gefäßes eine tonerregende Schwingung hervorgerufen wird. Dieses Phänomen konnten sie jedoch nicht erklären. Auch Wo. Ostwald [1915] beschreibt die merkwürdigen Töne beim Schwingen eine gequollenen Kautschukgels und hat, laut brieflicher Mitteilung, in Kieselsäuregelen Alterserscheinungen durch Vergleich der Tonhöhen mit einem Monochord<sup>11</sup> untersucht. Die Tonhöhe nimmt mit zunehmendem Alter ab. W. E. Henderson beobachtete ähnliche Schwingungserscheinungen bei einem Eisenhydroxidgel.

## Tönende Eigenschaften von Gelen.

### 1. Teil. Die Schallgeschwindigkeit in Stäben von Kieselsäuregel.

Von Mata Prasad (Benares)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. April 1923.)

Zuerst hat wohl F. Kohlrausch<sup>2)</sup> und nach ihm E. Hatschek<sup>3)</sup> beschrieben, wie durch

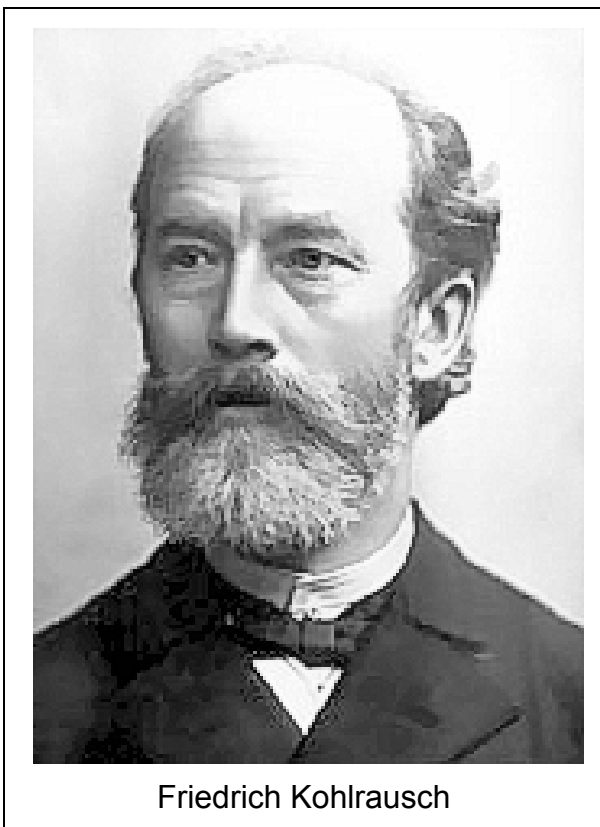
vorsichtiges Klopfen eines Kieselsäuregel haltigen Gefäßes eine tonerregende Schwingung hervorgerufen wird. Dieses Phänomen konnten sie jedoch nicht erklären. Auch Wo. Ostwald<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Deutsch von Luise Pieper, Leipzig.  
<sup>2)</sup> F. Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 773 (1893).  
<sup>3)</sup> E. Hatschek, Introductions to the Physics and Chem. of Colloids, 2. Aufl. (London 1916), 55.

<sup>4)</sup> Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 1. Aufl. (1915), 80.

<sup>11</sup> Das Monochord ist ein Instrument, das auch Pythagoras von Samos (etwa 580 v. Chr. Samos - etwa 500 v. Chr. Metapont (Unteritalien) im 6. Jahrhundert v. Chr. zugeordnet wird, der das Monochord entwickelte, um mathematisch-akustische Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen. Es ist ein Tonmeßgerät das aus einem länglichen Resonanzkasten mit darübergespannter, durch einen verschiebbaren Steg mit teilbarer Saite besteht. Das Monochord wird auch als Ur-Saiteninstrument bezeichnet. Aus einer mittelalterlichen Abart des Monochords mit mehreren Saiten entwickelte sich das Klavichord.

Es wird auch gesagt, dass um 300 vor Christus in Griechenland eine Schrift entstanden sei, die in knapper Form eine mathematische Musiktheorie darlegt. Sie wird dem Mathematiker Eukleides (lebte um 300 v. Chr.) zugeschrieben und trägt den Titel „Sectio canonis“. Das Wort Kanon (eig. Stange, aus dem Semitischen) bezeichnet hier das Monochord. Darunter versteht sich eine zu Versuchszwecken über ein Brett gespannte Saite. Mit Hilfe von Stegen kann man verschiedene Intervallteilungen experimentell durchführen. Interessanterweise finden sich später Monochords auch mit mehreren Saiten. Die angesprochene Schrift enthält eine Begründung, dass Tonhöhen in Zahlenverhältnissen zueinander stehen müssten und bietet mathematische Grundlagen der musikalischen Intervalle. Vom Geistlichen, Philosophen und Mathematiker Marian Mersenne (0809.1588 Soultière - 01.09.1648 Paris) erschien 1636 die „*Harmonie universelle*“ in der schon die Tonhöhe mit der Schwingungszahl in Beziehung gesetzt wird. Auch Mersenne arbeitete mit einem Monochord, das aber mit mehreren Saiten ausgestattet war.



Ein ähnliches Phänomen beobachteten N. Holmes, W. E. Kaufmann und H. O. Nicholas [1919] beim Kieselsäuregel. In einem Glasrohr vermischten sie Natriumsilikat (pez. Gew. 1.15) mit einem gleichen Volumen sechsfach normaler Salzsäure. Dann untersuchten sie die Schwingungen des in dem Versuchsrohr entstandenen Gels. Es ergab sich, daß die Tonhöhe des Gels unabhängig von seiner Länge war, und daß die noch übrige Länge des Rohrs oberhalb des Gels ohne Einfluß war. Auch zeigten sie, daß die Schwingungszahl mit der Erhöhung der Konzentration der Kieselsäure zunahm und sich mit dem Durchmesser des Gels annähernd entgegengesetzt änderte. Demgemäß zogen sie den Schluß, daß die Schwingungen im Gel keine longitudinale, sondern transversale sind. Basische und neutrale Gele waren sehr weich und wiesen eine kleine Schwingungszahl auf. Alle Gele zeigten Synärese, d. h. sie schieden beim Aufbewahren wieder Flüssigkeit ab.

S. S. Bhatnagar und K. K. Mathur [1922] bemerkten bei dem Versuche, Achat synthetisch darzustellen, bei dem Kieselsäuregel eine besonders große Tonhöhe. Das Gel wurde so hergestellt, daß man zwei gleiche Volumina einer Natriumsilikatlösung und Ammoniumazetatlösung vermischte und auspreßte.



*Die tönenden Eigenschaften des Gels ist sehr interessant. Dem Klange nach erinnern sie an die Schwingungen einer Membran, die eine gewisse Menge Luft einschließt. Die im folgenden beschriebenen Versuche dienen dazu, die Abhängigkeit der Schwingungszahl von den diesbezüglichen Mengen der beiden in den Gelen vorhandenen Phasen festzustellen.*

*W. E. Kaufmann untersuchte die tönenden Eigenschaften der in den Glasröhren vorhandenen Gele. Das Vorhandensein des Glasrohrs mag die Natur und Schwingungszahl des hervorgebrachten Tones stark beeinflussen, da das Glasrohr beim Klopfen mit dem Gel mitschwingt. Dieser Fehler wurde dadurch beseitigt, daß man die Gele in zylindrischen Gefäßen herstellte, sie nach der von S. S. Bhatnagar und K. K. Mathur beschriebenen Weise zusammenpreßte und dann herausmachte“.*

Die Gele in dieser Arbeit von Mata Prasad wurden gepreßt, um Wasser aus dem Gel zu holen und damit eine höhere Dichte und Festigkeit des Geles zu erreichen. Diese Gele wurden mit unterschiedlichen Hydratationsgraden aus dem Gefäß genommen und es wurde erst die Elastizität dieser Gelstäbe gemessen. Danach wurden die Gelstäbe

mit einer Klammer befestigt und an einem Ende über dem offenen Ende des Resonanzrohres (164 cm Länge, 3 cm Durchmesser) mit dem Finger geschlagen. Aus den daraus resultierenden Werten wurden die Schwingungen gemessen und aus beiden erwähnten Methoden wurde für dasselbe Gel die Schallgeschwindigkeit und die Elastizität bestimmt. In der Erörterung der Ergebnisse kommt Mata Prasad 1923 zu dem Ergebnis, *„daß die Beziehung, wie sie W. E. Kaufmann zwischen der Schwingungszahl und dem Durchmesser des Gels angegeben hat, sich nicht für Gele ohne Gefäß aufrecht erhalten läßt. Befestigte man den Gelstab an verschiedenen Stellen, so veränderte sich die Tonstärke des geschlagenen Gels außerordentlich. Da bei einer besonderen Probe des Gels die Schallgeschwindigkeit eine spezifische Eigenschaft ist, so ist die Veränderung der Schwingungszahl von der Länge der Schallwelle abhängig. Daraus ergibt sich, daß durch das Festklammern des Stabes eine erhebliche Wirkung auf seine Schwingungszahl ausgeübt wird. Die Schwingungszahl und Elastizität ändert sich auch mit dem Flüssigkeitsgehalt des Gels. Der membranhaltige Ton in Gelen läßt vermuten, daß sie sich wahrscheinlich wie eine tierische Membran verhalten. F. Ullick hat davon in Zuckerlösungen Gebrauch gemacht“*.

In dem Artikel von Luise Holzapfel und K. Schriever liest man weiter (HOLZAPFEL, SCHRIEVER 1957a):

*„Holzapfel und Gleitsmann wiesen nach, daß die Resonanzfrequenz von Kieselgelen, die mit organischen Säuren hergestellt waren, abhängig von der Art der verwendeten Säure ist. Diese Beobachtung ließ es aussichtsreich erscheinen, den Effekt an möglichst definierten Systemen genauer zu beschreiben.*

*Die Untersuchungen hochmolekularer Systeme im Gelzustand erschien erwünscht, weil alle diesbezüglichen Messungen und Untersuchungen mit Schallfrequenzen einschließlich Ultraschallfrequenzen im wesentlichen durch Suspension bzw. in Lösung bringen der im Gelzustand vorliegenden Makromoleküle erfolgte, wodurch eine zusätzliche Variable in das System auf die meßbaren Größen nicht einwandfrei feststeht.*

*Durch eine Messung des unveränderten Gelkörpers im Ausgangszustand und durch mittelbare Erregung der Resonanzschwingungen in dem zu untersuchenden System ist es aber möglich, sowohl den stationären Zustand als auch die sich jeweils mit den Resonanzschwingungen ändernden Parameter messend zu folgen.“*

In der Arbeit wurden die Gele aus Natrium- und Kaliumwasserglaslösungen durch Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) hergestellt. In der Zusammenfassung der Arbeit liest man (HOLZAPFEL, SCHRIEVER, 1957a):

*„Es wurde für die Gele der Kieselsäure eine Meßmethode der Alterungsgeschwindigkeit bzw. der Polymerisationsgeschwindigkeit entwickelt, die für den nicht mehr flüssigen Aggregatzustand wirksam ist, der den herkömmlichen Meßmethoden bisher unzugänglich war. Das Verfahren beruht auf der Feststellung der Resonanzfrequenz der Substanz. Die ununterbrochene Beschallung mit dieser sich zeitlich ändernden Resonanzfrequenz übt einen beschleunigenden Einfluß auf die Alterung und Orientierung der Gele aus. Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen der beschallten Gele wurden die strukturellen Veränderungen, die durch die Dauerbeschallung hervorgerufen werden, nachgewiesen. Es tritt eine Begünstigung des Kristallwachstums ein. Nach der Dauerbeschallung kann die beginnende Ordnung an den Röntgendiagrammen durch die schärfere Ausbildung der innersten diffusen Interferenzen, die bei  $d = 7,3 \text{ \AA}$  und  $d = 4,2 \text{ \AA}$  liegen, erkannt werden, die den Quarzinterferenzen bei  $7,27$  und  $4,214 \text{ \AA}$  entsprechen“.*

In einer zweiten Arbeit von Luise Holzapfel und K. Schriever wurden die Gele aus Natrium- und Kaliumwasserglaslösungen durch Zusatz von den Sauerstoffsäuren ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hergestellt. In der Zusammenfassung der Arbeit liest man (HOLZAPFEL, SCHRIEVER, 1957b):

*„Aus dem bekannten Phänomen der klingenden Gele wurde eine Meßmethode für die Alterungsgeschwindigkeit bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit von Gelen und Stoffen entwickelt, die durch ihren nicht mehr flüssigen Aggregatzustand den herkömmlichen Meßmethoden nicht mehr zugänglich sind. Das Verfahren beruht auf der Feststellung der Resonanzfrequenz der Substanz. Ununterbrochene Beschallung mit dieser sich zeitlich ändernden Resonanzfrequenz übt einen beschleunigenden Einfluß auf die Alterung und Orientierung der Gele aus. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz  $f$  und der Zeit  $t$  ist gegeben durch  $f = A \ln t + B$ , wobei die Resonanzfrequenz  $f$  proportional dem Polymerisationsgrad anzunehmen ist. Durch die Verwendung von Sauerstoffsäuren wird eine verstärkte Orientierung nach dem regulären Quarzgitter, zum mindesten in kleinen Bereichen, begünstigt“.*

Es soll nicht verschwiegen werden, dass Ulrich Hofmann<sup>12</sup> eine kritische Bemerkung zu der Arbeit „Über Resonanzschwingungen in Kieselgelen I.“ machte (HOFMANN, 1957). Er schrieb u. a.:

*„Die scharfem Interferenzen der Debye-Aufnahme in Abb. 10 links stammen gleichfalls vom KCl. Auch die in der vorhergehenden Veröffentlichung der Autoren über „Durch Schall erzwungene Orientierung in Kieselgelen“ [Holzapfel, Schriever, 1956] abgebildeten scharfen Interferenzen stammen vom KCl bzw. KBr. Über strukturelle Veränderungen in den Kieselgelen durch die Schallbehandlung können diese Interferenzen also nichts aussagen“.*

Luise Holzapfel und K. Schriever erwiderten zu der Bemerkung von Ulrich Hofmann u. a. (HOLZAPFEL, SCHRIEVER, 1957c):

*„Im K-Sil + HCl waren die KCl-Interferenzen z. B. nicht im Momentschallversuch von Anfang an aufgetreten, so daß hier auch eine durch Schall beschleunigte Kristallisation des KCl bemerkbar wird.*

*Dagegen sind das Auftreten sowohl, als auch die mit der Dauer des Schalls zunehmende Schärfe der dem Kieselgel (Quarz)-Anteil zugeordneten diffusen Interferenzen ganz eindeutig nachweisbar und zweifellos auf eine verstärkte Orientierung der Kieselgelanteile zurückzuführen“.*

Soviel zu den Arbeiten von Luise Holzapfel und über deren „klingende“ Gele. In den (19)80er Jahren wurden die „klingenden“ Gele in der Arbeits-gruppe von Heinz Hoffmann<sup>13</sup> in Bayreuth wieder aktuell, die er auch „Brummgele“ nannte. Er untersuchte im Unterschied zu den vorherigen Publikationen Gele die nicht auf Silicatbasis

<sup>12</sup> Ulrich Hofmann (22.01.1903 München - 05.07.1986 Heidelberg) (BENEKE, LAGALY, 2002).

<sup>13</sup> Heinz Hoffman (geb. 23.06.1935 in Käshofen). Nach dem Abitur begann H. Hoffmann 1955 mit dem Studium der Chemie an der Universität Würzburg und wechselte 1957 an die TH Karlsruhe, wo er sein Diplom in der Physikalischen Chemie ablegte. 1962 promovierte er in Karlsruhe bei Walter Jaenicke und arbeitete in dieser Zeit an speziellen elektrochemischen Reaktionen. Danach ging er als postdoc für ein Jahr zu E. Yeager an die 'Case Western Reserve University' in Cleveland/Ohio, wo er neue wissenschaftliche Impulse bekam und bearbeitete Themen an schnellen elektrochemischen Relaxationsprozessen. Danach wechselte H. Hoffmann für ein Jahr als Assistent an die Universität Erlangen und ging danach wieder an die University of Cleveland. 1969 kehrte er an die Universität Erlangen zurück wo er sich habilitierte. Dort baute er ein Forschungslabor für kinetische Untersuchungen auf und begann mit den Untersuchungen der kinetischen Aggregation von Mizellen. Im Jahre 1975 wurde H. Hoffmann auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth berufen und ist inzwischen im Ruhestand, der aber ein Unruhestand ist (REHAGE, 2000).

basierten, sondern Gele die auf Basis von Kohlenwasserstoffen und Tensiden hergestellt wurden. In der sehr schönen Arbeit „Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene“ liest man dazu u. a. (HOFFMANN, EBERT, 1988):



*„Pentan und Hexan sind flüchtige Kohlenwasserstoffe mit einer niedrigen Viskosität. Durch Zugabe von etwas Tensid [Natriumdodecylsulfat, SDS] können aus diesen Kohlenwasserstoffen transparente isotrope Gele mit viskoelastischen Eigenschaften hergestellt werden, deren Fließgrenze hoch genug ist, um ein Fließen aufgrund der Schwerkraft zu verhindern.*

*... Ein Gefäß mit dem Kohlenwasserstoffgel wurde auf den Kopf gestellt: man kann es mehrere Stunden in dieser Position belassen, ohne eine Bewegung des Gels zu*

*beobachten. Systeme dieser Art können bis zu 99.5% aus dem Kohlenwasserstoff bestehen; der Rest setzt sich aus Wasser und dem Tensid zusammen. Zur Herstellung dieser Systeme ist ein bestimmter Ablauf erforderlich, da sie nicht automatisch durch einfaches Auflösen oder Emulgieren der wäßrigen Tensidlösung in einer relativ großen Kohlenwasserstoffmenge entstehen. Eine spontane Bildung aus allen drei Komponenten gelingt auch bei Verwendung schnell laufender Emulsionsrührer nicht. Vielmehr wird durch sehr starke mechanische Beanspruchung eher der Zusammenbruch eines auf andere Art erhaltenen Gelsystems ausgelöst.*

*Gelsysteme wurden erstmals von Lissant erwähnt [LISSANT, 1966]. G. Platz und G. Ebert erforschen intensiv diese Systeme [PLATZ, EBERT, 1986]. Dabei versuchten sie auch die Kohlenwasserstoffmenge zu bestimmen, die von einer vorgegebenen Menge Tensidlösung in den Gelzustand überführt werden kann. Bei diesen Arbeiten wurden Kohlenwasserstoffe und Tenside sowie die Tensidkonzentration variiert. Darüber hinaus wurden die elastischen Eigenschaften der Systeme als Funktion von deren Zusammensetzung untersucht. Dabei ergab sich, daß im Gel Polyeder vorliegen, deren*



*Seitenwände aus Tensidmolekülen bestehen und die mit Kohlenwasserstoff gefüllt sind; das Wasser befindet sich in den schmalen Zwischenräumen zwischen den Polyedern. Der Aufbau der Gele gleicht der Polyederstruktur von Schäumen... .*

*... Gele sind besonders transparent, wenn der Wassergehalt im System sehr niedrig gehalten wird und wenn der Brechungsindex der Tensidlösung dem des Kohlenwasserstoffs angepaßt wurde. Zur Gelherstellung muß vom gelösten Tensid ausgegangen werden. Gut geeignet sind insbesondere Tensidlösungen mit einer Zusammensetzung zwischen der hexagonalen flüssigkristallinen und der lamellaren Phase. Kleine Mengen des Kohlenwasserstoffs können zu ebenso kleinen Mengen der Tensidlösung gegeben werden; das so erhaltene konzentrierte Gel kann durch kontinuierliche Kohlenwasserstoffzugabe verdünnt werden.*

*Thermodynamisch gesehen handelt es sich bei den Gelsystemen im Endzustand vermutlich um zweiphasige Systeme, dennoch gibt es eine obere Grenze für die Aufnahmefähigkeit des Systems. Wird diese Grenze überschritten, bildet sich ein Überstand an Kohlenwasserstoff.*

*Läßt man ein Gelsystem über einen längeren Zeitraum stehen, so bildet sich ebenfalls ein Überstand, der sich im Gleichgewicht mit dem Gel befindet. In diesem Zustand ist das Gel fließfähig und weist keine Fließgrenze auf. Wird dieses relativ niedrigviskose System nur einmal kräftig geschüttelt, geht es sofort wieder in den ursprünglichen hochviskosen Zustand über, in dem es dann wiederum lange Zeit stabil ist. Eine vollständige Auflösung des Gels wird dagegen erreicht, wenn es mit Ultraschall behandelt wird: Ein spontaner Zerfall in zwei Phasen setzt ein. Zur Gelherstellung können kationische, anionische und nichtionische Tenside verwendet werden. Bringt man ein Gel, das aus einem kationischen Tensid aufgebaut wurde, mit einem Gel aus einem anionischen Tensid zusammen, so zerfällt die Gelstruktur ebenfalls - wegen der gegenseitigen Neutralisierung der entgegengesetzt geladenen Tensidmoleküle. Kohlenwasserstoff tritt dabei aus beiden Systemen aus...*

*... Eines der bemerkenswerten Merkmale dieser Kohlenwasserstoffgele ist die Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff keine kontinuierliche Phase bildet, obwohl das System zu über 99% aus ihm besteht. Der gesamte Kohlenwasserstoff befindet sich in den kleinen polyedrischen Grundbausteinen, die durch dünne Wasserschichten voneinander getrennt sind“.*

Bisher hat man bis hier noch nichts in der Arbeit von Heinz Hoffmann und Gerlinde Ebert über die „klingenden“ Gele gelesen. Dem soll nun Rechnung getragen werden. Man liest weiter (HOFFMANN, EBERT, 1988):

#### „8. Mikroemulsionsgele

*Wir haben bisher gesehen, daß unter bestimmten Umständen sogar sehr kleine Anteile Tensid ausreichen, um sowohl Wasser als auch Kohlenwasserstoffe in den Gelzustand zu überführen. Daher ist es eigentlich nicht weiter erstaunlich, daß auch bei höherer Tensidkonzentration Gele gebildet werden. Im System Tensid-Wasser-Alkan tritt jedoch bei höherer Tensidkonzentration ein Gel mit sehr bemerkenswerten Eigenschaften auf. Der Volumenanteil von Wasser beträgt in diesem System gewöhnlich 50-60%, der Rest setzt sich aus Tensid und Kohlenwasserstoff zusammen, wobei der Anteil an Kohlenwasserstoff zwischen 0 und 30% liegt. Die Systeme sind optisch isotrop, transparent und erinnern in ihrer Konsistenz an Pudding. Ihre Fließgrenze ist groß genug, um auch größere Partikel mit hoher Dichte zu suspendieren (Abb. 14). **Die faszinierendste Eigenschaft jedoch ist ihre Fähigkeit, einen Brumnton zu erzeugen, wenn man mit einem weichen Gegenstand an das Probengefäß klopft.** Bei Gefäßen mit einem Querschnitt von wenigen cm liegt der Ton im Frequenzbereich um 1 000 Hz und fällt mit einer Zeitkonstante von etwa  $1 \text{ s}^{-1}$  ab. Alle anderen bisher erwähnten Systeme verhalten sich in dieser Hinsicht anders, obwohl es möglich ist, all diese Systeme zu deformieren und somit Oszillationen anzuregen. Die elastische Energie ist jedoch nach wenigen Oszillationen vollständig in Wärme umgewandelt, weil die Elastizität dieser Gelsysteme eine Entropieelastizität ist. Das Netzwerk wird deformiert und die Entropie dabei verringert. Wird die deformierte Kraft aufgehoben, schwingt das System in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Dabei kann das System einige Male über seinen Gleichgewichtszustand hinausschwingen, bevor es ihn endgültig erreicht. Während dieser Relaxation wirkt auf die Systeme die Reibung vorübergleitender Lösungsmittelmoleküle, was zu Energieverlusten führt. Aus diesem Grund wird die gespeicherte Energie relativ schnell in Wärme umgewandelt.*

*In den Gelsystem von Abbildung 14 [klingende Gele, Brummgele] liegt eine andere Situation vor, wie sich aus den nur langsam abklingenden Ton leicht schließen läßt. Die Entropie kann nicht die Ursache der Elastizität sein, sondern diese hat vermutlich den gleichen Ursprung, den auch bei Festkörpern wie Kristallen oder Gläsern auftretenden Schwingungen haben. Dort handelt es sich um Energieelastik, d. h. Rückstellkraft entsteht, wenn ein Teilchen aus seiner Gleichgewichtslage gebracht wird.*

Die ersten „Brummgele“ bestanden aus Alkylpolyglycolethern, Paraffinöl und Wasser. Phasen mit diesen besonderen Eigenschaften nennt man Mikroemulsionsgele. Es wurde vermutet, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den Ethoxygruppen des Tensids und den Wassermolekülen eine wichtige Rolle spielen.

Die mikroskopischen Strukturen und die elastischen Eigenschaften dieser Gele wurde intensiv untersucht [NÜRNBERG, POHLER, 1985]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen kugelförmige Aggregate mit Dimensionen um 300 Å. Die Größe stimmt mit der durch SAXS-Messungen (Kleinwinkelröntgenstreuungsmessungen) erhaltenen überein. Diese Daten lassen den Schluß zu, daß im System eine dichteste Packung von kugelförmigen Aggregaten vorliegen muß; die Kugeln sind mit dem Kohlenwasserstoff gefüllt, und mit Wasser bildet sich die kontinuierliche Phase [JOUSMA, ET AL.].

Die SAXS-Messungen zeigen einen starken Korrelationspeak, geben aber keinen Hinweis auf das Vorliegen einer weitreichenden Ordnung. Es handelt sich daher um eine Mikroemulsionsphase, gebildet aus kugelförmigen Partikeln, die so dicht gepackt sind, daß keine Translationsbewegung mehr möglich ist. Das System scheint zu einem Glas erstarrt zu sein.

Systeme mit analogen Eigenschaften wurden kürzlich von H. Hoffmann und G. Oetter beobachtet [Oetter, Hoffmann]. In diesen Systemen wurde ein Alkyldimethylaminoxid als Tensid verwendet. Das bedeutet, daß die Wasserstoffbrückenbindungen der Ethoxygruppen nicht der Hauptgrund für die elastischen Eigenschaften der zuvor beschriebenen Systeme sein können. Es scheint sich also um ein allgemeineres Phänomen zu handeln, und die Brummgele sind vermutlich mit vielen verschiedenen Tensiden darstellbar. Es müssen jedoch einige Bedingungen erfüllt sein, wenn Brummgele entstehen sollen. Eine solche Bedingung ist, daß das Tensid in der isotropen binären Tensidlösung befähigt ist, stäbchenförmige Micellen zu bilden. Bei Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs gehen diese Stäbchen in kugelförmige Gebilde über. Diese kleinen Tröpfchen verhalten sich bei Streuexperimenten wie harte Partikel. Wird das Tensid/Kohlenwasserstoff-Verhältnis, das für den Übergang Stäbchen → Kugel wichtig ist, konstant gehalten und der Volumenanteil an Tensid + Kohlenwasserstoff in der Lösung erhöht, werden im allgemeinen Mikroemulsionsgele gebildet. In Systemen, die bereits vor dem Übergang Stäbchen → Kugel mit Kohlenwasserstoff gesättigt sind, treten keine Mikroemulsionsgele auf.

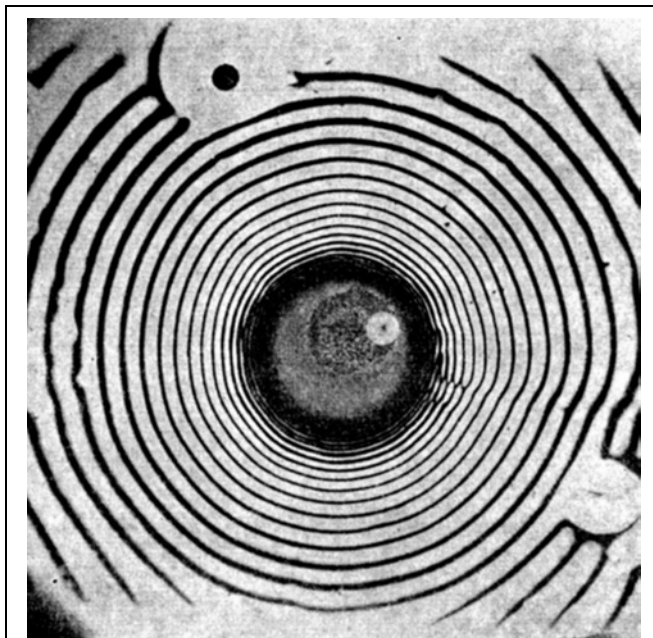
*Es ist daher wahrscheinlich, daß das Vorliegen kugelförmiger Aggregate in der verdünnten Lösung wichtig ist für die Bildung von Mikroemulsionsgelen. Ebenso wichtig ist die Wechselwirkung der kugelförmigen Aggregate. Das bedeutet, daß der Kohlenwasserstoff in kugelförmigen Zellen, die aus Tensidschichten gebildet werden, eingeschlossen vorliegt.*

*Dicht gepackte kugelförmige Partikel können kubische Phasen bilden, wenn alle Kugeln die gleiche Größe haben. Phasen dieser Art wurden kürzlich von Fontell et. al. im System Didodecyldimethylammoniumbromid/Wasser/Decan beobachtet [FONTELL ET AL]. Im binären Tensid/Wasser-System existiert eine lamellare Phase. Nach Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs in der flüssigkristallinen Phase, die 30-40% Tensid erhält, wird eine kubische Phase gebildet. Durch die Kohlenwasserstoffzugabe wird offensichtlich die Transformation zu kugelförmigen Aggregaten erzwungen. Die kubische Phase dieses Systems wurde durch SAXS-Messungen charakterisiert. Ihre makroskopischen Eigenschaften sind denen der oben beschriebenen Mikroemulsionsgele sehr ähnlich. Man vermutet aus diesem Grund, daß Brummgele sowohl als Gläser als auch im geordneteren flüssigkristallinen Zustand mit kubischer Symmetrie auftreten können.“*

Die Bedingungen für die Bildung der Brummgele ist die Ausbildung von H-Brücken zwischen den Tensidkopfgruppen. Das Tensid/Kohlenwasserstoff-Verhältnis, welches für den Übergang von der Stäbchen- zur Kugelmicelle entscheidend ist, ist konstant zu halten und der Volumenanteil an Tensid plus Kohlenwasserstoff zu steigern. Eine besondere Eigenschaft dieser Gelklasse ist das Auftreten einer Temperaturanomalie im Viskositätsverhalten. Nimmt die Viskosität bei Newton-Flüssigkeiten mit steigender Temperatur ab, ist dies bei den amphiphilen Mehrstoffsystemen nicht der Fall (DÖRFLER, 1994, 2002).

Soweit die Ausführungen von Heinz Hoffman und Gerlinde Ebert über die „klingenden“ Gele. Über diese, aber auch Gele im allgemein, liegt immer noch ein gewisses Geheimnis.

## Gelkristallisation



Liesegang-Ringe

Waren chemische Reaktionen in organischen Gelen wie Gelatine (später auch Agar-Agar) erstmals von Raphael Eduard Liesegang<sup>14</sup> 1896 beschrieben worden (Liesegang'sche Ringe), beschrieb Emil Hatschek aus London 1912 wohl erstmals chemische Reaktionen in anorganischen Gelen (Kieselsäure-Gel). Liesegang hatte diese rhythmischen Erscheinungen beim Eindiffundieren einer Silbernitratlösung in eine mit Kaliumdichromat versetzte Gelatine beobachtet (LIESEGANG, 1896, HATSCHEK, 1912, BENEKE, 2004). Ebenfalls 1912 erschien eine Arbeit von E. Hatschek und A. Simon über „Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen

und die Entstehung von Goldlagern“ (HATSCHEK, SIMON, 1912). Im Jahre 1913 erschien dazu von A. Simon die Züchtung eines „Bleibaums im Kieselsäure-Gel“ (SIMON, 1913). Bei allen letztgenannten Arbeiten wurde ein Kieselsäure-Gel als Reaktionsträger benutzt. Waren die Vorschriften zur Herstellung eines anorganischen Gels in den Arbeiten von 1912 noch etwas umständlich und nicht ganz einfach nachzuvollziehen, beschrieb Simon 1913 die Herstellung des Silikat-Gels etwas genauer. Man liest (SIMON, 1913):

*„Im Anschluß an die Arbeit über Goldreduktion im Kieselsäure-Gel, welche im vergangenen Jahre in Gemeinschaft mit E. Hatschek veröffentlicht wurde<sup>15</sup>, ist unter anderem die Reduktion von Blei mittels Zink und Bleiazetat ausgeführt worden, wobei ein Bleibaum entstand, der in Fig. 1 und 2 in natürlicher Größe abgebildet ist. Zur Darstellung desselben versetzt man entweder eine 15prozentige Natriumsilikatlösung mit einem kleinen Ueberschuß von 50prozentiger Essigsäure oder man gießt eine bekannte Menge Silikatlösung in die im Ueberschuß vorhandene Essigsäure. Dem Gemisch gibt man ungefähr 10 Proz. einer konzentrierten Bleiazetat-Lösung zu und*

<sup>14</sup> Raphael Eduard Liesegang (01.11.1869 Elberfeld (heute Wuppertal) - 13.11.1947 Bad Homburg v. d. Höhe) siehe (BENEKE, 2004)

<sup>15</sup> HATSCHEK E, SIMON A L (1912) Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen und die Entstehung von Goldlagern. Kolloid Zeitschrift 10: 265-268

erhitzt bis zum Sieden, um etwa vorhandene Kohlensäure auszutreiben. Bei kleinem Ueberschuß von Essigsäure tritt Gelatinierung der Kieselsäure nach wenigen Minuten ein. Ueber dem kaltgewordenen Gel hängt man dann einen Zinkstreifen so auf, daß er in dessen Oberfläche wenig eintaucht. Die Bildung des Bleibaums tritt sofort ein und in einem Reagenzglas von der Größe der in Abbildung gezeigten in etwa drei Tagen beendet“.

### Reaktionen im Kieselsäure-Gel.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen am 24. Januar 1912)

Ueber Reaktionen in organischen Gelen, namentlich in Gelatine und Agar, und über die hierbei auftretenden charakteristischen Erscheinungen, wie Schichten- und Konkrementbildung, liegt bereits eine ziemlich umfangreiche Lite-

lich ist, während andererseits die Endkonzentration des Gemisches so hoch sein muß, daß die ausgeschiedene Kieselsäure noch ein festes, das Gefäß ganz füllendes Gel bildet. Auch diese Bedingung läßt sich bei Säuren, die leicht lös-

X. Band

Juni 1912

Heft 6

## Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid-Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau

:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.—

### Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen und die Entstehung von Goldlagern.

Von Emil Hatschek und A. L. Simon (London). (Eingeg. am 23. Mai 1912)

In diesen Arbeiten von 1912 und 1913 wird nicht darüber berichtet, dass die Gele „klingen“. Aber bereits 1914 berichtet Emil Hatschek dann über diese „klingenden Gele“ (HATSCHEK, 1914).

171

## Bleibaum im Kieselsäure-Gel.

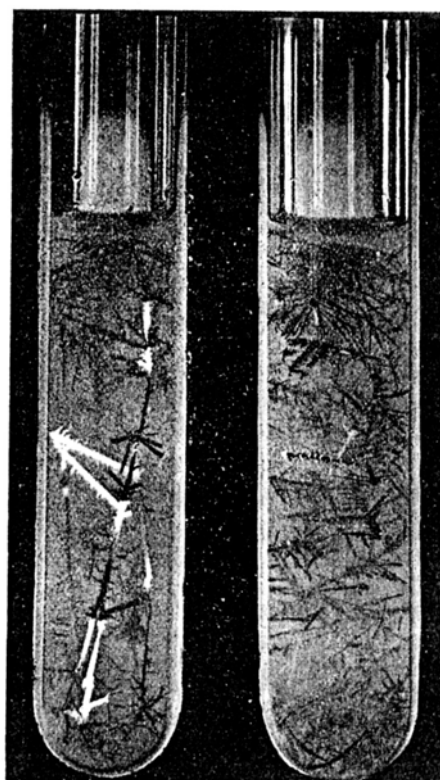
Von A. Simon (London).

(Eingegangen am 13. März 1913)

Im Anschluß an die Arbeit über Goldreduktion im Kieselsäure-Gel, welche im vergangenen Jahre in Gemeinschaft mit E. Hatschek veröffentlicht wurde<sup>1)</sup>, ist unter anderem die Reduktion von Blei mittels Zink aus Bleiazetat ausgeführt worden, wobei ein Bleibaum entstand, der in Fig. 1 und 2 in natürlicher Größe abgebildet ist. Zur Darstellung desselben versetzt man entweder eine 15 prozentige Natriumsilikatlösung mit einem kleinen Ueberschuß von 50 prozentiger Essigsäure oder man gießt eine bekannte Menge Silikatlösung in die im Ueberschuß vorhandene Essigsäure. Dem Gemisch gibt man ungefähr 10 Proz. einer konzentrierten Bleiazetat-Lösung zu und erhitzt bis zum Sieden, um etwa vorhandene Kohlensäure auszutreiben. Bei kleinem Ueberschuß von Essigsäure tritt die Gelatinierung der Kieselsäure nach wenigen Minuten ein. Ueber dem kaltgewordenen Gel hängt man dann einen Zinkstreifen so auf, daß er in dessen Oberfläche wenig eintaucht. Die Bildung des Bleibaums tritt sofort ein und ist in einem Reagenzglas von der Größe der in der Abbildung gezeigten in etwa drei Tagen beendigt.

London, 13. März 1913.

<sup>1)</sup> Transact. Inst. Min. & Metall. Vol. 21. E. Hatschek und A. Simon, Koll.-Zeitschr. 10, 265 (1912).



*Arbores Dianae* (Dianenbäume) waren im 18. Jahrhundert weit verbreitete Symbolfiguren die aus der wiederentdeckten griechischen Mythologie stammten. So war der Diana, der Schwester des Apoll, der Mond zugeordnet und damit das Silber. Der Thüringer Apotheker und Chemiker Johann Christian Wiegleb<sup>16</sup> (1732 - 1800) hatte

<sup>16</sup> Johann Christian Wiegleb (21.12.1732 Langensalza - 16.01.1800 Langensalza). Wiegleb war der Sohn eines Advokaten. Er machte eine Apothekerlehre in Gotha und in der Marienapotheke in Dresden und kehrte Ende der 17(50)er Jahre wieder nach Langensalza zurück, wo er 1760 eine Apotheke, heute Marktstraße 7, eröffnete. Im Seitengebäude richtete Wiegleb ein Laboratorium ein und gründete 1779 eines der ersten Forschungsstätten in Deutschland für Studenten, das sehr bekannt wurde. Seine Schüler waren u. a. Johann Friedrich August Göttling (05.06.1755 Derenburg - 01.09.1809 Jena), Sigismund Friedrich Hermbstaedt (14.04.1760 Erfurt - 22.10.1833 Berlin) und Novalis. Wiegleb gehörte zu den bedeutendsten Chemikern seiner Zeit und experimentierte und veröffentlichte hauptsächlich auf dem Gebiet der gewerblichen Chemie. Er erkannte 1769 die im Sauerklee enthaltene Oxalsäure als sog. „Kleesäure“, und

Rezepuren für den Arbor Veneris oder Kupferbaum, Arbor Martis oder Eisenbaum und Arbor Saturni oder Bleybaum beschrieben. Im Unterschied zu der Vorschrift von A. Simon aus dem Jahre 1913 beschrieb Johann Christian Wiegleb im 18. Jahrhundert einen Bleibaum ohne ein Silicat-Gel. Das Rezept lautet:

*„Arbor Saturni oder Bleybaum*

*Zuerst löset man eine Unze Bleyzucker in zwölf Unzen destillirtem Wasser auf und filtrirt die Flüssigkeit aufs klärste, daß sie so helle als reines Brunnenwasser aussiehet. Dann läßt man ohngefähr ein Viertel oder halbes Pfund Zink in einem Schmelztiegel oder in einem starken eisernen Löffel schmelzen, und giesset zu abgesetztenmalen kleine Portionen davon in kaltes Wasser, das sich in einem hölzernen Gefäße befindet. Hierbey geschiehet es oft, das sich der Zink in baumförmigen Figuren bildet. Davon suchet man das beste Stückgen aus, welches einem Aste am ähnlichsten ist, bindet es an einem zarten Zwirnsfaden, und hänget es mit aufwärtslaufenden Zweigen gerade in die Mitte eines Zuckerglases dergestalt auf, daß es den Boden nicht berühre. Alsdann wird die beschriebene helle Auflösung in dasselbe Glas geschüttet, so daß der kleine Metallast in der Mitte derselben zu hängen kommt, und das Glas an einem ruhigen Ort gestellt.*

*Man kann sonst auch ein kleines Bäumgen von Zink gießen, und den ganzen untern Stamm in braungefärbtes schmelzendes Wachs eintauchen und solchen also damit überziehen. Setzet man nun dies Bäumgen in die vorgeschriebene Flüssigkeit, so wird sie in vorherigen, so auch besonders in diesem Fall das Bäumgen nur an seinen Zweigen, die vom Wachse nicht berührt worden sind, mit den schönsten glänzenden Bleykristallen metallisch überzogen werden, und schön anzusehen seyn“ (KRÄTZ, 1991).*

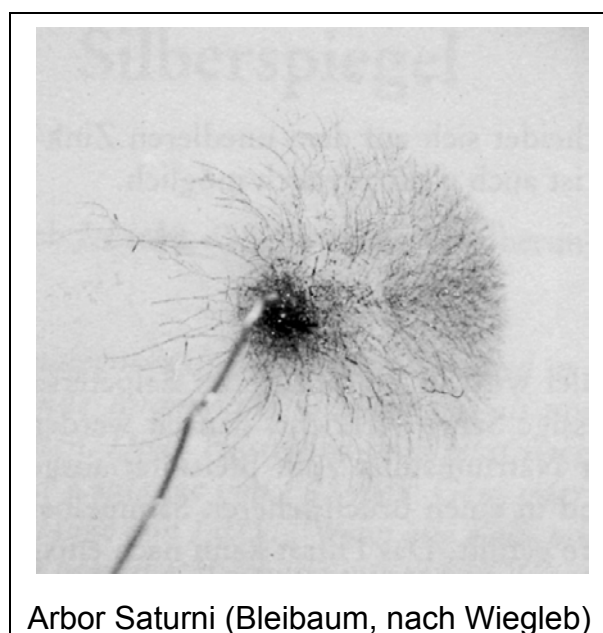
---

beobachtete 1781, dass Flußsäure Kieselsäure aus dem Glas löst. Wiegleb untersuchte die Salpeterbildung an Mauern und erklärte 1774 als erster, dass das in der Pflanzenasche auftretende Alkali bereits vor der Verbrennung anwesend war. Er stand in Opposition zur Alchemie und gehörte zu den sachkundigsten Gegnern der Goldmacherei. Wiegleb schrieb viele Bücher. Zum 200. Todestag wurde am 15. März 2000 ein Denkmal in seinem Geburtsort Langensalza enthüllt. Die Inschrift lautet: *„Im Gebäude der Marktstraße 7 betrieb Wiegleb seine Apotheke und gründete 1759 das erste private Unterrichtslabor für Chemiker und Pharmazeuten in Deutschland. Wiegleb war außerdem einer der ersten Chemiehistoriker und ein hervorragender Experimentator, besonders auf analytischem Gebiet. Seine zahlreichen Publikationen künden von den Ergebnissen seiner Untersuchungen und Überlegungen.“* (PÖTSCH, FISCHER, MÜLLER, 1989).

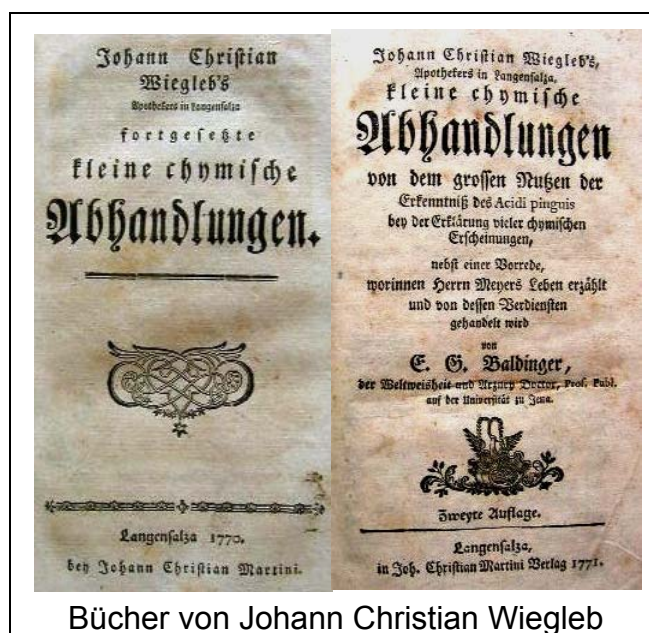




Johann Christian Wiegleb



Arbor Saturni (Bleibaum, nach Wiegleb)



Bücher von Johann Christian Wiegleb

In einem modernen Buch über Chemische Versuche liest sich die Herstellung des Bleibaumes in der Art nach Wiegleb folgendermaßen (ROESKY, MÖCKEL, 1994):

## **Bleibaum**

### **„Vorsicht**

*Beim Experimentieren mit (löslichen) Bleisalzen sind Hautkontakte unbedingt zu vermeiden.*

### **Geräte**

*Stativ mit Kreuzmuffe, Overhead-Projektor, 200 ml Erlenmeyerkolben, 250 ml Meßzylinder, Waage, Spatel Tropfpipette, Schutzbrille, Schutzhandschuhe*

### **Chemikalien**

*Bleiacetat, destilliertes Wasser Essigsäure, bleistiftdicke, ca. 15 cm lange Zinkstäbe, evtl. Zinkblechstreifen.*

### **Versuchsdurchführung**

*Man löst 20 g Bleiacetat in etwa 150 ml destilliertem Wasser und säuert mit Essigsäure schwach an, die klare Lösung kommt in einen Erlenmeyerkolben an das Stativ. Daran befestigt man mit einer Kreuzmuffe einen der Zinksäbe (Zinkblechstreifen), der tief in die Lösung eintauchen muß, und stellt den Ansatz an einen ruhigen, erschütterungsfreien Ort auf.*

*Rasch überzieht sich das Zink mit einem zunächst dunkelgrauen, samtigen Belag, aus dem nach einiger Zeit mehr oder weniger waagrecht silbrig-glänzende Nadeln hervorschießen, die sich zu Skelettkristallen, dem Bleibaum, entwickeln. Bei der Betrachtung dieser Kristalle mit starker seitlicher Beleuchtung im halbverdunkelten Raum kann man das Schauspiel des Kristallwachstums besonders schön erleben. Die Versuchsdauer beträgt insgesamt etwa eine halbe Stunde.*

Als ich (Klaus Beneke) Anfang der (19)70er Jahre mit der Züchtung von Kristallen in Gelen begann, stieß ich erstmals auch auf die „klingenden“ Gele. Je nach Länge und

Dicke des Reagenzglases in dem sich das Gel befand konnte man, durch Halten des Glases am Kopf mit zwei Fingern und dem Klopfen am Glas Schwingungen und tönende (schwirrende) Eigenschaften feststellen. Bei zu dünnen Glasröhren (Kapillaren) und zu kurzen Reagenzgläsern ist dieses Phänomen nicht unbedingt zu finden. Aber auch in Rollrandgläsern und größeren Gläsern kann man Schwingungen und tönere Eigenschaften feststellen, die Gele „klingen“.

Eine sehr bewährte Herstellung des Silicat-Gels bzw. des Bleibaums im Silicat-Gel ist der von mir oft durchgeführte Versuch zur Herstellung eines Gels:

### **Bleibaum im Silicat-Gel** (nach Klaus Beneke)

#### **Chemikalien:**

2 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

(244g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  auf 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) (heiß in abgekochtem destilliertem Wasser gelöst, um das  $\text{CO}_2$  auszutreiben)

(Die Natriumsilicat-Lösung kann nach mehreren Monaten altern und über das  $\text{CO}_2$  der Luft kann dann etwas Kieselsäure ausfallen. Dieses kann man mit etwas Stickstoff über der Natriumsilicat-Lösung besser in den Griff bekommen. Sollte trotzdem Kieselsäure ausgefallen sein kann man diese mit einem Faltenfilter abfiltrieren und die Lösung trotzdem benutzen, obwohl diese dann nicht mehr genau 2 Molar ist).

2 M Essigsäure

0.5 M Bleiacetatlösung

Zink, granuliert

#### **Versuchsdurchführung:**

20 ml 2 M Essigsäure werden in einem kleinen Becherglas vorgelegt. Dazu werden unter Rühren (Magnetrührer) langsam 8 ml ca. 2 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemperatur zugegeben, Lösung bleibt klar. Gibt man zu schnell zusammen fällt sofort ein gelartiger Niederschlag aus. Danach werden 3 ml 0.5 M Bleiacetatlösung

vorsichtig zugegeben. (Man kann auch andere Konzentrationen von Bleiacetat zugeben, je nachdem wie dicht der Bleibaum wachsen soll)!!!

Danach füllt man die Lösung in verschraubbare Reagenzgläser. Nach mehreren Stunden (über Nacht) ist die Lösung geliert.

Jetzt legt man vorsichtig eine Zinkgranalie auf das Gel. Schon nach kurzer Zeit fängt der Bleibaum an zu wachsen. Ist der Bleibaum groß und dicht genug (nach wenigen Tagen) entfernt man vorsichtig die Zinkgranalie. Auf das Gel mit dem Bleibaum im verschraubbaren Reagenzglas gibt man am besten etwas dest. Wasser, damit das Gel nicht austrocknet. So hält sich der Bleibaum über eine lange Zeit.



Bleibaum im Silicat-Gel (siehe vorher)

### Hinweis

20 ml 2 M Essigsäure und 8 ml ca. 2 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  geben auch ohne Zugabe eines anderen Parameter nach einigen Stunden ein Gel. Man kann dazu aber auch andere gelöste Chemikalien als Bleiacetat geben um z. B. Kristalle wachsen zu lassen.

### Beispiele

Man gibt zu 20 ml 2 M Essigsäure und 8 ml 2 M Natriumsilicatlösung 5 ml 0.5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ lösung, läßt gelieren und gibt  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -lösung oder  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -lösung auf das Gel. Es entstehen  $\text{NiHPO}_4$  bzw.  $\text{CoHPO}_4$  Kristalle.

Man gibt zu 20 ml 2 M Essigsäure und 8 ml Natriumsilicatlösung 3 ml 0.5% Goldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ) und läßt gelieren. Auf das Gel gibt man 0.01 M Oxalsäure. Nach ca. 2 Wochen bilden sich die ersten Kristalle, bzw. kolloidales Gold.

Die Herstellung des Bleibaumes in Kiesegel ist quasi ein Eintopfversuch, er wird in einem Gefäß wachsen lassen wobei ein Anteil der Chemikalien in das Gel mit eingebaut ist. Das geht aber nicht immer, besonders wenn man Kristalle wachsen lassen will. Dann ist es zu empfehlen das Gel von je einer Seite mit einer Flüssigkeit (in denen die Chemikalien gelöst sind) zu benetzen und durch das Gel diffundieren zu lassen.

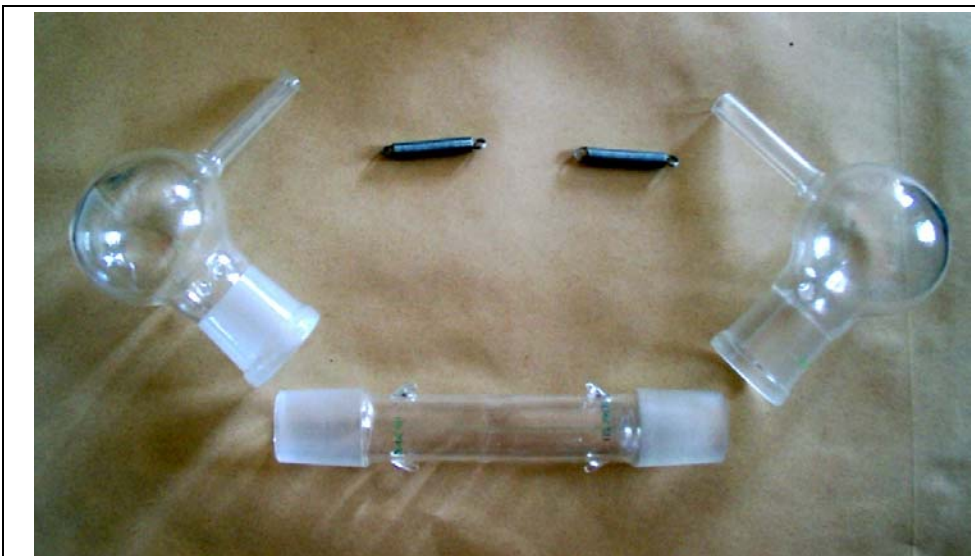


PVC-Schlauch für  
Gelkristallisation

Die einfachste Methode ist dabei einen PVC-Schlauch (vorher mit heißem Wasser gut waschen) zu einer Schlinge zusammenzubinden und diesen mit den Öffnungen nach oben senkrecht aufzuhängen. Man gibt dann die noch flüssige Natriumsilicatlösung mit der Essigsäure in den Schlauch und wartet bis sich ein Gel gebildet hat. Danach füllt man jeweils in die verschiedenen Öffnungen des Schlauchs die Reaktionslösungen I und II welche durch das Gel im Schlauch aufeinander zu diffundieren sollen. Dabei kann man teilweise schon, bevor sich die Lösungen beim Diffundieren durchs Gel treffen, Kristallitbildung beobachten.

Eine andere Methode ist eine Gelkristallisations-Apparatur die aus einem Schliffstück und zwei Schliffkolben mit Füllstutzen besteht. In dem

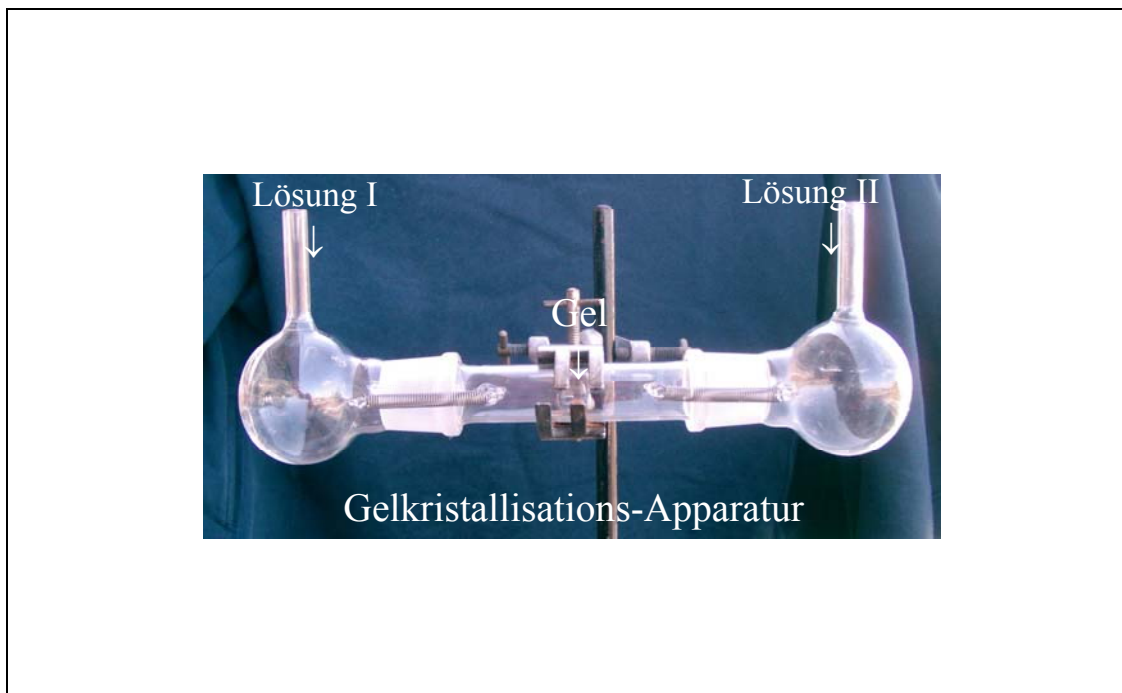
Schliffstück läßt man das Gel bilden und verbindet dieses danach an jedem Ende mit je einem Kolben in die z. B. rechts Lösung I und links Lösung II eingefüllt werden. Damit die Sache hält verbindet man man das Schliffstück und die Kolben mit einer Feder und spannt die Gelkristallisations-Apparatur waagrecht z. B. mit einer Muffe an ein Stativ an. Die Füllstutzen der Schliffkolben deckt man mit einem kleinen Gläschen ab, damit keine Lösung verdampfen kann.



Gelkristallisationsapparat (in Einzelteilen)



Gelkristallisationsapparat (zusammengebaut)



In der Literatur findet man ab und an Vorschriften zur Züchtung von Kristallen in Gelen. Bereits 1967 wurde über eine Methode zur Herstellung von Zeolithen in Carbopol-Gel (Carbopol 934<sup>17</sup>) berichtet (CIRIC, 1967).

Natürliche Organismen sind in der Lage, durch Biomineralisation bei Raumtemperatur aus einfachen anorganischen Verbindungen optimierte organisch-anorganische Kompositmaterialien zu synthetisieren (KUHN, FINK, HEUER, 1996). Ein gutes Beispiel aus der Natur sind z. B. menschliche Knochensubstanz und Zahnschmelz. Dabei sind die natürlichen Materialien den synthetischen Materialien (z. B. Knochenersatzstoffen) weit überlegen. Es liegt nahe, dass die Materialwissenschaft versucht, die Bildungsmechanismen zu verstehen und nachzuahmen. Die durch Zellaktivitäten gebildete organische Matrix aus Collagen dient bei der Knochenbildung als „Reaktorraum“ für die anschließende Mineralablagerung. Vereinfachte Ansätze der sogenannten biomimetrischen Mineralisation können zu erstaunlichen Ergebnissen führen (KNIEP, BUSCH, 1996). Dabei kann Gelatine als organische Matrix zur Kontrolle der Kristallisation von Fluorapatit eingesetzt werden.

Als Beispiel soll aufgezeigt werden (WILLIGEROTH, 2002, WILLIGEROTH, BENEKE, HANNING, ZIMEHL, 2002):

### **„Fällung von Fluorapatit aus Gelatine durch Doppeldiffusion**

*Zunächst wurden 30 g Gelatine in 200 ml dest. Wasser 10 Minuten gequollen. 200 ml dest. Wasser wurde unter Rühren hinzugefügt, und anschließend wurde die Mischung auf 90 °C erhitzt. Ähnlich wie bei der klassischen Gelkristallisation wurde die gelöste Gelatine in eine verschlossene Röhre mit beidseitigem Schliffansatz gegeben und gequollen bis sie fest wurde. Danach wurden zwei Rundkolben mit Schliff auf die offene Röhre gegeben. Der rechte Kolben wurde mit 100 ml 0.080 M bzw. 0.11 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0.027 M bzw. 0.04 M KF-Lösung befüllt und der linke Kolben mit 100 ml 0.133 M bzw. 0.19 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Das Gelkristallisationsgefäß wurde bei Raumtemperatur für ca. 3 Monate beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wurde die Gelatinematrix mit heißem dest. Wasser vom Fällungsprodukt getrennt. Das resultierende Produkt wurde filtriert mit dest. Wasser gewaschen und für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet“.*

---

<sup>17</sup> Carbopole sind Warenzeichen der Firma Goodrich für stark saure Acylsäure-Polymerisate die durch Neutralisation mit anorganischen oder organischen Basen hochviskose Lösungen oder Gele bilden).

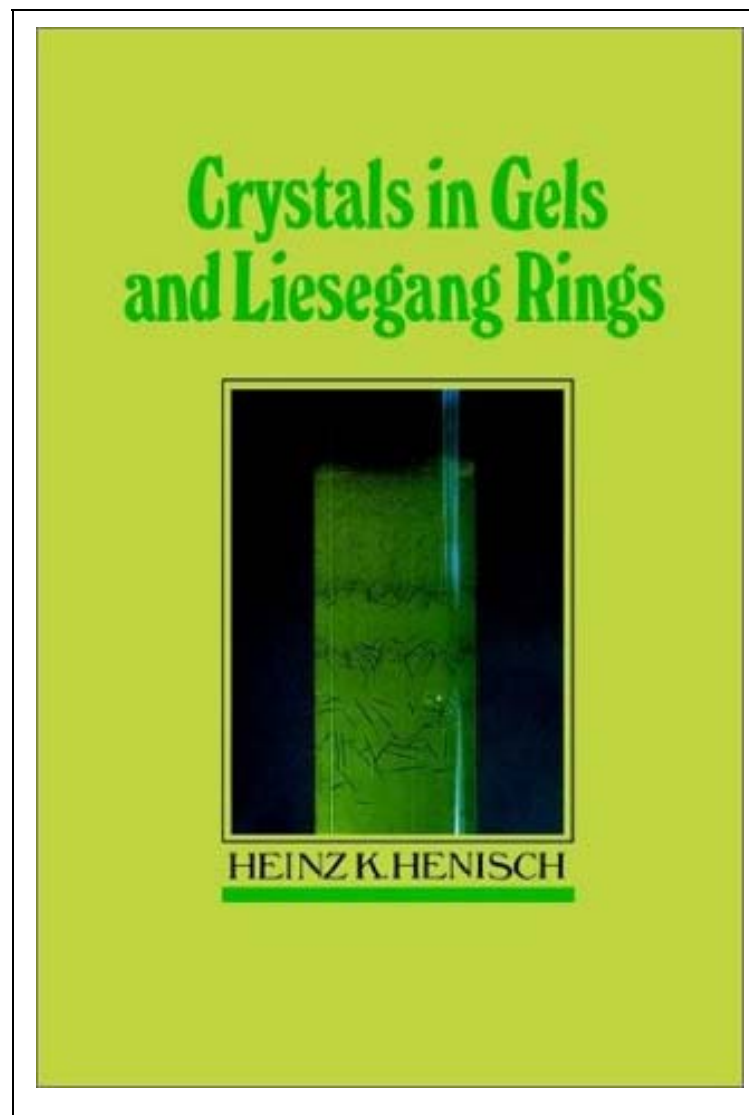




Die Fällung von Fluorapatit durch Gelatine kann auch durch Einfachdiffusion (Zugabe der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KF}$ -Lösung in die Gelatine) vonstatten gehen, in dem man nach den Gelieren  $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf die feste Gelatine gibt. Der Wasserzusatz zur Gelatine wurde durch den Wasseranteil der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KF}$ -Lösung reduziert.

Bei beiden Herstellungsarten entstehen kugelförmige z. T. auch hantelförmige Fluorapatite. Kolloidale Teilchen und Nano-Teilchen von Fluorapatiten erhält man durch scherinduzierte Fällung (verreiben fester Salze, Fällung durch Vorlage fester Salze und Zugabe von Lösungsmitteln mit dem Ultra-Thurrax), Ultraschall, Mikroemulsionen und Miniemulsionen (WILLIGEROTH, 2002, WILLIGEROTH, BENEKE, HANNING, ZIMEHL, 2002).

Wer sich mit der Züchtung von Kristallen in Gelen oder aber mit der Herstellung von Liesegang-Ringen beschäftigen will dem sei das Buch *Crystals in Gels and Liesegang Rings* ans Herz gelegt (HENISCH, 1986). Eine beinahe vollständiges Schriftenverzeichnis über Liesegang Ringe und periodische und rhythmische Kristallisation sowie über Runge-Bilder von 1826 bis 2003 findet man im Internet (BENEKE, 2004a,b)



### **Danksagung**

Ich bedanke mich bei Frau Ulrike Kohl vom Archiv zur Geschichte der Max-Planck-Gesellschaft Berlin für Überlassung des Lebenslaufes von Luise Holzappel vom 14.10.1963 und einen Auszug der Veröffentlichungsliste von Luise Holzappel, zusammengestellt von einem früheren Mitarbeiter von Luise Holzappel, Dr. H. Cauer.

## Literatur

BENEKE K (1996a) Richard Zsigmondy (1865 - 1929). In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft. Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen der Kolloid-Wissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1996: 148-159

BENEKE K (1996b) Weitere Beispiele der Kolloidwissenschaften bis zur Gründung der Kolloid-Gesellschaft 1922. In: Über 70 Jahre Kolloid-Gesellschaft. Gründung, Geschichte, Tagungen (mit ausgesuchten Beispielen der Kolloid-Wissenschaften). Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, V. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1996: 38-44

BENEKE K (1999) Zur Geschichte der Chromatographie und Tüpfelanalyse (Friedrich (Fritz) Feigl (1891 - 1971)). In: Biographien und wissenschaftliche Lebensläufe von Kolloidwissenschaftlern, deren Lebensdaten mit 1996 in Verbindung stehen. Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, VIII. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1999. Verlag Reinhard Knof, Nehnten: 216-244

BENEKE K (2000) Peter Adolf Thiessen (06.04.1899 Schweidnitz - 05.03.1990 Berlin). In: Die Kolloidwissenschaftler Peter Adolf Thiessen, Gerhart Jander, Robert Havemann, Hans Witzmann und ihre Zeit. Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften IX, Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 2000. Verlag Reinhard Knof, Nehnten: 24-174

BENEKE K, LAGALY G (2002) Curriculum Vitae and Scientific Research of Ulrich Hofmann (1903 - 1986). ECGA (European Clay Group Association) Newsletter No.5, July 2002, page 13-23.

Auch URL: <http://www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/group/klausSchiver/Hofmann.pdf>

BENEKE K (2004a) Liesegang named in Literature, first edition (e. g. Liesegang rings, periodic and rhythmic crystallization, Liesegang phenomena, Liesegang pattern, Runge pictures) (Published 1826 - 2004). (Nearly a complete list of this literature, with a short new biography of the colloid scientist Raphael Eduard Julius Liesegang in german language) April, 2004; February 2005

URL: <http://www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/group/klausSchiver/Liesegang%20named%20literature-1.pdf>

BENEKE K (2004b) Liesegang named in Literature, second edition (e. g. Liesegang rings, periodic and rhythmic crystallization, Liesegang phenomena, Liesegang pattern, Runge pictures, Belousov-Zhabotinsky-reaction) (Published 1790 - 2003) (nearly a complete list of this literature) (with a new short biography of the colloid scientist Raphael Eduard Julius Liesegang, in german language). April 2004

URL: <http://www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/group/klausSchiver/Liesegang%20named%20literature-2.pdf>

- BHATNAGAR S S, MATHUR K K (1921) Studies of band structures. The synthesis of striated stones. *Kolloid Zeitschrift* 30: 368-371
- CAUER H (1963) Lebenslauf und Veröffentlichungen von Luise Holzapfel. *Archiv zur Geschichte der Max-Planck-Gesellschaft Berlin*. Signatur: IX. Abteilung, Repositur 1: Luise Holzapfel
- CIRIC J (1967) Synthetic Zeolites. Growth of larger single crystals. *Science* 155 (10 February 1967): 689
- DÖRFLER H D (1994) Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH Weinheim. 600 Seiten
- DÖRFLER H D (2002) Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie. Springer, Heidelberg. 989 Seiten
- EIBL C (1999) Der Physikochemiker Peter Adolf Thiessen als Wissenschaftsorganisator (1899-1990). Dissertation Universität Stuttgart, 289 Seiten
- EITEL W (1941) Physikalische Chemie der Silikate. 2. völlig neubearbeitete Auflage, 826 Seiten. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig
- FONTELL K, CEGLIE A, LINDMAN B, NINHAM B (1986) *Acta Chemica Scandinavia Ser. A* 40: 247
- FREUDIG D, GANTER S, SAUERMOST R (1996) *Lexikon der Naturwissenschaftler*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg
- HATSCHEK E (1912) Reaktionen im Kieselsäure-Gel. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (Kolloid-Zeitschrift)* 10: 77-79
- HATSCHEK, E, SIMON A L (1912) Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen und die Entstehung von Goldlagern. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (Kolloid Zeitschrift)* 10: 265-268
- HATSCHEK E (1916) *Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids*. London 1916. 2 ed. p. 55.
- HENISCH H K (1988) *Crystals in Gels and Liesegang Rings*. Cambridge University Press, 197 pages
- HOFFMANN H, EBERT G (1988) Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene. *Angewandte Chemie* 100: 933-944
- HOFMANN U (1957) Bemerkung zu der Arbeit L. Holzapfel und K. Schriever. „Resonanzschwingungen in Gelen I.“ *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 61: 767
- HOLMES H N, KAUFMANN W E, NICOLAS H O (1919) *Journal of the American Chemical Society* 41: 1329
- HOLZAPFEL L, GLEITSMANN G (1953) Material-dependent resonance frequencies in gels and glasses (in German). *Naturwissenschaften*: 40: 53-54.
- HOLZAPFEL L, SCHRIEVER K (1956) Durch Schall erzwungene Orientierung in Kiesegelelen. *Naturwissenschaften* 43: 322

- HOLZAPFEL L, SCHRIEVER K (1957a) Resonanzschwingungen in Kieselgelen I. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 61: 394-399.
- HOLZAPFEL L, SCHRIEVER K (1957b) Resonanzschwingungen in Kieselgelen II. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 61: 399-403
- HOLZAPFEL L, SCHRIEVER K (1957c) Erwiderung auf die voranstehende Bemerkung von U. Hofmann. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 61: 767
- JOUSMA H, JOOSTEN J G H, GOORIS G S, JUNGINGER H E, unveröffentlicht
- KNELLER W. A (1981) Memorial of Wilhelm Hermann Julius Eitel May 6, 1891 - July 20, 1979. American Mineralogist 66: 647-648
- KNIEP R, BUSCH S (1996) Biomimetisches Wachstum und Selbstorganisation von Fluorapatit-Aggregaten durch Diffusion in denaturierten Kollagen-Matrices. Angewandte Chemie 108: 2788-2791
- KOHLRAUSCH F (1893) Zeitschrift für Physikalische Chemie 12: 733
- KRÄTZ O (1991) Historische chemische Versuche. Eingebettet in den Hintergrund von drei Jahrhunderten. 3. Auflage. Aulis Verlag Deubner und Co KG Köln, S. 11
- KUHN L T, FINK D J, HEUER A H (1996) Biomimetic materials chemistry. Ed. S. Mann. VCH Publishers, New York
- LIESEGANG R E (1896) A-Linien. Liesegang's Photograph Archiv 37 Nr. 801 (1. Nov. 1896): 321-326
- LISSANT K J (1966) Colloid and Interface Science 22: 462
- NN, (1940) Notizen. Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940-41. Kolloid Zeitschrift 92: 256
- NN, (1972) Raphael-Eduard-Liesegang-Stiftung. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft (N F) Nr. 9 April 1972: 4
- NN (1985) Eitel, Wilhelm. In: Silicat-Lexikon, (Hrsg.) Wilhelm Hinz. Akademie-Verlag, Berlin: 194-195
- NÜRNBERG E, POHLER W (1984) Progress in Colloid and Polymer Science 69: 64
- OETTER G, HOFFMANN H, unveröffentlicht
- OSTWALD WO (1915) Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Steinkopff Verlag Dresden, 1. Auflage, Seite 80; 7. und 8. Auflage, 1922, Seite 82
- OSTWALD, Wo (1941) Struktur kolloider Systeme. Bericht über die Arbeitstagung (XIII. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft am 20. und 21. Juni 1941 in Dresden. Kolloid Zeitschrift 96: 121-127
- PLATZ G, EBERT G (1986) In: K. H. Reichert, W. Geiseler (Hrsg.) Polymer Reaction Engineering, Hüthig, Heidelberg S. 95

PÖTSCH W R, FISCHER A, MÜLLER W (1989) Lexikon bedeutender Chemiker. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main

PRASAD, MATA (1923) Tönende Eigenschaften von Gelen. 1. Teil. Die Schallgeschwindigkeit in Stäben von Kiesesäuregel. Kolloid Zeitschrift 33: 279-284

REHAGE H (2000) Heinz Hoffman. Laudatio to his 65th birthday. Colloid and Polymer Science 278: 811-813

ROESKY H W. MÖCKEL K (1994) Bleibaum. In: Chemische Kabinettsstücke. Sekundäre Experimente und geistreiche Zitate. VCH Weinheim, 1994: 10-12

SIMON A (1913) Bleibaum im Kieselsäure-Gel. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (Kolloid Zeitschrift) 12: 171

VOGT A (1999) Holzapfel, Luise. In: Wissenschaftlerinnen in Kaiser-Wilhelm-Instituten A-Z. Veröffentlichungen aus dem Archiv zur Geschichte der Max-Planck-Gesellschaft, E. Henning (Hrsg.): 59-60

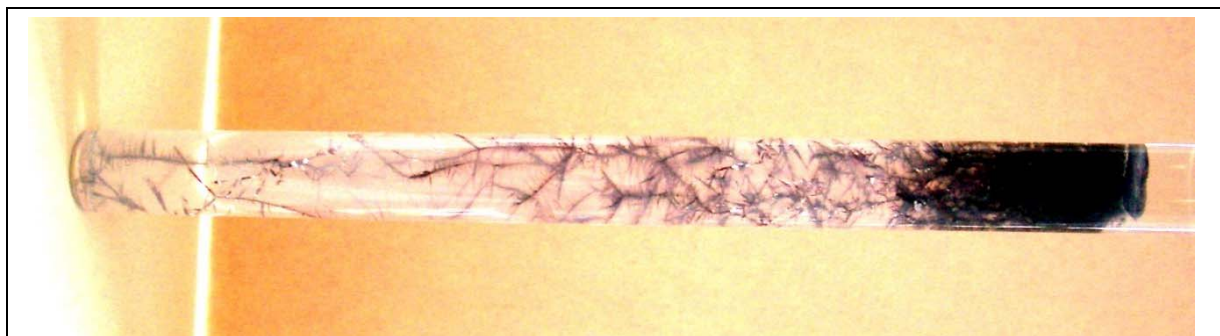
VOGT A (2000) Besondere Begabung der Habilitandin. Die Wissenschaftlerin Luise Holzapfel (1900-1963). Edition Luisenstadt, Berlinische Monatsschrift 9 (3): 80-86

URL: <http://www.luise-berlin.de/bms/bmstxt00/0003porc.htm> (20.12.2000)

URL: <http://www.berlin-ehrungen.de/bms/bmstxt00/0003porc.htm> (15.04.2005)

WILLIGEROTH S F (2002) Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel und Nanokomposite. Wechselwirkung von Apatit mit organischen Reagenzien. Dissertation zur Erlangung des Dokortgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 173 Seiten

WILLIGEROTH S F, BENEKE K, HANNING M, ZIMEHL R (2002) Preparation strategies for phosphate-based mineral biomaterials. Progress in Colloid and Polymer Science 121: 1-6



Bleibaum, liegende Ansicht (← Wachstumsrichtung)

## Publikationen und Patente von Luise Holzapfel

Günther P, Holzapfel L (1937) Hat die Lebensdauer von Gasionen einen Einfluss auf ihre chemische Wirksamkeit? [Has the lifetime of gaseous ions an influence on their chemical activity?] Zeitschrift für Physikalische Chemie 38 B: 211-220

Holzapfel L, Nord F F (1938) Modellversuch zur biologischen Bedeutung der Kryolyse [Model experiment on the biological significance of cryolysis]. Naturwissenschaften 26: 283-284

Holzapfel L, Nord F F (1938) VI. Mitteilungen zur Anwendung der Kryolyse. VI. Über den Mechanismus der Aggregation und Desaggregation organischer Kolloide bei tiefen Temperaturen [Application of cryolysis. VI. Mechanism of aggregation and dispersion of organic colloids at low temperatures]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 71B: 1217-1225

Holzapfel L, Nord F F (1938) Der Einfluss des Lösungsmittels auf Aggregation und Desaggregation organischer Kolloide bei tiefen Temperaturen [Effect of the solvent on aggregation and disaggregation of organic colloids at low temperatures]. Congresso International di Chimica, Vol III: 190-196

Günther P, Holzapfel L (1938) Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen [Decomposition of water vapor by x-rays]. Naturwissenschaften 26: 788

Holzapfel L (1938) Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperaturforschung (Kryolyse) auf Kolloide [Application of cryolysis to colloids]. Kolloid Zeitschrift 85: 272-278

Günther P, Holzapfel L (1939) Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen [Effect of x-rays on liquid water and ice]. Zeitschrift für Physikalische Chemie B 44: 374-382

Günther P, Holzapfel L (1939) Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis. Zeitschrift für Physikalische Chemie B 44: 374

Kausche G A, Holzapfel L (1940) Zur Frage der spezifischen Aktivität von pflanzlichem Virusprotein [The specific activity of plant virus protein]. Naturwissenschaften 28: 62-63

Holzapfel L (1940) pH-Änderungen in röntgenbestrahlten Polyacrylsäurelösungen [The pH changes in x-rayed solutions of polyacrylic acid]. Naturwissenschaften 28: 254-255

Holzapfel L (1940) Influence of adsorbed gases on the hydrogen ion concentration of frozen and thawed solutions of synthetic high polymers. Biodynamica 3: 57

Günther P, Holzapfel L (1940) pH-Veränderung im Wasser unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen [pH changes in water when irradiated with x-rays]. Zeitschrift für Physikalische Chemie B 49: 303-308

Holzappel L, Nord F F (1940) Application of cryolysis. VII. Influence of adsorbed gases on the hydrogen-ion concentration of frozen and thawed solutions of synthetic high polymers. *Biodynamica* 3: 1-9

Holzappel L (1941) Physical chemical viewpoints on the problem of virus activity. [Physikalisch-chemische Gesichtspunkte zum Problem der Virusaktivität]. *Bulletin Advances in Encymology* 1: 43-62

Holzappel L (1941) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. I. Mitteilung. Die Assoziation in Systemen aus Kieselsäureestern und Alkoholen [Association in systems of silicic acid esters and alcohols]. *Zeitschrift für Elektrochemie* 47: 327-329

Holzappel L (1942) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. II. Mitteilung. Über den Nachweis organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen [Identification of organic silicon compounds in silicotic lungs]. *Naturwissenschaften* 30: 186-186

Holzappel L (1942) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. III. Mitteilung. Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien [Saponification and polymerization of silicic esters in organic media]. *Kolloid Zeitschrift* 100: 380-388

Holzappel L (1943) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. IV. Mitteilung. Zur Frage der Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen. *Arbeitsmedizin Heft 21*, Ambrosius Barth Verlag: 79-92

Holzappel L, Kerner I, Neuhaus H (1943) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. V. Mitteilung. Beeinflussung der Verfestigungsgeschwindigkeit der organischen Kieselgläser [Influencing the rate of solidification of organic silicon glasses]. *Glastechnische Berichte* 21: 13-14

Holzappel L, Kerner-Esser I (1943) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. VI. Mitteilung. Versuche zum Nachweis der organischen Kieselsäureverbindungen im Blut [Organic silicic acid compounds in the blood]. *Naturwissenschaften* 31: 386

Holzappel L (1943) Organosilikate und Silikose [Organosilicates and silicosis]. *VDI Zeitschrift* 87: 605-606

Holzappel L (1944) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. VII. Mitteilung. Neue Gesichtspunkte zum Silikoseproblem. *Staub*, Heft 21

Holzappel L (1947) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. VIII. Mitteilung. Untersuchungen über Lipoidfraktionen in Staublungen [Lipoid fractions in dust lungs]. *Naturwissenschaften* 34: 189

Holzappel L (1947) Schnellmethoden zum Nachweis der Vermörtelungsfähigkeit von Erden. *Strassen u Tiefbau*: 83

Holzappel L (1947) Silikone, ein neuer Kunststoff der Elektroindustrie. *Funk und Ton*, Heft 3: 158



Holzappel L (1947) Beeinflussung des Tuberkulosewachstums durch Quarzstaub [Effect of quartz dust on tuberculosis growth]. *Naturwissenschaften* 34: 218

Holzappel L (1948) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. IX. Mitteilung. Die Polymerisation der einfach molekularen Silicium-organischen Grundverbindungen [The polymerization of unimolecular silico-organic compounds]. *Angewandte Chemie* 60: 96-98

Holzappel L (1948) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. X. Mitteilung. Silicone [Silicones]. *Kautschuk u Gummi* 4: 89-93

Holzappel L (1948) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XI. Mitteilung. Überlegene elektrische Eigenschaften der Silicone [The superior electrical properties of silicones]. *Kautschuk und Gummi* 10: 273-276

Holzappel L, Fahrnlaender P (1948) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XII. Mitteilung. Reaktion von Quarz und Fettsubstanzen in Silikoselungen [Reaction of quartz and fatty substances in silicotic lungs]. *Naturwissenschaften* 35: 314

Holzappel L (1949) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XIII. Mitteilung. Mikroskopischer Nachweis der Reaktion von Blutsubstanzen mit aktivem Quarz. *Naturwissenschaften* 36: 252

Holzappel L, Engel W (1949) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XIV. Mitteilung. Nachweis der Galaktose als charakteristische Adsorptionskomponente an Asbest [Galactose as characteristic adsorption component on asbestos]. *Naturwissenschaften* 36: 375

Holzappel L, Engel W, Fahrnlaender P (1949) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XV. Mitteilung. Untersuchungen über die Entstehung organischer Kieselsäureverbindungen [The formation of organic silicate compounds]. *Kolloid Zeitschrift* 115: 137-142

Holzappel L (1950) Zur Silikosewirksamkeit von sogenannten aktivem Quarz. *Zeitschrift für Unfallmedizin und Berufskrankheiten* IV/50

Holzappel L (1950) Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. XVI. Mitteilung. Chemische Untersuchung zur Silikosefrage. *Die Staublungenerkrankungen*: 60

Holzappel L (1950) Organische Kieselsäureverbindungen. XVII. Mitteilung. Zur Kinetik der Müller-Rochow-Synthese [The kinetics of the Mueller-Rochow synthesis of silicon-organic compounds]. *Zeitschrift für Elektrochemie* 54: 273-274

Holzappel L, Engel W (1950) Organische Kieselsäureverbindungen. XVIII. Mitteilung. Modellversuche zum Silikoseproblem. *Kolloid Zeitschrift* 119: 3

Engel W, Holzappel L. (1950) Organic compounds of silicic acid. *Organic silicates*. *Kolloid Zeitschrift* 119: 160-164

Holzappel L, Engel W, Rudzinski R (1951) Organische Kieselsäureverbindungen. XIV. Mitteilung. Adsorptionsversuche an Asbesten [Adsorption experiments on asbestos]. Gummi und Asbest 4: 200-202

Holzappel L (1951) Organische Kieselsäureverbindungen. XX. Mitteilung. Siliziumverbindungen in biologischen Systemen [Silicon compounds in biological systems]. Zeitschrift für Elektrochemie 55: 577-580

Holzappel L (1951) Organische Kieselsäureverbindungen. XXI. Mitteilung. Zur Diskussion der Asbestfaserstruktur [Structure of asbestos fibers]. Naturwissenschaften 38: 406

Holzappel L (1952) Organische Kieselsäureverbindungen. XXII Mitteilung. Eine kritische Betrachtung zur chemischen Theorie der Silikose. Beiträge zur Silikoseforschung: 15

Holzappel L (1952) Spiralfaser im Asbest. Orion, Naturwissenschaftliche Zeitschrift für Jedermann 4: 167

Holzappel L (1952) Organische Kieselsäureverbindungen. XXIII. Mitteilung. Fadenstrukturen in Siliciumkristallen [Fibrillate structure in silicon crystals]. Zeitschrift für Naturforschung 7b. 361-362

Holzappel L, Gleitmann G (1953) Über den Nachweis materialabhängiger Resonanzfrequenzen in Gelen und Gläsern [Material-dependent resonance frequencies in gels and glasses]. Naturwissenschaften 40: 53-54

Holzappel L (1953) Organische Kieselsäureverbindungen. XXIV. Mitteilung. Untersuchungen zur Dialysierbarkeit organischer Quarz-Kieselsäureverbindungen [Dialyzability of silicic acids from mixtures of organic compounds with quartz.]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 273: 186-192

Holzappel L (1953) Organische Kieselsäureverbindungen. XXV. Mitteilung. Sauerstoff und Schallpolymerisation von Siliconen [Oxygen and sonic polymerization of silicones.]. Zeitschrift für Elektrochemie 57: 738-741

Holzappel L, Kayser T (1953) Organic fluorosilicon compounds (in German). DE 889695 19530914 (1953)

Holzappel L (1954) Organische Kieselsäureverbindungen. XXVI Mitteilung. Über die Chemischen Reaktionsbedingungen von Quarzstaub im Organismus bei Silikosen. Die Staublungenerkrankungen Bd 2: 130-142

Holzappel L, Gottschalk G (1954) Organische Kieselsäureverbindungen. XXVII Mitteilung. Si- und Halogen-Schnellanalysenverfahren für fluorhaltige Si-organische Verbindungen [Rapid determination of silicon and halogen in organic compounds containing silicon and fluorine]. Zeitschrift für Analytische Chemie 142: 115-119

Holzappel L, Engel W (1954) Organische Kieselsäureverbindungen. XXVIII Mitteilung. Über die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Aspergillus niger in

- Kieselsäurenährlösungen bei O<sub>2</sub>-Belüftung [Relation between growth rate of *Aspergillus niger* in silicic acid media and oxygen exposure.]. *Naturwissenschaften* 41: 191-192
- Holzappel L, Engel W (1954) Organische Kieselsäureverbindungen. XXIX Mitteilung. Der Einfluß organischer Kieselsäureverbindungen auf das Wachstum von *Aspergillus niger* und *Triticum* [Effect of organic silicic acid compounds on the growth of *Aspergillus niger* and *Triticum*]. *Zeitschrift für Naturforschung* 9b: 602-606
- Holzappel L, Kettner H, Borchers E (1954) Die Bedeutung der Koordinationszahl für die Bildung von organischen Siliziumverbindungen. IUPAG Colloquium 1954, Verlag Chemie: 63-68
- Holzappel L (1954) Faserkristallbildung durch Schallpolymerisation in Gläsern [Fiber-crystal formation by sound polymerization in glasses]. *Naturwissenschaften* 41: 402
- Holzappel L., Sajak E (1955) Organosilicon compounds. XXXI. Adsorption of organic components of saliva on quartz powder (in German). *Kolloid Zeitschrift* 144: 149-53
- Holzappel L (1955) Über den röntgenographischen Nachweis der Aufnahme von Quarzkieselsäure in *Aspergillus niger* [X-ray detection of quartz absorption by *Aspergillus niger*]. *Naturwissenschaften* 43: 255
- Holzappel L, Richardson E (1955) Untersuchungen über lösliche Kieselsäureverbindungen in *Aspergillus niger* [Soluble silica compounds in *Aspergillus niger*]. *Zeitschrift für Naturforschung* 10b: 419-420
- Holzappel L (1955) Anionenbeeinflussung der Quarzdialyse als Modellversuch zur Inhalationstherapie bei Staublungen. *Zeitschrift für Aerosol-Forschung und Therapie* 4: 305
- Holzappel L (1956) Polymerization of liquid organosilicon compounds (in German). DE 943146 19560517 (1956)
- Holzappel L, Schriever K (1956) Durch Schall erzwungene Orientierung in Kieselgelen. *Naturwissenschaften* 43: 322
- Holzappel L, Schriever K (1957) Resonanzschwingungen in Kieselgelen I. [Resonance vibrations in silica gels. I]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 61: 394-399
- Holzappel L, Schriever K (1957) Resonanzschwingungen in Kieselgelen. II. [Resonance vibrations in silica gels. II]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 61: 399-403
- Holzappel L, Schriever K (1957) Erwiderung auf die voranstehende Bemerkung von U. Hofmann [Reply to the preceding remark of Ulrich Hofmann]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 61: 767
- Holzappel L, Cauer H, Reiter R (1958) Detection of increased radioactivity in aerosol condensates (in German). *Naturwissenschaften* 45: 159-160
- Cauer H, Holzappel L, Hesse, Reiter (1958) Über das Vorkommen molybdäntaktiver

Kieselsäure in natürliche Aerosolen [Presence of molybdate-active silicic acid in natural aerosols]. *Naturwissenschaften* 45: 160

Cauer H, Holzapfel L, Reiter (1958) Über den Nachweis erhöhter Radioaktivität in Aerosolkonzentrationen. *Naturwissenschaften* 45: 159

Holzapfel L, Engel W (1959) Influence of silicic acid absorption and excretion on wheat plants. *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1959) 83: 268-274

Holzapfel L, Cauer H, Hesse F, Reiter R (1959) Correlation between the amount of residue of aerosol-condensations and their radioactivity (in German). *Atomenergie* 3: 107-111

Cauer H, Holzapfel L, Hesse, Reiter (1959) Vergleichende Untersuchungen über die Radioaktivität und Rückstandsmenge in Aerosolkondensaten. *Atomenergie* 4: 107-111

Cauer H, Holzapfel L, Hesse (1959) Vergleichende Untersuchungen über SiO<sub>2</sub>-Komponenten in der normalen Atemluft [Comparison of SiO<sub>2</sub> components in normal air at various places]. (Beitrag zur Silikosefrage). *Staub* 19: 323-325

Cauer H, Holzapfel L, Hesse, Reiter (1959) Vergleichende Untersuchungen einiger Chemisch nachweisbaren Verunreinigungen in Aerosolkondensaten, entnommen in Berlin-Dahlem, Bochum, Norderney und Farchant [Comparison of chemically identifiable impurities in aerosol condensates at Berlin-Dahlem, Bochum, Norderney, and Farchant] *Zeitschrift für Aerosol-Forschung und Therapie* 8: 174-201

Bayley R T, Holzapfel L, Lehmann J (1960) Luminescence of quartz activated by x-rays. *Naturwissenschaften* (in German) 47: 464-465

Engel, W, Holzapfel L (1960) Silicic acid in the presence of phosphoric acid and protein components in biological fluids: analytical demonstration and separation methods (in German). *Grundfragen aus der Silikoseforschung* 4: 67-71

Holzapfel L, File G, Lehmann J (1961) Reactions of radiation chemistry in the presence of quartz (in German). *Beiträge zur Silikose-Forschung, Sonderband* (Volume Date 1960) 4: 197-201

Bayley R T, Holzapfel L (1961) X-ray-induced luminescence of quartz (in German). *Acta Physica Austriaca* 14: 396-404

Holzapfel L, Lehmann J, Herr H D, Weiglin W (1962) Effect of foreign dusts on the luminescence of quartz dusts (in German). *Staub* 22: 265-270

Hellmers, J H, Udluft H, Holzapfel L: Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage. Zur Frage der Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen. 92 pp.