

Der kolloide Zustand der Materie und die Kolloidchemie in ihrer Anwendung auf Wissenschaft und Praxis

Autor(en): **Enderlin, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden**

Band (Jahr): **64 (1924-1926)**

PDF erstellt am: **21.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-595018>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

DER KOLLOIDE ZUSTAND DER MATERIE UND DIE KOLLOIDCHEMIE IN IHRER ANWENDUNG AUF WISSENSCHAFT UND PRAXIS *.

VON DR. F. ENDERLIN, DIETIKON-ZÜRICH.

I.

Die Kolloidchemie ist die Lehre von der kolloiden Erscheinungsform der Materie. Diese Definition ist wohl die umfassendste, nachdem gezeigt werden konnte, daß grundsätzlich unter geeigneten Voraussetzungen alle Stoffe in kolloidem Zustand erscheinen können.

Kolloide treten in allen Aggregatzuständen auf. Weitaus am häufigsten, am wichtigsten und deshalb naturgemäß auch am weitgehendsten untersucht sind *flüssige* Kolloide, weshalb es auch am zweckmäßigsten sein wird, wenn ich flüssige Kolloide als Grundlage für meine allgemeinen Betrachtungen wähle.

Chemisch inhomogene Flüssigkeiten lassen sich durch physikalische Einwirkungen, wie Druck- und Temperaturänderungen, in mindestens zwei Komponenten zerlegen, die inbezug auf ihre chemisch-analytische Zusammensetzung voneinander verschieden sind; hat man auf diesem Wege die Inhomogenität einer Flüssigkeit nachgewiesen, so ergeben sich praktisch drei Zustandsmöglichkeiten derselben: die Flüssigkeit ist eine *grobmechanische Aufschwemmung* eines oder mehrerer in beschränktem Maße löslicher Stoffe,

* Auszug aus einem Vortrag, gehalten am 2. April 1924 im Schoße der Naturforschenden Gesellschaft in Chur.

sie ist eine eigentliche *kolloide Lösung* oder aber sie ist eine gewöhnliche, echte, d. h. *molekulare Lösung*.

Eigenschaften mechanischer Aufschwemmungen.

Grobmechanische Aufschwemmungen beschränkt löslicher Stoffe in Flüssigkeiten (Suspensionen von Quarz oder Kaolin in Wasser, Emulsionen von Oel in Wasser) zeichnen sich aus durch eine große Instabilität; sie erscheinen im allgemeinen im durchfallenden Licht in wesentlichem Maße getrübt und lassen unter dem Mikroskop, oft allerdings erst bei sehr starker Vergrößerung, ihre einzelnen Komponenten erkennen, die durch Filtration voneinander getrennt werden können.

Unterscheidung zwischen kolloiden und echten Lösungen.

Die ersten Forscher, die hinwiesen auf die Eigenart mancher gelösten Stoffe und aufmerksam machten auf wesentliche Unterschiede dieser Lösungen im Vergleich zu den molekularen, waren der Italiener *Selmi* und der Engländer *Graham*. Letzterer war es, der den ersten Schritt tat zur Begründung der Lehre von den Kolloiden, indem er *Kristalloids*substanzen unterschied von *Kolloids*substanzen; er fand, daß diese im Gegensatz zu jenen weder diffundieren noch dialysieren, resp. für diese Vorgänge sehr lange Zeiten beanspruchen.

Neben diesen äußerst wichtigen Kennzeichen mechanischer Natur gibt es aber auch Unterschiede optischer Art. Während molekular gelöste Stoffe in der Regel völlig klare Lösungen ergeben, erkennt man in kolloiden Lösungen im durchfallenden Licht eine mehr oder weniger intensiv auftretende Trübung, für deren quantitative Messung verschiedene Arten sog. Nephelometer konstruiert worden sind. — Eine außerordentlich empfindliche Methode zum Nachweis der allerfeinsten Trübungen ist das sog. *Tyndallphänomen*. Eine intensive einseitige Beleuchtung z. B. der Zimmerluft durch Sonnenstrahlen macht unzählige kleine, in der Luft schwebende Stäubchen sichtbar, die bei gleichseitiger diffu-

ser Beleuchtung nicht wahrgenommen werden können; diese Erscheinung ist das grundlegende Phänomen des eben erwähnten optischen Effektes. Die mikroskopische Beobachtung desselben bei Anwendung einer 3-400fachen Vergrößerung ermöglicht es, die einzelnen Teilchen, die in ihrer Gesamtheit den Effekt in Form eines Lichtkegels ergeben, optisch wahrnehmbar zu machen; man nennt dieses Verfahren die *Ultramikroskopie*. Als Regel ist also hervorzuheben, daß *Lösungen, welche keinen oder aber nur in hohen Konzentrationen einen deutlichen Lichtkegel zeigen, molekulare Lösungen sind, im Gegensatz zu den kolloiden Lösungen, die, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, alle diesen Lichteffekt aufweisen.*

Festsetzung der Grenzen für die drei Systeme.

Aus der Leistungsfähigkeit des Mikroskopes ergibt sich eine praktische Grenze zwischen mechanischen Aufschwemmungen und kolloiden Systemen, indem wir durch Anwendung der allerfeinsten mikroskopischen Methoden als äußerste Leistungsfähigkeit der Mikroskopie einen Wert von zirka 0.1 My^1 erhalten, welchen Wert man als Grenze angenommen hat zwischen grobmechanischen Aufschwemmungen und kolloiden Lösungen.

Um andererseits einen praktischen Grenzwert zwischen kolloiden und molekularen Lösungen festzulegen, müssen wir uns zunächst nach den Dimensionen der Moleküle erkundigen. Die Berechnungen der Physiker ergeben für die Durchmesser der Moleküle Werte, die schwanken zwischen 0.1 MyMy und 1 MyMy , was allein schon nahelegt, die hier in Frage stehende Grenze bei 1 MyMy anzunehmen. Zudem hört die Leistungsfähigkeit der Ultramikroskopie bei zirka 1 MyMy auf, was ebenfalls dazu beigetragen hat, die praktische Grenze zwischen kolloiden und molekularen Systemen bei einem Durchmesser der Teilchen von zirka 1 MyMy anzunehmen.

¹ $\text{My} = \text{Mikron} = 0,001 \text{ mm}$, in der Mikroskopie gebräuchliches Maß.
 $\text{MyMy} = \text{Mikromikron} = 0,000001 \text{ mm}$, in der Ultramikroskopie gebräuchliches Maß.

Disperse Systeme.

Wenn auch die eben kurz besprochenen drei Klassen von Systemen — *grobmechanische Aufschwemmung, kolloide und molekulare Lösung* — ausgezeichnet sind durch charakteristische, voneinander verschiedene Eigenschaften, so lassen sich doch diese Systeme einer gemeinsamen Bezeichnung unterordnen, denn es handelt sich in allen Fällen um die Dispersion² irgend eines Stoffes in irgend einem Dispersionsmittel.

Disperse Systeme.

Grobe Dispersionen Kolloide Lösungen Molekulare Dispersionen
zunehmender Dispersitätsgrad.

0,1 My bis 1 MyMy

Perioden größer als 0,1 My, laufen nicht durch gewöhnliche Filter, können mikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren nicht.

laufen durch gewöhnliche Filter, werden aber von Ultrafiltern zurückgehalten, können nicht mehr mikroskopisch aufgelöst, wohl aber zuweilen **ultramikroskopisch** erkannt werden, diffundieren und dialysieren nicht oder nur sehr langsam.

Perioden kleiner als ca. 1 MyMy, laufen durch gewöhnliche und Ultrafilter, können weder mikro- noch ultramikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren u. dialysieren mit merklicher Geschwindigkeit.

Kolloide gehören also zusammen mit den grobmechanischen Aufschwemmungen und den molekularen Lösungen zu den sog. Dispersoiden; sie unterscheiden sich von denselben nur durch die speziellen Werte ihres Dispersitätsgrades, der in charakteristischen Fällen variiert zwischen 0.1 My und 1 MyMy.

Je nach dem Aggregatzustand des Dispersionsmittels und demjenigen der dispersen Phase, können wir nach Wo. Ostwald neun Klassen von Systemen unterscheiden:

I. Feste disperse Systeme, im Kolloidzustand Gele.

(Dispersionsmittel fest)

1. Disperse Phase fest: Einlagerung fremder Partikel in Mineralien, z. B. Natrium in Steinsalz.
2. Disperse Phase flüssig: Mineralien mit flüssigen Einschlüssen.

² dispergere = zersplittern, zerstreuen, zerteilen.

3. Disperse Phase gasförmig: Mineralien mit gasförmigen Einschlüssen.

II. Flüssige disperse Systeme, im Kolloidzustand Sole.

(Dispersionsmittel flüssig)

1. Disperse Phase fest: *Suspensionskolloide*; Suspensoide: Gold, Silber in Wasser.
2. Disperse Phase flüssig: *Emulsionskolloide*; Emulsoide: Oel in Wasser, Milch.
3. Disperse Phase gasförmig: Schäume (Seifenschaum).

III. Gasförmige disperse Systeme.

(Dispersionsmittel gasförmig)

1. Disperse Phase fest: Rauch, kosmischer Staub.
2. Disperse Phase flüssig: Nebel, Wolken.
3. Disperse Phase gasförmig: Mischung zweier Gase (molekulare Mischung).

Zwecks Vermittlung einiger Kenntnisse über die physikalischen Grundlagen der Kolloidchemie greife ich aus obiger Uebersicht zwei der wichtigsten Systeme für die folgenden Besprechungen heraus.

Suspensionskolloide:

Suspensionskolloide (Suspensoide, Sole) sind kolloide Lösungen, deren disperse Phase fest ist; die Ultramikronen³ sind vom Lösungsmittel scharf abgelöst, weshalb man diese wichtige Gruppe von Kolloiden auch *lyophobe*⁴ Kolloide nennt. Die disperse Phase läßt sich u. U. durch scharfes Zentrifugieren abscheiden, die innere Reibung (Viskosität) unterscheidet sich nur wenig von der des reinen Lösungsmittels; die Suspensionskolloide sind empfindlich gegenüber Elektrolytzusatz, welche Eigenschaft sich äußert durch Ausflocken der dispersen Phase.

Emulsionskolloide:

Emulsionskolloide (Emulsoide, Sole) sind Kolloide, deren disperse Phase flüssig ist; sie ist vom Lösungsmittel nicht

³ Siedentopf unterscheidet: Teilchen über 100 MyMy = Mikronen, Teilchen von 100—1 MyMy = Ultramikronen, Teilchen unter 1 MyMy = Moleküle und Ionen.

⁴ lyophob = lösungsscheuend.

scharf abgelöst, deshalb auch der Name *lyophile*⁵ Kolloide. Sie sind ausgezeichnet durch eine hohe innere Reibung; die Lösungen vieler Emulsionskolloide besitzen sehr kleine Oberflächenspannung, worin das hohe Schaumbildungsvermögen seine Erklärung findet; ein Ausflocken der dispersen Phase erfolgt nur auf Elektrolytzusatz in hohen Konzentrationen. Die Emulsionskolloide besitzen ausgesprochene Fähigkeit zur *Gelatinierung und Quellung*.

Eigenschaften der Kolloide.

Die Brown'sche Bewegung: Die Beobachtung einer kolloiden Lösung im Ultramikroskop zeigt uns die Ultramikronen in einer eigenartigen, vibrierenden Bewegung, die um so lebhafter wird, je kleiner die Teilchen sind, und als deren wahrscheinlichste Ursache man die innere Wärmeenergie annimmt. Diese merkwürdige Erscheinung, die sog. *Brown'sche Bewegung*, ist nur in wenigen Fällen eine fortschreitende, ist vollkommen unabhängig von der chemischen Natur des Ultramikrons und grundsätzlich auch unabhängig von äußern Energiequellen, dagegen hängt sie ab von physikalischen Eigenschaften des Systems wie Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels.

Elektrische Eigenschaften: Eine sehr charakteristische und für viele Eigenartigkeiten der kolloiden Lösung verantwortliche Eigenschaft ist ihr elektrisches Verhalten. Die meisten kolloid gelösten Stoffe zeigen nämlich gegenüber ihrem Dispersionsmittel eine elektrische Ladung, deren Sinn positiv oder negativ sein kann. Beim Einschalten des elektrischen Stromes in eine kolloide Lösung erfolgt eine Bewegung der dispersen Phase, die sog. *elektrophoretische Wanderung*, und zwar nach der Kathode (— Pol), wenn die disperse Phase positiv und nach der Anode (+ Pol), wenn der kolloid gelöste Stoff negativ geladen ist.

Hardy war es, der die Haltbarkeit der Sole als eine Folgeerscheinung der elektrischen Ladung der dispersen Phase nachwies. Durch Zusatz geeigneter Elektrolytlösungen wird Entladung der Ultramikronen bewirkt, sie werden isoelek-

⁵ lyophil = lösungsliebend.

trisch mit dem Dispersionsmittel. Die durch die Brown'sche Bewegung hervorgerufenen Zusammenstöße führen zu einer Kuppelung der Teilchen, diese werden so groß, daß sie ausflocken und sich am Boden absetzen; es entsteht ein Gefüge, das die Eigenschaften eines festen Systems annimmt, ein Gel.

Die Gele: die in sehr merkwürdiger Weise die Eigenschaften fester und flüssiger Körper in sich vereinigen, sind im Gegensatz zu den gewöhnlichen kristallinen Niederschlägen von schwammiger Struktur und können in allen möglichen Flockungsformen vorkommen; das schwammige Gefüge ist durchsetzt von vielen Kapillaren, die oft reichliche Mengen Flüssigkeit in sich einschließen.

Koagulation und Schutzwirkung: Den Vorgang der Ausfällung der dispersen Phase einer kolloiden Lösung im allgemeinen nennt man *Koagulation*. Die Koagulation kann durch verschiedene Einwirkungen herbeigeführt werden wie Elektrolytzusatz, Wärmezufuhr oder Entzug des Lösungsmittels. Im Besondern haben sich Elektrolyte als wirksame Koagulatoren erwiesen. Das Gebiet der *Elektrolytkoagulation* ist durch zahlreiche Forscher eingehend bearbeitet worden. Es würde viel zu weit führen, auch nur oberflächlich auf diese Untersuchungen einzugehen, es sei nur erwähnt, daß Elektrolyte erst dann die Koagulation kolloider Lösungen herbeizuführen imstande sind, wenn sie selbst bestimmte Minimalkonzentrationen aufweisen, die man als sog. *Schwellenwerte* bezeichnet hat. Nicht alle Ionen koagulieren gleichmäßig, ebenso sind nicht alle Sole gleich empfindlich gegenüber Elektrolytzusätzen. Suspensionskolloide sind empfindlich und ergeben ein im Dispersionsmittel unlösliches Flockungsprodukt. Die einmal ausgeschiedene disperse Phase kann nicht ohne weiteres wieder in Lösung gebracht werden, deshalb der Name *irreversible* Kolloide. Die Emulsionskolloide sind unempfindlich gegenüber Elektrolytzusätzen. Es sind, abgesehen von Ausnahmen und Uebergangsformen, Sole, deren Teilchen von großen Wasserhüllen umgeben sind, weshalb man sie auch *hydratisierte* Kolloide nennt. Diese Art von Kolloiden löst sich, wenn sie einmal eingetrocknet sind, durch Zusatz neuer Mengen Lösungsmittel

augenblicklich wieder auf, es sind im Gegensatz zu den erstern *reversible* Kolloide.

Durch Vermischen eines irreversiblen und eines reversiblen Sols erfolgt nach Zsigmondy eine gegenseitige Adsorption. Das reversible Teilchen mit seinen Wasserhüllen schützt das Irreversible vor der Koagulation durch Elektrolyte. Diese Erscheinung ist die Schutzwirkung der reversiblen auf irreversible Kolloide.

Die Quellung: Für das Entstehen einer gelartigen Masse durch Quellungsprozesse sind gewisse physikalisch-chemische Beziehungen zwischen dem quellungsfähigen Körper und dem Quellungsmittel notwendig, über deren Natur wir heute allerdings noch so gut wie nichts auszusagen wissen. — Die Quellung ist gewissermaßen eine der Koagulation entgegengesetzte Eigenschaft, sie kommt im besondern solchen Kolloiden zu, deren disperse Phase von hoher Konzentration ist, indem solche Kolloide die Möglichkeit haben, die Konzentration zu verringern, resp. infolge der Energie ihrer großen, innern Oberfläche das Bestreben haben, Lösungsmittel aufzunehmen, *aufzuquellen*.

Adsorptionserscheinungen: Die kolloiden Systeme sind ausgezeichnet durch hohe Oberflächenentwicklung, was zur Folge hat, daß in diesen Systemen Oberflächenreaktionen eine sehr große Rolle spielen; es erfolgen Anreicherungen von im Lösungsmittel gelösten Teilchen an der Oberfläche, m. a. W. Konzentrationserhöhungen in Grenzflächen, welche Erscheinung man als *Adsorption* bezeichnet.

Die Wirkung eines Adsorptionsvorganges ist in erster Linie abhängig von der Größe der adsorbierenden Oberfläche, weshalb man für praktische Adsorptionszwecke möglichst hochfeine Medien anwendet. Man macht sich im allgemeinen keine Vorstellung, wie enorm groß die adsorbierenden Oberflächen in derartigen Systemen sind, und insbesondere auch nicht, wie außerordentlich rasch die Oberfläche anwächst mit zunehmender Zerteilung des adsorbierenden Mediums. Folgendes Beispiel von Wo. Ostwald veranschaulicht in ausgezeichneter Weise das Anwachsen der Oberfläche eines Würfels mit zunehmender Zerteilung desselben:

Oberflächenwachstum eines Würfels von einem Kubikzentimeter bei zunehmender dezimaler Zerteilung.

Seitenlänge:	Anzahl der Würfel:	Gesamte Oberfläche:
1 cm	1	6 cm ²
	3	
1 mm	10	60 cm ²
	6	
0.1 mm (100 My)	10	600 cm ²
	9	
0.01 mm (10 My)	10	6000 cm ²
	12	
1 My	10	60000 cm ² = 6 m ²
	15	
0.1 My (100 MyMy)	10	60 m ² = 0.6 a
	18	
0.01 My (10 MyMy)	10	600 m ² = 6 a
	21	
1 MyMy	10	6000 m ² = 60 a

Adsorptionserscheinungen haben eine enorme Verbreitung; die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche kann die Folgeerscheinung mechanischer, elektrischer oder auch chemischer Ursachen sein. Die Oberflächenreaktionen sind ausgezeichnet durch einen außerordentlich raschen Verlauf.

II.

Die Kolloidchemie ist ausgezeichnet durch eine merkwürdige Vielheit von Erscheinungen, Problemen und Ideen und von Beziehungen dieser untereinander. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, wenn wir bereits eine sehr große Anzahl von Anwendungen der Kolloidchemie kennen, von denen noch kurz die Rede sein soll.

Kolloidchemie und analytische Chemie.

Wenn auch die gegenseitigen Beziehungen zwischen Kolloidchemie und analytischer Chemie im Grunde nicht sehr freundschaftliche sind, wenn auch der erfahrene Analytiker dem Kolloidzustand nach Möglichkeit auszuweichen sucht, so bestehen doch in mannigfacher Hinsicht wieder innige Beziehungen zwischen den beiden Disziplinen. So ist die analytische Chemie durch die Kolloidchemie um eine Anzahl bedeutender Arbeitsmethoden bereichert worden, wie *Ultrafiltration*, *Kapillaranalyse* und *Ultramikroskopie*. Abgesehen davon gibt es auch eine Reihe analytischer Bestimmungsmethoden, die auf kolloidchemischer Grundlage be-

ruhen, bei welchen der Analytiker das Auftreten des kolloiden Zustandes nicht nur wünscht, sondern geradezu erzwingt, um sich die Arbeit zu erleichtern, resp. diese überhaupt zu ermöglichen.

Kolloidchemie und anorganische Chemie.

Die Frage nach der chemischen Natur der Substanz des latenten photographischen Bildes — um ein Beispiel anzuführen, das in gleicher Weise die anorganische wie die Photochemie interessiert — ist ein sehr interessantes Problem, das bis vor kurzem ungelöst war. Erst der Kolloidchemie ist es gelungen, diese harte Nuß aufzuknacken. Die bis vor kurzem herrschende und auch jetzt noch von einigen Forschern vertretene Ansicht bestand in der Annahme der Existenz einer chemischen Verbindung etwa von der Formel Ag_2Cl , einer sog. *Subhaloidverbindung*. Ein großes und immer größer werdendes Hindernis für diese Theorie bildete der Umstand, daß es trotz allen Bemühungen nie gelingen wollte, dieses Subhaloid analytisch zu isolieren oder es auf synthetischem Wege zu erhalten.

Lüppo-Cramer, der zahlreiche Publikationen über die Beziehungen der Kolloidchemie zur Photochemie geschrieben hat, war es, der zuerst die Vermutung aussprach, es handle sich bei den Photohaloiden nicht um irgend welche chemische Verbindungen, die Silber und Halogen in stöchiometrischen Verhältnissen enthielten, sondern um Adsorptionskomplexe von kolloidem Silber mit normalem unreduziertem Halogensilber. In eleganter Weise ist die Richtigkeit dieser kolloidchemischen Theorie von *Reinder* bewiesen worden, dem es gelang, diese Photohaloide in verschieden gefärbten Kristallen synthetisch aufzubauen.

Kolloidchemie und organische Chemie.

Neben Oelen organischer Natur sind es speziell die *Harze*, über deren Chemismus wir eigentlich noch sehr unzulänglich orientiert sind. Da diese einer speziellen Gruppe von Kolloiden angehören, den sog. *Isokolloiden*⁶, dürfte es

⁶ Isokolloide sind solche, deren disperse Phase mit dem Lösungsmittel in bezug auf die chemische Zusammensetzung übereinstimmt.

klar sein, daß es zweifellos die Kolloidchemie ist, die berufen sein wird, Licht zu bringen in den unerforschten Chemismus dieser Oele und Harze.

Auch auf dem unermeßlichen Gebiete der organischen Farben wird die Kolloidchemie zweifelsohne äußerst anregend zu wirken und nutzbringend zu forschen berufen sein, liegen doch jetzt schon abgeschlossene Untersuchungen vor, die unzweideutig darauf hinweisen, daß es den Methoden der Kolloidchemie gelingen wird, namentlich in solche Farbstoffprobleme Aufklärung zu bringen, bei denen konstitutionschemische Auffassungen nur unbefriedigende Lösungen gebracht oder gar vollkommen versagt hatten.

Kolloidchemie und Agrikulturchemie.

Schon den alten Agrikulturchemikern war es nicht unbekannt, daß die Kolloide nicht nur eine wichtige, sondern direkt integrierende Rolle spielen für die Fruchtbarkeit des Ackerbodens. — Es sind schon überaus zahlreiche Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Kolloidgehalt⁷ des Ackerbodens einerseits und dessen Fruchtbarkeit andererseits, ausgeführt worden, und es ist nicht zu leugnen, daß sich die Resultate vielfach widersprechen. Wenn man aber die Resultate miteinander vergleicht und jeweils die speziellen Versuchsverhältnisse berücksichtigt und kritische Gleichgewichtsbetrachtungen anstellt, so kommt man zu demselben Ergebnis wie es auch in der Praxis gefunden worden ist, und das Wo. Ostwald in folgenden Worten festhält: *Unter analogen Bedingungen ergibt ein mittlerer Kolloidgehalt die maximale Fruchtbarkeit des Ackerbodens; dieser mittlere Kolloidgehalt kann verschiedene Werte haben, je nach der verschiedenen Konzentration der vorhandenen Nährstoffe, d. h. je nach der chemischen Zusammensetzung des Materials und natürlich auch je nach den individuellen Bedürfnissen der verschiedenen Pflanzen.*

⁷ Der Ackerboden enthält Hydrogele wie die Hydroxyde von Aluminium, Eisen und Silicium, ferner Verwitterungsprodukte des letztern von kolloider Beschaffenheit, kolloide Humussubstanzen und Pflanzenschleime, die ebenfalls kolloidchemische Eigenschaften besitzen.

Kolloidchemie und Mineralogie.

Auch die Mineralogie ist eine Wissenschaft, in der die Kolloidchemie in ganz hervorragender Weise angewendet wird. Nicht wenige mineralogische Probleme haben durch die Kolloidchemie einleuchtende Erklärungen gefunden.

Neben dem gewöhnlichen farblosen Steinsalz kommt in der Natur noch vor eine blaue Modifikation desselben. Man wußte lange nicht, auf welche Ursache die blaue Färbung zurückzuführen sei, indem die chemische Analyse keine Unterschiede ergab, die in irgend einer Richtung bestimmte Schlüsse gestattet hätte. — Neben organischen Verunreinigungen dachte man, ähnlich wie bei den Silberhaloiden, an die Existenz eines blaugefärbten *Natriumsubhaloids*. Durch neuere, insbesondere ultramikroskopische Untersuchungen, können wir aber annehmen, daß wir es zu tun haben mit einer kolloiden Lösung von metallischem Natrium in festem Natriumchlorid. Es läge hier also der Fall einer festen Lösung vor.

Ein besonderes interessantes Beispiel für die Anwendung der Kolloidchemie auf ein mineralogisches Problem, bildet die *Entstehung der Achate* in der Natur. Früher nahm man an, daß eine in Hohlräume einfließende Kieselsäurelösung, die schichtenweise in den festen Aggregatzustand überging, die Achate gebildet habe. *Liesegang* hat aber in einer interessanten Reihe von Untersuchungen gezeigt, daß die Achate höchst wahrscheinlich entstanden sind aus einem Kieselsäuregel, in welchem durch Diffusion von Eisensalzen Schichten entstanden sind von der gleichen Art, wie Liesegang sie bei der Diffusion von Silbernitrat in chromathaltiger Gelatine erhalten konnte.

Kolloidchemie und Geologie.

Um auch die Beziehungen der Kolloidchemie zur Geologie kurz zu streifen, sei erwähnt, daß die Verwitterungsprodukte kristallisierter Mineralien in den meisten Fällen Gele oder Gelgemische sind: aus den Feldspaten entsteht das hochdisperse Kaolin, aus dem Serpentin der Talk usw.

Ein charakteristisches Beispiel für die Beteiligung kolloidchemischer Vorgänge an geologischen Prozessen ist die

Deltabildung der Flüsse. Diese beruht auf der Koagulation der im Süßwasser schwebenden grobdispersen und kolloiden Stoffe durch die Elektrolyte des Meerwassers. Es dürfte wohl ohne weiteres klar sein, daß die Deltabildung um so rascher vor sich gehen und um so ausgiebiger sein wird, je konzentrierter das Meerwasser ist, das mit dem Flußwasser zusammentrifft.

K o l l o i d c h e m i e , P h y s i o l o g i e u n d M e d i z i n .

Die chemischen Elementarbedingungen der organisierten Substanz sind gekennzeichnet durch die Begriffe: Eiweiß, Lipoide, Salz und Wasser.

Die physikalischen und physikalisch-chemischen Grundbedingungen der lebenden Substanz können nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht genauer zusammengefaßt werden als nach dem Satz: *Alle Lebenserscheinungen spielen sich ab in einem kolloiden System.* Wir bezeichnen nur solche Gebilde als Organismen, an denen wir den kolloiden Zustand unter allen Umständen nachweisen können. Es ist selbstverständlich, daß bei einer derartig engen Verknüpfung von Physiologie und Kolloidchemie die Menge von physiologischen Einzelanwendungen kolloidchemischer Gesetzmäßigkeiten unermesslich groß ist. Und weil die Organismen spezielle Fälle kolloider Systeme sind, kann es logischerweise gar kein physiologisches Problem geben, an dem die Kolloidchemie nicht in irgend einer Weise Anteil nimmt. — Die Kolloidchemie wird wie kaum eine andere Wissenschaft *gebraucht* von den physiologischen Wissenschaften. Nichts kann wohl eindrucksvoller die engen Beziehungen zwischen den beiden Disziplinen demonstrieren als die Erscheinung, daß eine große Anzahl von Kolloidchemikern aus der Physiologie in die reine Kolloidchemie eingetreten ist. Es seien hiervon nur erwähnt die Namen Martin H. *Fischer* und F. *Hofmeister*, denen noch viele andere beizufügen wären. Und auch die neuere Kolloidchemie verdankt ihre überaus rasche und großartige Entwicklung nicht zum Wenigsten dem großen Interesse und der eifrigen Mitarbeit physiologischer Kolloidchemiker.

Ein lange umstrittenes Problem der allgemeinen Physiologie, welches durch die Anwendung der Kolloidchemie eine, man möchte fast sagen außerordentlich einfache Erklärung gefunden hat, ist die Frage nach dem Aggregatzustand der lebenden Substanz; *ist das Plasma fest oder flüssig?* Es hat sich hier, wie schon oft in der Wissenschaftsgeschichte, gezeigt, daß die Fragestellung falsch war. Das Plasma ist weder fest noch flüssig, falls man es mit eigentlichen festen oder flüssigen Körpern vergleicht. Genau so wie eine Gelatine-lösung je nach der Konzentration und der Temperatur alle Uebergänge zwischen Fest und Flüssig zeigen kann, finden wir auch das Plasma in entsprechenden Zwischenstadien. Das Plasma besitzt Eigenschaften, die man als charakteristisch für Flüssigkeiten ansieht, auf der andern Seite aber finden wir Eigenschaften, wie wir sie nur an festen Körpern kennen. Ueberhaupt: *die Physik des Protoplasmas ist nichts anderes als die Physik hydratisierter Emulsoide.*

Im engsten Zusammenhang mit den physikalischen Eigenartigkeiten der lebenden Substanz steht ihr großer Wassergehalt. Es ist keineswegs allgemein bekannt, wie außerordentlich hoch die Beträge des Wassers in der funktionsfähigen organisierten Substanz zu sein pflegen. So besteht der menschliche Organismus z. B. zu mehr als der Hälfte seines Gewichtes aus Wasser, und es gibt tierische Meeresorganismen, die mehr als 95 % Wasser enthalten. — Es ist doch überaus interessant, daß solche Organismen nicht nur ihre Form erhalten, sondern zu alledem noch sich bewegen, schwimmen und fressen können — und das alles mit mehr als 95 % Wasser im Leibe. Alles das ist nur möglich durch die Eigenschaften der kolloiden Systeme. *Nur kolloide Körper sind imstande, bei einem gleichzeitigen Wassergehalt von 90 und mehr Prozent ihre Form zu erhalten.*

Die Erklärung der sehr berechtigten Frage, wie es möglich sei, daß in einem vorwiegend aus Wasser bestehenden Organismus so vielerlei Substanzen nebeneinander existieren und so viele Reaktionen nebeneinander verlaufen können, ohne daß völlige Vermischung und Unordnung entsteht, hat auch in bereitwilliger Weise die Kolloidchemie geliefert: Versuche mit Kolloidmischungen ergaben nämlich, daß mehrere

Kolloide zu gleicher Zeit in ein und demselben Dispersionsmittel dispergiert, sich keineswegs vollständig mischen müssen, sondern in mikroskopischer Form nebeneinander bestehen können. Analog dürfen wir annehmen, daß auch die verschiedenen chemischen Einzelbestandteile des Plasmas, besonders die im Kolloidzustand befindlichen, sich unvermischt erhalten können.

Nach diesem oberflächlichen Ueberblick über die allgemeinen physikalischen und physikalisch-chemischen Kennzeichen der lebenden Substanz, scheint es mir gegeben, noch an einem Beispiel zu zeigen, in welchem hohem Maße die kolloidchemische Natur der Stoffe für die *Ernährungsphysiologie* wichtig sein kann.

Die Milch wird im Magen bekanntlich so verändert, daß das Kasein in Flocken ausfällt. Wird jedoch der Milch ein Schutzkolloid, z. B. Gelatine zugesetzt, so wird durch die Schutzwirkung derselben die Ausfällung des Kaseins verhindert oder doch wenigstens sehr vermindert, woraus folgt, daß die Milch, der man Gelatine als Schutzkolloid zugesetzt hat, leichter verdaulich sein wird. — Als solche Schutzkolloide wirken nun aber auch die Albumine, die in der Milch enthalten sind. Die Frauenmilch enthält im Mittel zirka 1.25 % Albumin, die Kuhmilch dagegen nur etwa 0.52 %. Es ergibt sich also, daß das Kasein in der Frauenmilch vor der Ausflockung im Magen in höherem Maße geschützt sein wird als das Kasein der Kuhmilch. Es ist somit auch leicht zu verstehen, weshalb dem Säugling die Muttermilch zuträglicher ist als die Kuhmilch.

Um schließlich nur ein kurzes Wort zu sagen über die Beziehungen der Kolloidchemie zur Medizin, dürfte es klar sein, daß auch in der Medizin die Anwendungen der Kolloidchemie zahlreich sein müssen, indem ja auch die krankhaften Erscheinungen sich an demselben kolloiden Grundmaterial abspielen wie die normalen Lebensprozesse.

III.

Die Kolloidchemie im Sinne einer systematisch betriebenen Wissenschaft ist noch jung. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß die bewußte Anwendung der wissenschaft-

lichen Kolloidchemie auf praktische Vorgänge schon so weit durchgeführt ist, wie es an und für sich möglich wäre. Viele Industrielle wissen überhaupt noch nicht, daß sie ununterbrochen Kolloide in Händen haben und fortwährend mit diesen arbeiten und daher auch die Ergebnisse der reinen kolloidchemischen Forschung für ihre verschiedenen Zwecke verwenden und verwerten sollten.

Nur um einige Industrien angeführt zu haben, in denen in mehr oder weniger weitgehendem Maße die Kolloidchemie eine Rolle spielt, erwähne ich die Glasindustrie, die photographische Industrie, die Industrie der hydraulischen Bindemittel, und als besonders wichtige Anwendungsgebiete die Metallurgie, Färberei und Gerberei, um gleich überzugehen zu einigen Industrien, die man im wahrsten Sinne des Wortes als eigentliche *Kolloidindustrien* bezeichnen darf.

Hierher gehören einmal die verschiedensten Industriezweige, die mit Cellulose arbeiten. Reine Cellulose ist ein ausgesprochenes Kolloid (vegetabilisches Gel) mit wundervollem ultramikroskopischem Gefüge. In Lösung gebracht, ergibt die Cellulose sehr viskose Lösungen wie normal hydratisierte Emulsoide sie ergeben, welche durch Neutralsalze oder Dehydratationsmittel wie Alkohol ausfällbar sind.

Am berühmtesten sind Celluloseverbindungen, die zur Herstellung von *Kunstseide* verwendet werden. So geht Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff eine sehr interessante Verbindung ein, die den Namen *Viskose* erhalten hat. Aus dieser Viskose wird die Hauptmenge der künstlichen Seiden hergestellt⁸. Wie schon der Name sagt, besitzt die Viskose die Haupteigenschaft hydratisierter Emulsoide, die hohe Viskosität, in ausgesprochenstem Maße, und wie auch nicht anders zu erwarten, ist der gesamte Prozeß der Herstellung von Viskoseseide durchzogen von kolloidchemischen Phänomenen: die frisch hergestellten Lösungen müssen altern oder reifen, bis sie eine gewisse optimale Viskosität erreicht haben. Die Viskositätsänderungen sind innere Zustandsänderungen, deren Schnelligkeit durch mannigfache Zusätze

⁸ Die Kunstseidenindustrie ist heute ein Produktionszweig, der alljährlich Mengen herstellt, die Millionen und Millionen Werte repräsentieren.

beeinflusst wird. Der flüssige Faden muß koaguliert werden. Im weitem handelt es sich um die schwierige Aufgabe, weitere innere Zustandsänderungen, die leichte Zerreißbarkeit des Fadens herbeiführen könnten, zu verhindern; die Quellbarkeit in Wasser muß möglichst reduziert werden. Mit Zunahme derselben würde auch eine erhebliche Schwächung des Fadens erfolgen. — Die ganze Industrie zeigt eine ununterbrochene Folge von kolloidchemischen Prozessen der verschiedensten Art.

Auch andere Celluloseverbindungen, resp. ihre Lösungen werden in gleichem Sinne verarbeitet, wie z. B. Lösungen in dem ebenfalls kolloiden Kupferoxydammoniak, wobei natürlich wieder andere Koagulationsverfahren nötig sind.

Celluloseester finden Verwendung zur Herstellung von Lacken und endlich noch zu plastischen Massen der verschiedensten Art, von denen nur das *Celluloid* Erwähnung finden möge, jene eigenartige feste Lösung von Cellulose und Kampfer.

Eine weitere charakteristische und außerordentlich wichtige Kolloidindustrie ist die *Industrie des Kautschuks*.

Schon bei der Herstellung des Rohkautschuks finden wir eine Menge von kolloidchemischen Vorgängen. Der Milchsaft der Kautschukpflanzen enthält als Emulsoid die Kautschukkörper. Eiweißarten fungieren im Saft als Schutzkolloide, indem sie die Koagulation desselben verhindern. Erst nach Zusatz von Wasser oder nach chemischer Einwirkung auf das Eiweiß wird die Schutzwirkung desselben aufgehoben und die Kautschukkörper fließen ineinander; gleichzeitig mit diesem Zusammenfließen erfolgt eine Koagulation der Eiweißarten; ihr folgt gewöhnlich das Erhärten der flüssigen ausgeschiedenen Massen. — Von besonderer Wichtigkeit sind nun die Vorgänge bei der *Vulkanisation*, jener wichtigen physikalisch-chemischen Aenderungen, die beim Erhitzen von Kautschuk mit Schwefel oder Schwefelverbindungen erfolgen, und die dem Kautschuk überhaupt erst seine wertvollsten Eigenschaften verleihen. Es sind bei diesen Vulkanisationsphänomenen mehrere Prozesse zu unterscheiden, einmal die Aufnahme des Schwefels, resp.

der Schwefelverbindungen und dann die komplizierten Zustandsänderungen, die die Kautschukmassen hinterher erleiden. Insbesondere über die Aufnahme des Schwefels sind die Meinungen auch heute noch sehr verschiedenartige. Auf der einen Seite wird die Ansicht vertreten, es handle sich um einen eigentlichen Adsorptionsprozeß nach kolloidchemischen Anschauungen, während auf der andern Seite das Auftreten von Adsorptionsphänomenen nicht nur angezweifelt, sondern rundweg als ausgeschlossen abgelehnt wird. Welche der beiden Anschauungen recht behalten wird, muß die Zukunft lehren. Überhaupt schließen primär erfolgte Adsorptionserscheinungen ein nachheriges Einsetzen von chemischen Reaktionen dieser oder jener Art keineswegs aus.

Eine weitere eigentliche Kolloidindustrie ist auch die *Seifenindustrie*: Die Alkalisalze der alipathischen Säuren, namentlich die praktisch wichtigeren höhern Homologen, z. B. die Oelsäure, erweisen sich durch ihre Viskosität, ihr Gelatinierungs- und Quellungsvermögen als emulsoide Kolloide. — Besonders interessant und lehrreich für den Kolloidchemiker sind die *Aussalzerscheinungen* der Seifen. Eine fertig gekochte Seifenlösung scheidet sich, wenigstens bei der Herstellung von harten Seifen, bei Zusatz von Kochsalz in zwei flüssige Schichten, von denen die eine viel Seife und wenig Wasser, die andere neben Glycerin viel Wasser und wenig Seife enthält, Infolge des Chlornatriumzusatzes wird ein Koagulationsvorgang herbeigeführt, welcher ein ausgezeichnetes Schulbeispiel ist für die in großem Maßstabe ausgeführte Koagulation eines hydratisierten Emulsoids.

Nicht minder wichtig sind die Beziehungen der Kolloidchemie zur *Lebensmittelchemie*.

Die *Milch* beschreibt der Chemiker als ein Gemenge von Milchfett, verschiedenen Eiweißarten, Milchzucker und Mineralsalzen in viel Wasser. — Für den Kolloidchemiker ist sie eine wässrige Emulsion von Milchfett, in der die Eiweißstoffe: Kasein, Albumin und Globulin in ausgesprochen kolloider Form enthalten sind, während der Milchzucker und die Mineralsalze in Form von Einzelmolekülen und Ionen, also in kristalloidem Zustand sich befinden.

Das *Mehl* ist kolloidchemisch ein Gemisch mehrerer Hydrogele, und zwar besteht es aus dem Pflanzeneiweißgel, dem Kohlehydratgel (Stärke) und dem Cellulosegel (Rohfaser). — Die kolloidchemischen Eigenschaften des Mehles sind in der Hauptsache verantwortlich für das Entstehen eines guten Brotes. Beim Backprozeß treten radikale kolloidchemische Zustandsänderungen auf. Während chemisch-analytische Unterschiede zwischen frischem und altem Brot nicht ermittelt werden konnten, findet der Kolloidchemiker erhebliche Unterschiede, z. B. im Quellungsvermögen.

Das *Fleisch*: Der Fleischmuskel besteht biochemisch aus *Muskeleiweiß* und *Kollagen*. Das erstere, das sog. *Myosin*, ist ein typischer kolloider Eiweißkörper, das Kollagen hat sogar der ganzen Kolloidchemie ihren Namen gegeben. Die Voraussetzungen für das Auftreten kolloidchemischer Vorgänge bei der Behandlung, der Zubereitung und der Aufbewahrung des Fleisches sind also reichlich vorhanden. — Auf diese Vorgänge einzugehen, die sehr viel des Interessanten bieten würden, ist nicht möglich, doch will ich erwähnen, daß die Behandlung des Fleisches mit saurer Milch oder Essigwasser (Sauerbraten) ein Kolloidphänomen ist: das Fleisch quillt in diesen Lösungen, wodurch zwei Effekte entstehen, zunächst wird es wasserreicher, resp. saftiger, dann aber erfolgt durch die erhöhte Quellung der Bindegewebehäutchen um jede einzelne Faser eine Lockerung der ganzen Fleischmasse, das Fleisch wird mürber und dementsprechend auch leichter verdaulich.

Natürlich erschöpfen sich die Anwendungsmöglichkeiten der Kolloidchemie nicht mit ihren Beziehungen zu Milch, Fleisch und Brot. Die Anwendung der Gelatine in der Küche beruht auf dem Quellungsvermögen dieses Urbildes der Kolloide. Auch Bier und Wein sowie Tee und Kaffee sind in mancher Hinsicht interessante kolloide Lösungen, von denen besonders Kaffeelösungen sich sehr gut eignen zur Ausführung von Demonstrationsversuchen über die wichtigsten Kolloidphänomene wie: Dialyse, Elektrophorese, Ultramikroskopie, Koagulation und Adsorption.

Damit möchte ich die kurzen Betrachtungen abschließen, und ich hoffe, daß es mir gelungen sei, Ihnen einen bescheidenen Einblick zu gewähren in jenes an merkwürdigen Phänomenen so reichhaltige Erscheinungsgebiet, das liegt zwischen Materie in Masse und Materie in Molekülen, in *das Gebiet der kolloiden Dimensionen.* —