

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 28.

9. Juli 1909.

Die Bedeutung der Kapillarchemie für technische und physiologische Fragen.

Von H. FREUNDLICH.¹⁾

Das große Interesse, das in der letzten Zeit der Kapillarchemie, speziell der Kolloidchemie zugewandt wurde, hat nicht zum geringsten seine Ursache darin, daß sie für technische und physiologische Fragen von großer Bedeutung ist. Sie ist so ganz und gar nicht ein künstliches Produkt des Laboratoriums, sondern überall in der Natur wie in der Praxis lassen sich ähnliche Erscheinungen und Vorgänge beobachten, wie man sie bei kapillarchemischen Untersuchungen bewußt erzeugt. Es ist nicht die Aufgabe eines Buches wie des vorliegenden, näher darauf einzugehen, welche erfolgreichen Anwendungen auf den genannten Gebieten gemacht worden sind. Nur einige Grundsätze allgemeiner Art mögen hervorgehoben, und das Typische einiger der wichtigsten hierher gehörigen Gebiete möge herausgeschält werden.

Bisher hatte man wohl zu wenig die Rolle der Grenzfläche berücksichtigt und alles auf rein chemische oder osmotische Vorgänge zurückzuführen gesucht. Als man die Bedeutung der Kapillarchemie zu erkennen begann, war es nur eine natürliche Reaktion, daß man sie etwas überschätzte, und nun Erscheinungen einseitig, etwa als Adsorption oder als Fällung eines Suspensionskolloids auffaßte, die tatsächlich verwickelter waren. Man findet beim naturwissenschaftlichen Forschen oft, daß man gern geneigt ist, zwischen nur zwei Variablen einen komplizierten funktionellen Zusammenhang anzunehmen, daß man sich aber vor der Einführung von mehr Variablen scheut. Tatsächlich schließt man sich aber der Erfahrung gewöhnlich besser an, wenn man den möglichen Einfluß einer beträchtlichen Anzahl von Variablen ins Auge faßt; gelingt es dann, die Wechselwirkung von zweien rein herauszuheben, so erweist er sich häufig als recht einfach. So sind aller Voraussicht nach die meisten Vorgänge, zu deren Deutung man die Kapillarchemie heranzieht, wie etwa das Färben, Gerben, die biologischen Prozesse, sehr verwickelt, und neben ihrer kapillarchemischen Seite darf man wohl kaum die rein chemische, die osmotische u. a. m. vernachlässigen; jede rein chemische oder osmotische oder adsorp-

tionschemische Erklärungsweise dürfte eben, weil zu einseitig, falsch sein, und die ganze Aufgabe der Forschung besteht darin, zu prüfen: wie weit handelt es sich um chemische Reaktion, wie weit um Adsorption, um feste Lösung usw.

Beim Färbevorgang können kapillarchemische Vorgänge in dreifacher Weise in Frage kommen. Einmal sind die Farbstofflösungen nicht ganz echte Lösungen, sondern sie gehören meist den Semikolloiden an; dann sind die Fasern Gele, und zwar mäßig quellbare; drittens ist die Aufnahme der Farbstoffe durch die Faser sicher eine Adsorption. Schon die Arbeiten von v. Georgievics²⁾, Appleard und Walker³⁾ und Biltz⁴⁾ lehrten, daß die Adsorptionsisotherme für die Aufnahme der Farbstoffe, sowohl der sauren und der basischen, wie der mehr und der weniger kolloiden gültig ist, und Freundlich und Lossov⁵⁾ zeigten, daß sogar in Einzelheiten, der Größe des Adsorptionsexponenten usw. die Aufnahme der Farbstoffe durch Fasern bei Zimmertemperatur der durch Kohle parallel geht. Bei der Vorbehandlung der Fasern kann alles in Betracht kommen, was den Quellungszustand eines Gels beeinflußt, und ebenso muß die Gegenwart von Salzen und anderen Stoffen in der Farbstofflösung insofern von Einfluß sein, als sie die Fällung von Kolloiden bedingt.

Nach zwei Richtungen hin bedarf der Färbevorgang — wenn man von der großen Zahl der Einzelheiten absieht — grundsätzlich der Aufklärung. Es tritt bei der Farbstoffaufnahme sowohl bei den Fasern wie bei der Kohle häufig eine Spaltung des Farbsalzes ein, vor allem bei den basischen Farbstoffen: das Kation geht an das Adsorbens, das Anion bleibt in der Lösung. Nach den Auseinandersetzungen auf S. 169 kann dies nur darauf beruhen, daß bereits von vornherein auf dem Adsorbens adsorbierte Stoffe durch den Farbstoff verdrängt werden. Für das aufgenommene Farbstoffkation muß ein anderes, ursprünglich an der Faser adsorbiertes Kation in die Lösung treten; es ist noch nicht aufgeklärt, um welche Kationen es sich hier handelt — häufig scheint es das H_2O -Ion zu sein —, noch welche Bedeutung diese von vornherein adsorbierten Stoffe für den Färbevorgang haben.

Ferner bleibt zurzeit fraglich, ob tatsächlich der Adsorptionskomplex Faser—Farbstoff genügt, um die Echtheit vieler Färbungen zu

²⁾ Loc. cit. S. 151.

³⁾ Loc. cit. S. 151.

⁴⁾ Berl. Berichte 37, 1766 (1904); 38, 2963, 2973, 4143 (1905).

⁵⁾ Loc. cit. S. 149.

¹⁾ Schlußkapitel aus „Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandte Gebiete“ von Herbert Freundlich. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

erklären, oder ob man annehmen muß, daß nach erfolgter Adsorption langsam verlaufende chemische Vorgänge zwischen Fasersubstanz und Farbstoff letzteren noch fester binden. Es muß nochmals hervorgehoben werden, daß die bloße Adsorption unter Umständen eine durchaus echte Färbung bedingen kann: Wird bis zur Erschöpfung des Farbbades gefärbt, so steht mit der adsorbierten Farbstoffmenge eine sehr kleine Farbstoffkonzentration in der Lösung im Gleichgewicht; durch Zufuhr neuer Wassermengen kann nur eine so kleine Menge Farbstoff in Lösung gehen, daß die Konzentration im Waschwasser kleiner ist als die des erschöpften Farbbades. War letzteres entfärbt, so ist es das Waschwasser erst recht. Lösungen stark adsorbierbarer Stoffe, etwa der Seifen usw., können natürlich wieder Farbstoff von der Faser verdrängen. Es ist hiermit nicht gesagt, daß bei der Färbung nicht doch noch weitere chemische Vorgänge zu berücksichtigen sind. Um diese Frage zu entscheiden, wäre es zweckmäßig, die etwaigen zeitlichen Veränderungen gefärbter Fasern zu verfolgen und die Aufnahme des Farbstoffes bei verschiedenen Temperaturen und verschieden zusammengesetzten Lösungen zu untersuchen: Arbeiten, die zum Teil schon von Pelet⁶⁾ und seinen Schülern in Angriff genommen sind.

Das Gerben ähnelt dem Färben in hohem Maße. Die Gerbstofflösungen sind recht kolloid, die Haut ist ein quellbares Gel, und die Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut ist in ihren ersten Stadien sicher eine Adsorption. Es verteilt sich z. B. Tannin zwischen Lösung und Hautpulver nach der Adsorptionsisotherme, wenn die Wechselwirkung nicht allzulange gedauert hatte⁷⁾. S t i a s n y⁸⁾ zeigte dann auch, daß andere Säuren von Hautpulver quantitativ in ganz ähnlichem Verhältnis aufgenommen werden wie von Kohle; so werden z. B. die drei gechlorten Essigsäuren von beiden gleichstark adsorbiert.

Aber beim Gerben steht es doch außer Frage, daß auf die Adsorption noch eine weitere, wahrscheinlich chemische Wechselwirkung zwischen Haut und Gerbstoff folgt. Der größte Teil des Gerbstoffes wird vom Hautpulver in sehr kurzer Zeit adsorbiert, aber dies frische Gemisch von Gerbstoff und Hautpulver hat noch kaum lederartige Eigenschaften; erst im Laufe vieler Tage wird es hart „gegerbt“, ohne daß hierbei viel mehr Gerbstoff aufgenommen wird; auch andere Eigenschaften ändern sich; z. B. wird das frische mit Gerbstoff beladene Hautpulver noch leicht durch Alkalien gelöst, ein älteres nicht⁹⁾.

Bei der Gerbung mit Formaldehyd kommt sogar nur eine chemische Veränderung der Hautsubstanz in Frage; eine merkliche Adsorption ist nicht nachzuweisen.

Will man die auf der photographischen Platte vor sich gehenden Erscheinungen deuten,

⁶⁾ Pelet und Grand, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 41, 83 (1907—1908), Pelet u. Andersen, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 225 (1907—1908).

⁷⁾ Unveröffentl. Versuche von J. v. Schröder.

⁸⁾ Collegium 1908, 117.

⁹⁾ Unveröffentl. Versuche von J. v. Schröder.

so müssen kapillarchemische Vorgänge durchaus berücksichtigt werden, worauf Lüpp o - C r a m e r¹⁰⁾ vor allem hingewiesen hat. Die Bromsilbergelatineplatte ist ja der Typus eines Systems, bei dem eine amorph-feste, disperse Phase in einem Gel verteilt ist, und für sie gilt alles, was S. 523 ausgeführt wurde; das Gel bedingt also die Haltbarkeit der zweifellos sehr instabilen, stark lichtempfindlichen Bromsilberform, die sich sonst rasch in andere Formen umwandeln würde. Lüpp o - C r a m e r¹¹⁾ möchte auch das Reduktionsprodukt des Bromsilbers als ein Gebilde anschen, bei dem metallisches Silber von Bromsilber adsorbiert ist, nicht als ein Subbromid des Silbers. Mag diese Frage noch als unentschieden gelten, sicher wird man erwarten können, daß bei der Sensibilisierung mit Farbstoffen die Adsorption derselben durch das Bromsilber von Wichtigkeit ist¹²⁾.

Es würde zu weit führen, wollte man noch näher auf die Bedeutung der Kapillarchemie für die Agrikulturchemie, für die Frage der Abwasserreinigung, für die Grünsgewerbe, für die Industrien des Kautschuks, der Kunstseide, des Celluloids, des Zements u. a. m. eingehen.

Nur die kapillarchemische Seite der physiologischen und biologischen Erscheinungen mag kurz berührt werden. Hier gilt in noch höherem Maße das, was S. 529 ff. betont wurde. Es gibt vielleicht wenige Vorgänge dieser Art, bei denen nicht irgend etwas Kapillarchemisches zu berücksichtigen ist; man hat ja zur Genüge darauf hingewiesen, wie notwendig bei der riesigen Grenzflächenentwicklung in der organisierten Welt die Adsorption, die Änderung der Grenzflächenspannung usw. von Einfluß sein müssen, und wie groß die Rolle der Kolloide hier ist. Andererseits gibt es vielleicht nicht allzu viele physiologische und biologische Vorgänge, die sich restlos als rein kapillarchemisch werden deuten lassen. Die Möglichkeit der chemischen Reaktion, der Lösung ist zu groß. Die Frage wird meist darauf hinauslaufen: Wie setzen die verschiedenen physikalischen und chemischen Vorgänge den Gesamtorgang zusammen?

Schon im Laufe der bisherigen Betrachtung mußten Erscheinungen, die eigentlich bereits zur physiologischen Chemie gehören, näher besprochen werden, und zwar deshalb, weil es noch nicht gelungen ist, künstlich ähnlich geartete Systeme herzustellen: es waren die Enzymreaktionen und das Verhalten der Agglutininbakterien. Beziiglich der Enzymreaktionen ist nichts Wesentliches hinzuzufügen, es sei denn der Hinweis, daß sie in der organisierten Welt äußerst verbreitet sind; da ihre kapillarchemische Seite selten zu vernachlässigen ist, so begreift man, welche Bedeutung die Kenntnis derselben für dieses Gebiet besitzt.

Was die Fällung der Agglutininbakterien betrifft, so ist das Nötige darüber

¹⁰⁾ u. a. Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **1**, 165, 206 (1906—1907); **2**, 103, 135 (1907—1908).

¹¹⁾ Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. **2**, 103, 135 (1907—1908).

¹²⁾ z. B. Lüpp o - C r a m e r, Zeitschr. f. Chem. u. Id. d. Kolloid. **1**, 227 (1906—1907).

auch schon oben gesagt worden. Es mag aber noch kurz erörtert werden, wie weit die Aufnahme des Agglutinins durch die Bakterien als Adsorption anzusprechen ist. Bekanntlich herrscht schon seit Jahren Meinungsverschiedenheit hierüber: Arrhenius¹³⁾ u. a. halten die Bindung des Agglutinins durch die Bakterien für ein Lösungsgleichgewicht, Biltz¹⁴⁾ u. a. für ein Adsorptionsgleichgewicht. Die Ähnlichkeit der Aufnahme des Agglutinins durch die Bakterien mit einer gewöhnlichen Adsorption ist aber so gut wie vollkommen; es gilt die Adsorptionsisotherme mit dem gewöhnlichen Exponenten, die Raschheit der Einstellung u. a. m.

Als Beispiel mag die Aufnahme von Typhusagglutinin durch Typhusbacillen nach Messungen von Eisenberg und Volk¹⁵⁾ angeführt werden, an dem Biltz¹⁶⁾ zuerst die Adsorptionsisotherme geprüft hat; die Zahlen geben relative Werte an.

Tabelle 126.

$$\alpha = 21,9; \frac{1}{n} = 0,637$$

Freies Agglutinin in der Lösung	Agglutinin i. d. Bacillen beob.	berechn.
20	180	170
60	340	360
500	1 500	1 520
3500	6 500	5 960
9000	11 000	11 400

Aber unerklärt bleibt bei der Annahme der Adsorption die spezifische Wirkung des Agglutinins, d. h. die Tatsache, daß z. B. ausschließlich Typhusagglutinin Typhusbakterien in Agglutininkontakten verwandelt. Hier kann man nur an eine chemische Wechselwirkung denken etwa in der Weise, daß bloß das Typhusagglutinin imstande ist, die Grenzschicht der Typhusbakterien so zu verändern — vielleicht zu erhärten —, daß sie statt einer hydrophilen eine hydrophobe Suspension geben.

In mancher Hinsicht ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen. Hier sind beide Stoffe ausgesprochen kolloid, wie aus den Werten der Diffusionskonstanten hervorgeht, die Arrhenius¹⁷⁾ gemessen hat.

Die Bindung des Toxins durch das Antitoxin erinnert in vielen Fällen wiederum lebhaft, wie gleichfalls Biltz vor allem ausgeführt hat, an eine Adsorption: es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das von der Adsorptionsisotherme beherrscht wird.

Allerdings gilt dasselbe, was für die Bindung des Agglutinins gesagt wurde: da die Wirkung spezifisch ist, wird man notwendig wohl auch noch eine chemische Einwirkung berücksichtigen müssen. Ferner äußert sich auch sehr ausgesprochen die kolloide Natur der beiden Substanzen darin, daß, obwohl die Vorgänge in gewissem Sinne reversibel sind, doch eine zeitliche Abhängigkeit vorhanden ist, wie man

sie bei der Fällung von Solen kennt. Dort macht es ja bekanntlich etwas aus, ob man z. B. das fällende Salz sofort oder allmählich portionsweise zum Sol gibt. Hieran erinnert sehr lebhaft der sogen. Danysseffekt bei der Wechselwirkung von Toxin und Antitoxin, worauf Höber und Gordon¹⁸⁾ zuerst aufmerksam machten. Dieser besteht darin, daß, wenn man eine bestimmte Menge eines Toxins einer gegebenen Menge Antitoxin zufügt, die Giftigkeit des resultierenden Gemisches — also die Konzentration an freiem Toxin — kleiner ist, als wenn man das Toxin allmählich zusetzt. Dies deutet darauf hin, daß auch ein dynamischer Vorgang, etwa ein Zusammenballen des Antitoxins, bei der Wechselwirkung zu berücksichtigen ist; natürlich wäre auch eine allmähliche, chemische Umwandlung des Antitoxins nicht ausgeschlossen.

Es sind noch eine große Zahl anderer physiologischer Vorgänge in der letzten Zeit auf eine Adsorption zurückgeführt worden: ich nenne nur die Bindung des Sauerstoffs¹⁹⁾ im Blut, die Aufnahme gewisser Alkaloide durch Organe²⁰⁾ u. a. m. Bei diesen allen dürfte die Adsorption sicher von Wichtigkeit sein; ob sie alles erklärt, läßt sich zurzeit nicht behaupten. Auch für die Färbung der Gewebe gilt ähnliches, was für die Färberei im allgemeinen S. 530—531 auseinandergesetzt wurde.

Daß die Chemie der Emulsionskolloide und Gele für die physiologische Chemie von Bedeutung ist, braucht nicht betont zu werden: handelt es sich doch dort vor allem um Eiweißstoffe und Gele. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die lyotropen Eigenschaften der Salze, die dabei immer wieder in den Vordergrund traten, auch bei vielen physiologischen Salzwirkungen hervorstechen²¹⁾. Es mag in diesem Zusammenhang nicht vergessen werden, daß die Bildung geschichteter Strukturen in der Natur wohl mit Recht auf die Erscheinung der Liesegangschen Ringe zurückgeführt werden kann, worauf Bechhold²²⁾ vor allem aufmerksam gemacht hat.

Aber auch die Fällung von Suspensionskolloiden hat Analoga in der Natur. Auf das Verhalten der Agglutininkontakten wurde schon eingegangen; die dort betrachtete Umwandlung eines hydrophilen Sols in ein hydrophobes dürfte sich vielleicht als ein sehr wichtiger, oft auftretender physiologischer Vorgang herausstellen. Einseitiger Einfluß des positiven oder negativen Ions, vereint mit einer großen Bedeutung der Wertigkeit, findet sich noch bei mancher anderen Erscheinung: es sei nur an die von Lillie²³⁾ untersuchte Entgiftung durch Salze erinnert.

¹³⁾ Loc. cit. S. 431.

¹⁴⁾ Wo. Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 264, 294 (1907—1908).

¹⁵⁾ Freundlich, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloid. 2, 68 (1907—1908).

¹⁶⁾ Siehe z. B. Höber, Pflüg. Arch. 106, 599 (1905); Mayr, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 548 (1906).

¹⁷⁾ Loc. cit. S. 517.

¹⁸⁾ Americ. Journ. of Physiol. 10, 433 (1904).

¹⁹⁾ Immunochem. S. 95.
²⁰⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 615 (1904).
²¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 40, 155 (1902).
²²⁾ Medizinisch-naturwissenschaftl. Archiv 1, 363 (1907).
²³⁾ Immunochem. S. 17.