

Neben bayerischen und preußischen Orden besaß er auch das Ritterkreuz der französischen Ehrenlegion und den türkischen Medaillenordens. Der Titel eines Kommerzienrates wurde ihm 1888, eines Geheimen Kommerzienrates 1907, der persönliche Adel Ende 1905 verliehen, und von der Technischen Hochschule in Karlsruhe wurde er 1905 zum Ehrendoktor ernannt.

## Über Kolloide und deren Bedeutung.

Von Dr. HANS FREIMANN, Düsseldorf.

Nach dem Vortrag, gehalten am 27. April 1911 in der Ortsgruppe Düsseldorf des Rheinisch-Westfälischen Bezirksvereins deutscher Chemiker.

(Eingeg. 6.10. 1911.)

Kaum ein anderer Wissenschaftsgegenstand hat in den letzten Jahren eine so enorme Förderung und Ausdehnung erfahren, wie die Kolloidchemie. Es beruht dies darauf, daß hier ein Arbeitsfeld vor uns liegt, auf welchem sich gleichzeitig die Forscher einer großen Reihe anderer Wissenschaften betätigen, und welches auch dazu berufen ist, mannigfaltige Fragen der chemischen Technik und Industrie zu lösen. So werden Kolloide dargestellt und verarbeitet in der Gummi-, Leim- und Sprengstoffindustrie, in der Photographic, Gerberei, Färberei, Seifensiederei, ferner in der Keramik und Glasindustrie, in der Zement- und Düngerfabrikation usf. Bedenkt man weiter, daß wichtige Bestandteile des pflanzlichen und tierischen Organismus, wie z. B. die Stärke, die Cellulose und das Eiweiß, zu den Kolloiden gehören, so dürfte die große Bedeutung der letzteren klar werden. Es ist natürlich unmöglich, in dem engen Rahmen eines Aufsatzes das Kolloidgebiet auch nur einigermaßen erschöpfend zu behandeln. Der Zweck meiner Ausführungen ist deshalb erreicht, wenn es mir gelingt, in großen Zügen ein Bild zu entwerfen von dem, was man unter dem kolloidalen Zustand eines Körpers versteht, und von dem, was dieser Zustand in einigen Fällen praktisch bedeutet.

Man bezeichnet im allgemeinen alle Zerteilungen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit bis herab zu einer Teilchengröße von  $1 \mu$  als Suspensionen oder, wenn der zerteilte Körper nicht fest, sondern ebenfalls flüssig ist, als Emulsionen. Das charakteristische Merkmal sowohl der Suspensionen als auch der Emulsionen besteht in ihrer Entmischungsfähigkeit. Je nachdem der suspendierte resp. emulgierte Körper schwerer oder leichter ist als die Flüssigkeit, in welcher er schwimmt, erfolgt nach kürzerer oder längerer Zeit eine Sedimentation desselben oder ein Aufsteigen an die Oberfläche. Bei einer Suspension bleiben natürlich während und nach der Entmischung die einzelnen festen Partikelchen infolge ihrer großen inneren Reibung als solche bestehen, bei einer Emulsion dagegen bewirkt der flüssige Aggregatzustand der emulgierten Teilchen, daß gleichzeitig mit der Entmischung ein Verschmelzen der einzelnen Tröpfchen stattfindet, so daß am Ende des Vorganges zwei durch eine Berührungsfläche getrennte Flüssigkeitsschichten vorhanden sind.

Liegen nun Substanzzerteilungen vor, deren Teilchen weniger als  $1 \mu$  Durchmesser besitzen, so hören die erwähnten Entmischungsscheinungen auf. Die Teilchen werden wegen ihrer Kleinheit unabhängig von der Schwerkraft und bleiben dauernd in ihrem Dispersionsmittel schwimmen, falls nicht bestimmte physikalische oder chemische Eingriffe erfolgen. Bei solchen Systemen tritt auch gleichzeitig eine Reihe neuer interessanter Eigenschaften auf, welche den gewöhnlichen Suspensionen oder Emulsionen wenig oder gar nicht zukommen, wie z. B. Gelatinierungs-, Koagulations- und Absorptionserscheinungen, und man gibt denselben deshalb einen besonderen Namen und bezeichnet sie als kolloide Lösungen. Die den Suspensionen entsprechenden kolloiden Lösungen nennt man „Suspensione“ und die den Emulsionen entsprechenden kolloiden Lösungen „Emulsione“. Die Teilchengröße  $0,1 \mu$ , bei welcher der Übergang der Suspensionen resp. Emulsionen in kolloide Lösungen stattfindet, stellt ungefähr die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit dar. Um daher die Partikelchen resp. Tröpfchen in einer kolloiden Lösung sichtbar zu machen, muß man ein optisches Instrument zu Hilfe nehmen, welches noch empfindlicher ist als das Mikroskop. Ein solches ist uns gegeben in dem Ultramikroskop von Zsigmondy und Siedentopf. Das Prinzip desselben ist folgendes: Sonnen- oder Bogenlicht wird durch einen Spiegel horizontal gemacht und in Form eines engen intensiven Lichtspaltes durch ein abgegrenztes kleines Volumen der zu untersuchenden kolloiden Lösung geschickt. Durch Beugungs- und Polarisationsscheinungen an den körperlichen Teilen des Kolloids kommt ein von bloßem Auge wahrnehmbares diffuses Aufleuchten zustande. Diese Erscheinung heißt nach ihrem Entdecker das Tyndallphänomen. Im Jahre 1903 kamen Zsigmondy und Siedentopf auf den Gedanken, dieses Phänomen mikroskopisch zu betrachten, und es zeigte sich hierbei, daß tatsächlich die einzelnen individuellen Teilchen sichtbar waren.

Ein Blick durch das Ultramikroskop zeigt aber nicht nur das Vorhandensein kleinster Teilchen in einer kolloidalen Lösung, sondern auch eigentümliche Bewegungsscheinungen derselben, welche jahrelang andauern können. Einem Mückenschwarm gleich hüpfen, tanzen und springen die Teilchen des zerteilten Substanzvolumens in der Flüssigkeit herum. Bekanntlich zeigen auch bereits Suspensionen und Emulsionen bei genügender Kleinheit der Teilchen Bewegungsscheinungen. Dieselben sind schon 1827 von dem englischen Botaniker Brown entdeckt und in der Folge nach ihm benannt worden. Während aber in Suspensionen und Emulsionen die Brown'sche Bewegung eine verhältnismäßig träge ist und meist um eine fixe Mittellage geschieht, ist sie in Kolloiden eine äußerst lebhafte zickzackförmige. Die Ursachen, d. h. die Energiequellen der Brown'schen Bewegung sind bis heute noch nicht genügend erkannt.

Die Tatsache, daß die Teilchen sowohl von Suspensionen als auch von Suspensionsiden Eigenbewegung, wenn auch von verschiedener Intensität zeigen, weist darauf hin, daß der Übergang von den mikroskopischen Suspensionen zu den ultramikro-

skopischen kolloiden Lösungen jedenfalls ein allmählicher und nicht ein sprunghafter ist. Auch aus weiteren Übereinstimmungen in dem Verhalten von ganz feinen Suspensionen und Kolloiden kann man diesen Schluß ziehen.

Sehen wir nun zu, was denn aus den kolloiden Lösungen wird, wenn die Teilchen des zerteilten festen oder flüssigen Substanzvolumens selbst mittels des Ultramikroskops nicht mehr beobachtet werden können, d. h., wenn eine Lösung optisch leer wird. Dieser Fall tritt ungefähr ein, wenn die Teilchendimension unter  $1 \mu\mu$  sinkt. Die Flüssigkeit erscheint dann homogen, und man spricht von einer wahren Lösung, in welcher die Substanz in Form ihrer kleinsten Teilchen vorhanden ist, nämlich in der ihrer Moleküle oder Ionen. (Eine wahre Lösung homogen zu nennen, ist zwar insofern unkorrekt, als auf Grund der Molekulartheorie schließlich doch kleinste Teilchen darin vorhanden sein müssen, eine gewisse Inhomogenität also notwendigerweise vorausgesetzt werden muß. Daß auch die typischen wahren Lösungen nicht im strengsten Sinne homogen sind, geht vielleicht am ehesten daraus hervor, daß beim Zentrifugieren von Salzlösungen beträchtliche Konzentrationsänderungen, ja sogar Krystallausscheidungen des gelösten Stoffes an der Peripherie des rotierenden Behälters hervorgerufen werden können.)

Wie beim Übergange der Suspensionen resp. Emulsionen zu den kolloiden Lösungen eine Reihe neuer Eigenschaften, wenn auch nicht sprunghweise, so doch allmählich auftritt, so auch beim Übergang kolloider Lösungen zu den wahren Lösungen. Letztere zeigen die Fähigkeit, den gelösten Körper bei Übersättigung krystallinisch auszuscheiden und werden deshalb auch krystalloide Lösungen genannt. Ferner zeigen sie Diffusionsvermögen, osmotischen Druck usw., alles Merkmale, die kolloiden Lösungen nur teilweise oder gar nicht zukommen. Auch hier ist die Grenze um so schwieriger zu ziehen, je kleiner die Teilchen einer kolloiden Lösung sind, d. h., je näher dieselbe einer wahren oder krystalloiden Lösung kommt.

Man kann somit sagen, daß ein steter sprunghafter Übergang existiert von den wahren Lösungen mit großem, osmotischem Druck über die das Tyndallphänomen zeigenden kolloiden Lösungen mit ultramikroskopischen Teilchen zu den mikroskopischen und endlich makroskopischen Suspensionen.

Die Gesamtheit der Suspensionen und Emulsionen, der Suspensioide und Emulsoide und endlich der wahren Lösungen bezeichnet man auch zweckmäßig als „Dispersoide“ und nennt dann in einem solchen Dispersoide das in Form kleiner Partikelchen oder Tröpfchen vorhandene Substanzvolumen die „disperse Phase“ und die Flüssigkeit, in welcher diese disperse Phase gleichmäßig verteilt schwelt, das „Dispersionsmittel“. Bei einer wahren Lösung entspricht demnach das Dispersionsmittel dem Lösungsmittel. Von Gräbam, dem Begründer der Kolloidchemie, wurden die kolloiden Lösungen auch als „Sole“ bezeichnet. Ist das Dispersionsmittel Wasser, so spricht man von einem Hydrosol. Allgemein werden diejenigen Sole, deren Dispersionsmittel organischer Natur ist, Organosole genannt.

Typisch kolloide Lösungen unterscheiden sich

von typischen Suspensionen resp. Emulsionen nicht nur durch ihre viel kleineren Teilchen, sondern Hand in Hand damit durch die enorm größeren Oberflächen ihrer dispersen Phasen oder, was ja das Gleiche besagt, durch die enorm größeren Berührungsflächen zwischen ihren Partikelchen resp. Tröpfchen und ihren Dispersionsmitteln.

Alle Erscheinungen, die schon bei gewöhnlichen Oberflächen beobachtet werden (Verdichtungerscheinungen, Oberflächenspannungen, elektrische Erscheinungen usw.) sind bei Systemen mit so großer Oberflächenentwicklung, wie sie in den Kolloiden vorliegen, besonders stark ausgeprägt, doch kann an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden.

Was die Darstellung kolloider Lösungen anbetrifft, so sind in den letzten Jahren ganz gewaltige Fortschritte zu verzeichnen. Durch die Entdeckung allgemeiner Darstellungsmethoden kolloider Systeme ist es gelungen, nach und nach fast alle Substanzen kolloid zu lösen, so daß der kolloide Zustand heute als eine allgemein mögliche Zustandsform der Materie angesehen werden kann. Dafür spricht auch die Verbreitung desselben in der Natur; man denke bloß an die Emulsoide, welche die lebende Substanz der Pflanzen- und Tierwelt zusammensetzen, oder an die zahlreichen kolloiden Mineralien.

Zur Darstellung eines Kolloides sind zwei prinzipielle Wege möglich<sup>1)</sup>. Entweder kann dasselbe entstehen aus einer Suspension resp. Emulsion durch feinere Zerteilung der dispersen Phase oder aber umgekehrt aus einer molekularen Lösung durch Zusammentreten der Moleküle zu größeren Teilchen. Nach Svedberg nennt man die ersten Methoden Dispersionsmethoden, die letzteren Kondensationsmethoden. Bei beiden Methoden ist es nötig, eine bestimmte Arbeit zu leisten, bei den Dispersionsmethoden, um eine Zerkleinerung der vorhandenen Teilchen herbeizuführen, bei den Kondensationsmethoden, um die Moleküle zusammenzuschweißen. Es muß also Energie in irgendeiner Form in das zu transformierende System eingeführt werden, falls nicht schon solche darin vorhanden ist. Je nach der Art der eingebrachten Energie spricht man dann von mechanischen, elektrischen, chemischen usw. Herstellungsmethoden.

Die mechanischen Herstellungsmethoden sind fast ausschließlich Dispersionsmethoden. Definitionsgemäß wird bei denselben eine vorhandene grob disperse Phase direkt auf mechanischem Wege, durch Zerreissen, Zerstoßen, Zerstäuben usw. zerkleinert bis zu einer Teilchengröße von mindestens  $1 \mu\mu$ .

Viele pulverförmige Körper, wie z. B. Farbstoffe (Indigo, Ultramarin usw.) können in feuchtem Zustande so fein zerrieben werden, daß sie ihre Sedimentationsfähigkeit verlieren und kolloide Eigenschaften annehmen.

Ein besonders interessantes Beispiel für die mechanische Herstellung eines Kolloides bildet die sog. Homogenisierung der Milch. Durch kräftiges Aufspritzen der letzteren gegen eine feste polierte

<sup>1)</sup> Siehe W. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909.

Fläche, z. B. von Achat, findet eine weitgehende Zerteilung der Fetttröpfchen statt, so daß man dieselben mit dem Mikroskop kaum mehr beobachten kann. Dies hat zur Folge, daß die Rahmbildung aufhört, denn jetzt ist wegen der Kleinheit der Fetttröpfchen eine Trennung auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte der dispersen Phase und des Dispersionsmittels ausgeschlossen. Homogenisierte Milch kann somit nicht abgerahmt werden.

Wie die mechanischen Herstellungsmethoden kolloider Lösungen, so sind auch die elektrischen fast durchweg Dispersionsmethoden. Mit Hilfe elektrischer Energie wird eine nicht oder grob disperse Phase kolloid gemacht. Die Auffindung der elektrischen Kolloidsynthese geschah im Jahre 1898 durch Bredig. Dieser Forscher machte die Beobachtung, daß unter Wasser durch Herstellung eines Gleichstromlichtbogens die als Anode und Kathode fungierenden Metalle zerstäubt und dauernd in Suspension gehalten werden. Mit der weiter ausgebauten Bredig'schen Methode gelingt es nicht nur, Metalle, sondern fast alle festen Elemente in den kolloiden Zustand überzuführen, sofern geeignete Dispersionsmittel gewählt werden. Viele der so erhaltenen Sole zeichnen sich durch prächtvolle Färbungen aus. Dabei zeigt ein und derselbe Stoff, in ein und demselben Dispersionsmittel kolloid gelöst, oft ganz verschiedene Farben. Es röhrt dies davon her, daß innerhalb des Gebietes der Kolloide die Teilchengröße der dispersen Phase variieren kann. So ist z. B. nach Zsigmondy die Farbe einer kolloiden Goldlösung bei einer Teilchendimension von ca. 6  $\mu\mu$  rosa, bei einer solchen von ca. 23  $\mu\mu$  violettrot und bei einer solchen von 38  $\mu\mu$  purpurrot.

Die häufigsten und gleichzeitig am eingehendsten untersuchten Methoden zur Erzeugung kolloider Lösungen sind die chemischen. Mittels chemischer Reaktionen können kolloide Systeme aus größeren oder feineren dispersen Phasen erzeugt werden. Es kommen hier also Dispersions- und Kondensationsmethoden in Betracht.

Die chemischen Dispersionsmethoden beruhen darauf, daß durch chemische Umsetzung entstandene Niederschläge in geeigneter Weise behandelt werden. Hierzu ein Beispiel: Ammoniak erzeugt in einer wässrigen Lösung von Aluminiumchlorid eine gallertartige Fällung von Aluminiumhydroxyd. Wird diese Fällung auf dem Filter mit reinem Wasser ausgewaschen, so wird das bei der Reaktion nebenbei entstandene, leicht lösliche Ammoniumchlorid nach und nach total entfernt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, macht man nun die Beobachtung, daß auch der vorher unlösliche Niederschlag von Aluminiumhydroxyd sich zu lösen beginnt. Der Lösungsprozeß führt aber nicht zu einer wahren Lösung, welche klar durchs Filter geht, sondern zu einer kolloiden, welche trübe durchläuft. Von dem Moment an, wo der gallertartige Aluminiumhydroxydniederschlag frei ist von Ammoniumsalz, erhält er die Fähigkeit, durch reines Wasser aufgelockert zu werden, wodurch seine Teilchen allmählich kolloide Dimensionen annehmen, also nur noch ultramikroskopisch differenzierbar sind. Die Gesamtheit der ultramikroskopischen Teilchen kann immerhin auch makroskopisch als Trübung

wahrgenommen werden. Trübungen sind vielen kolloiden Lösungen eigentümlich. Es liegt auf der Hand, daß dieselben beim Filtrieren durch gewöhnliche Papierfilter nicht beseitigt werden, denn die Teilchen einer kolloiden Lösung sind viel kleiner als die Filterporen, und zudem besteht infolge der großen Oberflächenentwicklung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel ein inniger Zusammenhang. Das trübe Durchgehen durch Filter ist somit typisch für Kolloide.

Die Eigenschaft, sich in Wasser oder sonst einem Dispersionsmittel kolloid zu lösen, teilt das Aluminiumhydroxyd mit vielen anderen frischgebildeten, von Salzverunreinigungen befreiten Niederschlägen. Vor allem kommen in Betracht andere Metallhydroxyde, Metallsulfide, Kieselsäure, Wolframsäure, Zinksäure usw. Voreiligend ist zu bemerken, daß eine charakteristische Eigenschaft der kolloiden Lösungen darin besteht, durch Zusatz von Salzen oder allgemein von Elektrolyten in Galleren überzugehen oder ausgefällt zu werden. Es ist deshalb verständlich, daß die Anwesenheit der Salze, welche bei diesen Niederschlagsverfahren als Nebenprodukte entstehen, die Kolloidbildung hindert, ihre Abwesenheit dagegen die kolloide Lösung begünstigt. Für den Analytiker ist die Kenntnis dieser Tatsachen wichtig. Will er z. B. Aluminium als Hydroxyd mit Ammoniak quantitativ fällen, so wird er gleichzeitig einen Überschuß von Ammoniumchlorid anwenden. Er verhütet dadurch jede kolloide Lösung seiner Aluminiumhydroxydfällung.

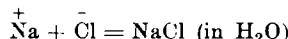
Nicht in allen Fällen gelingt es, einen Niederschlag nach Entfernung der Elektrolytverunreinigungen ohne weiteres mittels Wasser kolloid zu lösen. Sehr oft ist eine sog. Anatzung nötig, d. h. eine abwechselnde Behandlung mit alkalischen und sauren Flüssigkeiten unter Zwischenschaltung von Waschungen mit destilliertem Wasser. Hat man diese Operationen einige Male wiederholt, so löst sich schließlich der Niederschlag in reinem Wasser zu einem Hydrosol. Kužel hat diese Erscheinung weiter ausgedehnt. Er zeigte, daß es auch möglich ist, eine ganze Reihe von Metallen, wie Wolfram, Molybdän, Silicium, Titan, Thorium usw., nach der Ätzmethode in Hydrosole umzuwandeln, vorausgesetzt, daß schon vorher eine möglichst feine mechanische Zerteilung der Substanz durchgeführt wurde. Die Kuželschen Kolloide sind von großer technischer Bedeutung, da sie zur Herstellung von Glühlampen benutzt werden. Wolfram zum Beispiel, das wegen seines hohen Schmelzpunktes und seiner Wohlfeilheit besonders geeignet ist für Glühkörper, ist leider viel zu spröde, um direkt aus kompaktem Metall durch Pressen oder Ziehen Fäden zu liefern. Man ist deshalb gezwungen, für die Gewinnung von Wolframfäden Umwege einzuschlagen, z. B. in der Weise, daß man das Metall pulverisiert und ihm durch Zusatz von organischen Bindemitteln (Leim-, Gummi-, Zuckerlösungen usw.) plastische Eigenschaften verleiht und es zu Fäden formt. Durch Erhitzen auf hohe Temperatur unter Luftabschluß scheidet sich unter Zersetzung des organischen Bindemittels Kohlenstoff aus. Dieser Kohlenstoff fängt an zu sintern und verkittet das Metallpulver, so daß ein zusammenhängender Faden entsteht, welcher den elektrischen Strom vorzüglich leitet.

Diese und auf ähnliche Weise hergestellte Glühfäden besitzen verschiedene Nachteile. Vor allem ist es nicht möglich, den Kohlenstoff gleichmäßig über den ganzen Faden zu verteilen, was ein baldiges Durchbrennen zur Folge hat. Die Kolloidchemie gibt uns hier ein Mittel in die Hand, die bindende Substanz zu umgeben und ohne eine solche das Metall plastisch zu machen. Nach dem K u z e l-schen Verfahren stellt man einfach das Wolframhydrosol dar, und durch Einwirkung geeigneter Elektrolytlösungen erhält man daraus einen zähen, gallertigen Niederschlag, der alle wünschenswerten Eigenschaften hat. Man preßt denselben durch feine Düsen, die in Rubin gehobt sind, zu dünnen Fäden und erhitzt die letzteren auf Weißglut. Nach dem Erkalten genügen sie allen Anforderungen sowohl in mechanischer als auch in elektrischer Beziehung. (Sirius-Kolloid-Lampen der Firma J u l i u s P i n t e c h)<sup>2)</sup>.

Bei den besprochenen chemischen Herstellungsmethoden kolloider Lösungen auf dem Dispersionswege müssen die als Verunreinigungen nebenbei entstehenden oder absichtlich zugesetzten Elektrolytmengen durch Auswaschen aus der grob dispersen Phase entfernt werden, bevor die letztere mit Wasser oder sonst einem Dispersionsmittel den kolloiden Zustand annehmen kann. Im Gegensatz hierzu ist in vielen Fällen die Anwesenheit geringer Elektrolytmengen, namentlich solcher, welche OH- oder H-Ionen in Lösung senden, geradezu nötig für die kolloide Lösung. Man kann sich das nur so erklären, daß bei diesen Methoden die Ionen der Elektrolyte von der dispersen Phase chemisch gebunden werden, wodurch die betreffenden Elektrolyte nicht mehr ausfällend (koagulierend) wirken, sondern im Gegenteil zur Beständigkeit des resultierenden Kolloides beitragen. Solche, bei der Kolloidbildung konstitutiv mitwirkende Elektrolyte werden von E. Jordis als „Solbildner“, ihre Ionen als „solbildende Ionen“ bezeichnet. Die Theorie dieser Ionenwirkungen ist noch unvollkommen aufgeklärt.

Während man bei den chemischen Dispersionsmethoden Substanzen, namentlich chemische Niederschläge, welche aus grob dispersen Teilchen bestehen, durch geeignete Behandlung chemisch und mechanisch auflockert, bis die Teilchen kolloide Dimensionen angenommen haben, stellt man bei den chemischen Kondensationsmethoden umgekehrt Versuchsbedingungen her, welche den kolloiden Zustand eines Körpers hervorrufen durch das Zusammentreten der feinsten existierenden Teilchen, der Ionen und Moleküle. Entsteht bei einer chemischen Reaktion das Reaktionsprodukt in molekulardisperser Form, so sind zwei Fälle möglich:

1. Das Reaktionsprodukt ist in dem gewählten Reaktionsmedium vollkommen löslich und bleibt somit in Form seiner kleinsten Teilchen, der Moleküle, bestehen, z. B.



2. Das Reaktionsprodukt ist im Dispersionsmittel unlöslich. Dann ballen sich die Moleküle sehr

rasch zu größeren Teilchen zusammen, welche sedimentationsfähig sind, und die Folge ist das Ausfallen eines Niederschlags, z. B.



Weder im einen noch im anderen Falle erhält man eine kolloide Lösung des Reaktionsproduktes, sondern nur die extremen Stadien des wahren Gelöstbleibens oder dann des Ausfallens als Niederschlag. „Damit der gewünschte mittlere Dispersitätsgrad erreicht wird, muß die Reaktion so geleitet werden, daß der entstehende Stoff nicht oder nur beschränkt im Reaktionsmedium löslich ist, und daß gleichzeitig die Abscheidung des unlöslichen Produktes unter Bedingungen erfolgt, die das Anwachsen oder Verschmelzen der sich ausscheidenden Teilchen zu Aggregaten von geringerem als kolloidem Dispersitätsgrad verhindern<sup>3)</sup>.“ Um diese letztere Bedingung zu erfüllen, d. h. um ein Zusammenballen der sich ausscheidenden Molekülkomplexe zu Teilchen von größerer als kolloider Dimension zu verhindern, stehen verschiedene Mittel zur Verfügung. Sie bestehen vor allem im Innehalten bestimmter Konzentrationen, Temperaturen und Geschwindigkeiten bei der Niederschlagsbildung. Ein allgemein anwendbares Mittel besteht auch darin, daß man chemische Umsetzungen, bei denen sich Niederschläge bilden, in Gallerien vor sich gehen läßt. In dem Moment, wo die Partikelchen des sich ausscheidenden Reaktionsproduktes kolloide Größe erreicht haben, findet durch die Gallerie eine Umhüllung derselben statt, wodurch eine weitere Kondensation verunmöglicht wird. Die wichtigsten chemischen Reaktionen, welche so ausgeführt werden können, daß einerseits das Reaktionsprodukt unlöslich ist im Reaktionsmedium, andererseits aber auch durch Innehalten einer bestimmten Arbeitsweise nicht als Niederschlag ausfallen kann, sind Reduktionen, Wechselverbindungen und Hydrolysen.

Als letzte Darstellungsmethode kolloider Lösungen möchte ich noch eine Bildungsweise erwähnen, die sich von den anderen besprochenen dadurch unterscheidet, daß sie ohne Zuführung von Energie vor sich geht, durch bloßes Zusammenbringen einer nicht oder grob dispersen Phase mit einer Flüssigkeit. Auf diese Weise können sowohl Suspensioide als auch namentlich Emulsoide entstehen. Eiweißstoffe z. B. bilden ohne weiteres beim Zusatz von Wasser kolloide Lösungen. Die für solche „kolloide Auflösungen“ nötige Arbeit röhrt zweifellos von einer im voraus in der nicht oder grob dispersen Phase vorhandenen Energieart her (expansive Oberflächenspannung).

Bezüglich der Eigenschaften kolloider Lösungen ist folgendes zu bemerken:

Die meisten Suspensioide und Emulsoide zeigen eine ausgesprochene Trübung und sehr oft Opaleszenz. Während die Emulsoide wenig prägnant gefärbt sind, zeichnen sich die Suspensioide durch mannigfaltige und prächtige Färbungen aus, speziell wenn die disperse Phase metallisch ist. Es sei erinnert an die oben besprochenen B r e d i g schen Metallsöle, welche alle Nuancen des Spektrums aufweisen. Dabei ist zu betonen, daß diese Suspensi-

<sup>2)</sup> Näheres siehe A. L o t t e r m o s e r , Chem.-Ztg. 1908, 311.

<sup>3)</sup> W. O s t w a l d loc. cit.

soide ganz hervorragende tinterielle Eigenschaften besitzen; selbst die Färbeleistung der stärksten Anilinfarbstoffe wird von denselben übertroffen.

Die herrlichen Farben einer großen Anzahl von Glassorten sind auf kolloide Metalllösungen zurückzuführen. So ist z. B. das Rubinglas nichts anderes als eine feste kolloide Lösung von Gold oder Kupfer in Glas. Zur Darstellung des Goldrubs verfährt man so, daß man Goldchlorid zum Glassatz hinzufügt und denselben auf Weißglut erhitzt. Wie sämtliche Goldsalze, so zerstört sich auch das beständige derselben, das Chlorid, beim Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Gold. Die Lösung des Metalles in der weißglühenden Glassmasse ist ungefärbt und bleibt beim raschen Abkühlen farblos. Erst durch mäßiges Wiedererhitzen auf schwache Rotglut läuft sie plötzlich prachtvoll rubinrot an. Die nach dem ersten Erkalten im Glase vorhandenen Goldpartikelchen sind molekulardispers und deshalb zu klein, um dasselbe zu färben; beim nochmaligen Anwärmen vereinigen sie sich (offenbar infolge der geringer werdenden Viscosität des Glases) zu Teilchen von kolloiden Dimensionen und geben nun den schönen Farbeffekt. Nach W. Müller soll 1 Teil Gold in 50 000 Teilen Glas noch ein intensives Rot erzeugen.

Auch viele künstliche und natürliche Edelsteine verdanken ihre Farbenpracht suspensoiden Systemen. Im Rubin beispielsweise liegt eine rote kolloide Lösung von Chromoxyd in Tonerde vor, und das geschätzte Blau des Sapphirs wird hervorgerufen durch eine kolloiddisperse Phase von Kobaltoxyd.

Eine allgemein gültige Eigenschaft kolloider Lösungen ist deren geringe Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber wahren Lösungen. Mit andren Worten kann man dieses ungleiche Diffusionsverhalten kolloider und wahrer Lösungen auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: Wahre Lösungen besitzen einen osmotischen Druck, kolloide Lösungen dagegen keinen oder nur einen sehr geringen. Die letzteren zeigen deshalb in den Gefrier- und Siedepunkten nur sehr geringe Unterschiede von diesen Fundamentalpunkten ihres reinen Dispersionsmittels.

Man kann das verschiedene Diffusionsverhalten von krystallloid- und kolloigelösten Substanzen dazu benutzen, um Kolloide von Krystalloiden zu trennen, resp. um die erstenen von letzteren zu reinigen. Zweckmäßig läßt man hierbei die Diffusion durch eine Membran vor sich gehen. Liegt z. B. eine wässrige kolloide Lösung von Gelatine vor, welche gleichzeitig Zucker enthält, und will man den Zucker daraus entfernen, so bringt man die Lösung in ein Gefäß, dessen Boden aus einer tierischen oder pflanzlichen Haut besteht, und taucht das Gefäß in reines Wasser. Der Zucker, welcher molekular gelöst ist, diffundiert durch die Membran, während die Gelatine als Kolloid zurückbleibt. Man bezeichnet eine solche Scheidung als Dialyse und den durch die Membran vor sich gehenden Diffusionsvorgang als Osmose.

In großem Maßstabe wird die Dialyse, speziell die eben erwähnte Trennung des Zuckers von einem Kolloid, in der Zuckerfabrikation angewandt beim Auslaugen der Rübenschritte. Jede einzelne Rübenzelle stellt einen kleinen Dialysator dar. Die Membran, durch welche die Diffusion erfolgt, wird

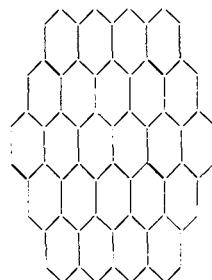
durch die Zellwand selbst gebildet. Der Zucker wandert heraus, die kolloiden Bestandteile des Zellsaftes bleiben in der Zelle.

Besonders wichtig und von großem praktischem Interesse sind die Gelatinierungs-, Koagulations- und Absorptionserscheinungen kolloider Systeme:

Die Emulsoide, wie z. B. die kolloiden Eiweißlösungen, zeigen im Unterschied zu den Suspensoiden eine ganz besondere Eigentümlichkeit. Durch Konzentration oder durch Temperaturerhöhung findet bei denselben ein ganz außerordentlicher Anstieg ihrer inneren Reibung, d. h. ihrer Viscosität statt, so daß man eine ursprünglich dünnflüssige emulsoide Lösung in ihrem Behälter umkehren kann, ohne daß sie herausläuft. Diesen eigentümlichen Vorgang des Erstarrens eines Emulsoids bezeichnet man als Gelatinierung. Die durch Gelatinierung erhaltenen Gebilde heißen Gallerten. Hand in Hand mit der Entstehung des Gallertzustandes geht das Auftreten von Eigenschaften, die sonst nur festen Körpern zukommen. Sehr oft behalten Gallerten die ihnen erteilte Form bei und nehmen nach erfolgter Deformierung ihre ursprüngliche Gestalt wieder an; sie sind also elastisch. Ein typischer Repräsentant eines solch hoch konzentrierten Emulsoids von hervorragender Elastizität ist der Kautschuk. Diese Erkenntnis ist von großer Tragweite. Wegen der ausgedehnten Verwendung, welche der Kautschuk heutzutage überall findet, werden vielfach Anstrengungen gemacht, das Produkt synthetisch herzustellen. Die Erforschung der chemischen Konstitution des Kautschuks hat nach den Arbeiten von Harris mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß derselbe ein hoch polymerisiertes Dimethylcyclooctadien ist. Wenn es aber auch gelingen sein wird, diese Verbindung synthetisch herzustellen, so ist damit das Ziel doch noch nicht erreicht. Das eigenartige Verhalten des Naturproduktes ist nicht nur von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig, sondern auch von seiner kolloiden Beschaffenheit. Man muß deshalb bei Versuchen zur Erzeugung künstlichen Kautschuks mit den chemischen gleichzeitig physikalischen Vorgängen verknüpfen, welche die Entstehung des gewünschten Gallertzustandes begünstigen.

Betrachtet man das Wesen der Gelatinierung etwas näher, so ist es auffallend, wie ein zweiphasiges System, dessen beide Phasen flüssig sind, unter geeigneten Konzentrations- und Temperaturbedingungen die merkwürdigen Eigenschaften eines „festweichen“ Zustandes annimmt. Die Untersuchungen von Bütschli und Hardy werfen einiges Licht auf diese rätselhafte Erscheinung. Diese Forscher zeigten, daß der Gelatinierungsprozeß, mikroskopisch betrachtet, sich als eine eigenartige Entmischung eines Emulsoids erweist. Diese Entmischung geht bei einem Emulsoid mittlerer Konzentration folgendermaßen vor sich. Zu Beginn des Vorganges treten in der gelatinierenden kolloiden Lösung mikroskopisch kleine Tröpfchen auf, welche ihrerseits ebenfalls emulsoider Natur sind, jedoch eine größere Dichte besitzen als der übrige Teil des betreffenden Emulsoids. Die in diesem komplizierteren Kolloidsystem schwebenden Tröpfchen vereinigen sich aber nicht weiter zu neuen großen Tropfen; vielmehr behalten dieselben ihre mikro-

skopischen Dimensionen bei, legen sich aneinander und verschmelzen zu einem offenen Netz- oder Gitterwerk, welches das Dispersionsmittel homogen durchzieht. Es führt also die Gelatinierung zu einem zähen strukturierten System. In etwas anderer Weise geht die Gallertbildung vor sich bei einem stark konzentrierten Emulsoid. Die im Anfangsstadium des Prozesses entstehenden Tröpfchen zeigen in diesem Falle eine geringere Dichte als die übrige Kolloidphase und werden schließlich von der letzteren umhüllt, so daß ein Gebilde von kammer- oder wabenartiger Struktur resultiert. Eine solche Gallerte zeigt unter dem Mikroskop ungefähr das nachstehende schematische Bild.



Die Gallerten sind in der Natur weit verbreitet. Namentlich die Gewebe der Lebewesen und daraus gewonnene Substanzen, wie Leder, Wolle, Baumwolle, Seide, der bereits erwähnte Kautschuk, Eiweißkörper usw. stellen Gallerten dar. Einige dieser aufgezählten Substanzen, wie z. B. die Textilfasern, scheinen auf den ersten Blick nicht hierher zu gehören, allein denkt man sich bloß die eingeschlossene Flüssigkeit aus dem Kammergerüst einer Gallerte herausgepreßt oder durch Verdunstung entzogen, so daß nur noch das Maschenwerk zurückbleibt, so zeigt das letztere vollkommene Analogie mit den Strukturen der Textilfasern. Wenn man übrigens einen durch Auspressen oder Verdunsten einer Gallerte entstandenen festen Körper wieder mit einer Flüssigkeit zusammenbringt, so kann derselbe von selbst die Gallertform zurückbilden. Man nennt feste Stoffe, die diese Eigentümlichkeit besitzen, quellbar. Auf die große Bedeutung der Quellungserscheinungen in der Kolloidindustrie und vor allem in der Physiologie sei nur andeutungsweise hingewiesen.

Zu den interessantesten Erscheinungen gehören die chemischen Reaktionen, welche sich in Gallerten abspielen. Bereits bei Besprechung der Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurde betont, daß die Partikelchen eines in einer Gallerte erzeugten Niederschlags eine Teilchengröße unter  $1 \mu$  besitzen, somit Kolloide sind. Gleichzeitig kann unter geeigneten Versuchsbedingungen ein solcher Niederschlag in der betreffenden Gallerte eigentümlich lokalisiert auftreten. Versetzt man beispielsweise eine Gelatinslösung mit etwas Kaliumbichromat, läßt dieselbe in einem Reagensglas erstarren und setzt dann einen Tropfen Silbernitratlösung darauf, so diffundiert der Tropfen langsam in die Chromgallerte hinein, und das entstehende Silberchromat lagert sich in vielen regelmäßigen, dünnen Schichtungen ab, zwischen denen sich niederschlagsfreie Zonen befinden. Die Ausscheidung findet also nicht gleichmäßig in dem von den beiden Reaktions-

komponenten eingenommenen Raume statt. Liesegang hat diese Beobachtung zuerst gesehen und untersucht, und die Erscheinung wird deshalb als Liesegangsche Schichtbildung bezeichnet. Das Phänomen läßt sich in der Weise erklären, daß das Silberchromat, welches durch die Diffusion der Silbernitratlösung entsteht, zunächst gelöst bleibt und mit dem diffundierenden Stoff zusammen weiter in die Gallerte eindringt, bis schließlich infolge der fortschreitenden Reaktion eine Übersättigung und damit eine Ausfällung eintritt. Durch Wiederholung des Vorganges kommen die erwähnten Schichtungen zustande. Liesegang hat unter anderem die Entstehung von Achaten auf solche Diffusionserscheinungen in Gallerten zurückgeführt. Er nimmt an, daß der Achat in seinem Entstehungszustand aus einer Kieselsäuregallerte besteht, in deren Zentrum z. B. Eisensalze vorhanden sind, welche letztere zentrifugal in die Gallerte diffundieren und daselbst in Form der bekannten farbigen Schichten niedergeschlagen werden.

Füllt man den mittleren Teil einer U-Röhre mit einer Gallerte und die beiden Schenkel mit je einer Salzlösung, z. B. wieder Silbernitrat- und Kaliumbichromatlösung, so tritt folgendes ein: Die beiden Reaktionskomponenten diffundieren aufeinander zu, und an der Stelle, wo sie sich begegnen, erfolgt eine Niederschlagsbildung, und zwar, wie Pringsheim fand, in Form einer Membran. Die Membranen sind nichts anderes als Niederschläge kolloidalen Art, welche eine flächenhafte Ausdehnung besitzen. Da das Substrat der Lebenserscheinungen, das Protoplasma, ebenfalls eine Gallerte darstellt, so ist anzunehmen, daß die Membranbildung im Tier- und Pflanzenorganismus auf ähnliche Art vor sich geht, wie hier im Pringsheimischen Apparat. Es zeigen denn auch in der Tat die physiologischen Membranen mit den künstlich erzeugten großen Übereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sowohl die ersten wie die letzteren stellen Häutchen dar, denen eine gewisse Struktur eigen ist, und die im allgemeinen leicht durchlässig sind für wahre Lösungen, schwer durchlässig dagegen für andere Kolloide.

Der gallertige kolloide Aufbau der lebendigen Substanz hängt mit einem der wichtigsten Probleme der Biochemie zusammen, mit der räumlichen Differenzierung der chemischen Prozesse im Plasma. „In jedem kleinsten Teilchen plasmatischer Zellsubstanz müssen Synthesen auf der einen, die entsprechenden Zerfallsvorgänge und Spaltungen auf der anderen Seite durch- und nebeneinander verlaufen können. Einer der bedeutendsten biochemischen Forscher unserer Zeit, Hoffmeister, hat dieses Problem scharf beleuchtet und zur Lösung desselben die feinkammerige Struktur der Gallerten und die Undurchgängigkeit der kolloiden Kammerwände herangezogen. Gleich dem Chemiker, der die verschiedenen sich ausschließenden Reaktionen in getrennten Gefäßen ausführt, würde sich die Zelle der Kammern bedienen, um mit Hilfe der Fermente die notwendigen Reaktionen voneinander geschieden vorzunehmen\*.“

\* Pauli, Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig 1902.

Unter Koagulation versteht man die Ausfällung oder Ausflockung der dispersen Phase einer kolloiden Lösung. Diese Ausflockung geschieht entweder durch mechanische Einflüsse, wie Zufuhr von Wärme, oder durch Zusatz gewisser Körper, z. B. von Elektrolyten oder anderen Kolloiden. Man kann sowohl Suspensioide als auch Emulsoide aus ihrem Dispersionsmittel niederschlagen. Die sich ausscheidenden Körper bezeichnet man als „Gele.“

Bei den Emulsoiden bildet sich durch Zusatz von Salzen ein Gel, welches meistens ähnlich aussieht wie eine durch Gelatinierung entstandene Gallerte. Während aber eine durch Gelatinierung entstandene Gallerte ein feines Kammersystem darstellt, welches homogen im Dispersionsmittel verteilt bleibt, stellt eine durch Koagulation erhaltene Gallerte ein größeres Capillarsystem dar, welches sich wie ein wirklicher Niederschlag auf den Boden des Versuchsgefäßes senkt.

Suspensioide, welche durch Salzzusatz koaguliert werden, sind ebenfalls oft gallertartiger Natur. Die Elektrolytkoagulationen werden übrigens bis zu einem gewissen Grade auch bei gewöhnlichen feinen Suspensionen wahrgenommen, indem das Absetzen aufgeschlammter Pulver durch Salz- oder Säurezusatz stark beschleunigt wird. Es ist dies eine Erscheinung, welche eine wichtige Stütze für die Annahme eines allmählichen Überganges von Suspensionen zu Suspensioiden bildet.

Infolge der großen Oberflächenentwicklung kolloider Lösungen und infolge der zelligen Struktur der Gallerien und Gele besitzen all diese Gebilde eine große Absorptionsfähigkeit. Unter Ab- oder Adsorption versteht man die Fähigkeit gewisser Substanzeroberflächen, Gase, Flüssigkeiten oder hochdisperse feste Körper anzuziehen und festzuhalten. Die Absorptionserscheinungen spielen eine große Rolle in der Physiologie, in der Agrikulturchemie, bei der Lackbildung, in der Färberei usw.

Oft sind Absorptionen, welche in kolloiden Systemen stattfinden, gefolgt von Koagulationen. So wird z. B. in Eiweißlösungen die disperse Phase von der darüber befindlichen Luft adsorbiert. Dies hat zur Folge, daß an der Oberfläche des Emulsoids eine Konzentrationserhöhung und sekundär eine Koagulation eintritt. Diese lokale Koagulation äußert sich im Auftreten eines dünnen Häutchens (Grenzmembran). Für das lebende Protoplasma bedeutet die Entstehung einer solchen Grenzmembran, speziell nach Verletzungen, eine Selbstabgrenzung gegen die Außenwelt<sup>5)</sup>.

Auch viele Färbevorgänge müssen in der Weise gedeutet werden, daß die Farbstoffe von der zellig strukturierten Faser adsorbiert und darin durch Koagulation unlöslich niedergeschlagen werden.

Damit möchte ich meinen Streifzug durch die Welt der Kolloide abbrechen. Wenn auch die Naturgesetze, die darin walten, teilweise noch in ein gewisses Dunkel gehüllt sind, so wird uns doch die Zukunft immer neue Aufklärungen bringen. Wohl die vornehmsten Aufgaben wird die Kolloidchemie in der Physiologie lösen, wo sie uns einen Einblick in die wunderbaren Vorgänge im Protoplasma gewährt.

[A. 179.]

<sup>5)</sup> Näheres über physiologische Membranen siehe H. Zangger, Ergebnisse der Physiologie 7, 99 (Wiesbaden 1908).

## Kritische Bemerkungen zu dem Vorschlag von Dr. P. Krais: Maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“<sup>1)</sup>.

Von KURT GEBHARD.

(Eingeg. 15.11. 1911.)

In meinen früheren unter diesem Titel erschienenen Ausführungen<sup>2)</sup> wurde auf die große Bedeutung der verschiedenen Absorptionskraft von Farbstoffen für die Lichtechnheitsprüfung bei wechselnder Beleuchtung hingewiesen, und die Farbstoffe wurden entsprechend ihrer spezifischen Lichtempfindlichkeit den einzelnen Strahlen des Spektrums gegenüber in drei Klassen geteilt. Eine solche Einteilung bot einerseits eine große Erleichterung bei der weiteren Bearbeitung dieses komplizierten Gebietes, andererseits gab sie einen Anhalt, wo bei unterschiedlich ausfallenden Lichtechnheitsproben eventuell eine Fehlerquelle zu suchen sei. Wie jedoch die Antwort von P. Krais<sup>3)</sup> zeigt, ist die Wichtigkeit dieser Frage für eine maßstäbliche Bemessung der Lichtechnheit von Farbstoffen noch nicht erkannt worden. Es möge daher die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe von der jeweiligen Beleuchtung nochmals von einem anderen Gesichtspunkt aus erörtert werden.

Jeder, der in irgend einer Beziehung mit Färbungen zu tun hat, weiß, wie schwierig es häufig ist, bei wechselnder Beleuchtung zu mustern. Besonders bei grauen Nuancen macht sich dies geltend. Herrscht Sonnenschein<sup>4)</sup>, so sieht die Färbung zu rot aus, während bei trübem Wetter Blau zu stark hervortritt. Dieser Farbenumschlag ist die natürliche Folge der Tatsache, daß bei Sonnenbeleuchtung die Intensität des langwelligen Teils des Spektrums am größten ist, während bei bedecktem Himmel das Intensitätsmaximum nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin verschoben wird. Größer noch als bei wechselnder Tagesbeleuchtung werden die Unterschiede bei Anwendung künstlicher Lichtquellen, worauf die Erscheinung der sogenannten Abendfarbe beruht. Nun zeigen jedoch nicht alle Farbstoffe eine besondere Abendfarbe, woraus hervorgeht, daß einige Farbstoffe in weiteren Grenzen von der Zusammensetzung der Lichtquelle (von der jeweiligen Beleuchtung) unabhängig sind als andere. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß erstere in einem größeren, letztere in einem enger begrenzten Teil des Spektrums absorbieren. Je begrenzter aber der Absorptionsbereich eines Farbstoffes ist, um so schneller wird derselbe bei schwankender Beleuchtung seine Nuance ändern. Betrachtet man die Absorptionsspektren von spezifischen Abendfarben, so zeigt sich in der Tat, daß dieselben durch scharfe Absorptionsbänder in einem begrenzten Teil des Spektrums ausgezeichnet sind.

Aber auch die in weiteren Grenzen absor-

<sup>1)</sup> Diese Z. 24, 1302 (1911).

<sup>2)</sup> Diese Z. 24, 1807, 1856 (1911).

<sup>3)</sup> Diese Z. 24, 1809 (1911) (vgl. hierzu auch 24, 1856 [1911]).

<sup>4)</sup> Wobei natürlich nicht im Sonnenschein gemustert wird.